

N° d'ordre : 02/2009-M/CH.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par M^{elle} **DIB Soraya**

*Contribution à l'étude de l'élimination de polluants spécifiques
en solution aqueuse par adsorption sur une argile modifiée*

Soutenu publiquement le 13/10/2009, devant le jury composé de :

Mr CHELGHOUM Chabane,	Professeur, U.S.T.H.B.	Président
Mr BOUFATIT Makhlof,	Maître de Conférences (A), USTHB	Directeur de thèse
Mr AFIR Arezki,	Professeur, U.S.T.H.B.	Examineur
Mr KHOUIDER Ali,	Professeur, U.S.T.H.B.	Examineur

A mes parents

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail est aussi le leur.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Electrochimie - Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Monsieur M. BOUFATIT, Maître de Conférences. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude pour sa disponibilité, ses orientations et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Monsieur C. CHELGHOUM, Professeur à l'U.S.T.H.B me fait l'honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur A. KHOUIDER et à Monsieur A. AFIR, Professeurs à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Je voudrais aussi adresser mes sincères remerciements à Monsieur S. YEFSAH, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour l'analyse DRX et à Monsieur O. AROUS, Maître de recherche (CRAPC) à l'U.S.T.H.B pour l'analyse IR.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tous les membres du Laboratoire que j'ai côtoyés et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe, M^{me} Bouchenna, M^{me} Saouli, M^{me} Sadi, Siham, Fatiha, Nabila, Hafsa, Zahira, Fatima et Mohamed.

A tous je dis merci.

Merci à toute personne ayant contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce mémoire.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
I-GENERALITES SUR LES ARGILES	3
I-1. Introduction	3
I-2. Définition	3
I-3. Structure des minéraux argileux	4
I-3. 1. Eléments structuraux.....	4
I-4. Classification des argiles	6
I-4. 1. Argiles phylliteuses	7
I-4. 2. Argile fibreuse (pseudo feuillets)	9
I-4. 3. Minéraux argileux interstratifiés	10
I-5. Composés non phylliteux associés aux argiles	11
I-6. Caractéristiques des minéraux argileux	12
I-6. 1. La forme	12
I-6. 2. La densité de charge spécifique	12
I-6. 3. La capacité d'échange cationique (CEC)	13
I-6. 4. La surface spécifique	13
I-7. Intérêt des argiles	14
I-8. La bentonite	14
I-8. 1. Origine de la bentonite	15
I-8. 2. Utilisation de la bentonite	15
II- PHENOMENE D' ADSORPTION.....	16
II- 1. Définition	16
II- 2. Types d'adsorption.....	16
II- 2. 1. a. Adsorption physique (ou physisorption).....	16
II- 2. 1. b. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	16
II- 2. 2. Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.....	16

Sommaire

II- 3. Paramètres influençant l'adsorption	18
II- 3. 1. Surface spécifique	18
II- 3. 2. pH du milieu	18
II- 3. 3. Température	18
II- 3. 4. Nature de l'adsorbant.....	18
II- 3. 5. Nature de l'adsorbat	18
II- 3. 7. Concentration du produit à adsorber.....	19
II- 3. 8. L'agitation.....	19
II- 4. Etapes de l'adsorption.....	19
II- 4. 1. Première étape.....	19
II- 4. 2. Deuxième étape.....	19
II- 4. 3. Troisième étape.....	19
II- 4.4. Quatrième étape	20
II- 5. Isothermes d'adsorption.....	20
II- 5. 1. Type ou classe S.....	21
II- 5. 2. Type ou classe L	21
II- 5. 3. Type ou classe H.....	21
II- 5. 4. Type ou classe C	21
II- 6. Modélisation de l'adsorption	22
II- 6. 1. Modèle de Langmuir.....	22
II- 6. 2. Modèle de Freundlich	24
II- 6. 3. Mesure de la surface spécifique par la méthode B .E.T.....	24
II- 6. Application de l'adsorption.....	25
III- LES METAUX LOURDS	26
III- 1. Définition des métaux lourds.....	26
III- 2. Source des métaux lourds	26
III- 2. 1. Naturelles.....	27
III- 2. 2. Anthropique	27
III- 3. Pollution par les métaux lourds	27
III- 4. Le plomb.....	28
III- 4. 1. Généralité sur le plomb.....	28

Sommaire

III- 4. 2. Utilisations du plomb.....	29
III- 5. Le nickel	30
III- 5. 1. Généralité sur le nickel	30
III- 5. 2. Utilisation du nickel.....	30
III- 5. 3. Principales sources d'exposition au nickel.....	31
III- 6. Le cuivre	31
III- 6. 1. Généralité sur le cuivre.....	31
III- 6. 2. Utilisation de cuivre.....	32
III- 6. 3. Principales sources d'exposition au cuivre.....	32
IV-TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	34
IV- 1 Caractérisation de l'argile	34
IV- 1. 1. Diffractométrie aux rayons X (DRX).....	34
IV- 1. 2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	35
IV- 1. 3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	36
IV- 2. Analyse des solutions	37
IV- 2. 1. Spectrométrie d'absorption atomique	37
V- CARACTERISATION DE L'ARGILE	39
V-1. Traitement de la bentonite	39
V-1. 1. Purification de la bentonite (lavage par l'eau bidistillé).....	39
V-1. 2. Attaque acide à faible concentration.....	39
V- 2. Identification et caractérisation de l'argile	41
V- 2. 1. Analyse élémentaire.....	41
V- 2. 2. Le pH	41
V- 2. 3. Diffraction des rayons X (DRX).....	42
V- 2. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	43
V- 3. Conclusion	49
VI- ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR L'ARGILE.....	50
VI- 1. Influence du temps d'agitation	50
IV- 1. 2. Influence du pH.....	50
VI- 1. 3. Influence de la masse d'argile	51

Sommaire

VI- 1. 4. Influence de la concentration du métal.....	51
VI- 1. 5. Equilibres d'adsorption	51
VI- 1. 6. Détermination de l'ordre et la vitesse de la cinétique d'adsorption	53
VI-1. 7. Détermination du coefficient de transfert de matière	54
VI- 2. Résultats et discussion.....	54
VI- 2. 1. Influence du temps d'agitation	54
VI- 2. 2. Influence du pH	55
VI- 2. 3. Influence de la masse de l'argile	56
VI- 2. 4. Influence de la concentration des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}	57
VI- 2. 5. Isothermes d'adsorption	58
VI- 2. 6. Modélisation de l'adsorption.....	59
VI- . 2. 7. Détermination de l'ordre et de la vitesse de la cinétique d'adsorption .	63
VI- 2. 8. Détermination du coefficient de transfert de matière	64
VI- 3. Conclusion.....	65
CONCLUSION GENERALE.....	66
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement constitue une préoccupation majeure des sociétés modernes. Elle est le résultat du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles.

L'industrie métallurgique, l'une des principales sources de contamination, déverse dans l'environnement des rejets toxiques. Ce fait s'accroît de jour en jour entraînant un empoisonnement du milieu aquatique.

Parmi les principaux polluants générés par l'activité industrielle, les métaux lourds, potentiellement toxiques et non biodégradables [1], posent des problèmes particulièrement préoccupants. Leur lessivage peut être à l'origine de leur accumulation dans les sols et les milieux aquatiques et donc le long des chaînes alimentaires et ainsi entraîner des problèmes de santé publique [2].

De nos jours, l'importance de plus en plus grande qu'on attache à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître.

Différents procédés physico-chimiques d'élimination des métaux lourds comme les résines synthétiques échangeuses d'ions [3,4], l'extraction liquide-liquide [5, 6], l'adsorption sur charbon actif [7], la précipitation, la filtration et les membranes [8, 9] sont toujours utilisés. L'efficacité de ces méthodes est remarquable mais leur prix de revient élevé est souvent un inconvénient.

C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, les recherches se sont orientées vers des procédés de traitement de faible coût comme l'adsorption sur les argiles [10-18].

Dans le sol, les argiles constituent une barrière naturelle contre la pollution des nappes phréatiques. En effet, les argiles, grâce à leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique, capacité d'échange, adsorption des ions organiques et inorganiques...) et leur disponibilité, sont considérées comme l'un des moyens les plus efficaces et économiques, pour traiter les eaux polluées par les métaux lourds [19-23].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de valoriser une argile algérienne, la bentonite de Mostaganem, pour l'élimination des métaux toxiques que l'on retrouve dans les eaux de rejet tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} .

La méthodologie du travail consiste en :

- la préparation, la purification et le traitement par voie acide, de l'argile dans une première étape.

- la fixation par adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} présents en solutions aqueuses, [23-32].

Dans le chapitre I, nous nous sommes intéressés aux aspects fondamentaux relatifs aux propriétés physico-chimiques des argiles.

Le phénomène d'adsorption et les métaux lourds (propriétés physico-chimiques et secteurs de leur utilisation) font l'objet des chapitres II et III, respectivement.

Dans le chapitre IV, nous présentons, de façon succincte, les techniques d'analyse utilisées dans notre travail.

Dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés au traitement, à l'analyse et à la caractérisation de cette argile par des méthodes physico-chimiques, la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie infrarouge (IR-FT) et la B.E.T.

Le chapitre VI est consacré à la partie expérimentale relative à l'élimination des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} , que l'on retrouve en solutions aqueuses, par adsorption sur l'argile traitée.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

Généralités sur les argiles

I- GENERALITES SUR LES ARGILES

I-1. Introduction

Les argiles sont des minéraux naturels utilisés par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, agriculture, santé, cosmétique, catalyse, matière plastique et traitement des eaux et des effluents...

Historiquement, c'est Georg Bauer [32], plus connu sous son nom latin Georgius Agricola, qui le premier, en 1546, a formalisé la notion d'argile dans son livre " *Natura Fossilium* " (De la nature des fossiles, fossile signifiant alors matériau extrait de la Terre). Ce livre, considéré comme le premier manuel de minéralogie, propose un classement des minéraux sur la base de leurs propriétés physiques.

Le terme "argile" vient du latin "argilla", emprunt au grec "argillos", de même racine que argentum (arguus : éclat, blancheur). Argillos signifie d'une blancheur éclatante

Une argile est le résultat de la métamorphose d'une roche. Il existe deux types de métamorphose possibles :

- soit la roche mère s'est altérée avec le temps, sous l'influence des variations de température et d'hygrométrie, pour former des argiles de transformation;
- soit des roches déjà argileuses subissent une nouvelle érosion et sont emportées par les eaux pour former des couches de sédimentation, il s'agit alors d'argiles sédimentaires.

I- 2. Définition

La définition de l'argile et des espèces argileuses a fortement évolué ces dernières années grâce au développement des sciences d'identification comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

La définition est liée soit à la taille des grains, soit à la minéralogie, et dépend de discipline concernée.

- Granulométrie : tout minéral de faible granulométrie ($2\mu\text{m}$) [33].
- Minéralogique : caractérisée par sa structure et sa nature chimique [35].

I- 3. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets, chaque feuillet est un ensemble de molécules.

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans;
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

I- 3. 1. Eléments structuraux

Les silicates sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact d'oxygène faisant apparaître des sites tétraédriques dont le centre est occupé par Si^{4+} et des sites octaédriques généralement occupés par Al^{3+} ou Mg^{2+} .



Figure I. 1 : Elément structuraux des argiles (a) : octaèdre ; (b) : tétraèdre.

Dans le cas des minéraux argileux, les tétraèdres sont reliés par trois oxygènes à trois tétraèdres voisins formant ainsi des feuillets qui constituent un assemblage bidimensionnel. Deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution des feuillets.

Le premier feuillet constitué de tétraèdres (SiO_4^{4-}) est désigné par « couche tétraédrique » comme le montre la figure I.2.

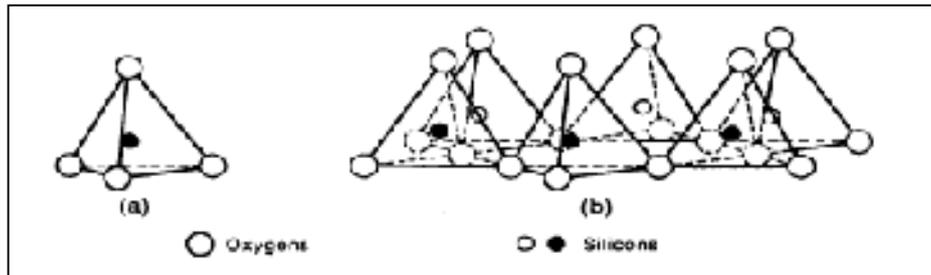


Figure I.2: Feuillets tétraédriques [35].

Le second feuillet ou couche octaédrique (figure I.3) est constitué d'octaèdres formés par 2 ions O^{2-} et 4 ions OH^- . Leur centre est occupé par un métal trivalent (Al ou Fe) ou divalent (Mg, Zn ...) ou même monovalent (Li...).

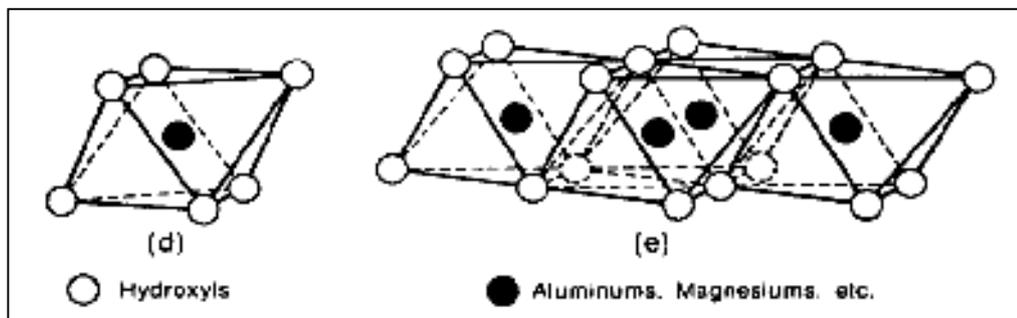


Figure I.3: Feuillets octaédriques [35].

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches. Ces dernières peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédrique ou octaédrique, (figure I.4).

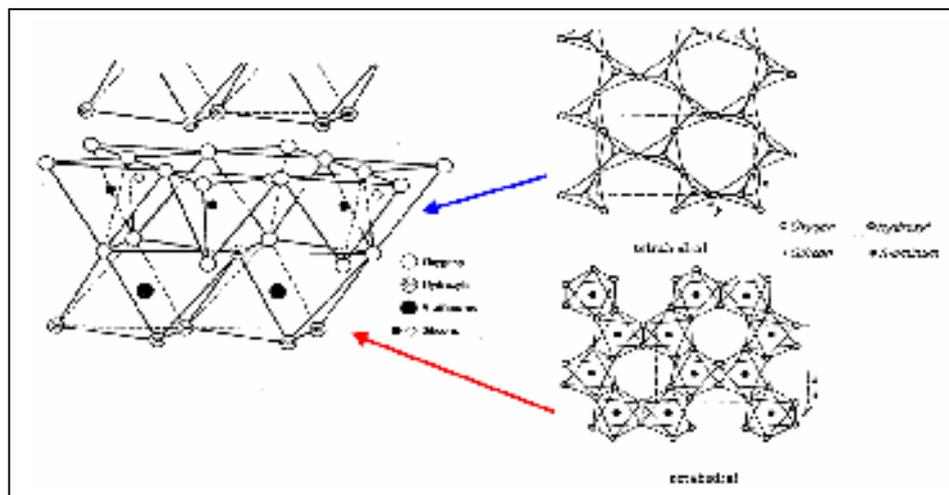


Figure I.4: Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [35]

I- 4. Classification des argiles

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres et de couches d'octaèdres constituant ainsi le feuillet, qui adhèrent les uns aux autres par des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [36] :

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- le type de cations dans l'octaèdre;
- la charge de la couche;
- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

La classification, adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) [37], s'appuie sur les données structurales. Ainsi, sur la

seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux interstratifiés.

I- 4. 1. Argiles phylliteuses

Les minéraux phylliteux sont les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri - octaédrique).

On dira qu'un minéral est :

- dioctaédrique si deux sites octaédriques sur deux sont occupés par Al^{3+} ou par un autre métal trivalent ;
- trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par Mg^{2+} ou un autre métal divalent.

I- 4. 1. a. Minéraux à $7A^\circ$, type 1/1 (T-O)

Cette famille de minéraux combine un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique; l'espacement entre deux feuillets consécutifs est de $7A^\circ$.

- La kaolinite de formule chimique $Al_2 SiO_4 (OH)_3$, constitue le minéral le plus important de cette famille: c'est un minéral dioctaédrique.

La kaolinite est le minéral majoritaire du kaolin, c'est une argile blanche utilisée pour la confection de la porcelaine et pour le blanchissement du papier.

Il existe une dizaine d'espèces qui se distinguent les unes des autres par un remplacement partiel de l'aluminium par le fer ou du magnésium, du nickel ou du manganèse.

Cette famille contient entre autres :

- La serpentine qui est trioctaédrique où tous les sites octaédriques sont occupés (6 Mg par maille).
- L'hallosite est formée par altération de la kaolinite suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillettes (variété hydratée de la kaolinite). Elle a pour formule $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8, n\text{H}_2\text{O}$

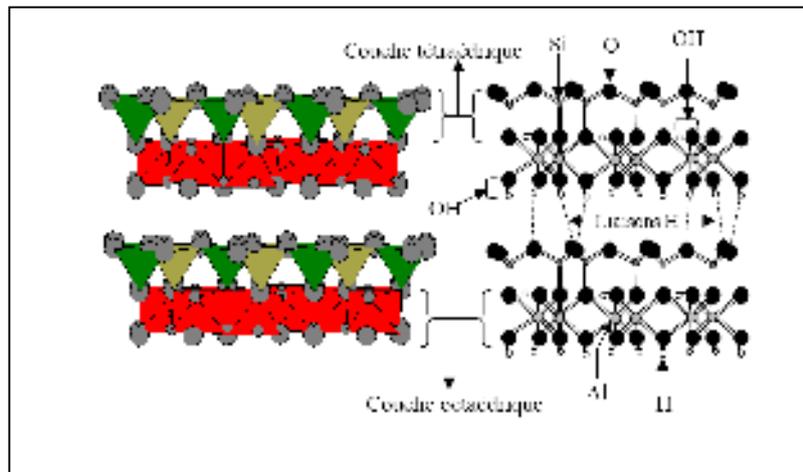


Figure I. 5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux: cas de la kaolinite [38]

I- 4. 1. b. Famille des minéraux à 10 Å°, type 2/1 (T-O-T)

Les feuillettes des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques (contenant du silicium) encadrant une couche octaédrique (contenant de l'aluminium). L'espace interfoliaire est de 10Å°.

Les éléments les plus communs de cette famille sont:

- La montmorillonite: découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). C'est un minéral dioctaédrique de formule $\text{Si}_8(\text{Al}_{4-x}\text{M}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{CE}_x, 4\text{H}_2\text{O}$, (M: Mg, Fe ; CE : cations échangeables).
- L'illite : dioctaédrique de formule $\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$.
- La beidillite: dioctaédrique (avec remplacement en site octaédrique) sa formule est : $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{CE}_x$.

Les feuillets de la montmorillonite sont très minces et peu liés entre eux ; ainsi de l'eau, de la matière organique et de nombreux éléments peuvent pénétrer dans les espaces interfoliaires, la distance entre deux feuillets consécutifs peut ainsi varier de 10 à 17.5Å. Cette caractéristique donne aux smectites des propriétés d'absorption et d'adsorption.

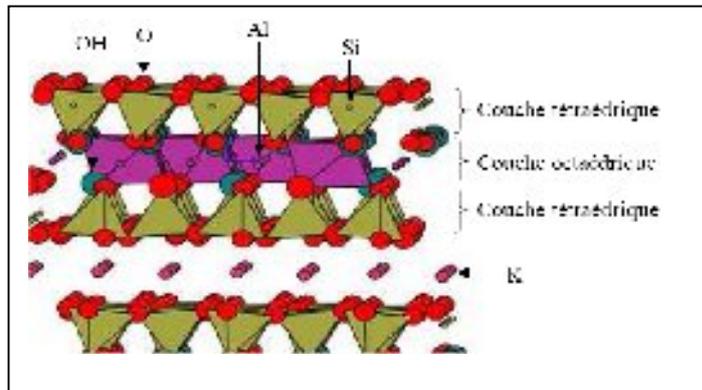


Figure I.6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux: cas de l'illite [38]

I- 4. 1. c. Famille des minéraux à 14 Å°, type 2/1/1

Cette famille se caractérise par une structure composée de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques. On distingue deux sous groupes:

- Les chlorites vrais à équidistance stable; leur formule chimique est :
 $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{M}^{\text{II}}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{M}^{\text{III}}_x\text{M}^{\text{II}}_{6-x})(\text{OH})_{12}$.
- Les chlorites gonflantes ou pseudo chlorites à équidistance variable et dont la formule chimique est $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{CE}_x(\text{Mg}_6(\text{OH})_{12})$.

I- 4. 2. Argile fibreuse (pseudo feuillets)

Les argiles dites fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus et présentent une structure de base en ruban de type 2/1; (figure I.7).

Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont

remplis d'eau et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses:

- La famille de la sépiolite de formule $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9 (\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_4, 4\text{H}_2\text{O}$ et dont la distance interfoliaire est de 12Å , comporte essentiellement le magnésium (Mg) comme cation échangeable et rarement le sodium (Na).
- La famille de l'attapulgite (palygorskite) a une distance interfoliaire de 10Å , sa formule structurale est $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20}(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O}), 4\text{H}_2\text{O}$.

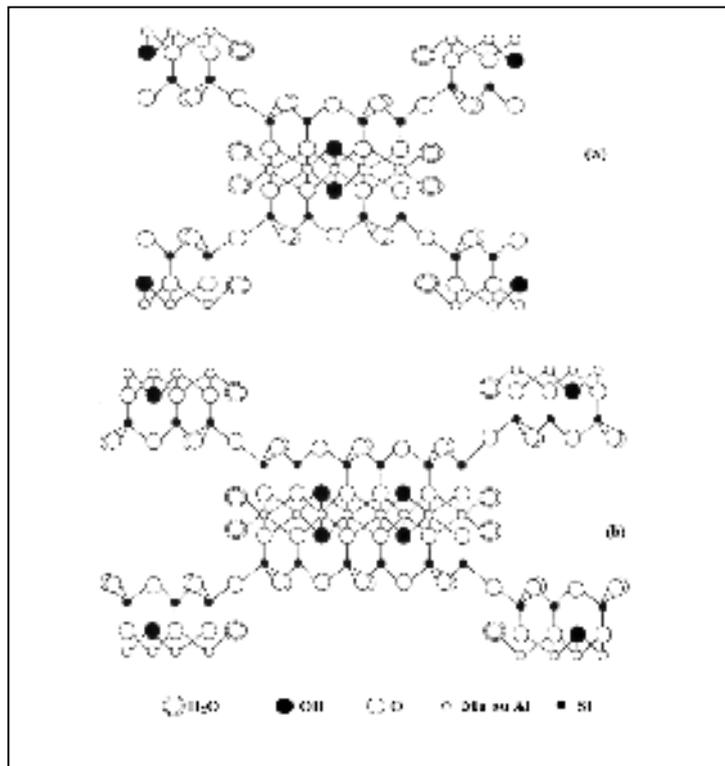


Figure I.7: Structure des minéraux à pseudo -feuillets: (a) attapulgite ; (b) sépiolite [35]

I-4. 3. Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués soit par l'empilement de plusieurs types de feuillets différents, soit par la superposition d'un même type de feuillets dont le remplissage interfoliaire varie. C'est surtout l'empilement de feuillets différents qui caractérise les

minéraux argileux interstratifiés (exemple: illite- vermiculite, illite -montmorillonite, vermiculite- chlorite).

L'interstratification est due :

- aux liaisons fortes dans les couches individuelles mais faibles entre les couches;
- à la configuration proche de toutes les couches avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Trois variétés d'interstratification peuvent se rencontrer.

a. Interstratification ordonnée ou régulière

Deux feuillets A et B se suivent selon une loi simple: AB AB AB AB

Exemples de la rectorite (pyrophyllite- vermiculite) et la corensite (chlorite-chlorite gonflante) ;

b. Interstratification irrégulière

Aucune loi ne régit l'alternance de feuillets qui sont interstratifiés au hasard : BB AB BB BA. Exemple de la bravaïste (illite-montmorillonite); l'arrauscite (kaolinite- silice) et l'hydrobiotite (vermiculite -biotite).

c. Interstratification avec ségrégation

Plusieurs paquets de feuillets alternent et sont parfois eux même interstratifiés.

I- 5. Composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles.

I- 6. Caractéristiques des minéraux argileux

Les principales caractéristiques des minéraux argileux sont : la forme, la densité de charge spécifique, la CEC et la surface spécifique.

I- 6. 1. La forme

Les argiles se présentent sous trois formes (figure I.8) :

- en flocons, caractérisées par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ème}}$ de la longueur;
- en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à $1/20^{\text{ème}}$ de la longueur;
- en aiguilles, avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

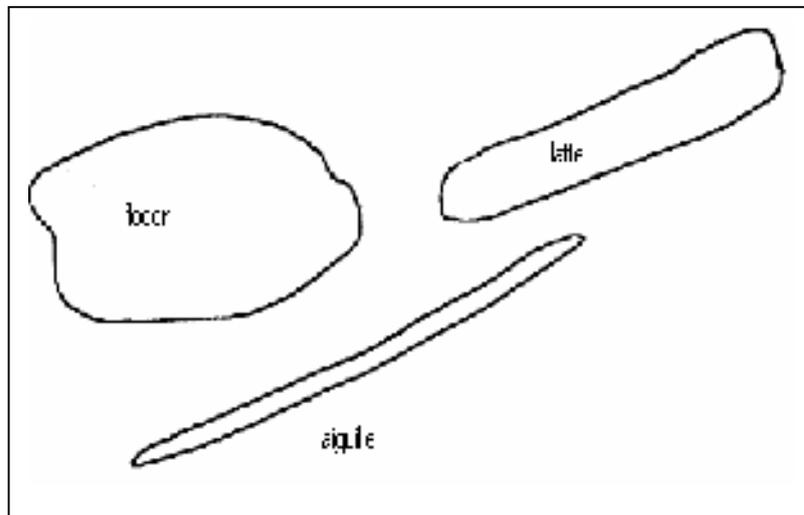


Figure I. 8: Forme des particules argileuses [39]

I- 6. 2. La densité de charge spécifique

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique chargée. Les charges des micelles d'argile ont une double origine:

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le feuillet tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaédrique) de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou signe négatif.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces.

- à faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: les ions H^+ se lient davantage par rapport aux ions OH^- et une charge positive se développe.
- à pH élevé, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe. Les ions OH^- , en excès, rendent l'argile chargée négativement.

I- 6. 3. La capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à gonfler faiblement, et cela à surfaces spécifiques égales.

I- 6. 4. La surface spécifique

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

Les roches argileuses ont des propriétés physiques particulières : elles sont fragiles (se cassent et se rayent facilement), colorées (leurs couleurs varient selon les minéraux dont elles sont constituées), transformables (on peut les cuire pour obtenir des céramiques) et elles ne sont pas miscibles dans l'eau (ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte).

I-7. Intérêt des argiles [40]

Traditionnellement, les argiles sont utilisées comme matière première par les potiers. Elles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules).

- ✓ Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques).
- ✓ Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.
- ✓ Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- ✓ Elles employées (pour leur capacités d'adsorption très poussées) cas des smectites (argiles gonflantes), pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- ✓ Les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols.
- ✓ Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés.
- ✓ Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrices où elles remplacent les matières grasses.

I- 8. La bentonite

La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Benton aux États-Unis, c'est une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite (75%) $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme la kaolinite, l'illite et la chlorite en présence d'impuretés sous forme de quartz, de mica, de feldspath et de carbonate.

I- 8. 1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [41].

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation) [42]. Ainsi, l'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

I- 8. 2. Utilisation de la bentonite

L'utilisation de la bentonite dans plusieurs applications industrielles est très répandue, du fait de ses propriétés physico-chimiques importantes.

Les domaines et applications dans lesquels les bentonites sont couramment employées sont :

- ✓ les boues de forage ;
- ✓ la décoloration des huiles ;
- ✓ les pesticides, les engrais et les aliments de bétail ;
- ✓ les adhésifs, la pharmacie et les cosmétiques ;
- ✓ le génie civil et les coulis de béton ;
- ✓ la litière animale, l'absorbant industriel ;
- ✓ la fonderie (liants des sables de moulage).

Phénomène d'adsorption

II- PHENOMENE D'ADSORPTION

II- 1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

II- 2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu [43] :

II- 2. 1. a. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles (force du type de Van der Waals) (tableauII-2). L'adsorption physique est généralement, facilement réversible. La faculté d'un matériau à échanger des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

II- 2. 1. b. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. La liaison est spécifique, et n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

II- 2. 2. Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption

Dans le tableau II- 1, nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [44]

Tableau II- 1 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbat	Tout gaz sous température critique	Quelques gaz chimiquement réactifs
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol	10 à 25 Kcal/mol (de l'ordre de la chaleur de réaction)
Liaison	Van Der Waals	Ionique, covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	- Monocouche - multicouches possibles	Monocouche
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Energie d'activation	Adsorption rapide (sans activation)	Activation nécessaire
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Importance	Détermination de : - la surface spécifique - la taille des pores	- Déterminer la surface des centres actifs - Expliquer la cinétique des réactions en surface

II- 3. Paramètres influençant l'adsorption

De très nombreux paramètres influencent le phénomène d'adsorption lors d'une étude [45].

II- 3. 1. Surface spécifique

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Plus la surface est grande plus l'adsorption est importante.

II- 3. 2. pH du milieu

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Lors de l'adsorption la valeur du pH joue un rôle important et l'adsorption est maximale au point isoélectrique (les liaisons avec l'eau y sont minimales).

II- 3. 3. Température

Les réactions d'adsorption conduisent normalement à une diminution d'énergie libre, donc à un dégagement de chaleur. Par conséquent, le phénomène est exothermique. L'augmentation de la température fait abaisser le taux de saturation, l'efficacité et libère également l'adsorbat (désorption).

II- 3. 4. Nature de l'adsorbant

L'adsorbant possède des propriétés importantes comme la surface spécifique et la distribution de dimensions des pores. La granulométrie influe considérablement sur la porosité et donc sur la cinétique d'adsorption.

II- 3. 5. Nature de l'adsorbat

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité, liaison π ...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur

une surface polaire. De même la topologie ou l'isomérisation des molécules (molécule ramifiées ou linéaires) peut influencer l'adsorption.

Les propriétés physiques de l'adsorbant comme le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi influencer la sélectivité. Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, donc avec la valeur du point d'ébullition.

II- 3. 7. Concentration du produit en solution

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des solutions.

II- 3. 8. L'agitation

Le temps de contact et la vitesse d'agitation jouent un rôle important dans l'adsorption.

II- 4. Etapes de l'adsorption

L'adsorption, un phénomène de surface, est conditionnée par plusieurs paramètres et se déroule principalement en quatre étapes [46].

II- 4. 1. Première étape

Cette étape implique le transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne. C'est une étape très rapide.

II- 4. 2. Deuxième étape

Dans cette étape, il y a transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

II- 4. 3. Troisième étape

C'est l'étape de diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration. C'est une étape lente.

II- 4. Quatrième étape

La quatrième étape consiste en :

- la diffusion des molécules adsorbées dans les macropores vers les micropores ;
- la fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

Le schéma II-1, montre le mécanisme d'adsorption d'un polluant sur un solide.

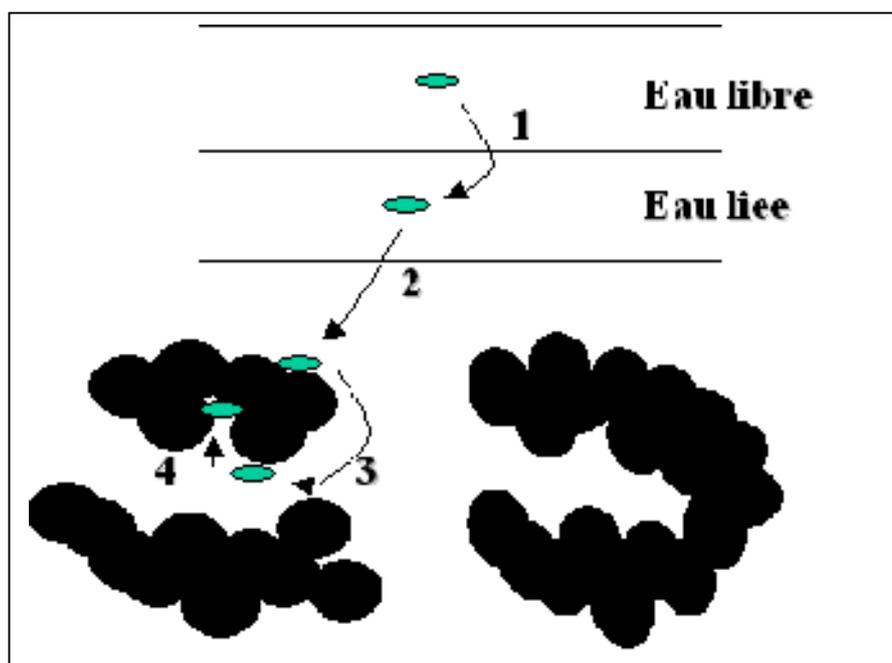


Schéma II- 1: Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide.

II- 5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité d'un composé adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration, à température constante.

Quatre types d'isothermes sont répertoriés par Giles et all. (1960) [47]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est

néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme (combinaison d'isothermes de type classique).

II- 5. 1. Type ou classe S

Les isothermes de type S sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

II- 5. 2. Type ou classe L

Ces isothermes sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est facile et que les atomes ou les molécules adsorbées forment des plages à la surface du solide. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile. Elles sont appelées isothermes de Langmuir.

II- 5. 3. Type ou classe H

Ce type d'isotherme est obtenu dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromoléculaires et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

II- 5. 4. Type ou classe C

Les isothermes de type C caractérisent un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

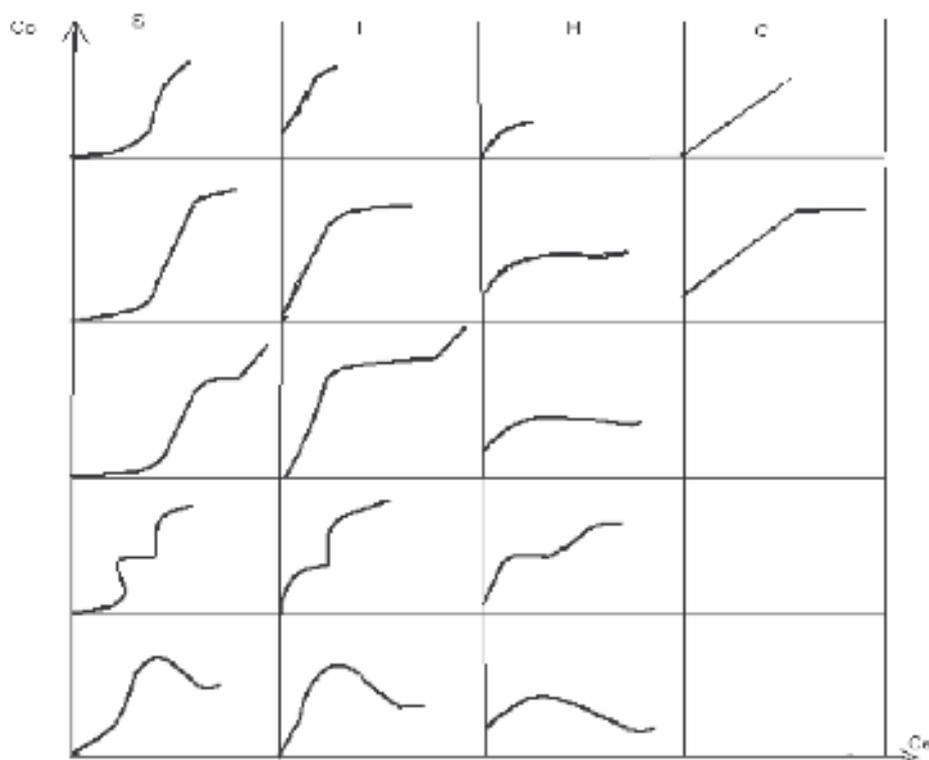


Figure II- 1: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles

C_e : concentration d'équilibre du soluté dans la solution

C_s : concentration d'équilibre du soluté dans le solide

II- 6. Modélisation de l'adsorption

Les modèles d'adsorption sont des équations mathématiques proposées pour décrire l'équilibre d'adsorption, sous certaines conditions, à partir de données expérimentales.

II- 6. 1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, proposé en 1918, est un modèle simple et largement utilisé.

Il est basé sur les hypothèses suivantes [48] :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;

- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) ;
- la surface du solide est uniforme ;
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide (il y a équilibre entre les molécules des deux phases).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Avec

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponibles (mg/g).

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹).

b : Constante de Langmuir ; elle est relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_{0ad} / RT)$$

Avec :

b_0 : constante relative à l'entropie ;

ΔH_{0ad} : Energie d'adsorption (Kcal/ mole);

R: constante des gaz parfait (cal/mole.K);

T : température absolue (K).

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m \cdot b}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$ ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et b .

II- 6. 2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide [49]. Il se présente sous la forme

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

K_F et n : constantes caractéristiques.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (4)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

II- 6. 3. Mesure de la surface spécifique par la méthode B .E.T

En prenant une partie des hypothèses de Langmuir, étendue à l'adsorption de la multicouche, Brunauer-Emmett-Teller ont développé un modèle pour évaluer la surface spécifique des matériaux non poreux [50].

Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes:

- possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs;
- chaque couche adsorbée, obéit à l'équation de Langmuir;
- dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation ;

- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

II- 7. Application de l'adsorption

L'adsorption est une technique séparative utilisée pour la purification :

- adsorption des métaux lourds présents dans le sol, les eaux souterraines et les rejets industriels;
- élimination des colorants des effluents de l'industrie du textile;
- élimination des composés organiques présents dans les effluents industriels et dans le sol;
- adsorption de gaz (H_2 (g), O_2 (g), NH_4 (g), CO_2 (g) ...)
- adsorption des vapeurs organiques;
- filtration fine pour piscines;
- raffinage des produits pétroliers;
- élimination des phénols et des hydrocarbures qui sont insolubles dans l'eau et difficilement attaquables par l'ozone;
- séchage, purification et désodorisation des gaz;
- récupération des solvants volatils et de l'alcool dans les processus de fermentation.

Les métaux lourds

III- LES METAUX LOURDS

Les métaux lourds sont présents à de faibles teneurs et à l'état stable dans l'environnement. Leurs formes chimiques peuvent être modifiées par des facteurs physico-chimiques, biologiques, ou par des activités humaines et leur toxicité peut être ainsi fortement modifiée. Il en résulte alors de réels problèmes d'ordre environnemental. En effet, les métaux lourds possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain et ainsi entraîner des problèmes de santé publique.

Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire [46].

III- 1. Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que l'objectif de l'étude à réaliser.

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 (la masse volumique supérieure 5 g/cm^3) [47, 48]
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [49].

Dans les sciences environnementales, on considère comme métal lourd tout métal présentant un danger pour la santé des populations par sa présence dans la nourriture, l'eau et l'air [50].

III- 2. Source des métaux lourds

Les métaux lourds proviennent de sources diverses:

III- 2. 1. Naturelles

Elles sont le résultat de (s) :

- l'activité volcanique ;
- l'altération des continents ;
- incendies de forêts.

III- 2. 2. Anthropique

Dans ce cas, ils sont le produit des :

- effluents d'extractions minières ;
- effluents industriels ;
- lessivage de métaux provenant de décharges ménagères et de résidus solides ;
- apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides et les engrais ;
- sources atmosphériques (combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles);
- activités pétrochimiques

III- 3. Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (à l'état de traces).

Le tableau II-1 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [51].

Tableau III. 1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Métaux	Utilisations
Cd, Hg, Pb , Zn, Mn, Ni ,	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni , Cu	Alliages et soudures
As, Hg, Pb , Cu , Sn, Zn, Mn	Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)
As, Sn, Mn	Verre
Cd, Hg, Pb , Al, As, Cr, Cu , Mn, Ni , Zn	Engrais
Cd, Sn, Pb	Matières plastiques
Sn, Hg	Produits dentaires et cosmétiques
Cr, Fe, Al	Textiles
Ni , V, Pb , Fe, Mn, Zn	Raffineries
Ni , Hg, Cu , Fe, Mn, Pb , Cd	Carburants

III- 4. Le plomb

III- 4. 1. Généralité sur le plomb

Le plomb, du latin plumbum et de symbole Pb, est un élément présent naturellement dans l'environnement. Il appartient au groupe IVa de la classification périodique, sa configuration électronique est $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ avec deux électrons non appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+2) et (+4), en plus de la forme métal (0).

Le tableau II-2 donne les principales propriétés physico-chimiques de l'élément plomb

Tableau III. 2 : Propriétés physico-chimiques de l'élément plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	207.2
Point de fusion	327 °C
Point d'ébullition	1740 °C
Densité	11.35
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Valence	(0), (+2), (+4)

III- 4. 2. Utilisations du plomb

Traditionnellement employé dans l'imprimerie et dans la métallurgie (fonderie), à l'état pur ou sous forme d'alliages, le plomb est aussi présent dans de nombreux autres secteurs d'activités comme [52, 53]:

- l'extraction et la métallurgie du plomb et du zinc ;
- la fabrication et la réparation des accumulateurs au plomb ;
- la fabrication et l'utilisation de pigments au plomb pour certaines peintures ;
- la fabrication de protections contre les radiations ionisantes ;
- l'utilisation de films ou de plaques de plomb pour l'isolation contre le bruit, les vibrations et l'humidité ;
- la production ou l'usinage de matières plastiques contenant du plomb, employé comme pigment ou stabilisant ;
- la réparation de radiateurs automobiles ;
- l'essence.

III- 5. Le nickel

III- 5. 1. Généralité sur le nickel

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel.

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. Le nickel appartient au groupe VIII avec le fer et le cobalt. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Sa valence principale est (+2). Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanche argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer.

Tableau III. 3 : Propriétés physico-chimiques du nickel

Numéro atomique	28
Masse atomique (g.mol^{-1})	58.69
Point de fusion	1455 °C
Point d'ébullition	2730 °C
Densité	8.90
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Valence	(0), (+2), (+3), (+4)

III- 5. 2. Utilisation du nickel

La présence de nickel dans le milieu naturel résulte de l'érosion de minéraux, mais aussi pour une grande part, de l'industrie.

- Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux ;

- Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumel, au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort ;
- Il est employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...);
- Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique ;
- Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique (la galvanoplastie) ;

Il est utilisé comme mordant pour les textiles.

III- 5. 3. Principales sources d'exposition au nickel

Les principales sources anthropiques sont :

- la combustion de charbon ou de fuel ;
- l'incinération des déchets ;
- l'épandage des boues d'épuration ;
- l'extraction et la production de nickel ;
- la fabrication de l'acier ;
- le nickelage et les fonderies de plomb.

III- 6. Le cuivre

III- 6. 1. Généralité sur le cuivre

Le cuivre, de symbole Cu est connu depuis l'antiquité, appartient au groupe IB. C'est un métal de numéro atomique 29. Et de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ avec les états d'oxydation (+1), (+2) et (0) pour le métal. C'est un métal de couleur jaune rougeâtre.

Si le cuivre est, à très faible dose, un oligo-élément indispensable à la vie, à des doses plus élevées il présente une action toxique très importante sur les algues et mousses. Comme c'est un produit non biodégradable, il peut s'accumuler et finir par atteindre des taux toxiques.

Tableau III. 4 : Propriétés physico-chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	63.55
Point de fusion	1083.4 °C
Point d'ébullition	2567 °C
Densité	8.96
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Valence	(0), (+1), (+2)

III- 6. 2. Utilisation de cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages suivants [54] :

- bronze (avec l'étain) ;
- laiton (avec le zinc) ;
- constantan, monel (avec le nickel) ;
- maillechort (avec le nickel et le zinc) ;
- alliage de joaillerie (avec l'or et l'argent) ;
- Il est très employé dans la fabrication du matériel électrique (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

III- 6. 3. Principales sources d'exposition au cuivre

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire [55].

III- 6. 3. a. Les sources naturelles sont :

- le transport par le vent des poussières de sol ;
- les éruptions volcaniques ;
- les décompositions végétales ;

- les feux de forêts et les aérosols marins.

III- 6. 3. b. Les principales sources anthropiques sont :

- l'industrie du cuivre et des métaux en général ;
- l'industrie du bois ;
- l'incinération des ordures ménagères ;
- la combustion de charbon, d'huile et d'essence ;
- la fabrication de fertilisants (phosphate).

Techniques expérimentales

IV-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrirons les différences méthodes utilisées pour la caractérisation de la bentonite ainsi que le dosage des solutions étudiées.

IV- 1 Caractérisation de l'argile

IV- 1. 1. Diffractométrie aux rayons X (DRX)

Principe

La diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser la structure minéralogique d'une roche à partir de l'analyse de poudres obtenues par broyage de la roche à tester.

Le diffractomètre utilise le principe de la loi de Bragg reliant la longueur d'onde λ à la distance inter- réticulaire d caractérisant la structure du minéral [60].

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

Où θ est l'angle d'incidence, et n l'ordre de réflexion.

Le protocole de préparation des échantillons à tester est le suivant :

- l'échantillon est broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre fine de granulométrie moyenne de 10 à 50 μm qui est ensuite séché.

- l'échantillon est aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

L'ensemble des spectres de diffraction est réalisé sur un diffractomètre Bruker.axs. (D8 Advance). Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont la raie $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$. Les conditions d'alimentation du tube sont : $V = 40 \text{ Kv}$ et $i = 40 \text{ mA}$.

IV- 1. 2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [61].

Principe

La spectrométrie IR est fondée sur le fait que certaines radiations électroniques, peuvent mettre en état de vibration les molécules des composés chimiques.

Le spectre IR représente graphiquement le pourcentage d'énergie absorbée ou absorption en fonction du nombre d'onde ν exprimé en cm^{-1} . Le nombre d'onde est donné par la relation :

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Les intensités des bandes sont indiquées soit par leur :

- transmission (T) : rapport entre l'énergie du faisceau infrarouge après avoir traversé l'échantillon et l'énergie du même faisceau avant d'avoir traversé l'échantillon;
- densité optique (D.O.) ou absorbance (A) définie par la relation :

$$\text{D.O.} = A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Où

l : Trajet optique (cm) ;

ε : Coefficient d'absorption moléculaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);

C : Concentration de la substance dans la solution (mol/l).

Mode opératoire

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre type Perkin Elmer Spectrum one.

La méthode consiste à préparer des pastilles contenant 1 à 2% en poids de l'échantillon avec le KBr pur et sec. Une pastille d'environ 150 mg est préparée dans un moule appelé matrice et est comprimée sous vide à la température ambiante, on obtient une pastille solide transparente.

Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

IV- 1. 3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) [62].

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Les mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée en éliminant l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Le principe de la méthode consiste à déterminer le volume de l'azote nécessaire pour saturer une monocouche sur la surface du solide.

La transformée de l'équation de BET est utilisée pour la détermination de la surface spécifique du solide.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Où

V : volume de gaz adsorbé de solide sous la pression P ;

V_m : volume nécessaire pour former la monocouche ;

C : constante BET, représente l'affinité entre la surface solide et le gaz (l'adsorbat) ;

P_0 : tension de vapeur de l'adsorbat ;

P : pression à l'équilibre.

L'aire spécifique est donnée par la relation suivante :

$$A_s \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414}$$

Avec $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ (pour l'azote) ;

N : le nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

Le tracé de la transformée linéaire BET de $\left(\frac{P}{V(P_0 - P)}\right)$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, donne une

droite de pente $x = \frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine est $y = \frac{1}{V_m C}$.

$$V_m = \frac{1}{(y+x)} \quad \text{et} \quad C = \frac{(y+x)}{x}$$

IV- 2. Analyse des solutions

IV- 2. 1. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. L'absorption de chaque élément est spécifique. C'est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels sont nettement séparés les uns des autres [63].

Principe

Le principe de l'absorption atomique (SAA) est basé sur l'excitation de l'échantillon préalablement nébulisé avec une lampe émettant un spectre discret caractéristique de l'élément recherché. L'élément absorbe l'énergie des photons pour passer à un niveau supérieur. L'application de la loi empirique de Beer- Lambert permet d'accéder à la concentration de l'élément recherché.

La loi de Beer –Lambert s'exprime par la relation :

$$D. O = A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon .l. C$$

Où

I_0 : Energie de la radiation incidente ;

I : Valeur de l'énergie absorbée par les atomes.

Application

Pour l'analyse des métaux, nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique type Varian A-110 ASA.

Les conditions de dosage dans l'absorption atomique sont regroupées dans le tableau suivant

Elément	Domaine de linéarité (ppm ou mg/L)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Cu ²⁺	0 – 10	Air / acétylène	324.7
Ni ²⁺	0 – 20		232
Pb ²⁺	0 – 30		383.3

Caractérisation de l'argile

V- CARACTERISATION DE L'ARGILE

Pour nous permettre de connaître la structure et la composition de l'argile, nous avons soumis cette dernière à différentes techniques de caractérisation par des méthodes physico-chimiques, à savoir l'analyse chimique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge à transformation de Fourier FT-IR et la BET.

V-1. Traitement de la bentonite

L'objectif du traitement est d'éliminer les impuretés pouvant intervenir au cours de l'adsorption [64, 65].

- si l'échantillon est suspecté contenir des matières organiques, celui-ci est mis en contact avec l'eau oxygénée concentrée pendant 24 heures ;
- le traitement acide a pour but d'éliminer les sels minéraux. Il doit permettre la solubilisation des carbonates des hydroxydes libres. Le contact acide est immédiatement suivi d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Dans ce travail, nous disposons d'une bentonite, provenant du gisement de Mostaganem (N. O. d'Algérie), commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux (E.N.O.F.). Toutes les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite (bentonite de forage).

V-1. 1. Purification de la bentonite (lavage par l'eau bidistillé)

Dans un erlenmeyer de 1000 mL, on met 5 g d'argile avec 500 mL d'eau bidistillée. Le mélange est agité pendant 24 heures, puis on laisse décanter pendant 30 min. La suspension est ensuite centrifugée à l'aide d'une centrifugeuse de marque «Hettich (EBA S)», pendant 15 min. Enfin cette argile est séchée à l'air libre puis finement broyée dans un mortier et stockée pour la suite des analyses ; schéma V.1.

V-1. 2. Attaque par acide à faible concentration

Dans un erlenmeyer, on mélange 5 g d'argile purifiée avec 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0.05 M. Ce mélange est ensuite agité pendant 5 heures, le pH de la solution est maintenu constant pendant l'agitation. Le mélange est filtré, séché à l'air libre

puis finement broyée. Cette argile récupérée, dite argile acidifiée, est stockée pour la suite des analyses, le schéma V.1 représente le procédé de traitement de l'argile.

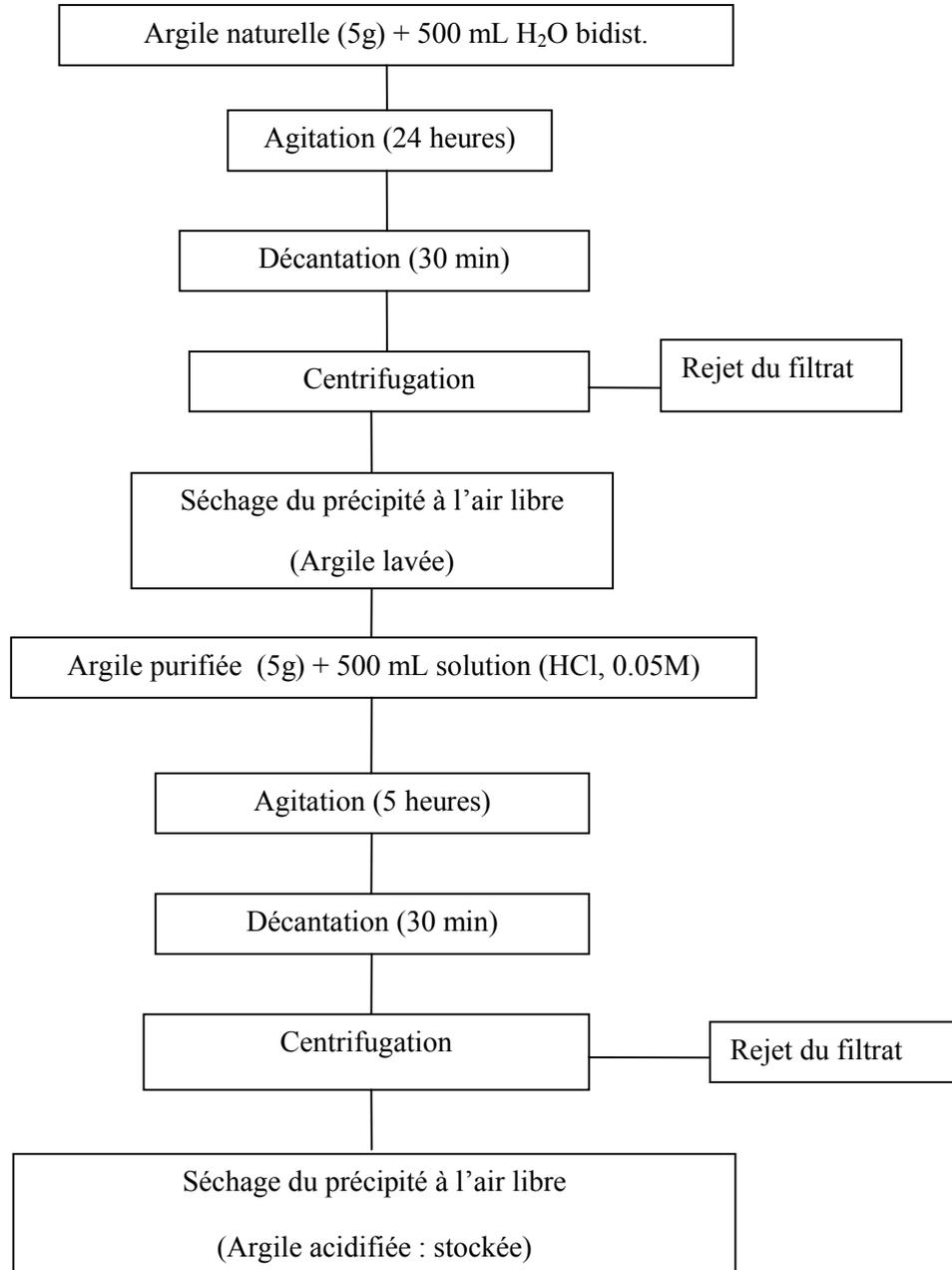


Schéma V.1 : Procédé de traitement de l'argile (lavage avec H₂O, attaque acide) [66]

V- 2. Identification et caractérisation de l'argile

V- 2. 1. Analyse chimique

Les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons bruts d'une bentonite, provenant du gisement de Mostaganem sont donnés dans le tableau V.1. Nous constatons que la composition chimique montre un pourcentage d'alumine (Al_2O_3) de 12 -19 % et la présence d'une quantité importante de silice (SiO_2) de 55 – 65 %. La principale impureté est la calcite (CaO) de 1.5 à 5.5 %. Ces résultats sont en bon accord avec ceux issus de la littérature [67]

Tableau V.1: Analyse élémentaire de l'argile brute de Mostaganem, en % pondéral.

Composition chimique	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O
%	55 – 65	12 -19	1 - 3	1.5 - 5.5	2 – 3	0 - 2	0.5 -1.8

V- 2. 2. Le pH

La mesure du pH de la suspension argileuse, est réalisée à l'aide d'un pH-mètre de type « Cyber scan 500 ».

On dispose de deux erlenmeyers; dans le premier, 5g d'argile naturelle sont mis dans 500 mL d'eau bidistillée et dans le deuxième, 5g d'argile lavée à l'eau bidistillée sont mis dans 500 mL d'une solution 0.05M HCl. La mesure du pH(au début et à la fin d'agitation) a donné les résultats présentés dans le tableau V .2.

Tableau V- 2 : Valeur pH de la suspension argileuse

Argile	pH	Temps d'agitation
Argile naturelle	10.5	Début d'agitation
Argile lavée (H_2O)	9.5	24 heures
Argile traitée (HCl)	2	Début et après 5 heures

V- 2. 3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les raies de diffraction, figures V-(1et 2), ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Bruker. axS de type D8 Advance équipé d'une radiation Cu-K α (40 KV, 30 mA).

Le diffractogramme obtenu pour l'argile naturelle, figure V-1, montre que le minéral argileux prédominant est la montmorillonite avec des impuretés comme le quartz et la calcite.

Cette argile traitée par HCl, figure V-2, révèle la modification du pic à 5 thêta (plus intense) et la disparition des pics à 28 thêta et à 30 thêta.

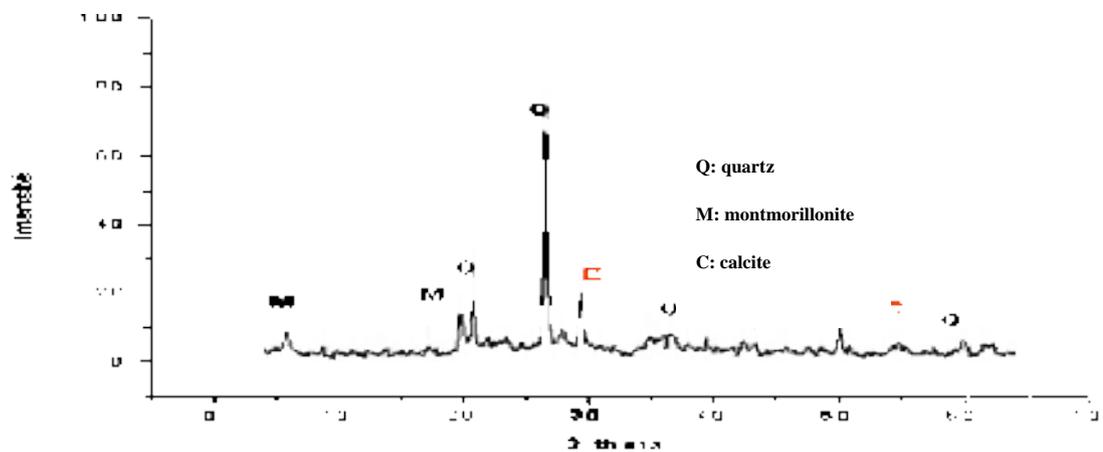


Figure V- 1 : Diffractogramme de l'argile naturelle

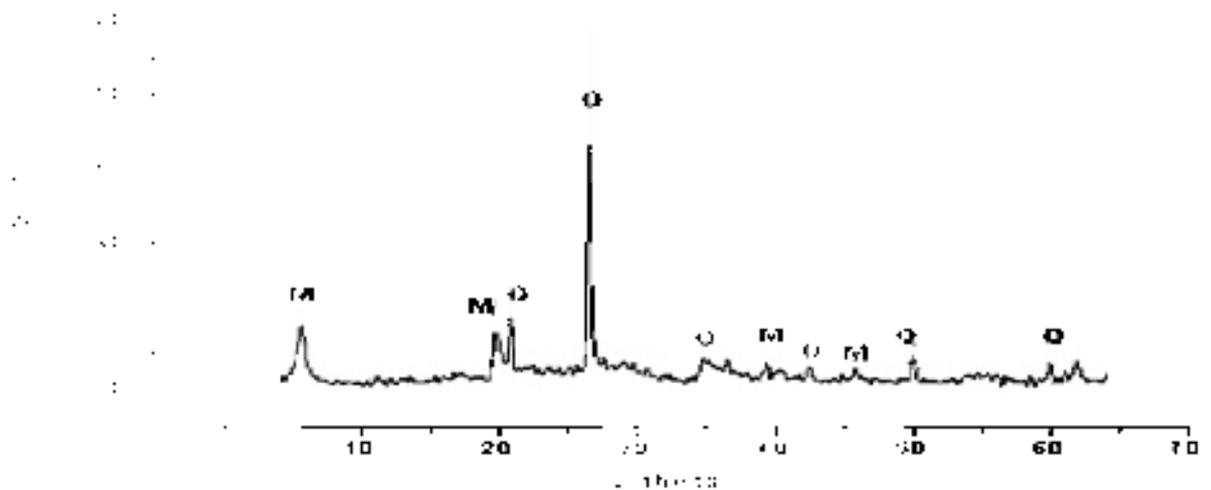


Figure V- 2: Diffractogramme de l'argile traitée par l'acide (HCl)

V- 2. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Dans cette partie de notre travail, nous avons préparé des échantillons par

- lavage à l'eau distillée ;
- traitement avec HCl ;
- et essai d'adsorption avec les ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} .

Les différents spectres IR, des échantillons de l'argile naturelle, purifiée, traitée avec HCl et saturée avec les ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} (essai d'élimination par adsorption), ont été préparés selon la technique de pastilles en bromure de potassium (KBr). Les spectres ont été enregistrés dans la région $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant un spectrophotomètre Infra Rouge, type Perkin Elmer Spectrum one. Les fréquences de vibration, de déformation et leurs attributions sont données sur la base des études faites sur des échantillons des argiles de même type [68, 69]. L'examen des spectres des échantillons, figures V. (3 et 4), fait apparaître des bandes d'absorption comme suit :

a. Bandes d'adsorption de la phase argileuse

Les plus importantes liaisons rencontrées dans la structure des argiles bentonitiques sont de type: Si-O, Si-O-Si, Si-O-M, M-OH (M = Al, Mg, Fe) ainsi que le groupement OH.

Groupements OH

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200-3800 \text{ cm}^{-1}$ et entre $1600-1800\text{cm}^{-1}$.

- la bande située dans l'intervalle $3200-3800 \text{ cm}^{-1}$, peut être attribuée aux fréquences de vibration et de déformation du groupe fonctionnel OH de la molécule d'eau (H_2O de coordination), [70]
- la bande qui s'étale entre $1600-1800 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution (H_2O adsorbée entre les feuillets) [70].

Liaisons Si -O

- la bande intense située entre $900-1200 \text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [71].

Liaisons Si-O-Si

- La bande due à la vibration de Si-O-Si asymétrique est normalement située dans la région 1000-100 cm^{-1} . La présence des atomes ou de groupes électro-négatifs adjacents peut altérer la position de la bande de façon significative, dont la gamme est présente à 1050-900 cm^{-1} .

Liaisons Si-O-Métal

- dans la montmorillonite, les vibrations de déformation Si-O-Al se manifestent par un pic à 520 cm^{-1} [72], Le pic à 471,95 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Mg.

Liaisons M-OH (M = Al, Mg, Fe)

- les vibrations Mg-OH (confondues avec celle de Si-O) sont localisées à 532 cm^{-1} . La présence du groupe (Fe, Al, OH) est signalée par les vibrations situées à environ 914.68 cm^{-1} dans l'argile.

b. Bandes d'adsorption caractérisant les impuretés cristallines

Pour ce qui est des impuretés (silice et quartz), elles sont caractérisées par des vibrations de valence et/ ou de déformation entre 798 cm^{-1} et 467 cm^{-1}

L'ensemble des produits examinés, argile naturelle, argile lavée avec H₂O bidistillée, argile traitée avec HCl puis saturée dans le cas des essais d'élimination des ions métalliques Cu²⁺, Pb²⁺ et Ni²⁺, exhibent des bandes d'absorption attribuées aux fréquences de vibration et de déformation et/ou d'élongation des groupes présents et celles des impuretés (silice et quartz)

Pour des raisons pratiques, nous présentons sous forme de tableaux, les résultats relatifs aux spectres IR comparatifs de l'argile avant et après traitement et saturation.

Les tableaux V. (3 et 4) regroupent les valeurs des principales bandes observées et leurs attributions.

a- Cas des échantillons de l'argile brute, lavée à l'eau bidistillée et celle traitée par l'acide

Tableau V.3 Valeurs des principales bandes observées

(S₀ : argile brute ; S₁ : argile lavée; S₂ : argile traitée (HCl, 0.05 M)

S ₀	S ₁	S ₂	Attribution
3466.04	3463.85	3449.91	OH : Vibration de déformation de H ₂ O de coordination
1635.08	1638.18	1638.69	OH de H ₂ O de constitution
1035.76	1044.18	1045.02	Vibration de déformation Si-O, Si-O-Si et Si-O-M
914.68	537.88	521.35	
532.32			
914.68	1040.55		Vibration de déformation de OH lié à Fe ³⁺ , Al ³⁺ et Mg ²⁺
836.36			
467.13-	467	471.97	Impuretés de Silice et de Quartz
797.20	797.22	798.16	

Tableau V.4 : comparaison entre les spectres

S₀ : argile brute ; S₁ : argile lavée; S₂ : argile traitée (HCl, 0.05 M)

E _{S0}	E _{S1}	Δv	E _{S2}	Δv
3466.04	3463.85	2.19	3449.91	16.13
1635.08	1638.18	3.1	1638.69	3.61
1035.76	1044.18	8.42	1045.02	9.26
914.68	-		-	-
532.32	537.88	5.56	521.35	10.97
914.68	1040.55	-	-	-
836.36		125.87		

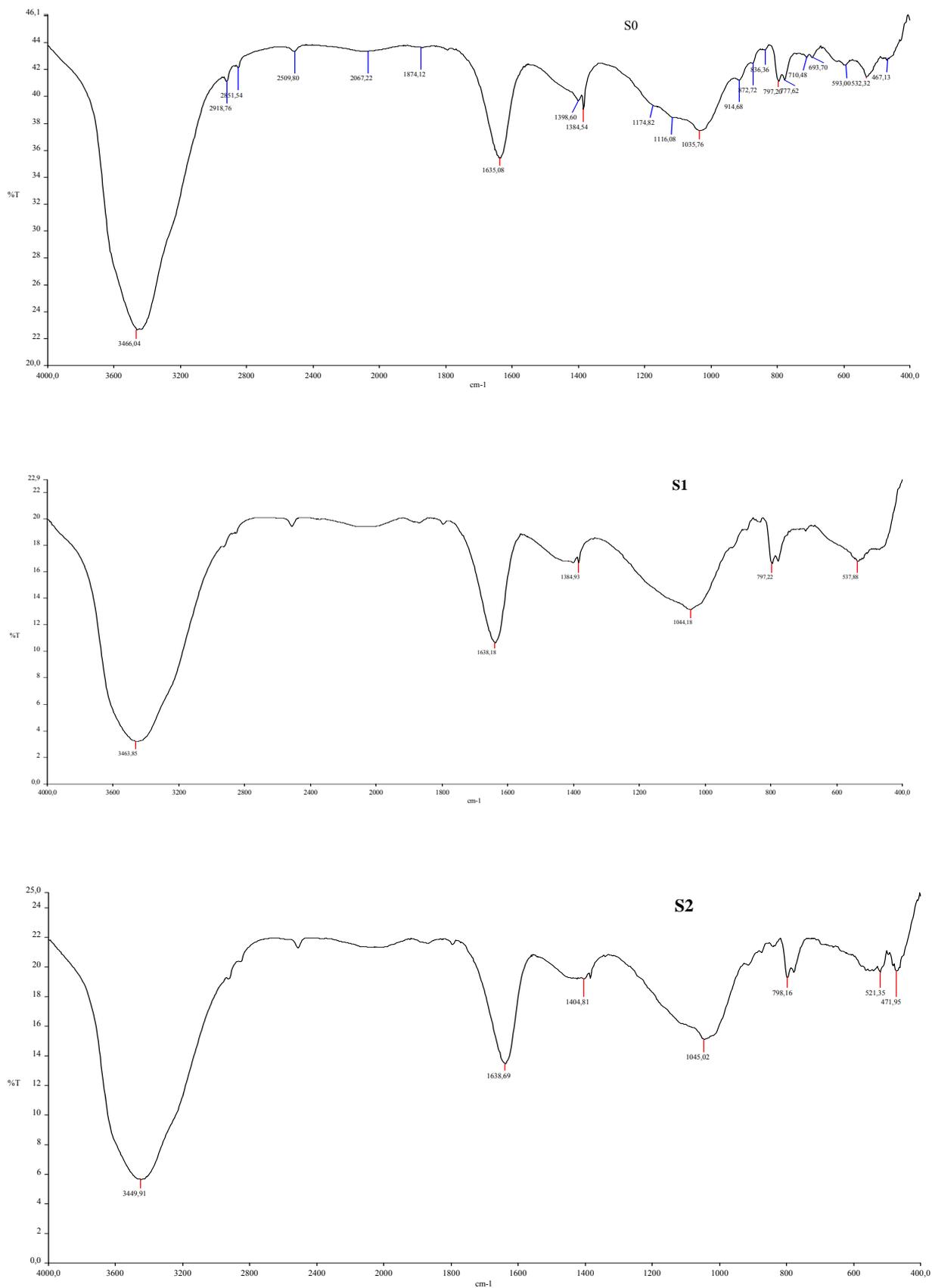


Figure V. 3: Spectres I.R de l'argile : S₀ naturelle ; S₁ lavée avec H₂O bidistillée ; S₂ traitée par HCl 0.05M

b- Cas des échantillons traités par acide et saturés avec les ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+}

Tableau V.5 : Valeurs des principales bandes observées

(Argile traitée par HCl, puis saturée avec les ions : Cu^{2+} (S_3) ; Ni^{2+} (S_4) ; Pb^{2+} (S_5))

S_2	S_3	S_4	S_5	Attribution
3449.91	3447.4	3444.90	3431.80	OH : Vibration de déformation de H_2O de coordination
1638.69	1637.70	1634.94	1634.84	OH de H_2O de constitution
1045.02 521.35	1041.87 529.10	1047.31 524.87	1045.36 522.48	Vibration de déformation Si-O, Si-O-Si et Si-O-M
471.95	-	471.49	467.33	Vibration de déformation de OH lié à Fe^{3+} , Al^{3+} et Mg^{2+}
471.97 798.16	798.54	797.30	798.33	Impuretés de Silice et de Quartz

Tableau V.6 : Comparaison des spectres des échantillons

(Argile traitée par HCl, puis saturée avec les ions : Cu^{2+} (S_3) ; Ni^{2+} (S_4) ; Pb^{2+} (S_5))

E_{S_2}	E_{S_3}	$\Delta\nu$	E_{S_4}	$\Delta\nu$	E_{S_5}	$\Delta\nu$
3449.91	3447.4	2.51	3444.90	5.01	3431.80	18.11
1638.69	1637.70	0.09	1634.94	3.75	1634.84	3.85
1045.02 521.35	1041.87 529.10	3.15 7.75	1047.31 524.87	2.29 6.52	1045.36 522.48	0.34 1.13
471.95	-	-	471.49	0.46	467.33	4.62
471.97 798.16	- 798.54	- 0.38	- 797.30	- 0.86	- 798.33	- 0.17

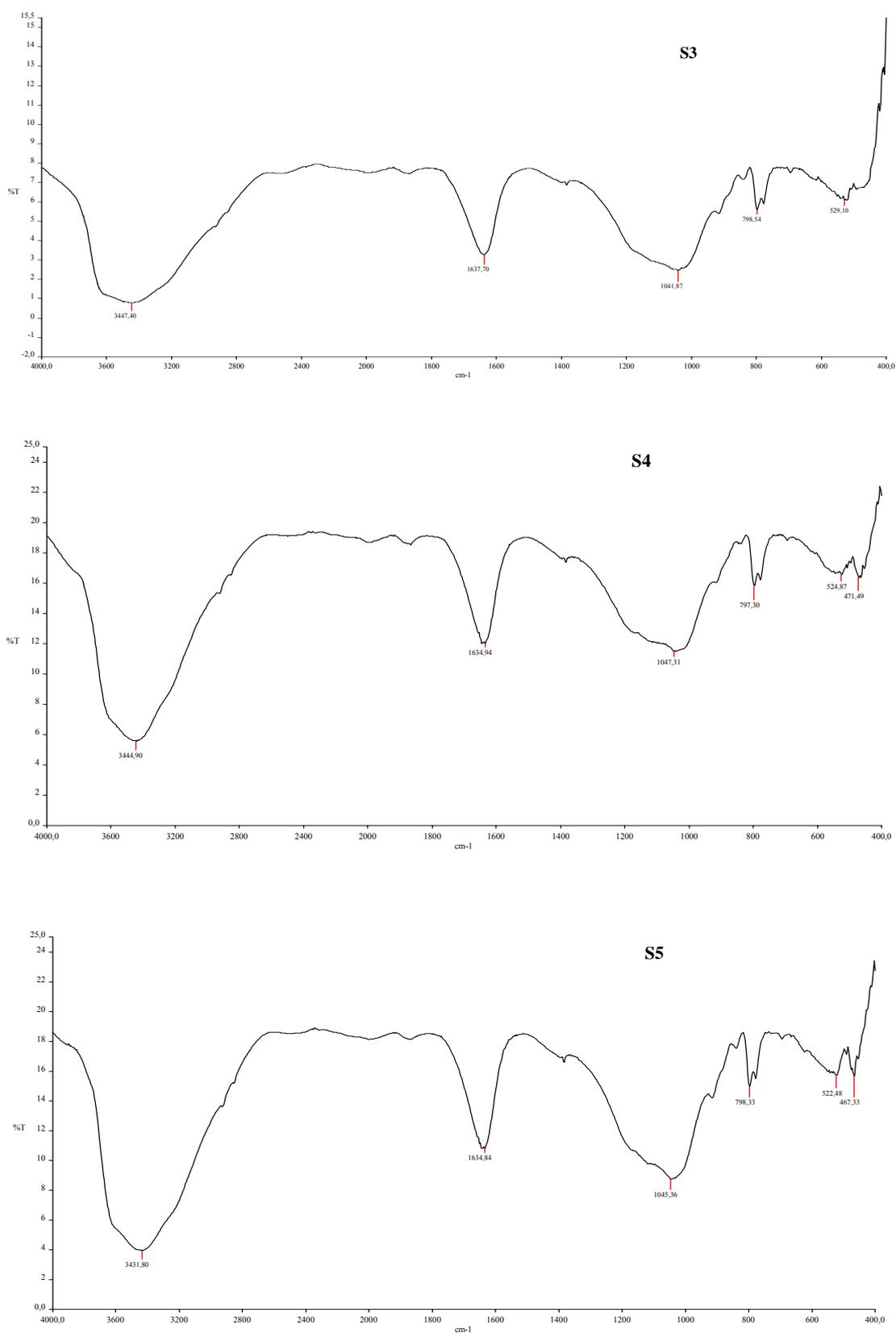


Figure V. 4: Spectres I.R de l'argile purifiée, traitée par HCl, puis saturée avec les ions : Cu²⁺ (S₃) ; Ni²⁺ (S₄) ; Pb²⁺ (S₅).

V- 3. Conclusion

L'analyse élémentaire, la diffraction aux rayons X ainsi que la spectroscopie infra rouge montrent que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de montmorillonite, de quartz et de calcite comme impuretés.

Le traitement acide permet l'élimination de certaines impuretés comme la calcite.

La comparaison des spectres IR des échantillons traités par HCl, puis saturés avec les ions : Cu^{2+} (S_3) ; Ni^{2+} (S_4) ; Pb^{2+} (S_5) ne montre pas une modification des bandes d'adsorption mais dans leur intensité. Il serait intéressant de faire une étude des différents spectres dans l'infra-rouge lointain.

Adsorption de quelques métaux lourds sur l'argile

VI- ADSORPTION DE QUELQUES METAUX LOURDS SUR L'ARGILE

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du cuivre, du nickel et du plomb sur la bentonite traitée par l'acide chlorhydrique. Pour cela nous avons étudié :

La cinétique d'adsorption des différents métaux, en déterminant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre;

– les isothermes d'adsorption à l'aide des modèles empiriques de Langmuir et Freundlich;

– Les paramètres qui influent directement sur l'adsorption et qui sont:

- le temps d'agitation;
- le pH de la solution;
- la concentration de l'adsorbat;
- la quantité de l'adsorbant;

VI- 1. Influence du temps d'agitation

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi depuis sa mise en contact jusqu'à 2 heures d'agitation à une température ambiante.

L'adsorption des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et du Pb^{2+} est réalisée selon le mode opératoire suivant:

Dans un erlenmeyer de 250 ml, à 100 mL d'une solution de concentration (10 mg.L^{-1}) constante en métal, on ajoute 1 g d'argile traitée par HCl 0.05M. Après agitation de 5 à 120 min, la suspension argileuse est séparée du solide par centrifugation pendant 15 min à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich (EBAS), pour être analysée par absorption atomique.

IV- 1. 2. Influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} par l'argile, nous avons ajouté 1g d'argile à 100 mL d'une solution de concentration 10 mg.L^{-1} en métal en faisant varier le pH de 2 au pH du début de précipitation du métal: 5.2 pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 6.55 pour

Ni(OH)₂ et 7.5 pour Pb(OH)₂ pour éviter la formation des hydroxydes à un pH plus élevé, en maintenant l'agitation pendant deux heures. Le pH est ajusté avec une solution 0.1 M de HCl ou de NaOH. A cet effet, nous avons utilisé un pH-mètre de marque « Cyber scan pH 500 ».

VI- 1. 3. Influence de la masse d'argile

Dans cette partie de notre travail, nous avons fait varier la masse de l'argile en fonction de l'adsorption de différents métaux. L'adsorption a été réalisée, à température ambiante, en maintenant les paramètres suivant constants:

- le pH de la solution;
- la concentration initiale du métal;
- le volume de la solution;
- le temps de contact.

VI- 1. 4. Influence de la concentration du métal

Cette partie de notre étude a concerné l'effet de la variation de la concentration initiale du cation métallique sur l'adsorption de l'argile. Pour cela, nous avons introduit 1g d'argile dans 100 mL d'une série de solutions dont les concentrations en métal varient entre 5 et 100 mg/L. L'expérience a été réalisée à température ambiante, le pH fixé à 5 et pour une agitation de 2 h.

VI- 1. 5. Equilibres d'adsorption

L'étude des équilibres d'adsorption et leurs isothermes a été faite en étudiant l'effet de la variation de la concentration initiale du métal de 5 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹, par adsorption sur l'argile.

La concentration restante, dans le surnageant, de chaque ion métallique est déterminée par SAA. La différence entre la concentration initiale C_i (mg.L⁻¹) et à l'équilibre C_e (mg.L⁻¹) des ions métalliques en solution était utilisée pour calculer la quantité adsorbée q_t (mg /g d'argile) donnée par la relation suivante:

$$q_t = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (\text{VI- 1})$$

V est le volume de la solution aqueuse (L) et m la masse de l'argile (g)

Deux modèles empiriques ont été choisis dans cette étude, celui de Langmuir et Freundlich, pour décrire les équilibres à l'interface solide-liquide dans la gamme de concentration étudiée.

VI- 1. 6. Détermination de l'ordre et de la vitesse de la cinétique d'adsorption

VI-- 1. 6. a. Modèle du pseudo-premier-ordre

La constante de vitesse d'adsorption des ions métalliques sur l'argile traitée est déterminée à partir de l'équation de pseudo-premier ordre dont l'expression est donnée par Lagergren [73, 74].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^1 \quad (\text{VI- 4})$$

k_1 : constante de vitesse de réaction de pseudo-premier ordre d'adsorption (min^{-1});

q_e : quantité des métaux adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_t : quantité des métaux adsorbée à l'instant t (mg/g);

t : temps de contact (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient [75, 76]

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VI-5})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{VI-6})$$

VI-- 1. 6. b. Modèle du pseudo-second-ordre

Le modèle pseudo-second ordre est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{VI-7})$$

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (g/mg/min).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

t : temps de contact (min),

Après intégration on obtient

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (\text{VI-8})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{VI-9})$$

VI- - 1. 7. Détermination du coefficient de transfert de matière

Le but de cette partie est de déterminer la constante de diffusion à l'intérieur des pores de l'argile, pour cela nous avons utilisé l'équation proposée par Weber et Morris [77, 78]

$$q_t = K_i \cdot t^{0.5} \quad (\text{VI-10})$$

Avec

q_t : est la quantité adsorbée (mg/g)

K_i : constante de diffusion interne (mg/g. min^{-0.5}).

VI- 2. Résultats et discussion

VI- 2. 1. Influence du temps d'agitation

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption pour les ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} par l'argile traitée avec HCl 0.05 M sont représentés, en pourcentage d'élimination en fonction du temps d'agitation de 5 à 120 min, sur la figure VI.1. L'allure des courbes permet de mettre en évidence:

a- cas des ions Cu^{2+} et Ni^{2+}

De légères variations d'adsorption entre 5 et 30 min. Au-delà, le rendement est constant et l'équilibre est atteint au bout de 30 min avec des taux d'adsorption de 96 et 91 % pour le cuivre et le nickel, respectivement.

b- cas des ions Pb^{2+}

Le pourcentage d'adsorption croît avec le temps d'agitation pour atteindre un premier maximum (94 %) pour un temps de contact de 15 min puis décroît après 20 min et passer par un deuxième maximum (96%) à 60 min. Cette variation se stabilise après 90 min d'agitation [79]. Un résultat similaire a été obtenu par Xu *et al.* [80].

Cependant, pour tous les essais d'adsorption, un temps de contact de 2 heures a été choisi.

Le pourcentage d'adsorption est calculé comme suit:

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{VI-11})$$

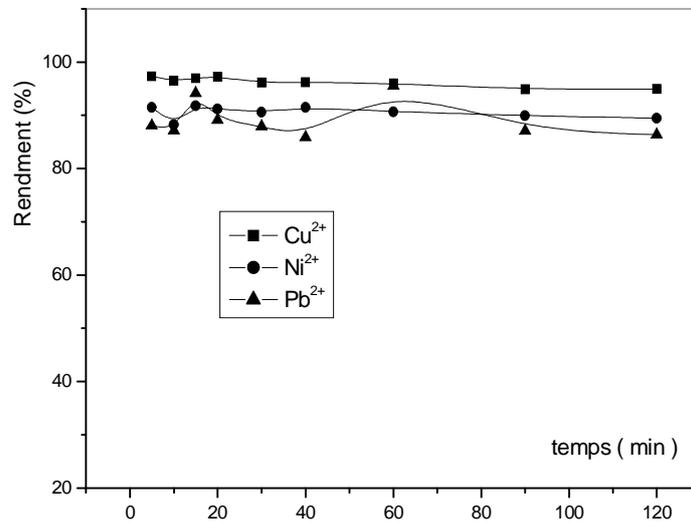


Fig.VI. 1: Influence du temps sur le rendement d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} par l'argile ($[\text{M}^{2+}]$: 10 ; mg.L^{-1} pH des solutions: 5 ; masse d'argile : 1 g ; T: ambiante)

VI- 2. 2. Influence du pH

La figure VI.2 montre que le pourcentage d'adsorption croît graduellement dans la gamme de pH : 2-5 pour atteindre 96 % à pH 4 pour le cuivre, 91% et 97% à pH 5 pour le nickel et le plomb, respectivement.

En effet, pour les faibles valeurs de pH, la présence de charges positives (proton) sur la surface de l'argile entraîne la répulsion électrostatique entre l'ion métallique et cette surface chargée positivement [81].

En milieu moins acide ($\text{pH} > 5$), la surface de la bentonite devient moins chargée, les répulsions électrostatiques diminuent. L'adsorption des ions métalliques augmente pour atteindre un palier pour un $\text{pH} \geq 5$. Les valeurs de pH, 4.5 et 5, ont été choisies pour la suite de l'étude expérimentale.

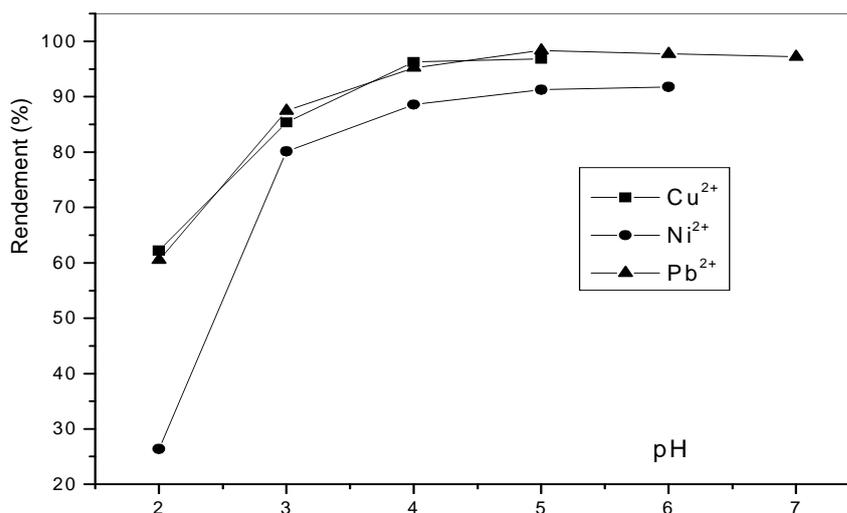


Fig. VI. 2: Influence du pH sur le rendement d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} par l'argile ($[\text{M}^{2+}]$: 10 mg.L^{-1} ; masse d'argile : 1 g ; temps d'agitation 2 h ; T: ambiante)

VI- 2. 3. Influence de la masse de l'argile

Les résultats de l'influence de la variation de la masse d'argile, traitée par l'acide chlorhydrique, sur l'adsorption des métaux indiquent que le pourcentage de l'adsorption augmente avec la masse d'argile pour atteindre un pseudo palier, figure VI.3.

Les pourcentages d'adsorption, qui restent constants pour des masses supérieures à 1g pour les trois ions métalliques, passent par des maximums 98, 92.5 et 75% pour les ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} , respectivement. En conséquence, 1 g d'argile a été considéré comme masse pour la suite du travail.

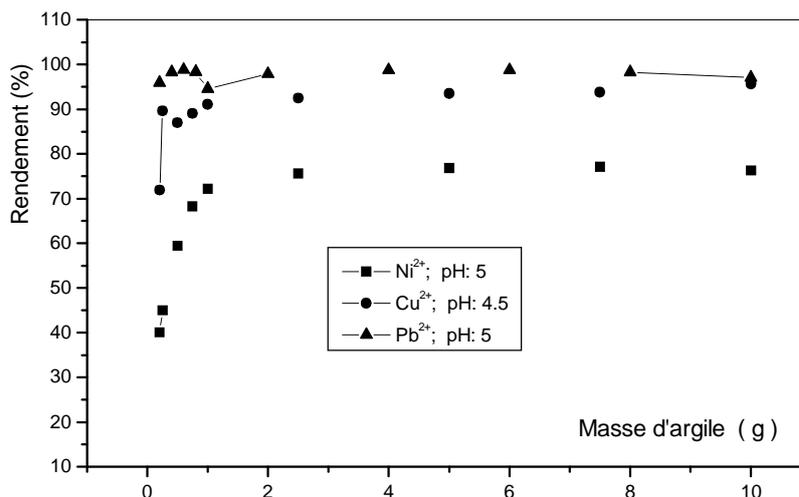


Fig. VI. 3: Influence de la masse d'argile sur le rendement d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} par l'argile ($[M^{2+}]$: 10 $mg.L^{-1}$; temps d'agitation: 2 h ; T: ambiante)

VI- 2. 4. Influence de la concentration des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}

Le pourcentage d'adsorption dans la phase solide diminue, progressivement, avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . La figure VI.4b montre que l'adsorption est maximale (93%, 95% et 98% Cu^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} respectivement), pour des concentrations faibles en métal. Cette adsorption, constante pour le plomb lorsque la concentration initiale est supérieure à 30 $mg.L^{-1}$, diminue avec l'augmentation de la concentration initiale dans le cas de Cu^{2+} et Ni^{2+} à pH 5, figure VI.4b. Cependant, le pourcentage diminue pour rester constant lorsque la concentration initiale dépasse 60 $mg.L^{-1}$ dans le cas des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} quand le pH des aqueuses solutions est fixé à 4.5, figure VI.4a.

Le mécanisme, adsorption du métal, est particulièrement dépendant de la concentration initiale des ions métalliques. Aux faibles concentrations, les ions ont un grand nombre de sites disponibles et s'adsorbent mieux. Cependant, la compétition de ces ions (du même métal)

Chapitre VI : Adsorption de quelques métaux lourds sur l'argile

pour l'adsorption spécifique devient importante avec l'augmentation de la concentration du métal. Les sites spécifiques sont saturés (les emplacements de fixation et/ou échange non disponibles).

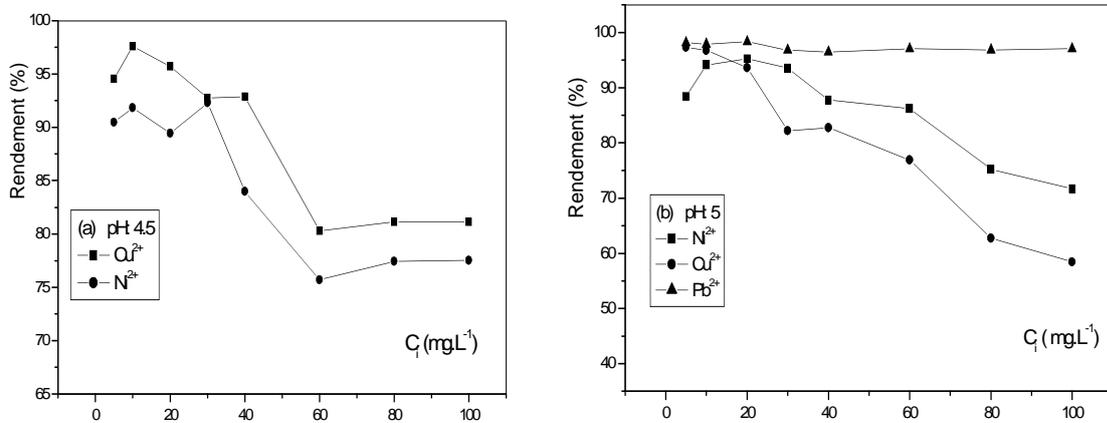


Fig.VI. 4 : Influence de la concentration des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺ sur le rendement d'adsorption sur l'argile (pH des solutions :- (a): 4.5 - (b): 5 ; temps d'agitation: 2 h ; masse d'argile: 1 g ; T: ambiante)

VI- 2. 5. Isothermes d'adsorption

La relation isothermale entre les concentrations à l'équilibre des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺, dans les phases solide et liquide, est présentée sur les figures VI (5, 6 et 7), respectivement.

Le tracé de $Q_e = f(C_e)$, figures VI (5, 6 et 7), montre que l'augmentation de la quantité adsorbée des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺ sur l'argile atteint un plateau lorsque la concentration initiale est supérieure à 20, 30 et 40 mg.L⁻¹ des ions Pb²⁺, Ni²⁺ et Cu²⁺, respectivement.

L'allure des courbes, figures VI (6, 7) montre que dans le cas des ions Cu²⁺ et Ni²⁺, les isothermes sont de type S selon la classification de Gilles. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration et tend vers un pseudo -palier de saturation qui correspond à la formation de la monocouche.

Tandis que pour les ions Pb²⁺, l'isotherme est de type L selon cette même classification, figure VI.5 L'allure de la courbe montre que la variation d'adsorption augmente progressivement pour se stabiliser en donnant un palier d'adsorption qui correspond à la formation de la monocouche.

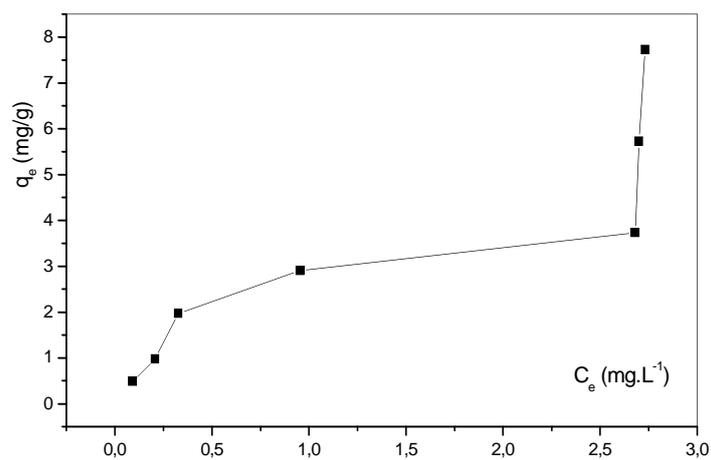


Fig.VI.5. Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'argile traitée par HCl (pH des solutions 5; temps d'agitation: 2 h; masse d'argile: 1 g; T: ambiante)

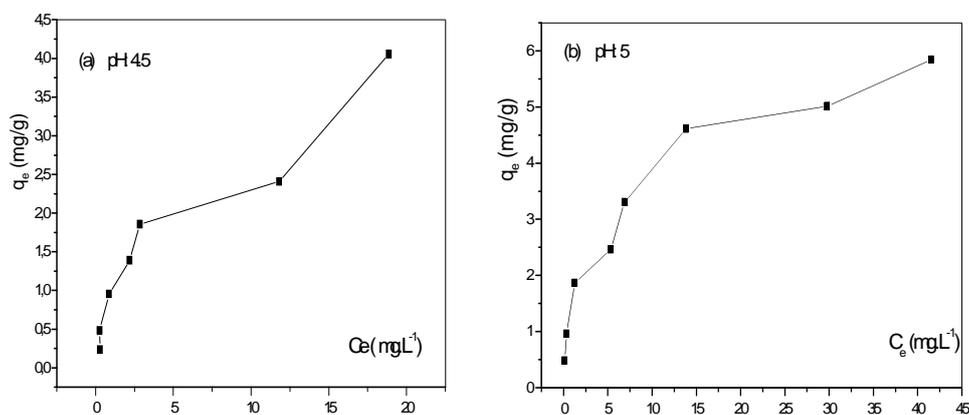


Fig.VI. 6. Isotherme d'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'argile traitée par HCl (pH des solutions: pH des solutions 5; temps d'agitation: 2 h; masse d'argile: 1 g; T: ambiante)

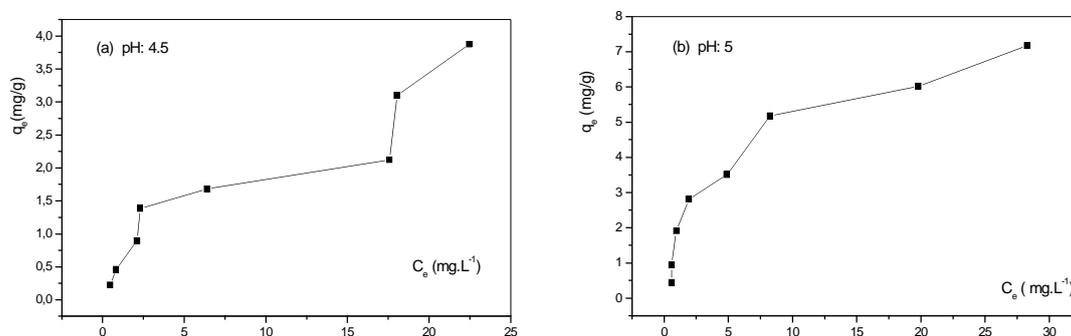


Fig.VI.7. Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} sur l'argile traitée par HCl (pH des solutions: (a): 4.5; (b):5; temps d'agitation: 2 h; masse d'argile: 1g; T: ambiante)

VI- 2. 6. Modélisation de l'adsorption

Pour représenter le comportement adsorptif de l'équilibre et une description satisfaisante de l'état de l'équation entre les phases, liquide et solide, du système de l'adsorption, deux types de modèles, Langmuir et Freundlich, parmi plusieurs d'entre eux (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich etc...) ont été testés.

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, calculées à partir des courbes des figures VI (8, 9 et 10) et regroupées dans le tableau VI.1 permettent de conclure que le modèle de Langmuir permet de décrire de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif aux ions Cu^{2+} et Ni^{2+} , alors que l'équilibre d'adsorption relatif aux ions Pb^{2+} convient plutôt au modèle de Freundlich. Cependant, les valeurs de n [82] (0.41, 0.17 et 0.68), représentent une adsorption favorable à température ambiante et suggèrent un mécanisme physique avec de faibles liaisons de Van der Waals.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée grâce au paramètre de séparation R_L [83, 84] (sans dimension) qui prédit si un tel système d'adsorption est favorable ou défavorable.

R_L est défini comme :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i} \quad (\text{VI- 11})$$

où C_i ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration initiale de l'adsorbat et b la constante de Langmuir

Les valeurs de R_L , tableau VI. 2, varient entre 0.013 et 0.212, 0.017 et 0.117, 0.041 et 0.465 pour Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} , respectivement. Ces valeurs indiquent une adsorption favorable puisque R_L est entre 0 et 1.

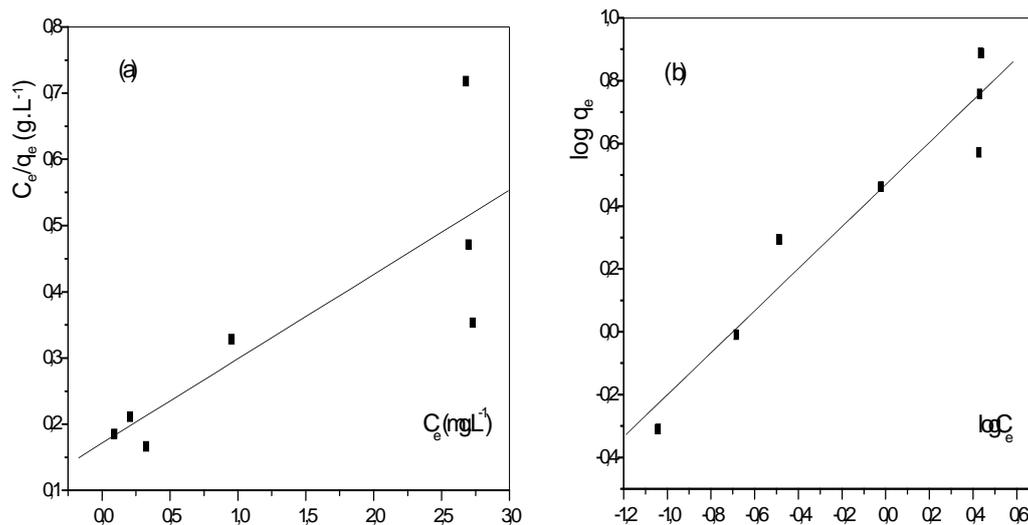


Fig.VI. 8. Isothermes d'adsorption des ions Pb²⁺ par l'argile: Langmuir (a), Freundlich (b).

(pH des solutions: 5 ; temps d'agitation: 2 h ; masse d'argile: 1g ; T : ambiante)

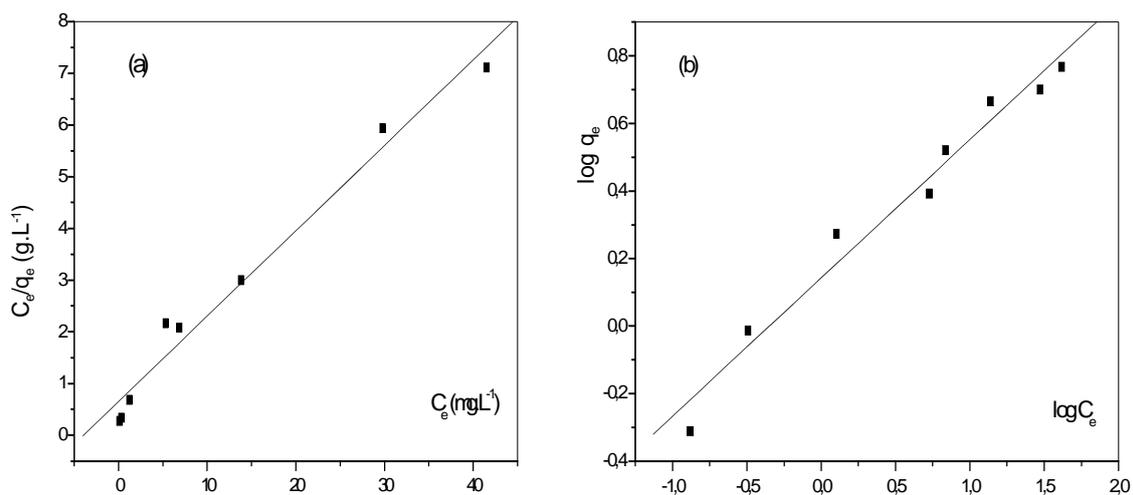


Fig.VI. 9. Isotherme d'adsorption des ions Cu²⁺ par l'argile: Langmuir (a), Freundlich (b)

(pH des solutions: 5 ; temps d'agitation: 2 h ; masse d'argile: 1g ; T : ambiante)

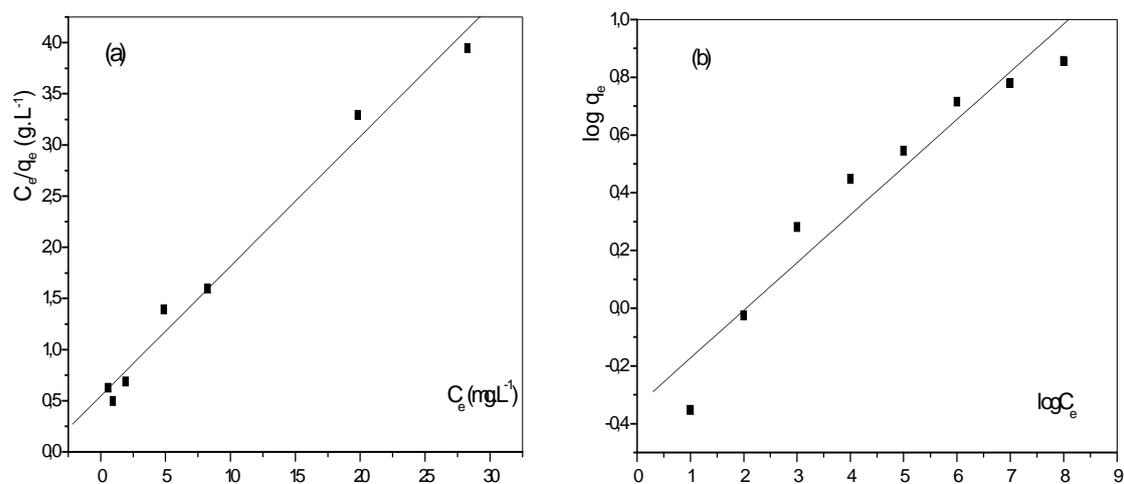


Fig.VI.10. Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} par la bentonite: Langmuir (a), Freundlich (b)

(pH des solutions: 5 ; temps d'agitation: 2 h ; masse d'argile: 1g ; T : ambiante)

Tableau VI-1 Constantes des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} sur l'argile traitée par HCl

	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	q_m	b	R^2	K_F	n	R^2
Cu^{2+}	6.06	0.25	0.99	1.38	0.41	0.98
Ni^{2+}	7.88	0.23	0.99	0.28	0.17	0.96
Pb^{2+}	7.85	0.74	0.82	2.95	0.68	0.962

Tableau VI. 2. Différentes valeurs de R_L dans la gamme de concentrations étudiée pour Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} .

Concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	10	20	30	40	60	80	100
R_L								
Cu^{2+}	0.044	0.028	0.017	0.117	0.090	0.062	0.047	0.038
Ni^{2+}	0.465	0.303	0.178	0.126	0.098	0.067	0.051	0.041
Pb^{2+}	0.212	0.119	0.063	0.043	0.032	0.022	0.016	0.013

VI- 2. 7. Détermination de l'ordre et de la vitesse de la cinétique d'adsorption

Pour pouvoir déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur l'argile traitée, nous avons utilisé les équations du pseudo- premier- ordre et du pseudo-second-ordre données par les équations (VI-6) et (VI-9) respectivement.

Les résultats obtenus ne sont pas compatibles à la modélisation de l'équation de la cinétique du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre. Ceci peut être dû à un phénomène très complexe, puisque l'argile est constituée de plusieurs éléments (milieu réel), ce qui rend le mécanisme d'adsorption très compliqué [85].

Cependant, pour apprécier les résultats, nous avons entrepris de nouvelles expériences dans les conditions précitées. Les résultats obtenus ne nous permettent pas pour l'instant d'atteindre une modélisation comparable aux résultats de la littérature (en ce qui concerne le pseudo-premier ordre).

a. Modèle du pseudo-second-ordre pour le plomb

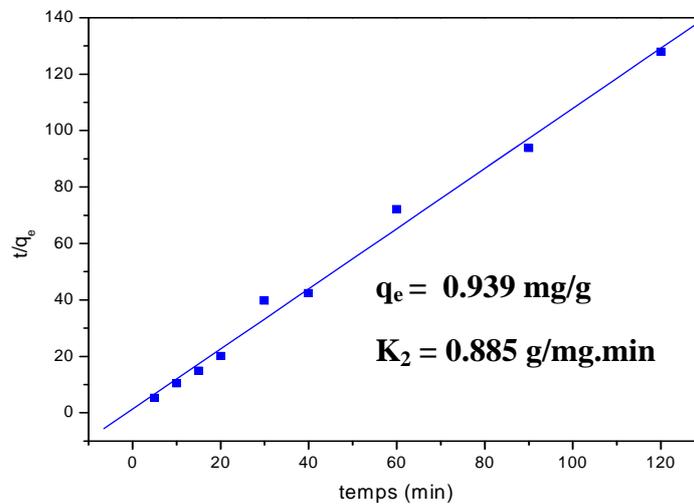


Fig. VI.11 : Cinétique du pseudo- second-ordre d'adsorption des ions Pb^{2+} par l'argile traitée (pH des solutions: 5 ; $[M]$:10 $mg.L^{-1}$; masse d'argile: 1g ; T : ambiante).

VI- 3. Conclusion

Cette étude a permis d'examiner les possibilités d'élimination des ions métalliques présents en solution aqueuse, par adsorption sur une argile bentonitique traitée.

Les résultats expérimentaux montrent que l'élimination de ces composés dépend de plusieurs paramètres tels que le temps d'agitation, le pH de la solution, les concentrations de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Conclusion générales

CONCLUSION GENERALE

La présente étude avait pour objectif principal, une contribution à l'élimination des polluants spécifiques tels que les métaux lourds par adsorption sur des argiles

Les différentes analyses physico-chimiques (D.R.X, IR-TF, analyse chimique élémentaire) ont montré que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de montmorillonite avec le quartz et la calcite comme impuretés.

Les isothermes d'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) sur la bentonite traitée par l'acide chlorhydrique sont dans le cas des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} de type L selon la classification de Gilles et de type S dans le cas des ions de Pb^{2+} , selon cette même classification.

Le modèle de Langmuir permet de décrire de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif aux ions Cu^{2+} et Ni^{2+} , alors que l'équilibre d'adsorption relatif aux ions Pb^{2+} convient plutôt au modèle de Freundlich.

Les résultats expérimentaux ont montré que le pH effectif de la solution pour l'élimination de Cu^{2+} était de 4 et 5 pour Pb^{2+} et Ni^{2+} pour un temps d'agitation de 30 min dans le cas des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et 90 min pour Pb^{2+} .

Cette étude montre que l'argile bentonitique, disponible et grâce à son pouvoir d'adsorption important, constitue un bon moyen de traitements des eaux polluées en Algérie.

Il aurait été en effet intéressant de suivre au cours de ce travail, l'ordre de la cinétique d'adsorption des ions métalliques, malheureusement les résultats expérimentaux dont les analyses partielles ne permettent pas de tirer une conclusion définitive quant à l'ordre et le type de mécanisme régissant les équilibres mis en jeu.

Enfin, cette étude se voulait une contribution à l'étude du phénomène d'adsorption des ions métalliques par des argiles traitée par l'acide.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- J. Scheirs, I. Vandevyvere, K. Wllaert, R. Blust, et L. De Bruyn. Plant-mediated effects of heavy metal pollution on host choice of a grass miner. *Environmental Pollution* 143 (2006) 138-145.
- [2]- T.C. Chen, E. Macauley, A. Hong. Selection and test of effective chelators for removal of heavy metals from contaminated soils. *Canadian journal of civil engineering* (1995) vol. 22, 1185-1197.
- [3]- P. Menoud, L. Cavin, A. Renken. Modeling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing* 37 (1998) 89–101.
- [4]- M. Dore, Ph. Simon, A. Deguin Et J. Victot. Dénitration des eaux à potabiliser sur résines échangeuses d'ions-impact sur la qualité chimique de l'eau traitée. *War. Res.* 20 (2) (1986) 221-232.
- [5]- A. Mellah, D. Benachour. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2- ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent. *Chemical Engineering and Processing.* 45 (2006) 684-690.
- [6]- F. Hassaine- Sadi, H. Bouchabou. Ionic pumping in cadmium ortho phosphoric acid-phosphate tributyl-ammonium carbonate system: Chemical study of compartments. *Desalination* 206 (2007) 554- 559.
- [7]- A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Colloid and Interface Science* 296 (2006) 434–441
- [8]- M. Taleb Ahmed, T. Chaabane, S. Taha, R. Maachi. Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaïa. *Desalination* 221 (2008) 277–283
- [9]- L. Canet et P. Set. Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using lasalocid A as carrier, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, (2001) 2039–2046.
- [10]- M. Boufatit et H.Ait-Amar. Removal of N, N-dimethylaniline from dilute aqueous solution by Na⁺/ K⁺ saturated montmorillonite. *Desalination* 206 (2007) 300-310.
- [11]- M. Boufatit, H.Ait-Amar et W. R. Mc Whinnie. Development of Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol

Références bibliographiques

from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* 206 (2007) 394-406.

[12]- A. Uribe, P. L. Bishop et N. G. Pinto. The influence of pH and temperature changes on the adsorption behavior of organophilic clays used in the stabilisation / solidification of hazardous wastes. *J. Environ. Eng. Sci.* 1(2002) 123-133.

[13]- B. Cheknane, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel et M. Pontie. Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée. *Rev. Energ. Ren.* Vol. 9 (2006) 11 – 16.

[14]- O. Hocine, M. Boufatit et A. Khouider. Adsorption of 4-aminophenol on Algerian bentonite clay. *Proceedings of 4th AACD Congress, 29 Sept.-3 Oct. 2004; Kusadasi-Aydin/Turkey.*

[15]- T.S. Anirudhan, M. Ramachandran. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant- modified bentonite clay. *Colloid and Interface Science* 299 (2006) 116- 124.

[16]- S. Andini , R. Cioffi , F. Montagnaro , F. Pisciotta , L. Santoro. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Applied Clay Science* 31 (2006) 126–133.

[17]- A. Ramesh, H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 90–100.

[18]- B. Benguella, A. Yacouta-Nour . Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chimie* 12 (2009) 762 - 771.

[19]- S. Dib, A. Khouider M. Boufatit. The use of Algerian clay materials for the sorption of heavy metals from aqueous solutions: Application in wastewater treatment. *Congrès International sur les Impacts Anthropiques sur le Milieu Marin (CIEM 2008), 27 et 28 Octobre 2008, Alger.*

[20]- E.I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolab, K.O. Adebowale , A.E. Ofomaja. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 292 (2007) 202–211

[21]- S. Kocaoba, Y. Orhan and T. Akyüz. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* 214 (2007) 1-10.

[22]- N. Iddir, M. Boufatit, A.Khouider. Treatment and characterization of clay for the removal of cadmium. *Euromed 2008 Conference, Desalination Cooperation among Mediterranean Countries of Europe and the MENA Region, Dead Sea, Jordan, November 2008 ,9–13, Jordan*

Références bibliographiques

- [23]- G. Bereket, A.Z. Aroguz and M.Z. Ozel. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Colloid and Interface Science* 187(1997) 338-343.
- [24]- S. Dib, A. Khouider et M. Boufatit. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by Algerian clay materials. *Proceedings of the Global Conference on Global Warming-2008 (GCGW-08)*, , 6-10 July 2008; pp 737-744; Istanbul, Turkey.
- [25]- P. Changa, X. Wang, S.Yu , W. Wu. Sorption of Ni(II) on Na-rectorite from aqueous solution: Effect of pH, ionic strength and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 75–81.
- [26]- D. Xu, X. L. Tan, C. L. Chen, X. K. Wang. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bent: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*; 41 (2008) 37- 46.
- [27]- R. Donat, A. Akdogan, E. Erdem, H. Cetisli. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Colloid and Interface Science* 286 (2005) 43–52.
- [28]- S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Environmental Management* 87 (2008) 46–58.
- [29]- O. Khazali, R. Abu-El-Halawa et K. Al-Souod. Removal of copper (II) from aqueous solution by Jordanian pottery materials. *Hazardous Materials*, 139(1) (2007) 67-71.
- [30]-A. Sarı, M. Tuzen , D. Cıtaç, M. Soylak. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Hazardous Materials* 148 (2007) 387–394.
- [31]- 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. *Hazardous Materials B137* (2006) 1149–1155.
- [32]- S.S. Gupta et K.G. Bhattacharyya. Interaction of metal ions with clays: I, A case study with Pb(II); *Applied Clay Science*. 30(2005) 199-208.
- [33]- D. Thorburn Burns. Swiss contributions to chemistry: hundred years of progress, from alchemy to a modern science. *Analytica Chimica Acta*; 393 (1999) 3-10.
- [34]- A. Bouchet, A. Meunier et P. Sardini. Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. *Bulletin Elf Exploration Production. Mémoire* 23, p. 136, Pau, (2000).

Références bibliographiques

- [35] - S. Caillere et S. Henin. Proposition pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux ; Bull. Groupe Franc. Argiles. 9, (1957) 77-83.
- [36]- S. Caillere, S. Henin et M. Rautureau, Mineralogie des Argiles, II. Classification et Nomenclature 2nd Edition, Masson (1982) Paris.
- [37]- B.Velde. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental Significance. Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [38]- Koffi Léon Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Docteur de l'université de LIMOGES. 05 juillet 2006.
- [39]- Velde. Origin and mineralogy of clays. Ed. Springer, (1995).
- [40]- A. Baron, A. Bernard, F. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, R. Struillou et I. Voïnovitch. L'analyse minéralogique des sols argileux. Ed. Eyrolles, p. 50, Paris, (1971).
- [41]- N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour. Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 03 ; (Juin 2004) ; 91-102.
- [42]- N. Seghairi, S. Achour. Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02 ; (Juin 2003) ; 115-125.
- [43]- D. M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption processes. Edition A. Wiley-Interscience Publication. New York USA.
- [44]- S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller. Adsorption of gases in molecular layers. J. A. Chem. Soc 60, (1938) 309.
- [45]- S. Ross, J.P. Olivier. Physical adsorption. Interscience Pub; John Wiley. (1964).
- [46]- A. Clark. The theory of adsorption and catalysis. Academic Press Inc. (1970).
- [47]- C. H. Giles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Chemical Society, (1960) 3973-3993.
- [48]- S. Brunauer, L.E Copeland, D.L. Kantro. The solid-gas interface. Volume 1 Edward Arnold, London (1967).
- [49]- H. Giles, A. P. D'Silva, A. Easton. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Colloid Inters Science, (1974); 147-755.

Références bibliographiques

- [50]- A. Feldhoff, C. Mendive, Th. Bredow, D. Bahnemann. Détermination directe de la taille, la forme et la surface spécifique de nanocristaux d'anatase. *Matériaux*; (2006) 13-17 ; Dijon, France
- [51]- E. Remon. Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio- dépollution. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet (2006).
- [52]- B. Subramanian et G. Gupta. Adsorption of trace elements from poultry litter by montmorillonite clay ; *Hazardous Materials*. 128 (2006) 80-83.
- [53]- P. Kapusta, G. Szarek-lukaszewska et B. Godzik. Spatio-temporal variation of element accumulation by *Moehringia trinervia* in a polluted forest ecosystem (South Poland). *Environmental Pollution* 143 (2006) 285-293.
- [54]- R. Leygoie. Les métaux lourds dans l'air, source, émission, mesure, effet, pollution atmosphérique (1993) ; Juil- sep, 63-70.
- [55].- Ramade. *Ecotoxicology* ; masson. Paris (1977).
- [56]. C. Juste. Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines ; *trib. Cebedeau* ; 432 (1979) 461-467.
- [57]- R. Garnier. *Plomb In Bismuth C, Baud F, Conso F, Dally S, Fréjaville JP, Garnier R, Jaeger A. Toxicologie clinique. 5ème édition, Flammarion, Paris, 2000 638-655.*
- [58] - M. Bisson, C. Hulot, Lacroix, J.P. Lefèvre, H. Magaud, D. Oberson, Geneste, A. Morin, G. Pépin. *Plomb et ses dérivés. Institut national de l'environnement industriel et des risques, 3 février 2003.*
- [59] M. Bisson - N. Houeix - G. Gay, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaud, V. Migne, A. Morin, S. Tissot. *C<uivre et ses dérivés. I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; Version N°1-5 février 2005.*
- [60]- J. Estienne, C. Kodjo, J. Tenon, O. Cerclier. An X-ray study of N-(2, 3-Dihydroxybenzylidene) 3,4,5-Trimethoxyaniline and its hydrochloride derivative. *Materials Science Forum*, 228, No Pt 1&2; (1996); 873- 878.
- [61]- M. Avram et G. D. Mateescu. *Spectroscopie infrarouge: Application en chimie Organique. Ed. Dunod, Paris, (1970).*
- [62]- *Protocole Mesure de surface spécifique (méthode BET). Protocole Specific Surface Area-francais-2008.*
- [63]- M. Pinta. *Spectrophotométrie d'absorption atomique. Tomes I et II. Ed Masson, (1971).*

Références bibliographiques

- [64]- N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour. Effet de l'activation chimique de la bentonite Sur l'adsorption de substances humiques En eaux de mineralisation variable. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, pp.91-102.
- [65]- S. Y. Lee, S. J. Kim. Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants. Colloid and Interface Science; 248 (2002) 231-238.
- [66]- H. Van Holphen, an Introduction to Clay Colloid Chemistry. App. I: Preparation of clay suspension, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, N. Y; London, 1963, pp 239-243.
- [67] O. Bouras. Propriétés Adsorbantes d'Argiles Pontées Organophiles : Synthèse et Caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2003).
- [68]- M. Boufatit, H.Ait-Amar et W.R.McWhinnie. Development of Algerian material montmorillonite clay-Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes. Desalination 223 (2008) 366-374.
- [69]- H. Van der, W. Marcel et H. Beutel spacer. Atlas of Infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures; Elsevier, Amsterdam. (1979) 275-276.
- [70] - V. C. Farmer. Mono Minerals Society; London 4 (1974); 331-339.
- [71]- C. R. Reddy, G. Nagendrappa, B.S. Jai Prakash. Surface acidity study of M^{n+} -montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. Catalysis Communications; 8 (2007) 241-246.
- [72]- J. Madejova, J. Bujdak, et P. Komadel. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy. 55 (1999) 2467-2476.
- [73]- Lagergren. About the theory of so called adsorption of soluble substances. K. sven Vetenskapsakad Handl. 24 (1898) 1-6.
- [74] S. Lagergren, Zur. theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl; 24 (1898) 1-39.
- [75]- D.Wen, Y.S. Ho, X. Tang, Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite; Hazardous Materials; B 133 (2006) 252-256.
- [76]- Y.S. Ho, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70(1998) 115-124.

Références bibliographiques

- [77]- W.J. Weber Jr., J.C. Morris. Removal of biologically resistant pollutants from wastewaters by adsorption, in: *Advances in Water Pollution Research*. Pergamon Press, New York, 1962, pp. 231–266.
- [78] W.J. Weber Jr., J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–60.
- [79]- S. Dib and M. Boufatit. Equilibrium study of adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Sous presse dans Desalination and Water Treatment Journal*, (2009).
- [80]- D. Xu, X. L. Tan, C. L. Chen, X. K. Wang. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bent: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*, 41(2008), 37- 46.
- [81]- 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. *Hazardous Materials* 149 (2007) 283–291.
- [82]- K. G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *Colloids surfaces a physicochemical eng aspects*. (2006) 191-200.
- [83]- Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem.* 37 (2002) 1421–1430.
- [84]- M.J. Angove, B.B. Johnson, J.D. Wells, Adsorption of cadmium (II) on kaolinite, *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 126 (1997) 137–147.
- [85]- B. Siffert et S. Kessaissia. Contribution au mécanisme d'adsorption des α -amino-acides par la montmorillonite. *Clay Minerals* (1978) 13- 255.

