

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : **Génie des Procédés des matériaux**

Intitulée du mémoire :

*Adsorption et régénération d'argile modifiée saturée
au cadmium*

Présenté par :

DJOUAMAA Aya

KACI Ilhem

Encadré par :

Professeur ZERMANE Faiza

Doctorante SELLAM Randa

Année Universitaire : 2023-2024

ملخص

ركز هذا العمل على أداء الطين المعدل من أصل جزائري. تم إجراء هذا التعديل عن طريق إقحام مونتوريلونيت الصوديوم (mont-Na) مع الحديد (COIMP-FE) والألومنيوم (COIMP-AL) لإزالة الكاديوم (Cd^{2+}) وتجديده. تميزت هذه المميزات بأشعة X (XRD)، تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB). تمت دراسة العوامل الفيزيائية للإمتزاز مثل زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، التركيز الأولي للكاديوم وكتلة المادة المازة. وصلت معدلات الامتزاز لإزالة الكاديوم $+$ إلى 97.10% لـ COIMP-FE و96.8% لـ COIMP-AL، في ظل الظروف المثالية: الرقم الهيدروجيني 7، وكتلة المميزات 0، 1 جم، وحجم 100 مل، وتركيز أولي 20 مجم. /ل. النتائج التي تم الحصول عليها لدراسة الامتزاز مرضية. تم تسجيل عوائد مثيرة للاهتمام لامتناس الكاديوم.

Abstract

This work focused on the performance of modified clays of Algerian origin. This modification was made by intercounting the sodium Montmorillonite (Mont-NA) with iron (Coimp-Fe) and aluminum (Coimp-Al) for the elimination of cadmium (CD^{2+}) and its regeneration.

These adsorbents were characterized by X-ray diffraction (DRX), Fourier transformed infrared (IRTF), and electron scanning microscopy (MEB). The physical parameters of adsorption such as contact time, pH, initial cadmium concentration and the mass of adsorbents have been studied. The adsorption rates for the elimination of the CD^{2+} reached 97.10 % for the Coimp-Fe and 96.8 % for the Coimp-Al, in optimal conditions: pH 7, mass of the adsorbent of 0, 1 g, volume of 100 ml, and initial concentration of 20 mg/l.

The results obtained for the study of desorption are satisfactory. Interesting yields have been recorded for the desorption of cadmium

Key words: sodium montmorillonite (mont-Na), Regeneration, Adsorption, Cadmium cd^{2+} , COIMP-FE, COIMP-AL

Résumé

Ce travail s'est concentré sur la performance des argiles modifiées d'origine algérienne. Cette modification a été réalisée en intercalant la montmorillonite sodique (mont-Na) avec du fer (COIMP-FE) et de l'aluminium (COIMP-AL) pour l'élimination du cadmium (Cd^{2+}) et sa régénération.

Ces adsorbants ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et microscopie électronique à balayage (MEB). Les paramètres physiques de l'adsorption tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale de cadmium et la masse des adsorbants ont été étudiés. Les taux d'adsorption pour l'élimination du Cd^{2+} ont atteint 97,10 % pour le COIMP-FE et 96,8 % pour le COIMP-AL, dans des conditions optimales : pH 7, masse de l'adsorbant de 0,1 g, volume de 100 ml, et concentration initiale de 20 mg/l.

Les résultats obtenus pour l'étude de la désorption sont satisfaisants. Des rendements intéressants ont été enregistrés pour la désorption du cadmium des argiles intercalées avec du fer et de l'aluminium, en utilisant des solutions aqueuses de HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et NaOH.

Les mots clés : la montmorillonite sodique (mont-Na) , Régénération , Adsorption , Cadmium cd^{2+} , COIMP-FE , COIMP-AL

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche de chimie des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement à l'université Blida1(USDB)

Nos remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces longues années

Nous remercions profondément notre promotrice Mme ZERMANE, professeure au département de génie des procédés à l'Université de Blida, pour avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour ses orientations et ses conseils.

Nous adressons Co promotrice, Madame SELLAM notre profonde gratitude ainsi que notre Reconnaissance, pour tous les efforts qu'elle a consenti et ces orientations tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements Mlle MAHMOUDI SOUHILA Doctorante USDB- Blida, pour sa disponibilité permanente, pour son suivi continu tout le long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils, ses encouragements, ses remarques et ses aides.

Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail.

Cela va de soi, nous remercions évidemment nos famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien un grand merci pour nos chers parents.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mon frère unique Abd el malek,

À toute ma famille

À Ma binette KACI Ilhem avec elle j'ai partagé la réalisation de ce travail.

À Dr MAHMOUDI Souhila pour son soutien inestimable tout au long de la réalisation de ce mémoire. Sa précieuse aide, ses conseils avisés et son encouragement.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès

À tous ceux que qui me sont chers

DJOUAMAA Aya

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À ma maman KHADIDJA, la plus belle maman, qui m'a soutenu et encouragé
durant ces années d'études. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde
reconnaissance.*

*À mon père MOHAMED, le meilleur papa, merci pour tes sacrifices, ta
compréhension et ta confiance.*

*À mon frère HOUSSEM, et ma sœur WAFAA, pour tous les instants de
bonheur passés ensemble.*

*À toute ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la
vivacité.*

*À Ma binette DJOUAMAA AYA avec elle j'ai partagé
la réalisation de ce travail.*

*À tous mes amis, pour tous les bons moments, en espérant de partager plus de
succès ensemble.*

À tous qui m'aiment.

KACI ILHEM

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Liste des abréviations	
Introduction generale	14
CHAPITRE1:Synthese bibliographique.....	16
1.1 Introduction.....	16
1.2 Généralités sur les argiles :.....	16
1.2.1 Les argiles cationiques : la bentonite :.....	16
1.2.2 Formule chimique de la montmorillonite :	17
1.2.3 Propriétés caractéristiques des smectites:.....	18
1.2.4 Pontage des argiles :.....	19
1.2.5 Utilisation des argiles pontées en adsorption.....	20
1.3 Cadmium.....	21
1.3.1 Généralités	21
1.3.2 Propriétés physiques :	21
1.3.3 Propriétés chimiques :	21
1.3.4 Spéciation de cadmium.....	22
1.3.5 Production mondiale	23
1.3.6 Utilisations.....	23
1.3.7 Sources de rejets dans l'environnement.....	23
1.3.8 Sources d'exposition au Cadmium.....	23
1.3.9 Evaluation des risques toxicologiques.....	24
1.4 Méthodes de dépollution.....	24
1.4.1 Adsorption	26
1.5 Mécanisme d'adsorption :.....	27
1.6 Notions de base sur la régénération.....	28
1.6.1 Les mécanismes de régénération des adsorbants :.....	28
1.6.2 Méthodes de régénération :.....	29
1.6.3 Technique de régénération des argiles :.....	32

1.6.4 Les travaux effectués sur le domaine de la régénération :	33
CHAPITRE 2: Matériels et méthodes.....	36
2.1 Introduction.....	36
2.2 Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	36
2.3 Matériels utilisés.....	36
2.4 Préparation des adsorbants.....	37
2.4.1 Purification de la bentonite :	37
2.5 Préparation de l'adsorbat.....	40
2.6 Techniques de caractérisation du support.....	40
2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	40
2.6.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	41
2.6.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
2.6.4 Détermination du point isoélectrique ou pHPzc.....	42
2.7 Quantification de la concentration du cadmium.....	43
2.7.1 La spectrométrie Absorption Atomique (SAA).....	43
2.8 Etude de l'adsorption du cadmium.....	43
2.8.1 Protocole expérimental d'adsorption.....	43
CHAPITRE 3 : Résultat et discussion.....	48
3.1 Introduction.....	48
3.2 Résultats de caractérisation.....	48
3.2.1 Diffraction de rayons X (DRX).....	48
3.2.2 Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	49
3.2.3 Microscopie Electronique à balayage (MEB).....	50
3.2.4 Points isoélectrique des argiles (pHPzc).....	54
3.3 Résultats de l'adsorption.....	55
3.3.1 Courbes d'étalonnage.....	55
3.3.2 Etude de l'effet de pH.....	55
3.3.3 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du Cd ²⁺ par les deux phases (COIMP-Fe et COIMP-AL).....	56
3.3.4 Cinétique d'adsorption du Cd ²⁺ par les deux phases (Temps de contact).....	58
3.3.5. Isotherme d'adsorption.....	61
3.3.6. Analyse du mécanisme d'adsorption.....	64
3.3.7 Régénération.....	65
Conclusion générale.....	67
Référence	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Structure des couches tétraédriques et octaédriques constitutives des feuillets Argileux	17
Figure 1.2 :	Représentation schématique de la structure d'une bentonite	18
Figure 1.3 :	Schéma du pontage des argiles.	20
Figure 1.4 :	Courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydrolysées en fonction du pH	23
Figure 1.5 :	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Adamson et Bowden, 1978)	27
Figure 1.6 :	Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant	28
Figure 1.7 :	Les voies de régénération d'un adsorbant	29
Figure 1.8 :	Représentation des différents mécanismes de désorption de molécule adsorbé sur un adsorbant placé entre deux électrodes par électrochimie (a) désorption due au changement de pH (b) désorption due au changement local de la salinité permettant une réaction avec des espèces ionisées (c) électro-désorption d'espèces chargées.	32
Figure.2.1 :	Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).	39
Figure 2.2 :	Composition d'un spectromètre FTIR.	41
Figure 2.3:	La microscopie électronique à balayage (<i>MEB</i>)	42
Figure 2.4 :	Spectroscopie d'atomique d'adsorption de type AA-7000F/AAC SHIMADZU	43
Figure 2.5 :	Schéma d la table d'oscillation utilisée	44
Figure 3.1 :	Diffractogrammes montre les raies d001 des trois matrices Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al	47
Figure 3.2 :	Spectres IRTF des trois matrices Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al	49
Figure 3.3 :	Images MEB pour Mt-Na	51
Figure 3.4 :	Images MEB pour COIPM-Al	52
Figure 3.5 :	Images MEB pour COIPM-Fe	53
Figure 3.6 :	Courbe montrant les évolutions des points isoélectriques en fonction du pH pour les 2 adsorbants utilisés	54
Figure 3.7 :	Courbe d'étalonnage de cadmium	55
Figure 3.8 :	Influence du pH sur l'adsorption du Cadmium par des complexes COIMP-Fe COIMP-Al	56
Figure 3.9 :	Influence de la masse sur l'adsorption du Cadmium par des complexes COIMP-Fe , COIMP AL.	57

Figure 3.10 :	Cinétique d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) (m =100mg, V=100mL, C0=20mg/L, pH=7, T=25°C).	58
Figure 3.11 :	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) pour le modèle (Pseudo-premier ordre)	59
Figure 3.12.	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) pour le modèle (Pseudo-second ordre)	60
Figure 3.13 :	Isothermes d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (m=100mg ; V=100mL ; pH=7 ; T=25°C).	61
Figure 3.14 :	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) ; le modèle (Langmuir)	62
Figure 3.15 :	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) ; le modèle (Freundlich)	63
Figure 3.16 :	Spectres IRTF de deux matrices COIMP Al et COIMP Fe saturé au cadmium	64
Figure 3.17 :	Histogramme de la régénération du Cd ²⁺ par COIMP-Fe	65
Figure 3.18 :	Histogramme de la régénération du Cd ²⁺ par COIMP-Al.	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Propriétés chimiques du cadmium	22
Tableau.1.2 :	Principaux procédés d'élimination de la matière organique.	25
Tableau 2.1 :	Produits chimiques utilisés dans cette étude	36
Tableau 2.2 :	Composition chimique de la bentonite brute utilisée	37
Tableau 2.3 :	Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano montmorillonites (CIMP-Al)	39
Tableau 3.1 :	Distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.	49
Tableau 3.2 :	Compositions minéralogiques de Mont Na obtenues par MEB/EDX	51
Tableau 3.3 :	Compositions minéralogiques de complexe COIMP-Al obtenues par MEB/EDX.	52
Tableau 3.4 :	Compositions minéralogiques de complexe COIMP-Fe obtenues par MEB/EDX.	53
Tableau 3.5 :	Point isoélectrique des argiles (pHpzc)	54
Tableau 3.6 :	Données expérimentales de l'effet de la masse pour les deux phases	57
Tableau 3.7 :	Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de Cd ²⁺ sur les différents matériaux	60
Tableau 3.8 :	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du Cd ²⁺ sur les deux Echantillons	63

LISTE DES SYMBOLES

- λ : longueur d'onde de faisceau de rayon X.
- θ : l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.
- d : l'espacement entre deux plans parallèles successifs de réseau cristallin.
- Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t.
- C_0 : la concentration initiale du soluté.
- C_t : la concentration de polluant à l'instant t dans la solution.
- V : le volume de la solution.
- m : la masse de l'adsorbant en solution.
- K_1 : la constante de vitesse de pseudo premier ordre.
- K_2 : la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre.
- Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.
- t : le temps.
- C_e : concentration résiduelle à l'équilibre.
- Q_m : la capacité maximale d'adsorption.
- K_f : le coefficient de freundlich.
- n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant.
- $R\%$: le rendement.
- R^2 : Coefficient de détermination

LISTE DES ABREVIATIONS

Cd :	Cadmium.
DRX :	Diffraction des rayons X.
MEB :	Microscopie électronique à balayage.
IRFT :	Spectroscopie infrarouge.
SAA :	Spectrométrie absorption atomique.
CIMP :	Complexe inorgano-montmorillonite
COIMP-AL :	Argile ponté à l'aluminium.
COIMP- FER :	Argile ponté au fer.
Mt-Na :	Montmorillonite-Na.
ATG :	Analyse thermogravimétrique.

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer des nuisances importantes [1]. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement [2]. Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes [3]. Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi les nombreuses techniques de dépollution on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme les argiles [4. 5. 6]. Ce procédé ne nécessite pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, ...etc. C'est dans cet esprit que notre laboratoire s'est fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution « adsorption en batch », performante et respectueuse de l'environnement.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires

Dans cette étude, nous avons testé la capacité d'adsorption de deux matrices à base d'argiles algérienne (la Bentonite de Maghnia) dans le traitement d'une solution synthétique (Cadmium).

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les argiles cationiques actualisée sur la structure, la synthèse et les propriétés générales des argiles. En plus, une partie sur les métaux lourds (le cadmium) ainsi que les différents travaux publiés relatifs à leurs applications dans le domaine de l'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des protocoles de préparation des argiles, les techniques de caractérisation des différentes matrices préparées (DRX, IRTF, MEB et EDX) ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés au cours de cette étude.

La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats relatifs à :

- la caractérisation des matrices par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB).
- l'étude de l'adsorption de cadmium sur les phases synthétisées. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption de Cadmium. Nous avons aussi établi les isothermes d'adsorption testées et la régénération pour quelques matériaux. Ensuite,

Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale et les différentes perspectives.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction:

Ce chapitre bibliographique présente quelques définitions sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles. Nous présenterons ensuite quelques informations sur le cadmium. En outre, une partie abordera l'adsorption, ses différents types et ses mécanismes.. Ensuite, une partie généralités sur la régénération des adsorbants ainsi que les travaux effectués dans ce domaine.

1.2. Généralités sur les argiles :

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser. [7]

1.2.1. Les argiles cationiques : la bentonite :

L'argile est une matière première [8], composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. [9] La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillet élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. [10] Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure 1.1). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire. [11, 12]

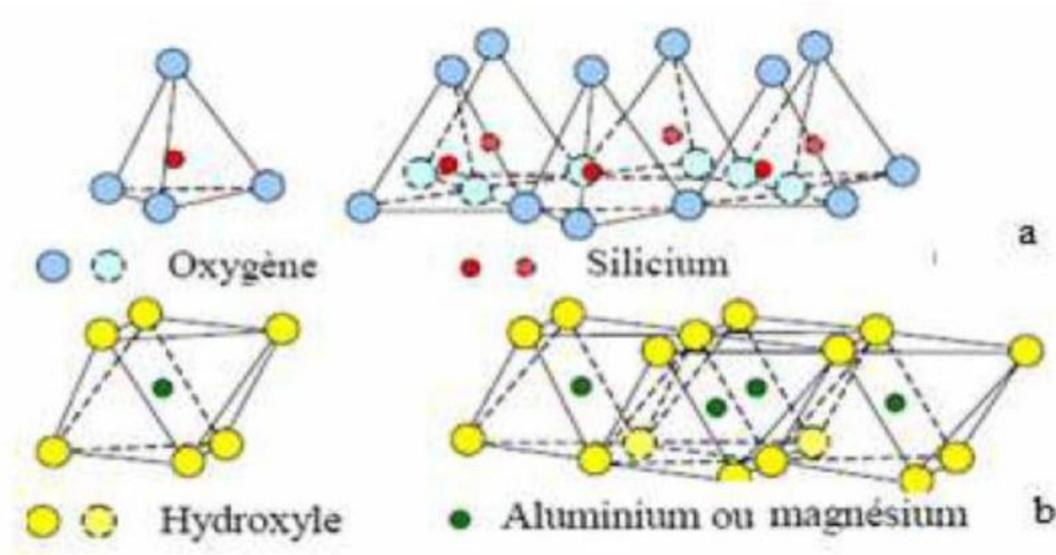
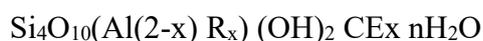


Figure 1.1. Structure des couches tétraédriques et octaédriques constitutives des feuillets Argileux [13].

1.2.2. Formule chimique de la montmorillonite :

La bentonite est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés comme les oxydes et les hydroxydes de silicium (le quartz et la cristobalite), de minéraux ferrières (l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4), de carbonates (la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), les oxydes et les hydroxydes d'aluminium (La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) et les matières organiques. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). La couche tétraédrique est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O_2^- aux sommets. La couche octaédrique est constituée par Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- [14] (Figure 1.2).

La formule générale pour la demi maille est :



Ou :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents. [8, 15, 16]

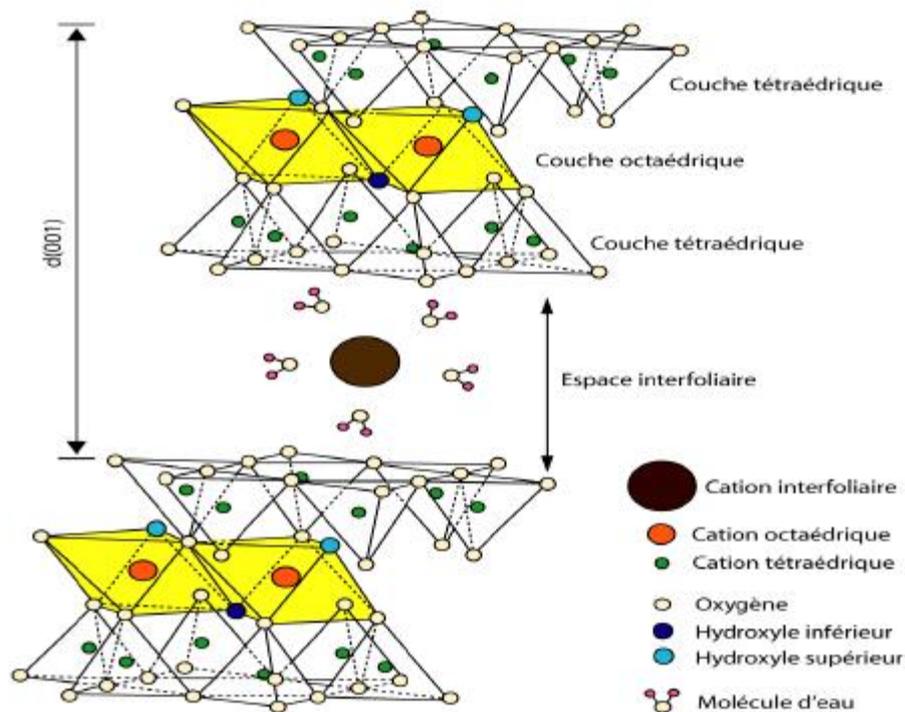


Figure I.2. Représentation Schématique de la structure d'une bentonite [17].

1.2.3. Propriétés caractéristiques des smectites:

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés :

A. la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes. [18, 19]

B. La surface spécifique:

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique.[20] L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET [21] par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 K (-196°C) [20, 22], mais cette méthode ne met pas en jeu d'interactions spécifiques.

Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 70 m²/g.[23]

C. Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires.

Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement.

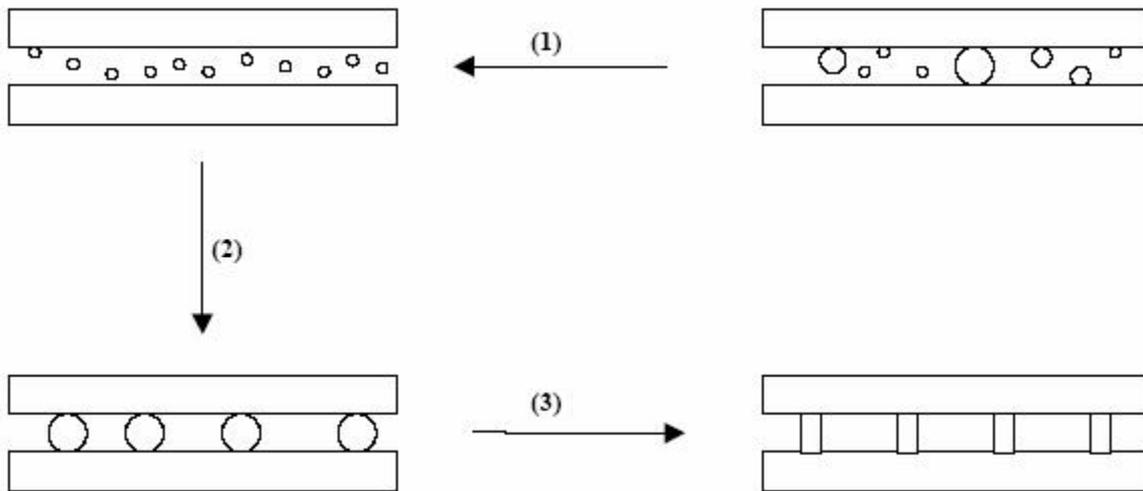
Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{K}^+$. [23, 24]

1.2.4. Pontage des argiles :

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. [9, 20] Après la calcination, à différentes températures, les polycations intercales, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent à ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [25], aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. [26] Le pontage se fait selon le protocole générale présente dans la figure (1.3)



- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique.
 (2) pontage de l'argile purifiée.
 (3) solidification du pontage.

Figure 1.3 : Schéma du pontage des argiles. [9]

1.2.5. Utilisation des argiles pontées en adsorption

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des complexes (CIM-Al), essentiellement dans le domaine de traitement des eaux colorées.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Vinod et al. [27] ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques (bleu de méthylène, crystal violet et rhodamine B) sur des acides humiques immobilisés dans l'argile pontée (HA-PILC). Les résultats obtenus ont montré que la matrice HA-PILC s'est avérée très efficace en comparaison avec celle PILC et que le processus d'adsorption est fonction du pH.

De leur côté, Boubarka et ces collaborateurs [28] ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption de colorant acide (Supranol Yellow 4GL) sur une bentonite naturelle algérienne intercalée par des polycations d'aluminium et insérée par des molécules tensioactives neutres. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats en milieu acide qu'ils ont attribué au caractère hydrophile des matrices préparées.

I.3. Cadmium

1.3.1. Généralités

Le cadmium est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre.

Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, les minéraux les plus importants contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la sphalérite (ZnS), et l'otavite (CdCO₃) et le monteponite (oxyde) [29].

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau de Mendeleïev, a la structure électronique [Ar] 4p⁶ 5s² 4d¹⁰, avec un numéro et une masse atomique de 48 et 112,4 g/mol respectivement.

Sa masse volumique est d'environ 8,7 g/cm³, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm³ [29].

1.3.2 Propriétés physiques :

A l'état pur, le cadmium se présente comme un métal blanc, de masse 112,41 g/mole, argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il ternit en contact de l'air, très mou, flexible, malléable (résistance à l'aplatissement), très ductile (résistance à l'étirement), et résiste à la corrosion atmosphérique.

Il est utilisé comme revêtement de protection des métaux ferreux. Il fond à 320.9°C, et bout à 767°C. Sa densité est de 8.65 g/cm³

1.3.3 Propriétés chimiques :

Le cadmium est similaire au zinc, avec des propriétés similaires. Le cadmium est un élément chimique de métal de transition et il réagit facilement avec les acides non oxydants pour produire de l'hydrogène et l'ion divalent, mais il ne se dissout pas dans une solution alcaline, il a donc une résistance supérieure aux environnements alcalins et une excellente résistance à l'eau salée et aux atmosphères tropicales. Le cadmium se dissout dans l'acide nitrique :



Le cadmium réagit facilement lorsqu'il est chauffé avec de l'oxygène pour donner des oxydes, car il interagit directement avec les halogènes S, Se, P. Certaines des propriétés chimiques du cadmium sont :

Tableau 1.1 : propriétés chimiques du cadmium

Propriétés chimiques	Cd
Etat oxydatif	+2
Electronégative	1,69
Solubilité (l'eau)	Insoluble
Solvant organique	Acide, NH_4NO_3
Degré d'auto-inflammation	250°C

1.3.4. Spéciation de cadmium

La spéciation d'un métal est une représentation graphique du degré d'hydrolyse en fonction du pH. La toxicité du cadmium dépend essentiellement de sa spéciation. La figure 3 présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydrolysées en fonction du pH ; cette courbe est issue des travaux de Smičiklas et al. [30].

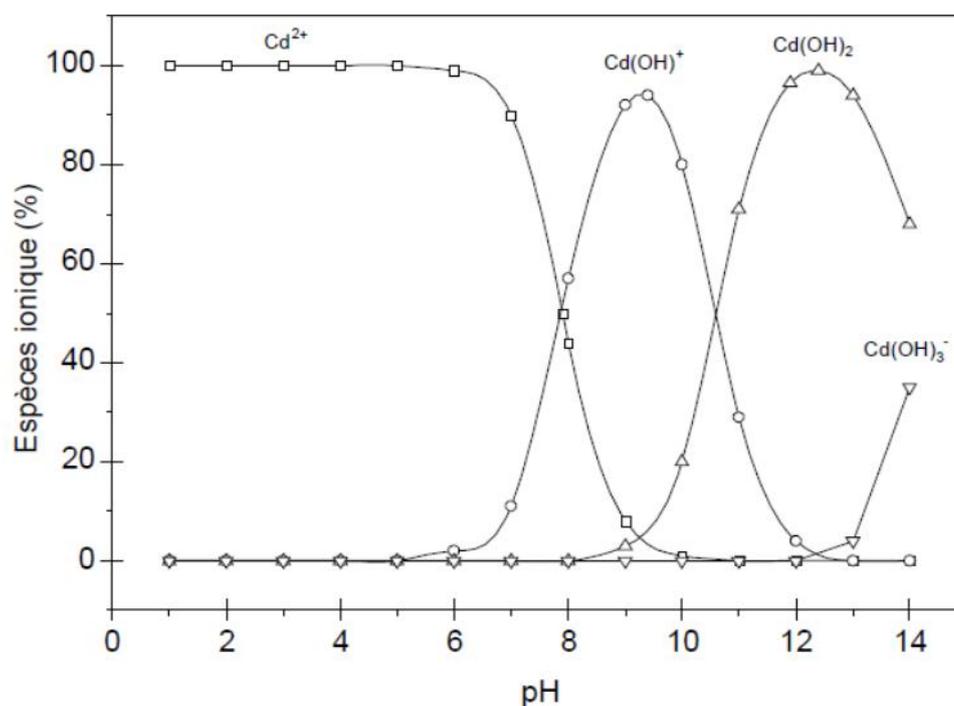


Figure 1.4 : courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydrolysées en fonction du pH [31]

1.3.5. Production mondiale

Les 5 principaux pays producteurs de cadmium sont le Japon (13%), les États-Unis (10 %), la Corée du Sud (10%), la Chine (11 %) et le Canada (10 %) (Les valeurs indiquent le rapport relatif de la production d'un pays sur l'ensemble de la production mondiale pour l'année 2000 ; NRCAN, 2001). De tous ces pays, seul le Canada a diminué sa part de marché entre 1995 et 2001 (de 12 % en 1995 à 10 % en 2001). Les États-Unis est le pays ayant connu la meilleure croissance de sa part de marché pour la même période (+ 4 %) [32].

1.3.6. Utilisations

Environ 80% du cadmium est utilisé sous forme de cadmium métallique, comme électrode négative, notamment des batteries d'accumulateurs rechargeables Ni-Cd ou de piles électriques alcalines. Environ 10% du cadmium est utilisé comme pigments de couleur rouge foncée et jaune de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Ces pigments à base de cadmium sont extrêmement résistants à hautes températures. [33]

1.3.7. Sources de rejets dans l'environnement

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir des :

- **sources naturelles** : par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.
- **sources anthropiques** : les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, l'élimination des déchets solides, et le transport [34].

1.3.8. Sources d'exposition au Cadmium

A. Expositions professionnelles au Cadmium [34]

- Industrie du zinc (minerais de Cd étroitement liés à ceux du Zn)
- Extraction du Cd à partir de ses résidus
- Cadmiage des métaux
- Production de batteries Ni-Cd
- Pigments pour peintures, plastiques, verres, céramique
- Stabilisant dans l'industrie des matières plastiques

- Production d'alliages, soudage, découpage
- Fabrication de bâtons de soudure, de cellules solaires
- Industrie atomique (capte l'excès de neutrons)

B. Expositions extra-professionnelles au Cadmium [34]

- Contamination par les engrais phosphatés
- Pollution environnementale
- Tabagisme

1.3.9. Evaluation des risques toxicologiques

A. Toxicité aiguë due au Cadmium

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée). Ces troubles peuvent, dans les cas sévères, se compliquer d'une déshydratation grave de l'organisme. De même qu'elle peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

B. Toxicité chronique due au Cd

Des expositions prolongées et à de faibles doses survenant suite à une ingestion du cadmium dans l'alimentation, le tabagisme ou l'exposition professionnelle engendrent l'accumulation du cadmium dans les reins avec une augmentation du risque de maladies cancéreuses [34].

1.4. Méthodes de dépollution

De nombreuses méthodes de dépollution des eaux usées ont été développées ces dernières années [35]. Les techniques de dépollution sont : la biofiltration, les technologies membranaires, la coagulation, l'échange ionique, l'adsorption, les procédés d'oxydation avancées (POA). Dans le **Tableau.1.4** sont présentés ces principaux procédés avec les avantages et les inconvénients de chacun.

Tableau.1.2 : Principaux procédés d'élimination de la matière organique.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Adsorption	-Fort taux d'élimination atteint -Mise en place simple -Utilisation simple	-Efficacité trop dépendante de certains paramètres (exemple pH) -Saturation de l'adsorbant
Photocatalyse	-Efficacité et rapidité -Pas de produit chimique -Peut être incorporé à un système de traitement déjà existant	-Energétique, si source non solaire
Coagulation	-Taux d'élimination élevé -Faible coût	-Grande consommation de produits chimiques
Procédés biologiques	-Fractions biodégradables de la matière organique éliminées	-Ajout de nutriment -Production de boue
Procédés membranaires	-Efficace pour enlever les fractions fines de la matière organique	-Saturation de la membrane -Cher et énergivore
Echange ionique	-Efficace dans le traitement de la fraction hydrophile de la matière organique	-Coût élevé

Le choix de l'utilisateur dépend d'une part de l'objectif (réduction partielle ou élimination totale de la charge polluante), d'autre part des équipements techniques dont il dispose. Cependant, l'adsorption est le plus prometteur pour la simplicité de leur mise en oeuvre et retiennent l'attention de nombreux travaux dans le domaine du traitement de la matière organique et inorganique. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse ce procédé est utilisé et fait l'objet d'une description détaillée dans la partie suivante.

1.4.1. Adsorption

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide. C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant on distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [36]

A. Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes qui composent la surface de l'adsorbant (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [37,38].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé par un abaissement de la température. La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption faibles qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹

B. Chimisorption

Elle est basée sur des forces de natures covalentes entre les molécules du soluté et les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant. Ce procédé d'adsorption, généralement irréversible et lente, met en jeu des énergies beaucoup plus importantes que dans le cas de la physisorption (approximativement entre 40 à 420 kJ. mole⁻¹).la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De

manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide

1.5 Mécanisme d'adsorption :

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer (Adamson et Bowden, 1978) :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide.

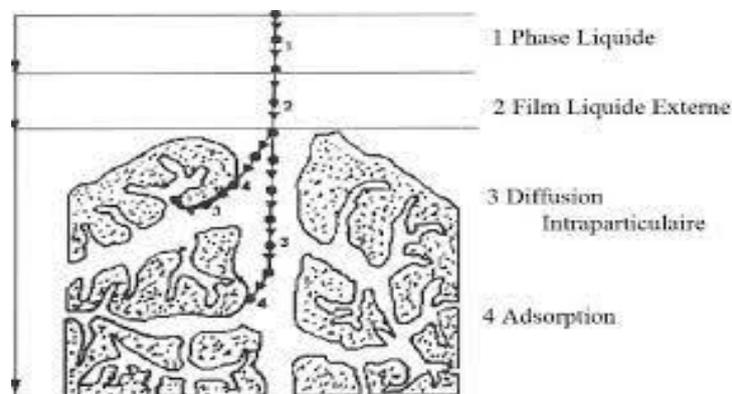


Figure 1.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Adamson et Bowden, 1978)

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.6 Notions de base sur la régénération

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par l'adsorbant. Elle est de plus en plus courante grâce à la responsabilité environnementale.

La première régénération à échelle commerciale a été réalisée en chauffant des charbons fabriqués à partir d'os d'animaux en 1828 [39]. Par la suite, les techniques se sont diversifiées.

Les méthodes de régénération sont aujourd'hui basées sur la désorption (augmentation de la température ou extraction avec un solvant) et/ou sur la décomposition du polluant (procédé chimique, électrochimique ou microbiologique

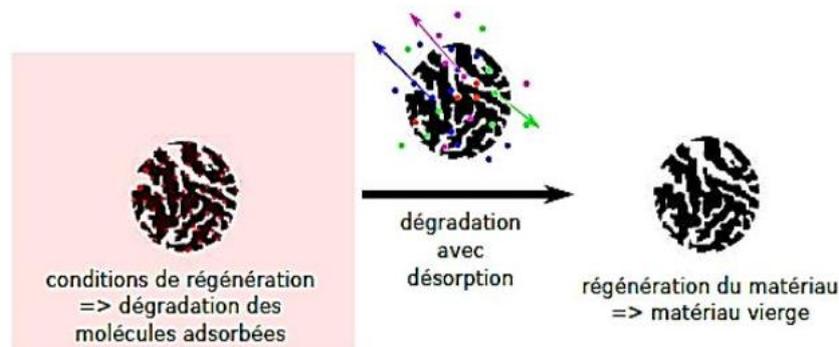


Figure 1.6 : Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant [40].

1.6.1 Les mécanismes de régénération des adsorbants :

La régénération des adsorbants est une étape cruciale dans les procédés d'adsorption, permettant de restaurer leur capacité d'adsorption et de les rendre réutilisables. Le choix de la méthode de régénération dépend de la nature de l'adsorbant, des substances adsorbées, ainsi que des contraintes économiques et environnementales. On distingue deux grandes méthodes de mécanismes de régénération :

- soit extraire les molécules adsorbées vers un nouveau fluide par le changement du rapport d'affinité fluide/adsorbant/adsorbant ou la rupture des liaisons permet tant l'adsorption du composé;
 - soit modifier chimiquement la molécule adsorbée (oxydation, réduction, protonation, etc.) afin de changer son affinité vis-à-vis du support, mais aussi vis-à-vis du solvant.
- En utilisant cette voie de désorption, le matériau peut lui-même être impacté et ses

propriétés physico-chimiques irrémédiablement différentes à l'issue de l'étape de régénération. [41]

1.6.2 Méthodes de régénération :

La régénération peut s'effectuer de différentes façons (décomposition/désorption) traitement thermique, extraction à la vapeur ou par solvant, régénération acide ou basique ou encore par oxydation chimique [42].

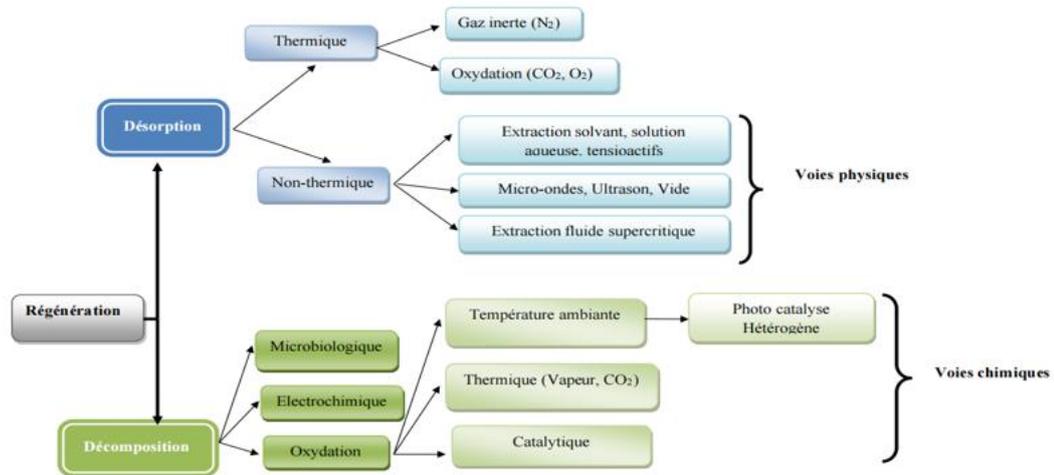


Figure 1.7 : Les voies de régénération d'un adsorbant [43]

A. Régénération chimique :

La régénération chimique emploie un vaste panel de réactifs. Après la régénération thermique,

la méthode la plus courante. Elle a été mise en place pour réduire les coûts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique [44, 45].

- Extraction en solution aqueuse et solvant organique :

La régénération la plus simple est avec de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique [46]. L'eau se comporte comme un solvant et extrait les composés adsorbés. Même si la concentration en polluant dans cette eau d'extraction est plus élevée que celle de l'étape d'adsorption, l'opération consiste à polluer à nouveau de l'eau, ce qui n'est pas satisfaisant. Les rendements de ce type de régénération sont faibles. Cette technique est très peu répandue.

- Electrochimique :

La régénération électrochimique utilise le courant électrique dans une cellule électrochimique [46].

Le charbon actif est placé sur l'une des électrodes, habituellement la cathode. L'électrolyte est en général du NaCl ou du NaOH. L'intérêt de cette méthode est son fonctionnement à température ambiante et la non-production ou utilisation de produits chimiques. Des rendements élevés autour de 80 à 90% sont obtenus avec du toluène et du phénol par électrochimie [45]. Toutefois, la régénération électrochimique implique que les charbons actifs soient en contact direct avec l'électrode, ce qui le rend rédhibitoire pour une application industrielle afin de régénérer des quantités importantes d'adsorbants.

- Régénérations oxydantes à température ambiante :

Les régénérations oxydantes consistent à utiliser un agent oxydant capable de dégrader les polluants. Elles peuvent être couplées à un traitement thermique pour accélérer le processus d'oxydation. Ces dernières seront décrites dans la partie consacrée à la régénération thermique. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont les principales techniques oxydantes à température ambiante. Les principaux POA sont l'ozonation, la photocatalyse, le peroxyde couplé UV et le Fenton.

Ces techniques permettent la régénération en se basant sur la production d'espèces radicalaires extrêmement active pour dégrader les polluants en surface des charbons actifs. Les radicaux produits sont principalement les hydroxyles OH^- , très oxydants, et les superoxydes O_2^- .

B. Régénération thermique :

La régénération thermique est une désorption accélérée par un traitement thermique à haute température (700 à 1 000°C) en présence de gaz inertes ou oxydants (vapeur d'eau ou CO_2) [47]. Le principe repose sur le transfert des polluants en phase gazeuse.

Deux étapes sont généralement utilisées dans la régénération thermique [48]. La première est une pyrolyse réalisée avec une atmosphère inerte. La seconde est une étape oxydante avec une atmosphère contenant un oxydant pour effectuer une gazéification contrôlée. Les polluants sont transférés en phase gazeuse mais pas systématiquement dégradés. Les conditions opératoires sont similaires à celles de la production des charbons actifs avec l'activation par voie physique. Cette étape dégrade également l'adsorbant. Il en résulte une fragilité dans la structure des carbones.

L'objectif est de restaurer au maximum le réseau poreux et d'altérer le moins possible les propriétés physico-chimiques de surface des carbones activés. Les procédés thermiques sont présentés selon la composition des gaz : avec ou sans agent oxydant.

- Régénération thermique avec un agent oxydant

La régénération thermique oxydante est le passage d'un air chaud, environ 500°C, à travers les charbons actifs. Le dioxygène de l'air est adsorbé puis oxyde les polluants. Ce traitement endommage la structure poreuse et induit une perte de masse. Les conditions expérimentales (temps et température) efficaces sans dégradation de la structure du carbone activé sont délicates à établir. Par exemple, des charbons actifs contenant un surfactant ont retrouvé 84% de leur capacité d'adsorption d'origine après avoir été régénérés à 525°C pendant 40 mn [44]. Un temps plus long endommagerait la structure de l'adsorbant.

- Régénération thermique – Gaz inerte

C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie pour régénérer les charbons actifs. Le gaz inerte est en général de l'azote ; l'hélium et l'argon étant moins employés. Le gaz joue plusieurs rôles. Il assure une atmosphère non oxydante qui rend la pyrolyse possible. Ensuite, l'écoulement du gaz permet de purger les polluants désorbés. Certains polluants peuvent être désorbés en dessous des 400°C, mais les procédés industriels fonctionnent à une température minimale de 700°C et jusqu'à 1 000°C, ce qui facilite également le traitement thermique (décomposition) d'une partie des polluants. Mais ces très hautes températures endommagent les charbons actifs de manière irréversible. Une perte de masse entre 2 et 5% a été observée avec une diminution de la surface spécifique et du réseau microporeux. Ledesma et al [49] ont effectué 5 cycles d'adsorption/régénération avec un charbon actif chargé en nitrophénol et sous atmosphère inerte (azote) à 900°C

C. Régénération non thermique :

- Désorption par extraction dans un solvant :

Dans les méthodes de régénération par désorption non thermique la plus répandue est celle utilisant les solvants. La régénération par l'utilisation de solvant est une alternative qui présente des avantages : elle peut être réalisée in situ et l'adsorbant n'est pas impacté par le changement de phase (pas de perte ni de changement physique)

- Désorption par extraction dans des fluides supercritiques :

Il est également possible d'utiliser une régénération par extraction dans des fluides supercritiques (souvent le CO₂) pour la désorption de composés adsorbés. Dans ce processus, un gaz est chauffé à une pression donnée pour atteindre son point critique. La masse volumique du fluide est à un intermédiaire entre le gaz et le liquide permettant la dissolution des composés organiques.

Cette méthode s'est avérée efficace pour la désorption de molécules organiques dans des charbons actifs. Les avantages de prendre le CO₂ comme agent de désorption

Pour conclure, la méthode est intéressante du point de vue de l'accessibilité de la molécule pour la désorption. Elle demande néanmoins des conditions de manipulations pouvant être difficiles à mettre en œuvre (manipulation sous haute pression).

- Désorption par méthodes électrochimiques :

La figure 1.8 illustre les différentes méthodes pour régénérer un matériau adsorbant, placé dans une cellule électrochimique entre deux électrodes. Le matériau adsorbant peut être mis en œuvre dans un système dans lequel soit il est placé entre les deux électrodes, soit il constitue lui-même une des deux électrodes.

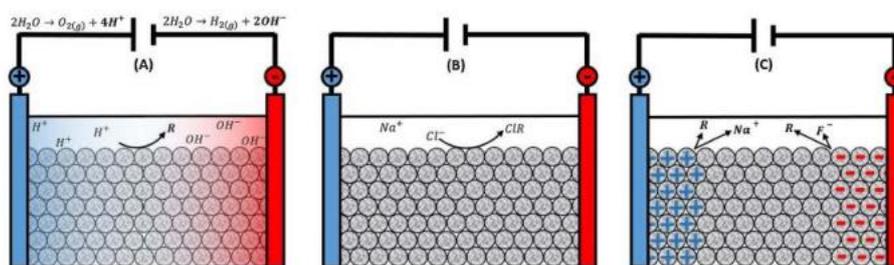


Figure 1.8 : Représentation des différents mécanismes de désorption de molécule adsorbé sur un adsorbant placé entre deux électrodes par électrochimie (a) désorption due au changement de pH (b) désorption due au changement local de la salinité permettant une réaction avec des espèces ionisées (c) électro-désorption d'espèces chargées [50]

Plusieurs phénomènes sont possibles. Il peut y avoir de la désorption par changement de pH à la surface du matériau et dans sa porosité due à l'électrolyse de l'eau (figure 1.8(a)). Une modification de la salinité de la solution (par le flux de migration entre les électrodes) va également permettre la désorption des composés (figure 1.8(b)). Enfin, il est possible d'obtenir de l'électro-désorption de molécules ionisées par la polarisation de la surface ou du champ électrique (figure 1.8 (c))

1.6.3 Technique de régénération des argiles :

L'argile est un article dont le prix est relativement élevé. D'un point de vue économique (et environnemental), il est préférable de renouveler cet adsorbant afin qu'il puisse être réutilisé plutôt que de devenir un déchet ultime, et qu'il puisse retrouver ses qualités adsorbantes d'origine. On considère que l'argile est saturé ou sursaturé lorsque tous les sites d'adsorption sont saturés.

Depuis, les méthodes ont évolué et se sont diversifiées. La désorption (augmentation de la température ou extraction par solvant) et/ou la dégradation du polluant sont utilisées comme

procédures de régénération (procédé électrochimique ou microbiologique). Certaines techniques sont arrivées à maturité au point d'être largement employées dans l'industrie, tandis que d'autres sont encore au stade de la recherche et du développement en laboratoire, deux approches de régénération du matériau seront présentées : l'une impliquant l'extraction de la molécule (migration de phase de désorption) et l'autre utilisant la dégradation de la molécule (dégradation), changement des propriétés physico-chimiques de la molécule adsorbée.

1.6.4 Les travaux effectués sur le domaine de la régénération :

La régénération des matériaux adsorbants est un processus essentiel pour garantir l'efficacité et la durabilité de leur utilisation dans divers domaines. Les recherches continues permettent d'améliorer les techniques de régénération et de développer des solutions plus performantes, respectueuses de l'environnement et rentables

Cette partie présente un aperçu des travaux récents menés par des chercheurs sur différentes méthodes de régénération des matériaux adsorbants.

Shah et.al ont mené des recherches sur la régénération thermique des adsorbants utilisés pour adsorber les vapeurs organiques volatiles [51]. Ils ont utilisé du charbon actif pour l'acétone et methyl Ethyl Ketone (MEK) Ils ont effectué une régénération avec de l'air sec entre 80 et 160K Dans le cas du MEK, il a été observé que l'efficacité de la régénération augmentait avec la température. Et pour l'acétone, le changement de température n'était pas un facteur.

La régénération a été tentée en utilisant de l'air humide. Ils ont constaté que l'élimination complète de l'adsorbat par l'air humide n'était pas possible. Il est nécessaire d'avoir une phase de séchage courte à haute température ou une phase de séchage longue à basse température.

Bhuvaneshwari et.al ont étudié la régénération du chitosane après l'adsorption de métaux lourds [52]. Ils ont utilisé des acides minéraux dilués et des acides organiques comme éluant. En utilisant de l'acide sulfurique, 88 % du chrome a été récupéré sans aucun dommage à l'adsorbant, Ils ont également observé que l'adsorbant régénéré était presque aussi efficace que le nouvel adsorbant d'origine.

Hussain et.al. ont mené des recherches sur la régénération de divers adsorbants à base de graphite par méthode électrochimique. La régénération a été réalisée dans un simple

réacteur électrochimique [53]. L'oxydation anodique des espèces adsorbées à la surface de l'adsorbant était le principe de fonctionnement. Ils ont étudié la formation de produits de dégradation lors de leur régénération électrochimique. Ils ont observé que moins de produits de dégradation étaient obtenus pour l'adsorbant en graphite exfolié (EG).

Okoniewska et al. ont étudié la régénération du Mn à partir de charbons actifs imprégnés usagés après adsorption. En raison de la spécificité de l'imprégnation au charbon actif, il était possible d'utiliser uniquement la régénération chimique et du KMnO_4 était utilisé comme agent de régénération. L'inondation de charbons actifs imprégnés par une solution de KMnO_4 pendant 1 h de temps de contact avec le lit régénérateur a entraîné une diminution de l'efficacité de désorption (car la diminution et l'augmentation du temps de contact avec la solution de KMnO_4 ont encore diminué l'efficacité de désorption). Une récupération de Mn de 88,65 % a été obtenue avec H_2SO_4 [54], tandis que NaCl n'a pas donné de résultat satisfaisant [55]. La récupération du Fe en utilisant H_2SO_4 et NaCl comme agent régénérant s'est avérée être respectivement de 56,37 et 12,72 %

Ajmal et al. ont trouvé une désorption de 53,9 % en utilisant du HCl 0,1 M comme désorbant pour le Cd(II) , ce qui n'était pas satisfaisant, mais plus loin dans l'étude sur colonne, une efficacité de 83,9 % a été trouvée.

Saeed et al. ont étudié la désorption jusqu'à cinq cycles en utilisant 0,1 N HCl et ont trouvé respectivement une désorption de 99,4, 98,5 et 99,3 % de Cu(II) , Cd(II) et Zn(II) à partir du bois de papaye. Dans une étude de l'adsorption du mercure à l'aide de nouvelles billes de chitosane aminé et des caractéristiques de désorption ont révélé que l'efficacité de la désorption n'était que d'environ 65 et 61 % grâce à l'utilisation de HCl et de HNO_3 , respectivement [56]

Katsou et Al. ont étudié la régénération de zéolite naturelle polluée par le plomb (II) et le zinc (II) dans les systèmes de traitement des eaux usées. Plusieurs solutions désorbantes telles que HNO_3 , NaCl , KCl et NH_4Cl ont été examinées pour l'élimination du Pb(II) et du Zn(II) de la zéolite, et l'efficacité de désorption la plus élevée a été obtenue pour 3 M de KCl et 1 M de KCl , respectivement. . Le KCl était la solution la plus efficace pour le processus de désorption, présentant des efficacités de désorption très élevées ($> 98,5$ %) pour les deux métaux.[57].

Kwon et Jeon ont mené une étude sur les caractéristiques de désorption et de régénération des ions indium précédemment adsorbés sur la sciure de bois phosphorylée. Divers réactifs chimiques tels que HCl, HNO₃, NaCl, l'acide éthylènediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique ont été testés sur les caractéristiques de désorption des ions indium adsorbés sur de la sciure phosphorylée. Parmi eux, HCl a été choisi comme meilleur agent désorbant avec une efficacité de désorption d'environ 97 % à une concentration de 0,5 M. [58]

Gupta et Rastogi ont étudié des études de sorption et de désorption du chrome (VI) provenant de la biomasse non viable de la cyanobactérie *Nostoc muscorum*. La sorption-désorption du chrome dans des solutions inorganiques et de l'eau distillée a été observée et l'étude a indiqué que le biosorbant pouvait être régénéré en utilisant du HNO₃ 0,1 M et de l'EDTA avec une récupération allant jusqu'à 80 %. Le biosorbant a été réutilisé dans cinq cycles de biosorption-désorption sans perte significative de la capacité de biosorption. [59]

Hossain et al ont étudié des études sur l'adsorption et la désorption des ions cuivre (II) sur l'herbe du jardin. Dans leur étude, la désorption du Cu(II) adsorbé à partir de l'herbe de jardin épuisée a été explorée à l'aide de huit types d'éluants de désorption, notamment l'eau de ruban adhésif, l'eau Milli-Q, l'eau distillée, 0,1 N H₂SO₄, 0,1 N HCl, 0,1 N. HNO₃, 0,1 N NaOH et 0,1 N CH₃COOH. Il a été constaté que H₂SO₄ 0,1 N était un éluant approprié, qui pouvait être utilisé jusqu'à cinq cycles d'adsorption-désorption. [60]

Dans la plupart des études, il apparaît que la désorption des ions métalliques dans les milieux acides semble être rapide et plus élevée que dans les milieux basiques et neutres [61]

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1 Introduction

Ce chapitre concerne la présentation des expérimentaux utilisé pour la préparation des argiles cationique sont décrites Il présente aussi les différents méthodes de cartérisation (diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IRTF) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB)) utilisées pour caractériser les différents supports testés. Ensuite nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés au cours de notre travail.

2.2 Produits chimiques utilisés dans cette étude

Pour élaborer les matrices et préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques et reportés dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Nom	Formule chimique	marque
Bentonite brute provenant du gisement de Roussel	-	-
Cadmium nitrate	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Biochem chemopharma
L'acide nitrique	HNO_3	-
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	(specilab)
Chlorure de sodium	$NaCl$	-
Aluminum nitrate nonahydrate	$AlN_3O_9 \cdot 9H_2O$	Biochem chemopharma)
Iron (III) nitrate nonahydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Biochem chemopharma)

2.2 Matériels utilisés

- Becher 1 litre
- Fiole 1 litre
- Pipette 20mg/litre
- Eprouvette 100 ml
- pH metre

- Centrifugeuse
- Balance analytique
- Bain marie secoueur
- Etuve

2.4 Préparation des adsorbants

2.4.1 Purification de la bentonite :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia dans l'Ouest algérien. Le terme bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. La bentonite de Maghnia comporte plus de 80% de montmorillonite. Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 2.2 : Composition chimique de la bentonite brute utilisée [78]

<i>Composition</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
% (en poids)	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

La bentonite naturelle est lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin de réduire et d'éliminer les impuretés organiques et les impuretés cristallines comme le quartz, feldspath et les grosse particules. La fraction récupérée est désignée par la bentonite brute (BB).

A. Préparation de la bentonite sodique :

Le traitement préliminaire de la bentonite brute par homo-ionisation sodique consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium.

Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille (<2µm) correspondant à la montmorillonite homo-ionique sodique. Du point de vue pratique-la préparation de la bentonite sodique se fait avec une procédure rapportée par la méthode de Bouras et Al [62 ; 63].

- Dispersion une masse de 500 g de bentonite brute dans 5 L d'eau distillée afin de soumettre à une agitation pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension

- Homogénéisation sodique par traitements répétés (5 fois) avec une solution de NaCl (1 M) pendant 4 h.
- Élimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
- Récupération de la partie minérale ($<2 \mu\text{m}$) par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à 80°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. [64]. L'échantillon obtenu est noté montm-Na

B. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al) :

L'argile utilisée est un lot de bentonite naturelle du gisement de Maghnia fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger).

Les différentes opérations de traitement préliminaire de la bentonite à travers l'homoionisation sodique, la préparation de la solution pontante (PCBA) fournissant des polycations hydro-aluminiques $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, l'intercalation de l'argile homoionique par les polycations d'aluminium, sont résumés et schématisés par l'organigramme dans la **Figure 2.1**.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al) sont optimisées antérieurement par Bouras et al. [65 ; 66] ; et résumés dans le **Tableau 2.3**.

Dans ce qui suit, nous désignerons par CIMP-Al la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium. Ce solide microporeux préparé au laboratoire (CIMP-Al) a été caractérisé et décrit par [66 ; 67].

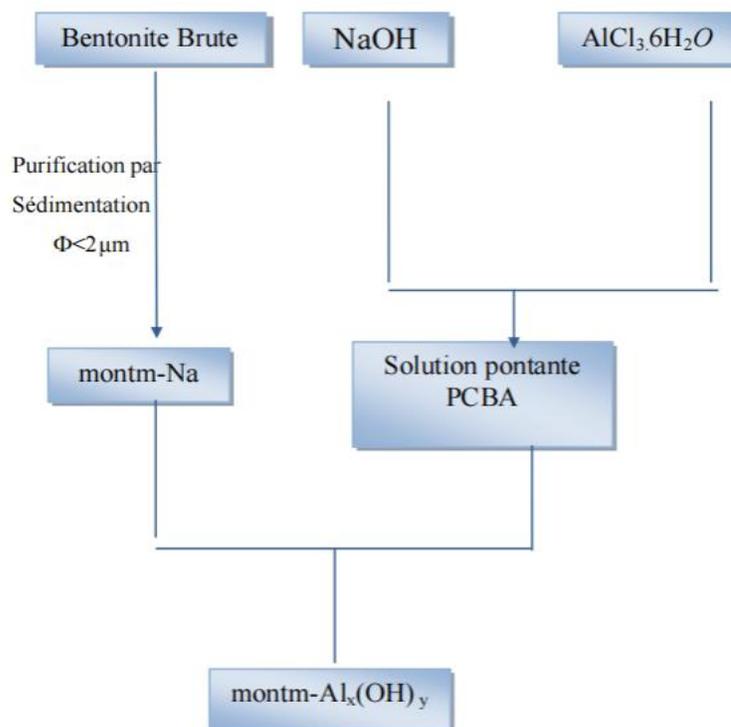


Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).[68]

Tableau 2.3 : Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al)

PCBA	Intercalation de la montmorillonite sodique
- [NaOH] = 0.22 M. - Rapport molaire : OH/Al = 1,8 - Concentration finale : [Al] _f = 0,1 mole. L ⁻¹ . - Temps de vieillissement : 48 h.	- Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5 % (m/m) - Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmoles/g

C. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-fer) :

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante désignée par PCBF à base de fer Fe(III) selon les conditions ci-dessous optimisées antérieurement

- Rapport molaire OH / Fe = 2
- Concentration finale en fer = 0,2 M

La préparation de cette solution consiste à titrer une solution de chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) de concentration initiale 0,43 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (Riedel-de Haën) de concentration 0,75 M sous une agitation rapide et puissante afin d'éviter une sur-alcalinité locale; celle-ci peut déclencher, en effet, la formation du précipité de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit discontinu de 0,6 ml/min. La solution pontante notée PCBF fournissant des cations de type " $\text{Fex}(\text{OH})_y$ " est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 10 jours

Le but de Intercalation des argiles est de synthétiser des complexes montmorillonite

- hydroxyde de fer ou montmorillonite intercalée au fer qui se caractérise par une importante surface spécifique et une grande stabilité thermique. Les conditions optimales d'intercalation utilisées sont les suivantes :
- Rapport Fe/montm-Na = 5 mmoles / g
- Suspension montmorillonitique à 0.5 %
- Age de la solution PCBF mise en obscurité = 10 jours

A la fin du titrage, le mélange est soumis à une filtration afin de récupérer les complexes montmorillonitiques déjà floculés. Après plusieurs lavages à l'eau d'ionisée et filtration sous vide, les montmorillonites intercalées notées montm-Fex(OH)_y sont séchées dans une étuve à 40 °C pendant une durée de cinq heures [69].

2.5. Préparation de l'adsorbat

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg Cd^{2+} /L dans l'eau distillée en utilisant le nitrate de Cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) de masse molaire 236,42 g/mole. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir l'étalonnage, soit pour la préparation des solutions synthétiques du Cd^{2+} utilisées dans le cadre des essais. L'adsorption est réalisée à température ambiante. Après agitation et centrifugation les surnageant sont analysés pour étudier des cinétiques et des équilibres d'adsorption du Cd^{2+} sur les argiles utilisées. Les solutions du Cd^{2+} sont analysées par absorption atomique spectrophotométrie de type AA- 7000F/AAC SHIMADZU avec une atomisation en flamme air/air protoxyde d'azote.

2.6. Techniques de caractérisation du support

2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette technique est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux [70]. Elle permet d'avoir

la structure cristalline ou amorphe des échantillons, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq 2.1}$$

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

Les distances interfoliaires peuvent être calculées par la relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans $\{hkl\}$ qui diffractent ces rayons. L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre.

Dans cette étude les échantillons en poudre ; finement broyés dans un mortier en agate ; sont déposés sur un porte-échantillon circulaire plan. la poudre est ensuite compressée effectuées sur poudres et agrégats orientés à l'aide d'un diffractomètre XRD de marque RIGAKU

2.6.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge utilisée est Spectromètre Jasco modèle 3200, gamme de longueurs d'onde de 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$), Cette méthode permet de fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptible d'exister dans l'argile. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques et les fréquences de vibration des minéraux argileux. Elle se représente au moyen d'un spectre à partir duquel les différents pics obtenus sont analysés [71] [72].



Figure 2.2 : Composition d'un spectromètre FTIR

2.6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) c'est une technique complémentaire de caractérisation largement utilisée pour l'analyse des particules finement divisées, outre l'identification chimique et structurale des matériaux argileux. Elle permet d'obtenir des images avec des grossissements très importants pour l'étude de la morphologie, la taille des cristaux et les défauts de structure.[73][74][75] Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque (.....)

Lorsque le microscope est couplé à un détecteur de photons X (système EDX pour « Energy Dispersive X-Ray »), une analyse élémentaire de l'échantillon peut être réalisée

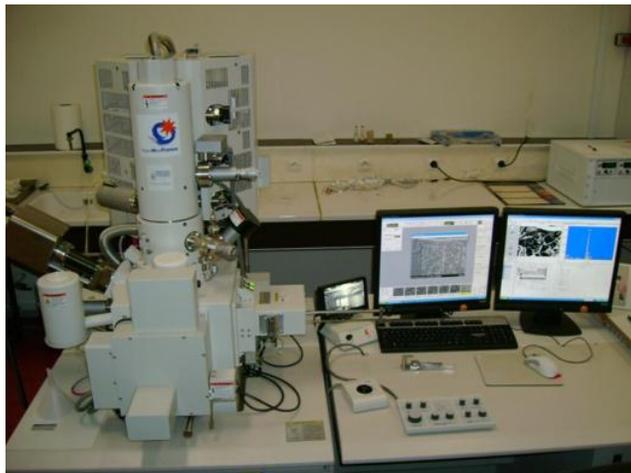


Figure 2.3: La microscopie électronique à balayage (*MEB*)

2.6.4. Détermination du point isoélectrique ou pH_{pzc}

On utilise le pH_{pzc} principalement pour obtenir la valeur du pH pour lequel la densité de charge superficielle de l'adsorbant est nulle. Le pH_{pzc} donne l'information sur l'ionisation des groupes fonctionnels et de son interaction avec les espèces présentes dans la suspension. Pour déterminer les points isoélectriques de notre argile [76]. Cette méthode consiste à ajouter 50mg de l'adsorbant à 50 mL d'eau distillée pour un intervalle du pH variant de 2 à 12 (On ajuste les pH avec des solutions de HNO_3 et de $NaOH$ à 0,01M).

Les suspensions est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f) après centrifugation des solutions. Le point isoélectrique est déterminé en traçant pH_f-pH_i en fonction de pH_i.

2.7. Quantification de la concentration du cadmium

2.7.1 La spectrométrie Absorption Atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux d'un échantillon. L'analyse se base sur l'absorption de photons des atomes à l'état fondamental, On utilise à cet effet, en général, des solutions diluées. La méthode est quantitative, nécessite une courbe d'étalonnage et présente de nombreux avantages :

- elle est très sélective ;
- il n'y pas d'interférences spectrales ;
- les concentrations doivent être à l'état de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert



Figure 2.4 : Spectroscopie d'atomique d'adsorption de type AA-7000F/AAC SHIMADZU.

2.8. Etude de l'adsorbtion du cadmium

2.8.1. Protocole expérimental d'adsorption

A. Effet du pH

Le pH initial est un paramètre très important, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré de l'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [77]. Pour analyser l'effet du pH sur l'adsorption du Cd avec les matériaux préparés, nous avons réalisé des expériences avec

différentes valeurs de pH (5 jusqu'à 8) pour solutions synthétique de Cd. Une masse de chaque matériau (100 mg) a été ajouté à un volume de 100 ml de chaque solution de micropolluante a été étudié pour une température constante de 25 °C. Ayant une concentration initiale constante ($C_0=20$ mg/l). Le pH de la solution initiale (pHi) a été ajusté par l'ajout de NaOH (0,1 M) et de HNO₃ (0,1 M). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de $Q_{ads}=f(pH)$.



Figure 2.5 : Schéma d la table d'oscillation utilisée

B. Effet de la masse

L'effet de la masse des adsorbants a été étudié en variant les masses 0.015, 0.03 , 0.05 , 0.08 , 0.1 , 0.15 , 0.2 g. Les solides ont été mélangés avec la solution du Cd de volume de 100ml et de concentration constante ($C_0 =20$ mg/l, le pH optimisé a été fixé à pH=7; Les flacons sont ensuite fermés et agités à une température ambiante pendant 24 heures. Après la centrifugation, les concentrations d'équilibre ont été déterminées par SAA. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de $Q_{ads}=f(m)$, et $\%R= f(m)$.

C. Cinétique d'adsorption de Cd sur les matériaux

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un polluant sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. L'objectif principal de cette étude est de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption ; la capacité d'adsorption de chaque micropolluant synthétique a été calculée en utilisant Eq 2.2 , les différents résultats obtenus tracés sous formes des courbes $Q_{ad} =f(t)$ avec :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad \text{Eq 2.2}$$

Où Q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t , C_0 (mg/L) est la concentration initiale du soluté, C_t (mg/L) est la concentration de polluant à l'instant t dans la solution, V (L) est le volume de la solution, m (g) est la masse de l'adsorbant en solution.

D. Modélisation de la cinétique

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, le modèle d'élovitch et le modèle de la diffusion intraparticule. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [72].

- Pseudo-premier ordre

Lagergren propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. Le modèle non linéaire est donné par la relation suivante [78] :

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-K_1 \times t)] \quad \text{Eq 2.3}$$

Où : k_1 : La constante de vitesse de pseudo premier ordre (1/min) ; Q_t : La capacité d'adsorption au temps t (mg/g) ; Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) et t : Temps (min)

- Pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut être aussi décrite par le modèle de pseudo-second ordre. Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme non linéaire [73,74]:

$$Q_t = \frac{K_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + K_2 \times Q_e \times t} \quad \text{Eq 2.4}$$

Où : k_2 (g / mg.min) est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre, Q_e et Q_t sont les quantités adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t exprimées en (mg / g).

E. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (Luo et al.,2010) [72] [79] ,il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$: adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non. [80].

Les conditions utilisées pour la réalisation des isothermes sont : dans une série des flacons de 100 mL, nous introduisons des masses (m) d'adsorbant, de 100 mg, auxquelles nous ajoutons des volumes de solution de 100 mL de l'adsorbat (Cd) de concentration initiales déterminées à pH= 7. Ensuite ces flacons fermés sont placés sous agitation avec une vitesse de constante et à T=25°C, pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre. Après agitation et centrifugation les surnageant sont analysés pour calculée la capacité d'adsorption de chaque polluantes par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq 2.5}$$

Où Q_e est la quantité de l'espèce adsorbée à l'équilibre (mg/g) et C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et résiduelle à l'équilibre (mg/L).

F. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales de l'isotherme ont été analysées par des modèles mathématiques bien connus de Langmuir, Freundlich, qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption. Les quatre modèles sont décrits dans la suite de ce paragraphe. L'isotherme de Langmuir théorique a été appliquée pour l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante (Langmuir, 1916) [81]:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq 2.6}$$

Avec : K_L : Constante d'équilibre, Q_m : Capacité maximale d'adsorption.

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité [82]. Sa formule empirique est

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq 2.7}$$

Avec Q_e : La quantité adsorbée (mg/g), C_e : La concentration à l'équilibre (mg/L), K_F : Le coefficient de Freundlich, n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant.

G. Désorption et régénération des adsorbants :

La régénération des adsorbants est un facteur économique très important. Elle permet la réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois. Elle se fait directement après l'équilibre. Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique, électrochimique ou encore biologique

Des expériences de désorption de Cd^{2+} à partir des deux matrices ont été réalisées en utilisant (1M HCL, 1M H_2SO_4 , 1M HNO_3 , 1M NaCL). Cette expérience a été évaluée en procédant à deux cycles successifs d'adsorption pour traiter la même concentration de solution de Cd^{2+} ($c_0 = 20\text{mg/l}$) la matrice saturée avec Cd^{2+} est mise en contact avec les solvants pendant 24 h. Après chaque cycle, la quantité adsorbée est calculée comme précédemment

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première présente les différents résultats de caractérisation des matériaux employés au cours de cette étude. Ensuite dans la deuxième partie, nous avons étudié l'adsorption de Cd^{2+} en systèmes monocomposés simples sur les deux matériaux préparés (COIPM-Fe et COIPM-Al). Nous avons étudié les paramètres suivants : l'effet du pH, l'effet de la masse, temps de contact et l'effet de la concentration.

3.2. Résultats de caractérisation

3.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier à différents valeur de la minéralogie des poudres. Les résultats obtenus sont représenté par les diffractogrammes présentés dans la Figure 3.1

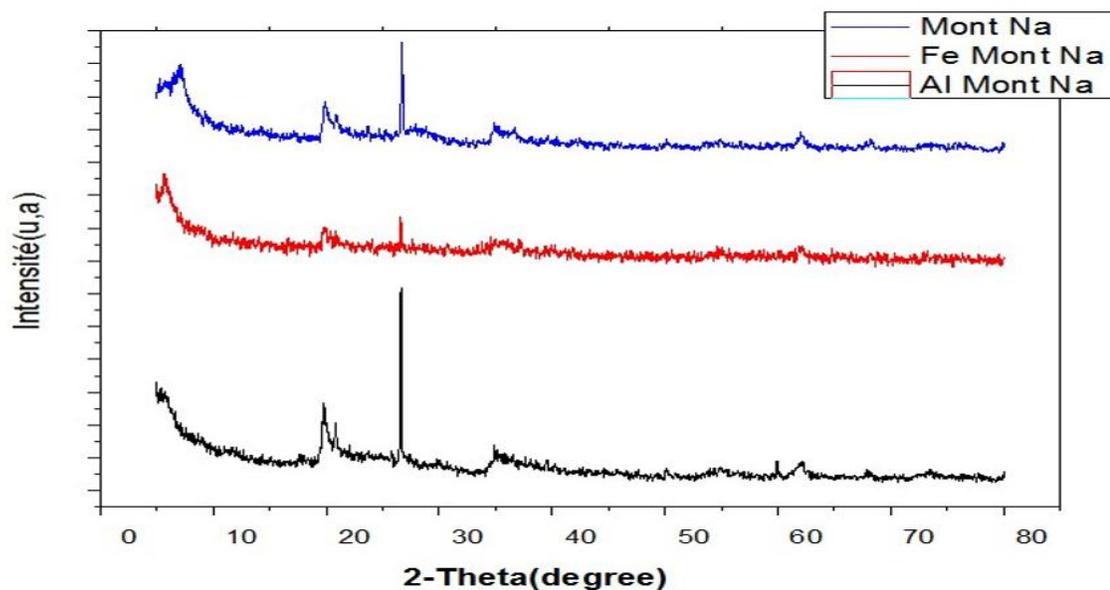


Figure 3.1 : Diffractogrammes montre les raies d001 des trois matrices Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al

L'examen des diffractogrammes confirme bien la bonne purification de la bentonite à travers les phénomènes suivants :

- Disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines attribuées particulièrement au quartz (située à $2\theta = 27^\circ$),
- Intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, gênées initialement par les phases cristallines indésirables localisées à $2\theta = 6$ et 29° ,
- Apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout celle située vers $2\theta = 15$ et 17 .

Ces argiles intercalées développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans la littérature et qui varie entre 16 et 26 Å. Nous avons consigné dans le Tableau 3.1 les distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.

Tableau 3.1 : Distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.

Type d'adsorbant	Distance réticulaire d001 (Å)
COIMP- Fe	17.2
COIMP- Al	17.6

3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les spectres FTIR des échantillons des phases Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al sont présentés sur la Figure 3.2.

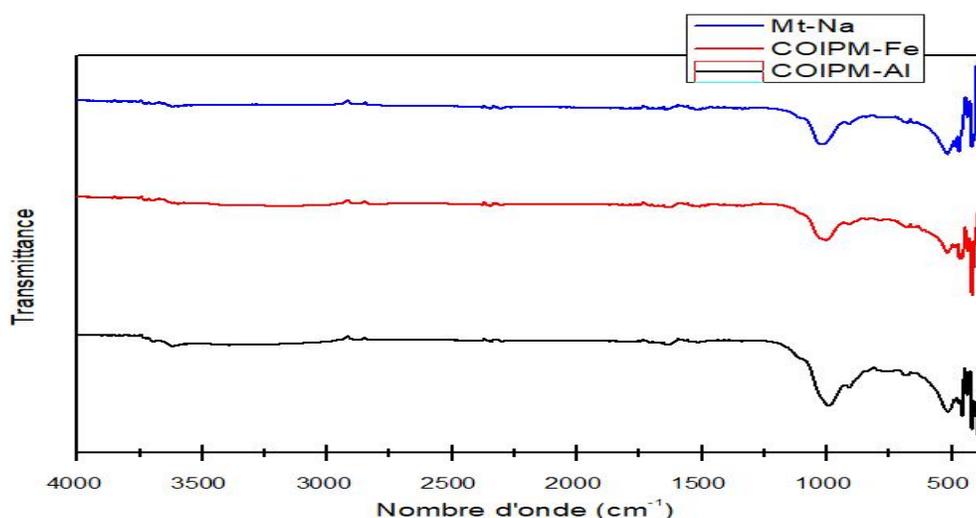


Figure 3.2 : Spectres IRTF des trois matrices Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande Située à 3410 cm⁻¹ La bande centrée vers 1635 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes.
- La bande située entre 850-1280 cm⁻¹ et centrée vers 1049 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à 525 cm⁻¹ caractérise la vibration de déformation de la liaison SiO-AlVI en position octaédriques
- Les bandes situées entre à 1480 cm⁻¹(entre 1300-1500 cm⁻¹) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH

3.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les Figures (3.4, 3.5, 3.6) regroupent les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) obtenus pour les matériaux synthétisés [Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al]. Cette analyse met en évidence la morphologie caractéristique des argiles avec une grande cristallinité, et reflètent la présence des particules fines poreuses [21]. Les figures présente

nt toutes un mélange de particules dispersées sous la forme de gros blocs et de petites particules sphériques. Les supports semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée, confirmant une fois de plus, la bonne insertion des polycations métalliques interfoliaires.

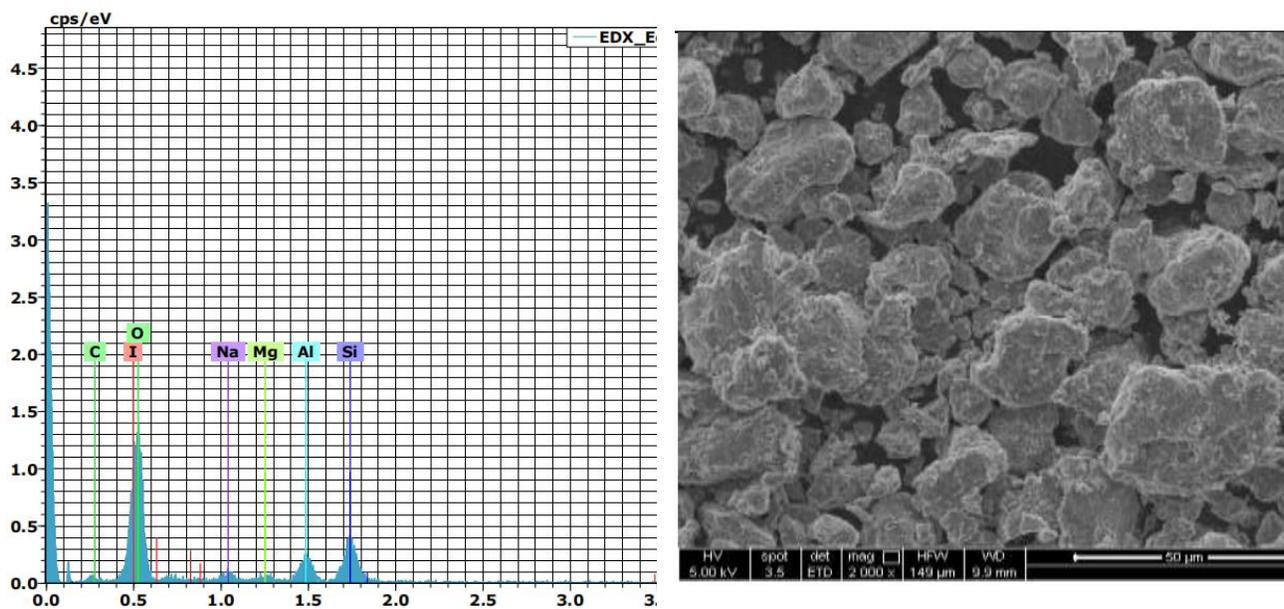
La composition élémentaire EDX des matériaux synthétisés [Mt-Na ; COIPM-Fe et COIPM-Al] montre la présence de différents éléments dans les phases tels que : I, O, Te, Si, Fe, Al et C ou le Ti sont les éléments les plus abondants.

Les résultats de l'analyse élémentaire de complexe COIMP-Al sont montrés dans le tableau 3.2.

Suivant :

Tableau 3.2. : Compositions minéralogiques de Mont Na obtenues par MEB/EDX.

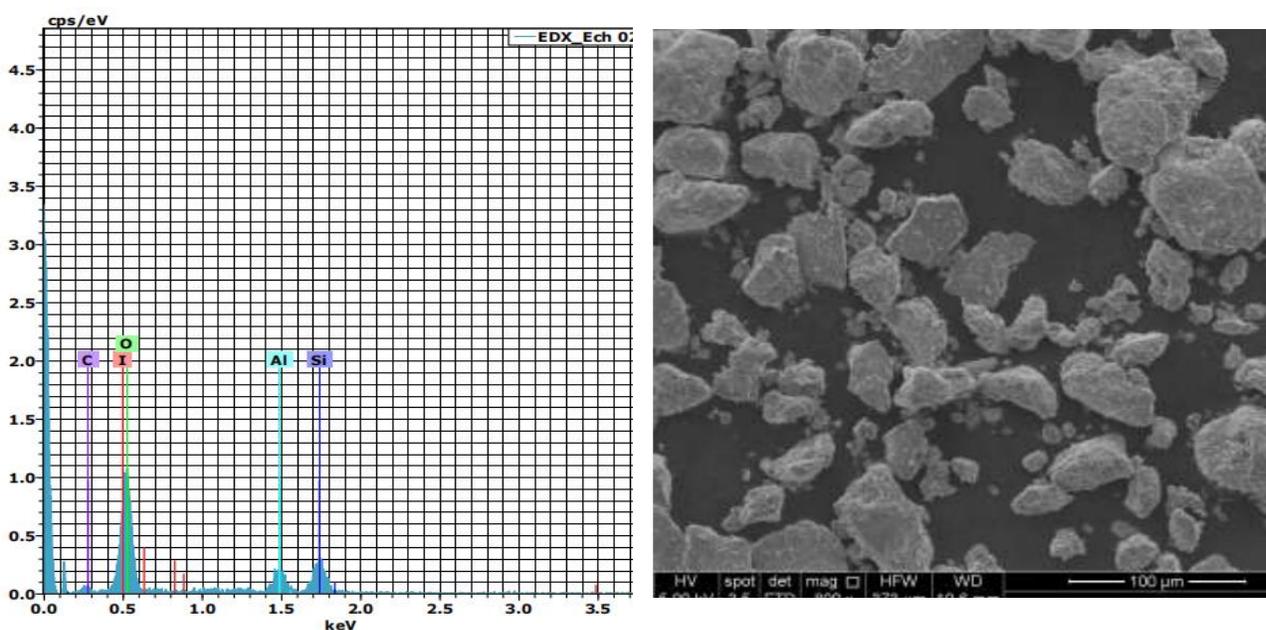
El	AN	series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Sigma. [wt.%]
I	53	M-series	239.41	55.58	16.41	46.85
O	8	k-series	97.08	22.54	52.79	15.40
Si	14	k-series	67.11	15.58	20.79	3.81
Al	13	K-series	17.87	4.15	5.76	1.16
Na	11	K-series	4.05	0.94	1.53	0.43
Mg	12	K-series	2.88	0.67	1.03	0.32
C	6	K-series	2.32	0.54	1.68	1.20
Total:			443.75	100.00	100.00	

**Figure 3.3** : Images MEB pour Mt-Na

Les résultats de l'analyse élémentaire de complexe COIMP-Al sont montrés dans le tableau (3.2).

Tableau 3.3 : Compositions minéralogiques de complexe COIMP-Al obtenues par MEB/EDX.

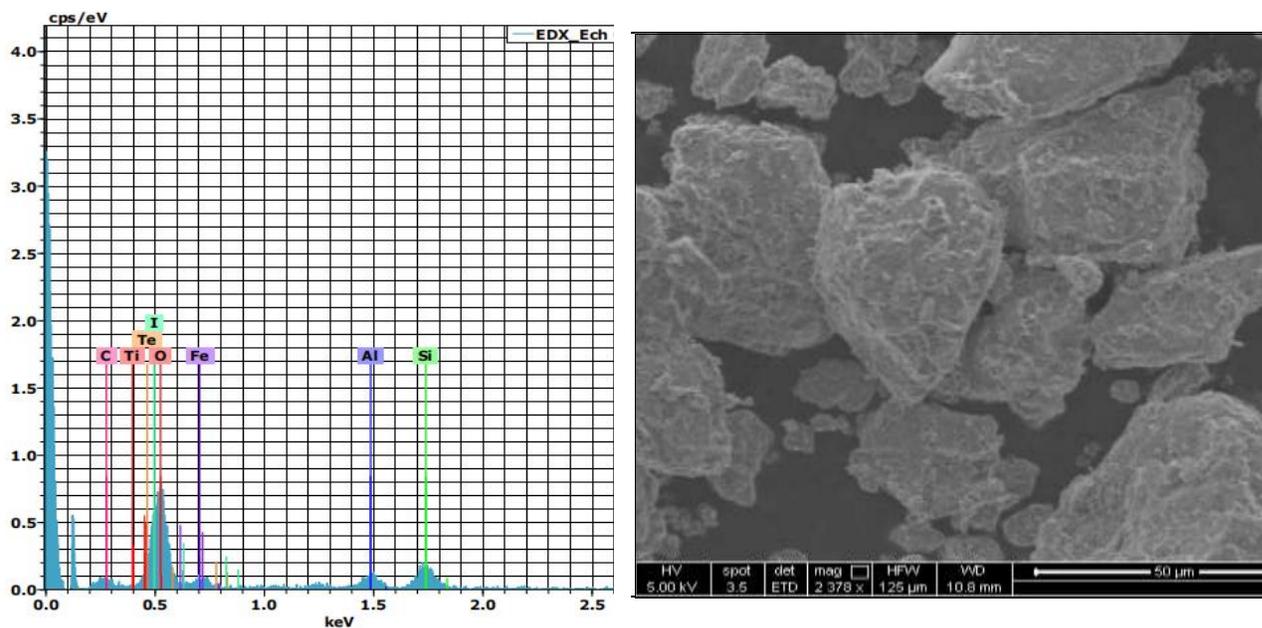
El	AN	series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Sigma. [wt.%]
I	53	M-series	241.84	54.50	15.62	51.32
O	8	k-series	106.76	24.06	54.69	17.71
Si	14	k-series	71.46	16.10	20.85	4.22
Al	13	K-series	19.34	4.36	5.88	1.30
C	6	K-series	4.35	0.98	2.97	1.98
Total:			443.75	100.00	100.00	

**Figure 3.4** : Images MEB pour COIMP-Al

Les résultats de l'analyse élémentaire de complexe COIMP-Fe sont montrés dans le tableau (3.3).

Tableau 3.4 : Compositions minéralogiques de complexe COIMP-Fe obtenues par MEB/EDX.

El	AN	series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Sigma. [wt.%]
I	53	M-series	122.03	34.83	10.00	31.67
O	8	k-series	81.13	23.16	52.75	14.31
Te	52	M-series	59.49	16.98	4.85	20.98
Si	14	k-series	38.85	11.09	14.39	2.58
Fe	26	L-series	21.10	6.02	3.93	7.04
Al	13	K-series	9.98	2.85	3.85	0.80
C	6	K-series	9.83	2.81	8.51	3.23
Ti	22	L-series	7.91	2.26	1.72	4.91
Total:			350.33	100.00	100.00	

**Figure 3.5** : Images MEB pour COIMP-Fe

3.2.4. Points isoélectriques des argiles (pH_{PZC})

Les résultats des points isoélectriques des matériaux sont présentés sous forme $\Delta pH = f(pH_i)$ sur la Figure (3.10). L'intersection de la courbe avec l'axe $(pH_e - pH_i)_0$ indique la valeur de pH_{PZC}. Le pH_{PZC} est défini comme le pH auquel la surface d'un matériau présente une charge électrique nulle. Si $pH_{solution} < pH_{PZC}$ la charge positive est plus dominante de nos échantillons, Au contraire, si $pH_{solution} > pH_{PZC}$ la charge négative est plus dominante.

Les résultats concernant des deux matrices argileux sont rassemblés dans le Tableau 3.5

Tableau 3.5 : Points isoélectriques des argiles (pH_{PZC})

Type d'argile	pH _{PZC} (point de charge nulle)
COIMP AL	6.5
COIMP-Fe	4

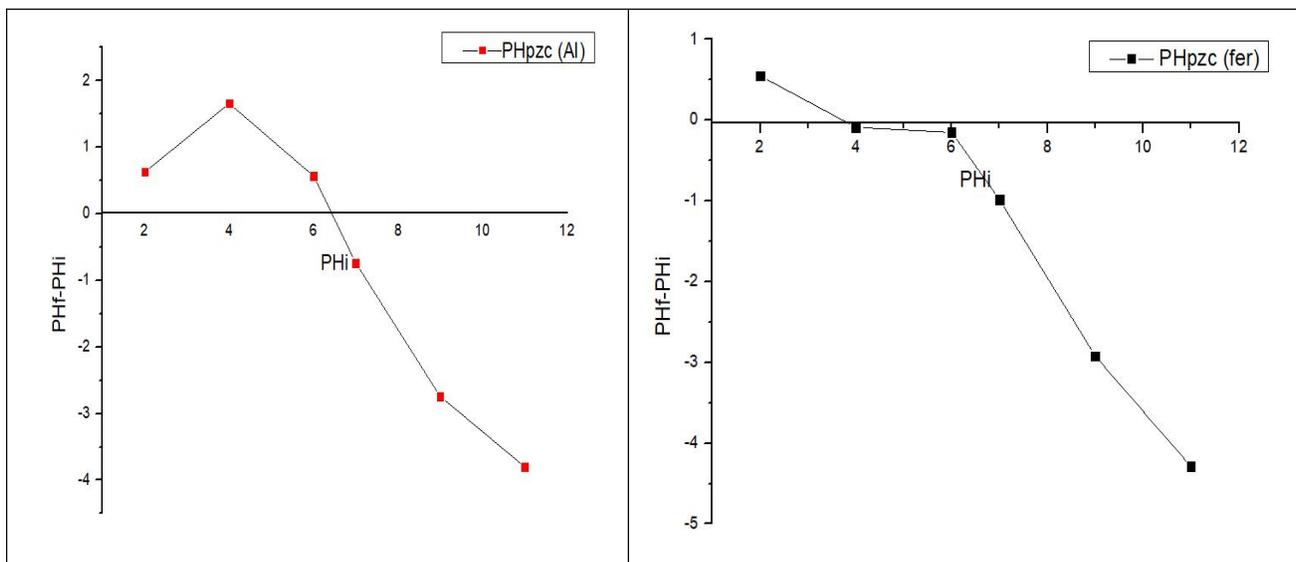


Figure 3.6 : Courbe montrant les évolutions des points isoélectriques en fonction du pH pour les 2 adsorbants utilisés.

D'après ces courbes, On observe que l'évolution du pH_{PZC} est inversement proportionnelle à celle du pH. Les résultats expérimentaux de la potentielle électrocinétique des différentes suspensions étudiées sont :

- COIMP AL présente une surface chargée positivement a des pH inférieur à 6.5,
- COIMP-Fe présente une surface charge positivement à des pH inférieurs à 4.

3.3. Résultats de l'adsorption

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du Cd^{2+} sur les deux matériaux synthétisés [COIPM-Fe et COIPM-Al].

3.3.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de Cadmium qui est représentée sur la Figure 3.12. La droite d'étalonnage donnant les densités optiques en fonction de la concentration. Nous obtenons une droite $\text{DO} = 0.280C + 7.622 \cdot 10^{-6}$ avec un coefficient de corrélation $R^2=1$. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions par l'application de la loi de Beer-Lambert.

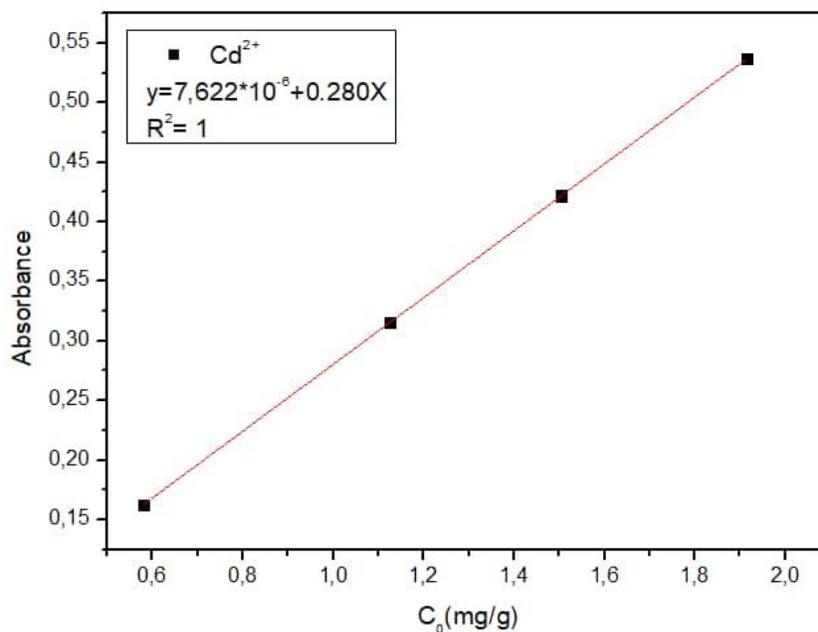


Figure 3.7 : courbe d'étalonnage de cadmium

3.3.2. Etude de l'effet du pH

L'étude de l'adsorption du Cd^{2+} sur les deux matériaux est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7. On s'est limité dans notre étude à $\text{pH}=7$, en raison de la formation du

précipité du Cd^{2+} , dans le domaine $\text{pH} > 7$, comme le montre le diagramme de spéciation présenté précédemment dans la Figure 1.3.

L'étude a été réalisée dans des conditions suivantes : une masse d'adsorbant de 100 mg, un volume d'adsorbat de 100 mL et une concentration constante du Cd^{2+} $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ à température de 25°C .

Sur la Figure V.17, nous pouvons voir clairement que :

- La quantité de cadmium adsorbée par les complexes COIMP-Fe et COIMP-AL augmente avec le pH
- la quantité maximale de cadmium adsorbé est atteinte en milieu neutre pour des $\text{pHs} = 7$

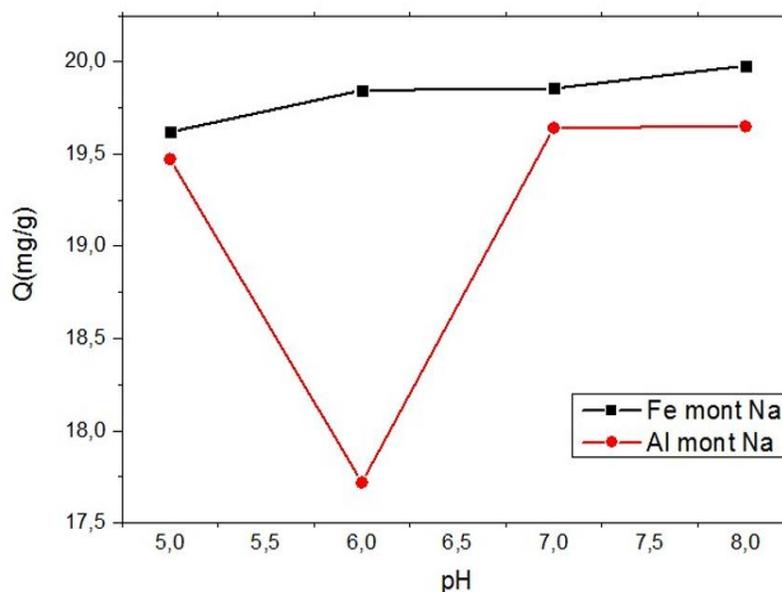


Figure 3.8 : Influence du pH sur l'adsorption du Cadmium par des complexes COIMP-Fe ; COIMP-Al

3.3.3 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du Cd^{2+} par les deux phases (COIMP-Fe et COIMP-AL)

La masse de l'adsorbant est un paramètre important pour la détermination de la capacité d'adsorption. L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en faisant varier la masse de (0.015, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2) g dont les volumes, les concentrations initiales et le temps de contact

sont respectivement 100 mL, 20 mg/L, T=25 et temps de contacts = 24h. Les résultats sont mentionnés sur les Figures (3.9 ; 3.10).

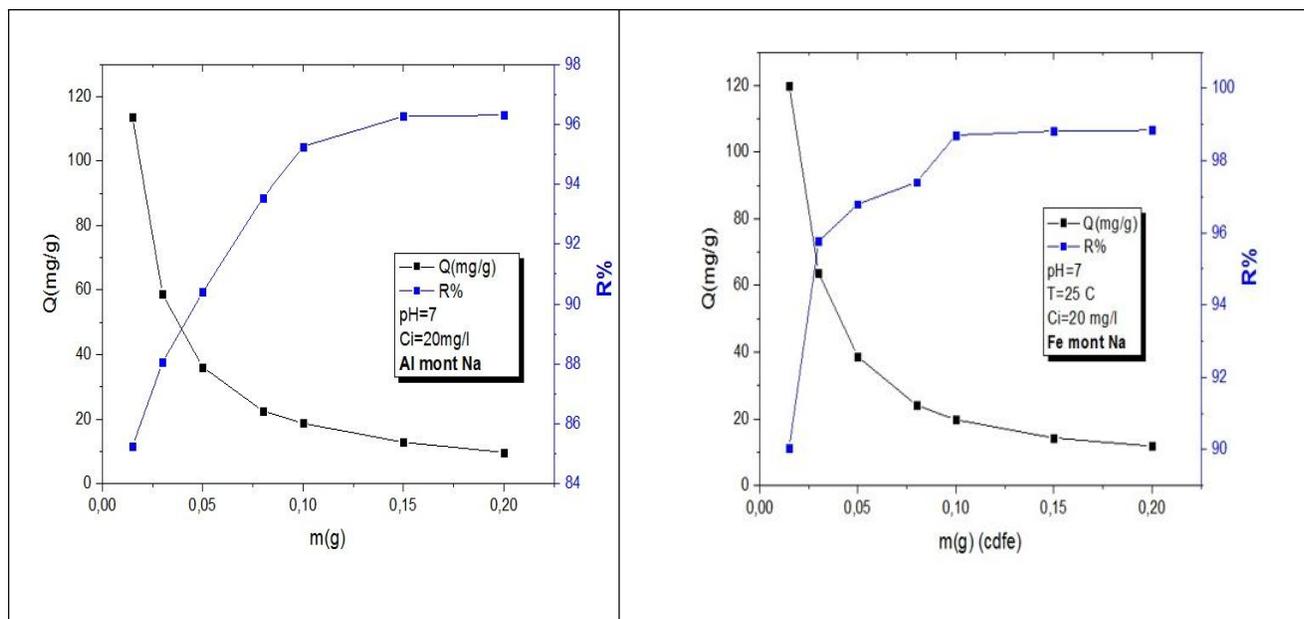


Figure 3.9 : Influence de la masse sur l'adsorption du Cadmium par des complexes COIMP-Fe, COIMP Al.

Nous observons que les quantités adsorbées exprimées en mg/g diminuent lorsque les masses augmentent de 0.015 à 0.2 g, pour les deux adsorbants et demeure constante au-delà de 0.1 g ; cet effet peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique et des sites actifs d'adsorption. La masse des matériaux qui sera prise en compte dans les études de l'adsorption de Cd^{2+} sera 0.1g.

En outre, nous avons présenté sur les Figures (3.9 ; 3.10), l'allure du rendement d'adsorption des cations Cd^{2+} sur les deux matériaux ($R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$; **exprimé en %**) ; nous remarquons que ce rendement d'adsorption augmente au fur et à mesure que la masse des adsorbants augmente ; puis s'approche de 100 % pour des valeurs élevées en masse. Dans le Tableau 3.5 nous avons donné les rendements R % d'élimination du Cd^{2+} sur les deux matériaux.

Tableau 3.6 : Données expérimentales de l'effet de la masse pour les deux phases

m (argiles)=100 mg	COIMP-Fe	COIMP-Al
R%	97.10	96.8

3.3.4. Cinétique d'adsorption du Cd^{2+} par les deux phases (Temps de contact)

La variation de la quantité adsorbée du Cd^{2+} en fonction du temps de contact sur les argiles anioniques non calcinés est présentée sur la **Figure (3.10)**. Ces courbes montrent de façon très claire que la quantité adsorbée de l'adsorbat augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures pour COIMP-Fe et environ 6 heures de contact pour COIMP -Al ; au-delà il y a presque aucune augmentation significative dans l'adsorption et elle reste constante. D'autre part, nous remarquons que pour la même concentration, la cinétique d'adsorption pour la phase COIMP -Al est plus élevée que pour COIMP-Fe. Nous observons aussi que l'allure des deux courbes est similaire.

Ces courbes montrent également que la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases elles sont composées de deux périodes, la première montrant que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon rapide au début du processus, cette rapidité peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs libres sur la surface des adsorbants [29], mais nous remarquons dans la deuxième période, l'adsorption du Cd^{2+} devient lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat, car il y a une saturation des sites actifs présents sur la surface des adsorbants. Les quantités adsorbées du Cd^{2+} maximales sur les deux supports (COIMP-Fe et COIMP -Al) sont respectivement : **17.53mg/g** et **18.20 mg/g** pour $C_0=20\text{mg/L}$.

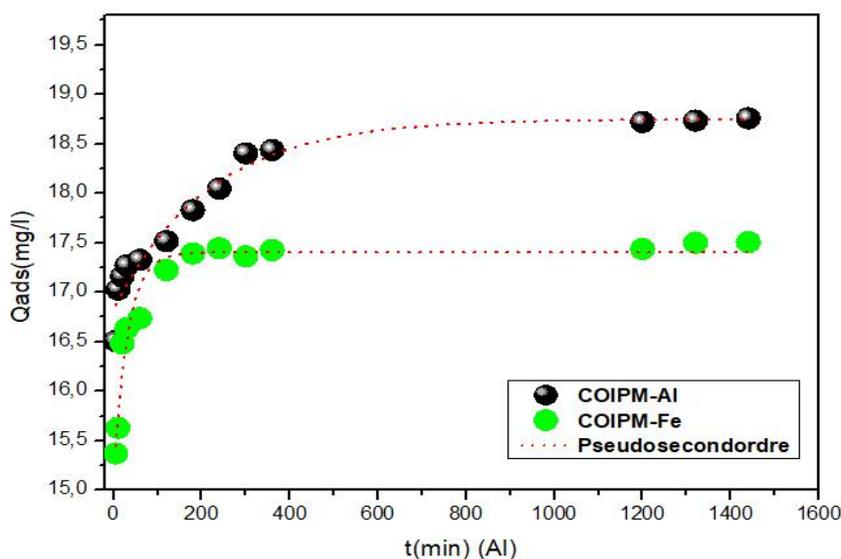


Figure 3.10 : Cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases
(COIMP-Fe, COIMP-Al) ($m = 100\text{mg}$, $V = 100\text{mL}$, $C_0 = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$).

A. Modélisation de la cinétique

Les modèles de cinétique d'adsorption sont représentés sur la Figure (3.19), et les différents paramètres de la modélisation à savoir : (les constantes de vitesses, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2) sont rassemblés dans le Tableau 3.6. En général le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [30–32]. Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation sont obtenus par régression non linéaire.

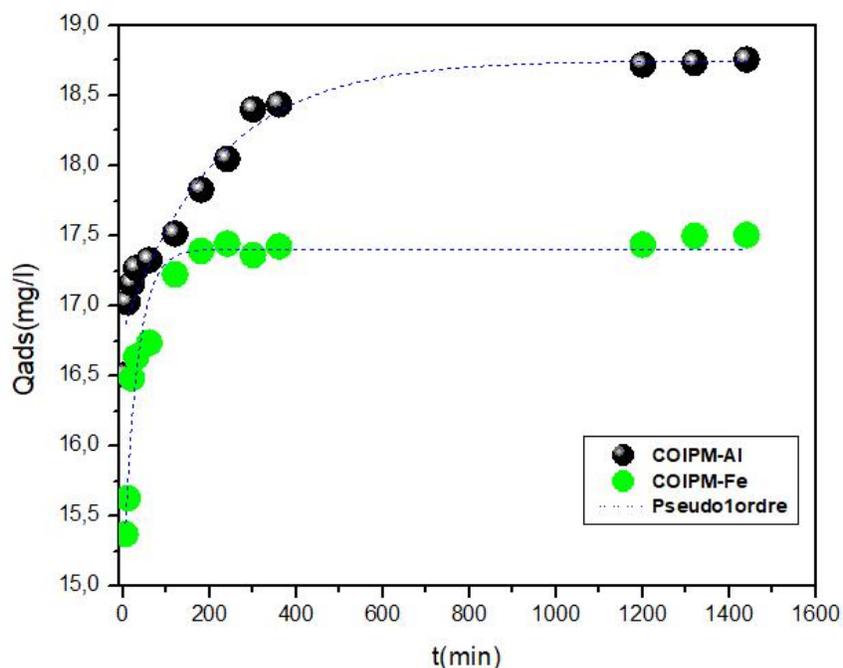


Figure 3.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases
(COIMP-Fe, COIMP-Al) pour le modèle (Pseudo-premier ordre)

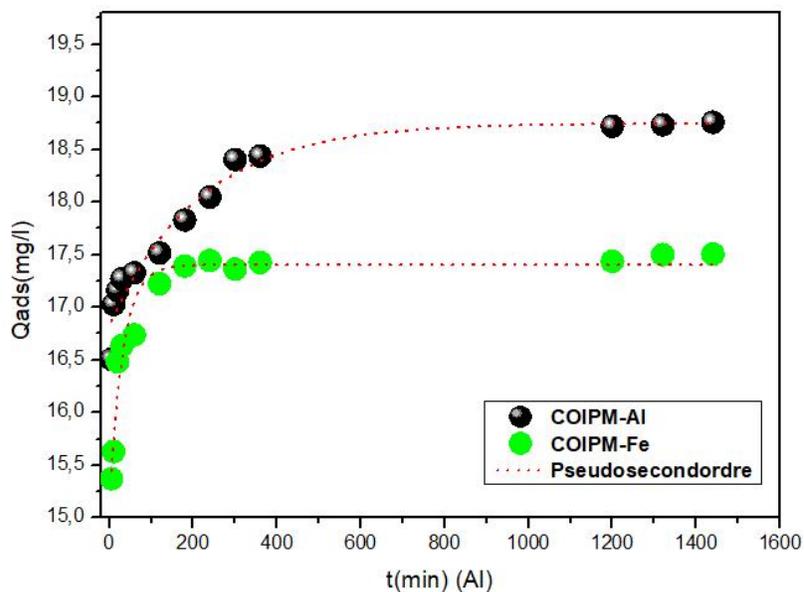


Figure 3.12. Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) pour le modèle (Pseudo-second ordre)

Tableau 3.7 : Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur les différents matériaux

Initial concentration 20 mg/L				
Modèle du pseudo-premier ordre				
Adsorbants	Q_{exp} , (mg/g)	Q_{ecal} , (mg/g)	k_1 , (1/min)	R^2
COIMP-Fe	17.53	17.06	0.30	0.99
COIMP-Al	18.20	17.34	0.27	0.99

Initial concentration 300 mg/L			
Modèle du pseudo-second ordre			
Adsorbants	Q_{ecal} , (mg/g)	k_2 , (g/mg min)	R^2
COIMP-Fe	14.68	0.16	0.96
COIMP-Al	15.22	0.11	0.95

L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption, relatives du l'adsorbat, est correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2= 0,99$) pour tous les échantillons. Aussi, nous observons que les valeurs des quantités adsorbées calculés (Q_{cal}) trouvées par le modèle pseudo-premier ordre sont très proches aux valeurs expérimentales(Q_{exp}). On peut déduire donc que le modèle de pseudo-premier ordre est bien établi pour l'étude de la cinétique d'intercalation du Cd^{2+} .

3.3.5. Isotherme d'adsorption

Sur la Figure (3.20), nous avons représenté les isothermes d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al). Les conditions expérimentales que nous avons suivi au cours de cette étude sont : $m=0.1g$, $V=100mL$, $pH=7$, $T=25^{\circ}C$, avec une tempe de contact 4 heures pour COIMP-Fe et environ 6 heures de contact pour COIMP –Al.

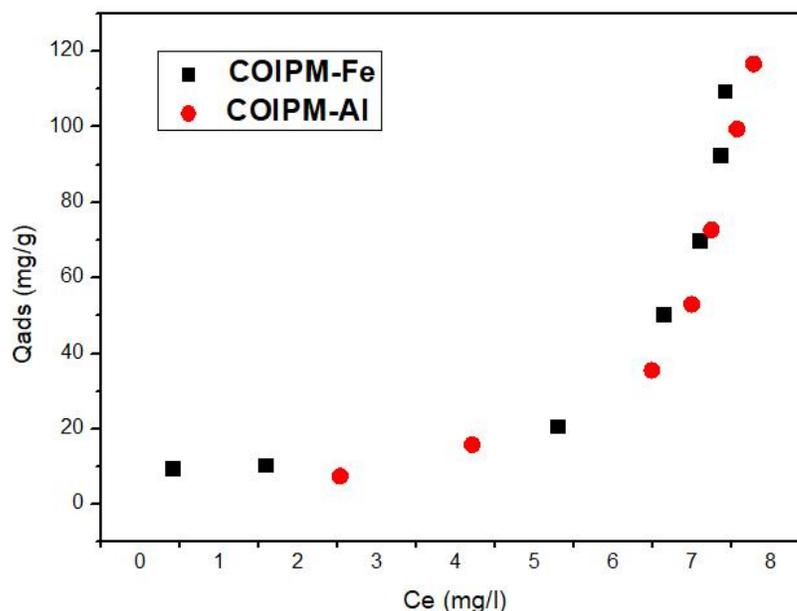


Figure 3.13 : Isothermes d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases ($m=100mg$; $V=100mL$; $pH=7$; $T=25^{\circ}C$).

L'étude comparative des efficacités d'adsorption du cadmium sur ces deux supports nous a permis de faire le classement séquentiel suivant : $Q_{max}COIMP-Fe > Q_{max}COIMP-Al$

A. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption du Cd^{2+} ciblés sur les différentes matrices adsorbantes préparées par les modèles exposés dans chapitre 2, a été ajustée par régression non linéaire sont représentés sur la Figure (3.13). Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et sont consignés dans le Tableau 3.7

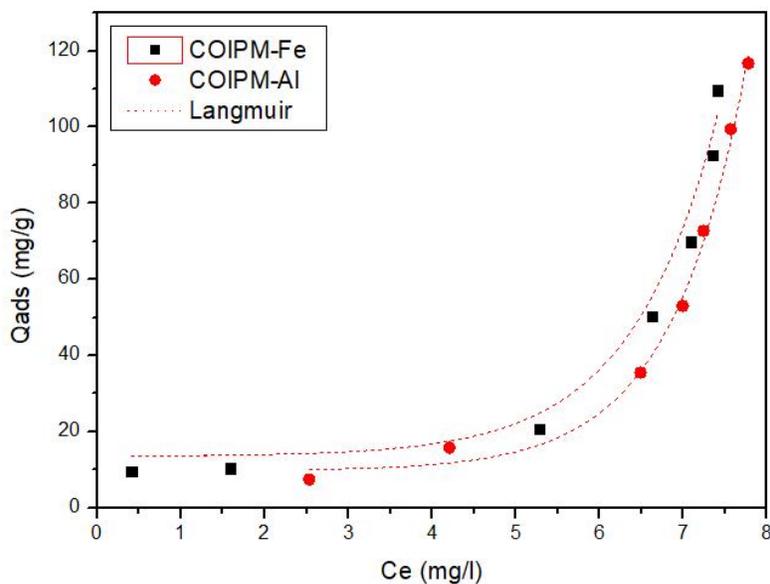


Figure 3.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) ; le modèle (Langmuir)

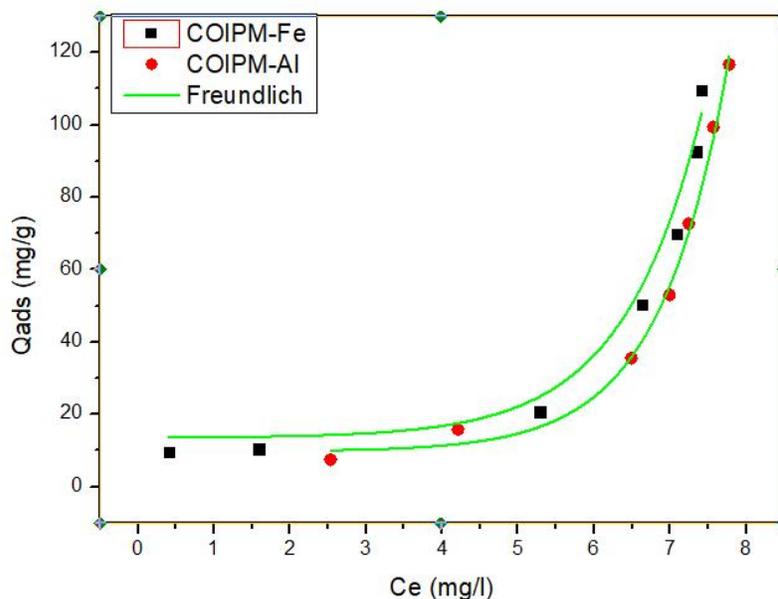


Figure 3.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al) ; le modèle (Freundlich) .

Tableau 3.8 : Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du Cd^{2+} sur les deux échantillons

La phase	Model	Paramètres	T= 25°C
COIMP-Fe	Langmuir	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	112.58
		$Q_{\text{m}}(\text{mg/g})$	118.05
		$K_{\text{L}}(\text{L/mg}) 10^3$	0.13
		R^2	0.98
	Freundlich	n	3.82
		$K_{\text{F}}(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	87.12
R^2		0.90	
COIMP-Al	Langmuir	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	116.72
		$Q_{\text{m}}(\text{mg/g})$	119.20
		$K_{\text{L}}(\text{L/mg}) 10^3$	0.010
		R^2	0.93
	Freundlich	n	1.50
		$K_{\text{F}}(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	10.78
R^2		0.89	

L'examen comparatif des différents paramètres donnés dans le Tableau 3.7. Montre clairement que l'isotherme de Langmuir correspond le mieux aux valeurs R^2 (0,98, 0,92) enregistrées respectivement pour les phases COIMP-Fe et COIMP-Al. Ces résultats suggèrent que le modèle de Langmuir était le mieux adapté pour décrire l'adsorption du Cd^{2+} sur les deux phases (COIMP-Fe, COIMP-Al).

3.3.6. Analyse du mécanisme d'adsorption

D'une façon plus globale, nous avons jugé utile de regrouper toutes les mécanismes d'adsorption de (Cd^{2+}) sur les deux supports utilisés dans cette partie

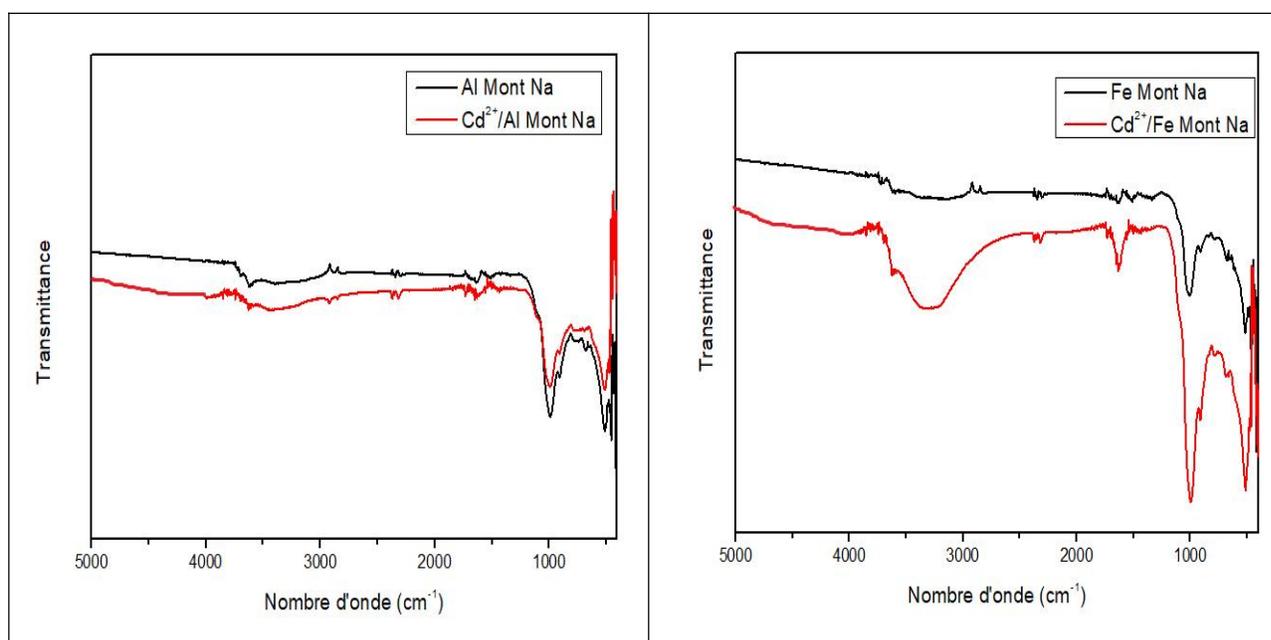


Figure 3.16 : Spectres IRTF de deux matrices COIMP Al et COIMP Fe saturé au cadmium

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

Bande large autour de 3400 cm^{-1} : Cette bande est caractéristique des vibrations d'étirement des liaisons OH, indiquant la présence de groupes hydroxyles (-OH) dans la structure de complexes COIMP Al, COIMP Fe

Bande autour de 1600 cm^{-1} : Cette bande est attribuée aux vibrations de flexion des liaisons C=O, indiquant la présence de groupes carbonyles (C=O) .

Bandes autour de 1400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} : Ces bandes correspondant aux vibrations de flexion et d'étirement des liaisons MO (M = métal), indiquant la présence de complexes cadmium-oxygène.

3.3.7. Régénération

Pour des raisons de rentabilité économique de ces matériaux, l'étude de l'efficacité de l'adsorption du Cd^{2+} par COIMP-Fe et COIMP-Al a été faite en réalisant un cycle d'adsorption/désorption (Figure 3.15 et 3.16). Ces expériences ont été répétées, et le rendement de l'élimination (R%) a été déterminé. Durant le cycle, le rendement d'élimination diminue légèrement dans les trois milieux.

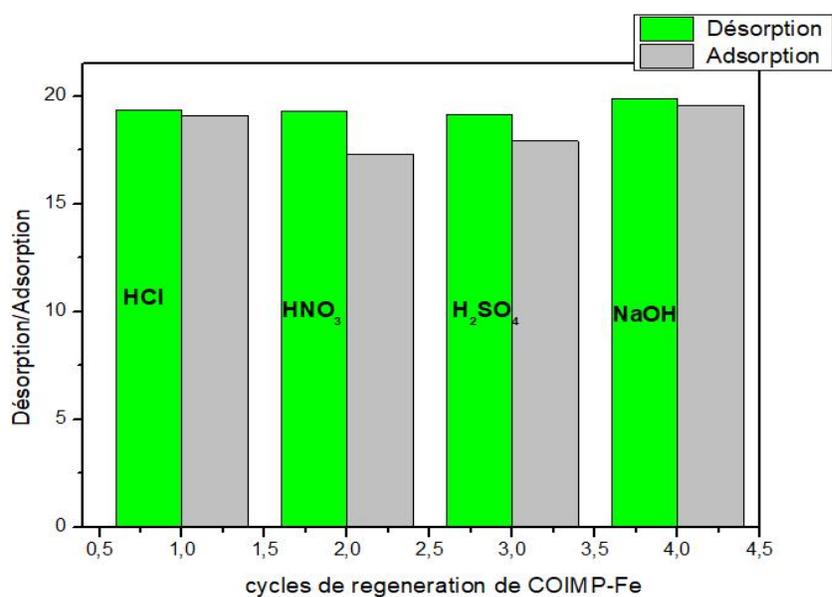


Figure 3.17 : Histogramme de la régénération du Cd^{2+} par COIMP-Fe

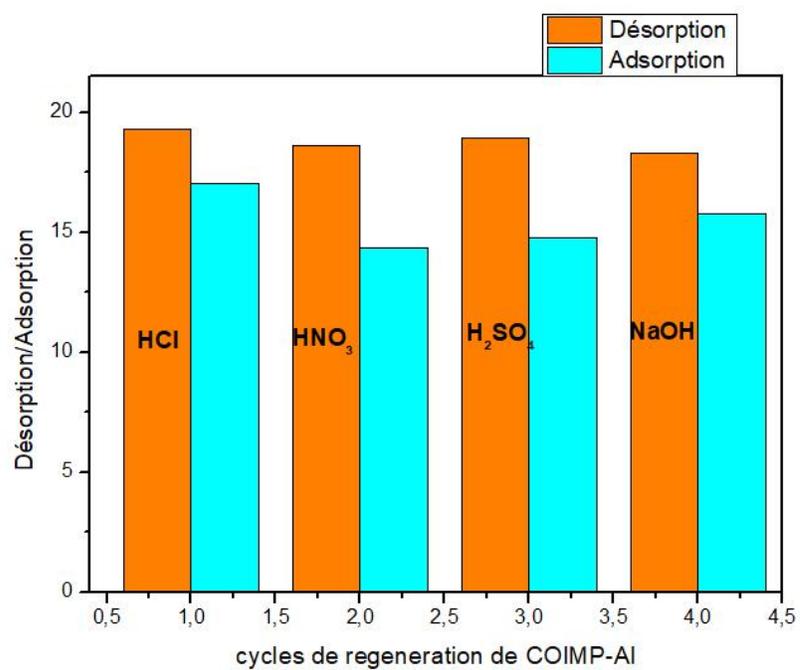


Figure 3.18 : Histogramme de la régénération du Cd²⁺ par COIMP-A1

Conclusion générale

Cette étude vise à développer et à évaluer l'efficacité de modèles d'argiles pontées de fer et à l'aluminium pour l'adsorption et la désorption de micropolluants inorganiques présents dans l'eau.

L'adsorption et la régénération d'argile modifiée saturée au cadmium permettent d'éliminer efficacement ce métal lourd des eaux contaminées, et de réutiliser l'argile pour plusieurs cycles de traitement. Cette approche durable et respectueuse de l'environnement contribue à la protection de l'environnement et de santé humaines. Il est important de noter que les conditions optimales d'adsorption et de régénération de l'argile modifiée dépend de la nature de la matrice contaminée, de la concentration en cadmium et des propriétés d'argile utilisée.

L'étude des différents résultats d'adsorption a montré que pour une concentration initiale du cadmium $C_0 = 20$ mg/l les taux d'adsorption de la COIMP-AL et COIMP-FER sont respectivement égale a 96,8% et 97,10 %

Notre étude s'intéresse à l'analyse de la désorption de deux argiles modifiées COIMP-AL et COIMP-FER dans différents milieu acide (HCL, HNO₃ et H₂SO) et un milieu basique (NaOH).

La régénération de l'argile modifiée s'avère plus efficace en milieu acide, avec HCl comme agent régénérant le plus performant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] G. Grini et Pi.Marie Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comité, université de Franche-Comité (2007).
- [2] Demim S., Drouiche N., Aouabed A., Benayad T., Dendene--Badache O., Ecological Engineering 61 (2013) 426, Elsevier.
- [3] L-g Yan, L-l Qin, H-q Yu, Sh. Li, R-r Shan, B. Du, Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling, Journal of Molecular Liquids 211 (2015) 1074- 1081.
- [4] S. Bousba, N. Bougdah, N. Messikh, P. Magri, Adsorption removal of humic acid from water using a modified Algerian bentonite, Physical Chemistry Research. 6 (2018) 613–625.
- [5] F.Z. Batana, M.B. Taouti, A. Guibadj, Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée, Algerian Journal of Environmental Science and Technology. 5 (2019).
- [6] M. H. Karaoğlu, M. Doğan, M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, Desalination 256 (2010) 154–165.
- [7] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Catalysis Today 41 (1998) 53-71.
- [8] S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau, Mineralogie des argiles, 1.structure et proprietes physico-chimique, 2eme edition, (1982). P11.
- [9] Omar Bouras, Proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles: synthese et caracterisation, these doctorat, universite de Limoges (2003).
- [10] Daniel.Tessier, Etude experimentale de l'organisation des materiaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation, (1984). P33-34
- [11] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, Vibrational Spectroscopy 31(2003) 1-10.
- [12] Helene Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, these doctorat, universite de Bourgogne (2000).
- [13] Boualla, N., Benziane, A., 2011. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science. 07 (2), 56-73
- [14] Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.

- [15] T. Grzybek, Layered clays as SCR deNO_x catalysts, *Catalysis Today* 119 (2007) 125-13.
- [16] Veronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, these doctorat, universite de Limoges (2003).
- [17] Bouna, L., 2012. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. France.
- [18] Koffi. Leon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, these doctorat, université de Limoges (2006).
- [19] Nadjet Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs a base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, universite FA Setif (2005).
- [20] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc, The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci.* 296 (2006) 428-433.
- [21] Benhouria, A., Islam, Md.A., Zaghouane-Boudiaf, H. Boutahala, M. Hameed, B.H., 2015. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem. Eng. J.* 270, 621-630.
- [22] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll and Interface Sci.* 308 (2007) 191-199.
- [23] Loic Le Pluart ; Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite role des interactions sur la formation, la morphologie aux differents niveaux d'échelle et les proprietes mecaniques des reseaux, these de doctorat, universite de Lyon (2002).
- [24] Jerome Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE, these doctorat, Ecole Polytechnique (2004).
- [25] J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 (2008)176-181.
- [26] Sarah Khirani, Procèdes hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/echange ionique pour le traitement des eaux usees en vue de leur reutilisation,these de doctorat, universite de Toulouse (2007).
- [27] Benhouria, A., 2015. Synthèses des composites smectites/biopolymères comme adsorbants des micropolluants: Caractérisation et modélisation. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1. Algérie.
- [28] Z. Dali, Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Elimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295-1300.

- [29] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha, Intoxication aiguë et chronique au cadmium, la revue de médecine interne (2009), Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite". Separation and Purification Technology (2000), 18: 185-194.
- [30] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic. "The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite". Séparation and Purification Technology (2000), 18: 185-194.
- [31] F. Zermane, Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique, (2011).
- [32] Frédéric, Boily. Mécanismes de prise en charge et toxicité du cadmium en présence de thiosulfate chez une algue verte, Chlamydomonas reinhardtii .Mémoire M.Sc. Québec .2004.p 5.
- [33] J.-M. Brignon: Cadmium et ses dérivés; INERIS–DRC–MECO; Mai 2005. Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé) Octobre 2005.
- [34] J. Fu, W.-N. Lee, C. Coleman, K. Nowack, J. Carter, C.-H. Huang, Removal of disinfection byproduct (DBP) precursors in water by two-stage biofiltration treatment, Water Research. 123 (2017) 224–235.
- [35] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, Advances in Colloid and Interface Science. 209 (2014) 172–184.
- [36] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, PhD Thesis, 2010.
- [37] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, PhD Thesis, Toulouse, INPT, 2007.
- [38] M. Bencheikh-Lehocine, N.A.S. Chebira, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, (2017).
- [39] Sheintuch M., Matatov-meytal Y. I. Comparison of catalytic processes with other regeneration .
- [40] Lionel, D. Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 Comue Université Bretagne Loire, 2019.
- [41] ZANELLA, I. C. TESSARO et L. A. FÉRIS, «Desorption-and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon », Chemical Engineering & Technology 37, 1447-1459 (2014).
- [42] Gueye, M. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, 2015. methods of activated carbon. Catal.

Today. 1999, 53, 73–80.

- [43] Marianne, M. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 2015.
- [44] Sontheimer H., Crittenden J. C., Summers R. S. Activated carbon for water treatment. DVGW Forschungsstelle, Karlsruhe, 1988.
- [45] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M., Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 202, 277–296.
- [46] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M., Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 202, 277–296.
- [47] Cecen F., Aktas O. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. Wiley, Weinheim, 2011.
- [48] Miguel G. S., Lambert S. D., Graham N. J. The regeneration of field-spent granular-activated carbons. *Water Res.* 2001, 35, 2740–8.
- [49] Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A., Sabio E., González J. F. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014, 106, 112–117.
- [50] R. V. MCQUILLAN, G. W. STEVENS et K. A. MUMFORD, « The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons : A Review », *Journal of hazardous materials* (2018).
- [51] Irfan Khursheed Shah , Pascaline Pre And Babu J Alappa, “Regeneration Of Adsorbent Spent With Volatile Organic Compounds(Vocs)”, 2011 International Conference On Environment And Industrial Innovation, Ipccbe, Singapore ,2011, Vol.12, pp.55.59.
- [52] Bhuvaneshwari, S Sruthi, D Sivasubramanian, V Kanthimathy, K, “Regeneration Of Chitosan After Heavy Metal Sorption”, *Journal.Sc. In. Research Jsir Vol.71, No.04, April 2012, pp. 266-269.*
- [53] S. N. Hussain, H.M.A. Asghar, H. Sattar, N.W. Brown, E. P. L. Roberts, “Electrochemical Regeneration Of Various Graphitic Adsorbents In An Air Agitated Sequential Batch Reactor”, *Science And Education Publishing, Vol.2, No.2.*
- [54] Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH (2009) Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int J Miner Process* 92:42–48.
- [55] Cui H, Li LY, Grace JR (2006) Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. *Water Res* 40:3359–3366.
- [56] Jeon C, Park KH (2005) Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead. *Water Res* 39:338–344.
- [57] Katsou E, Malamis S, Tzanoudaki M, Haralambous KJ, Loizidou M (2011) Regeneration of

- natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *J Hazard Mater* 189(3):773–786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat-.2010.12.061>.
- [58] Kwon T, Jeon C (2012) Desorption and regeneration characteristics for previously adsorbed indium ions to phosphorylated sawdust. *Environ Eng Res* 17(2):65–67
- [59] Gupta VK, Rastogi A (2008) Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J Hazard Mater* 154(1–3):347–354.
- [60] Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Setiadi T (2012) Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass. *Bioresour Tech nol* 121:386–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.119> Igwe JC (2007) Review of potentially low cost sorbents for heavy metal removal and recovery. *Terr Aquat Environ Toxicol* 1(2):60–69.
- [61] Samadder SR, Lata S, Singh P (2014) Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *Int J Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1007/-s13762-014-0714-9>.
- [62] Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, Hollinger, J.C., Baudu, M., “Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, 23, p405-411.-(2002),
- [63] A. Horn, 1998 « Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York ».
- [64] Koffi Léon Konan. 2006 « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges ».
- [65] Bouras, O., Houari, M., Khala, H., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”. *Toxico. Envi. Chemical.*, 70, (1999), 221-227.
- [66] Bouras, O., « Propriétés absorbantes d’argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- [67] Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu. “ Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites ”. *Applied Clay Science*. 50, (2010), 58–63.
- [68] BOUAICHA, Mme FAIZA. Etude de l'adsorption en mélange de deux colorants catiniques sur des billes gélifiées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d’alginate. Blida : s.n., Septembre 2011.
- [69] Omar BOURAS, « synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne» Thèse de magister, Blida, 1992.
- [70] 2011. Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *Int. J. Miner. Process*. 100, 72–78.
- [71] S. Thakur, S. Pandey, O.A. Arotiba, Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue, *Carbohydrate Polymers*. 153 (2016) 34–46.
- [72] M. Auta, B.H. Hameed, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*. 175 (2011) 233–243.

- [73] Lin, Y. Zhan, Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites, *Chemical Engineering Journal*. 200 (2012) 202–213.
- [74] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*. 37 (1989) 396–402.
- [75] C. Aguzzi, G. Sandri, C. Bonferoni, P. Cerezo, S. Rossi, F. Ferrari, C. Caramella, C. Viseras, Solid state characterization of silver sulfadiazine loaded on montmorillonite/chitosan nanocomposite for wound healing, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 113 (2014) 152–157.
- [76] M. Makhoukh, M. Sbaa, A. Berrahou, M. Van Clooster, Contribution a l'étude physico-chimique des eaux superficielles de l'Oued Moulouya (Maroc oriental), *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*. (2011).
- [77] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 387–395.
- [78] J.-P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*. 300 (2016) 254–263.
- [79] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 1100–1107.
- [80] G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, V.M. Esquerdo, L. de A. Pinto, Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 30 (2013) 13–21.
- [81] S. Trabelsi, Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", PhD Thesis, Université Paris-Est, 2011.
- [82] M. Makhoukh, M. Sbaa, A. Berrahou, M. Van Clooster, Contribution a l'étude physico-chimique des eaux superficielles de l'Oued Moulouya (Maroc oriental), *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*. (2011).