

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE 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

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité** : Eaux environnement et développement durable

Intitulé du mémoire

Etude de la Rétention des Substances Humiques  
Sur Support Argileux Modifié à base de Bentonite  
Algérienne

**Réalisé par :**

*Abdelkader OUANEZAR*

**Encadré par :**

**-Promoteur :**

*Mr. A. BOUZIDI*  
*Maître de Recherche « A »*

**- Co-Promoteur :**

*Mr. Omar BOURAS*  
*Professeur*

Année universitaire 2015/2016

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à*

✿ *Mes chers parents ;*

✿ *Ma femme ;*

✿ *Mes frères **et** sœurs ;*

✿ *Toute ma famille ;*

✿ *Mes amis.*

**OUNEZAR Abdelkader**

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قدرة امتزاز المواد الدبالية ممثلة في حمض الهميك بواسطة بنتونيت جزائري، مصدره روسيل (مغنية). ; زيادة من أداء فاعلية الاحتفاظ بها، وهذا بإستعمال صلصال معمد بواسطة محلول ألومينيوم (MMT-AI)، والذي قمنا بتقييمه بواسطة حيود الأشعة السينية DRX والأشعة تحت الحمراء FTIR.

ان امتزاز حمض الهميك كان موضوع تقييم تجريبي قائم على بعض الخصائص التي تؤثر على (درجة الحموضة، وقت الاتصال، النسبة بين الصلب / السائل، التركيز الابتدائي للملوث، درجة الحرارة وتأثير الأملاح). وحتى تتمكن من وصف آلية امتزاز حمض الهميك بواسطة الصلصال نقوم برسم التحارري بعدها، هذه النتائج محط للنموذجة بواسطة كل من نموذج لنجمير وفرونديتش. ونظرة للمراجع المدروسة، تعتبر هذه نتائج مرضية.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز. بنتونيت. حمض الهميك. , MMT-AI , درجة الحموضة, متساوي الحرارة

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités d'adsorption des substances humiques représentées par l'acide humique sur une bentonite Algérienne, en provenance du gisement de Roussel (Maghnia). Dans le but d'augmenter ces performances de rétention, l'argile a été auparavant pontée avec une solution d'Al (MMT-AI). Ensuite, elle a fait l'objet d'une caractérisation DRX et FTIR.

L'adsorption de l'AH a fait l'objet d'une évaluation expérimentale en fonction de certains paramètres qui l'affectent (pH, temps de contact, rapport solide/liquide, concentration initiale en polluant, température et effet des sels). Afin de décrire le mécanisme d'adsorption du AH sur l'argile, l'isotherme a été tracée ensuite, ses résultats ont fait l'objet d'une modélisation moyennant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Au vu de la bibliographie consultée, les résultats obtenus sont considérés satisfaisants.

Mots clefs: adsorption; acide humique; MMT-AI, bentonite; pH, isotherme.

## Abstract

The objective of this work is to study the possibilities of adsorption of humic substances represented by humic acid on an Algerian bentonite, from Roussel deposit (Maghnia). In order to increase the retention performance, the clay has previously been bridged with a solution of Al. Then it was the subject of a XRD and FTIR characterization.

The adsorption of AH was the subject of an experimental evaluation based on certain parameters that affect (pH, contact time, solid / liquid ratio, initial pollutant concentration, temperature and effect of salts). In order to describe the adsorption mechanism of AH on clay, isotherm was then plotted, the results have been modeling means models Langmuir and Freundlich. Given the bibliography consulted, the results are considered satisfactory.

Keywords : adsorption ; humic acid; MMT-AI, pH, isothermal.

# *Remerciements*

## **Remerciements**

*Au terme de ce Mémoire, je tiens à remercier tout naturellement en premier lieu **Allah** le tout Puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **Abdelkader BOUZIDI**, Maître de Recherche « A » et chef du Laboratoire d'Analyse au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, qu'il trouve ainsi l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa compétence, ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.*

*Je remercie Professeur Mr. **Omar BOURAS** d'avoir accepté d'être notre Co- promoteur.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs F. REBHI, F. ARBAOUI, S. AMZERT, Mr L. BENATALLAH., K. BRAHIMI, A. MALKI, D. IMESSAOUDENE, R. LAAMOURI, N.KACI, ainsi qu'à tous les membres du département de chimie des réacteurs, pour leurs aides.*

*Je tiens à remercier particulièrement le président et les membres du jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail, qu'ils trouvent ici ma sincère gratitude.*

*Enfin, Je remercie toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

# *Table Des Matières*

## **TABLE DES MATIERES**

<b>RESUME</b>	2
<b>REMERCIEMENTS</b>	3
<b>TABLE DES MATIERES</b>	4
<b>LA LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES</b>	6
<b>INTRODUCTION</b>	8
<b>CHAPITRE 01 :SUBSTANCES HUMIQUES</b>	
1.1. Généralités	10
1.2. Origine	10
1.3. Les principales catégories de substances humiques	10
1.4. Les sources de substances humiques	12
1.5. Structures, propriétés et composition élémentaire des substances humiques	13
1.6. Nocivité des substances humiques	16
1.7. Substances humiques dans les eaux de surface	17
<b>CHAPITRE 02 : PHENOMENE D'ADSORPTION</b>	
2.1. Introduction	18
2.2. Description du phénomène d'adsorption	18
2.3. Isotherme d'adsorption	21
2.4. Les argiles	25
<b>CHAPITRE 03 : MATERIELS ET METHODES DE PREPARATION</b>	
3.1. Introduction	32
3.2. Préparation des adsorbants	32
3.2.1. Purification de la bentonite	32
3.2.2. Traitement préliminaire	32
3.2.3. Elimination des sels résiduels	33
3.3. Préparation des argiles pontées	35
3.3.1. Préparation des solutions pontantes	35
3.3.2. Intercalation des argiles MMT-AL	35
3.4. Caractérisation des argiles préparées	38
3.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	38
3.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	39
3.4.3. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique et de la surface spécifique	40

3.5. Préparation de l'adsorbat	42
3.5.1. Préparation de l'acide humique	42
3.6. Méthode de dosage, Spectroscopie UV-Visible	42
3.7. Procédé d'adsorption	43
3.7.1. Description des essais d'adsorption	43
3.7.2. Préparation des solutions	44
3.7.3. Effet du pH sur l'adsorption	44
3.7.4. Cinétique d'adsorption	45
3.7.5. Influence de la concentration initiale	46
3.7.6. Effet de masse de l'adsorbant	46
3.7.7. Effet de la température	46
3.7.8. Influence des sels	47
3.7.9. Isotherme d'adsorption	47

## **CHAPITRE 04 : RESULTATS ET DISCUSSION**

4.1. Introduction	48
4.2. Propriétés spectrophotométriques de l'adsorbat	48
4.3. Résultats de caractérisation des argiles préparées	50
4.3.1. Diffraction par des rayons X	50
4.3.2. Spectroscopie IRTF	52
4.3.3. La Capacité d'échange cationique (C.E.C) et surface spécifique	54
4.4. Résultats d'adsorption	56
4.4.1. Effet du pH	56
4.4.2. Cinétiques d'adsorption	57
4.4.3. Effet de la concentration initiale	58
4.4.4. Effet du rapport solide/liquide	59
4.4.5. Effet de la température	59
4.4.6. Effet des sels	62
4.4.7. Isotherme d'adsorption de la MMT-AL	63
4.4.8. Modélisation des résultats de l'adsorption	64

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	63
----------------------------	----

<b>APPENDICE : LISTE DES SYMBOLES</b>	
---------------------------------------	--

<b>LA BIBLIOGRAPHIE</b>	
-------------------------	--

*La liste des illustrations,  
graphiques et tableaux*

## 1. LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide Humique	14
Figure 1.2 : Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique.	14
Figure 2.1 : phénomène d'adsorption (laurette ,2004)	19
Figure 2.2 : Classification des isothermes (Giles et al.1974, d'Al Mardini, 2008).	22
Figure 2.3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon BET	22
Figure 2.4 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [41]	25
Figure 2.5 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	27
Figure 2.6 : Structure de la montmorillonite.	28
Figure 2.7 : Méthode de préparation des argiles pontées.	30
Figure 3.1 : Les différentes étapes de purification de la bentonite	34
Figure 3.2 : (a) : Pompe péristaltique, (b) : Four de recuit de type BIBLOC	36
Figure 3.3 : Organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium.	37
Figure 3.4 : principe de la diffraction des rayons X	38
Figure 3.5 : Diffractomètre Theta-Theta PANalytical X'Pert Pro	39
Figure 3.6 : (a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse, (c) KBr	40
Figure 3.7 : structure chimique de méthylène bleu	40
Figure 3.8 : Essai au bleu de méthylène	41
Figure 3.9 : Acide humique.	42
Figure 3.10 : (a) : Spectrophotomètre HACH modèle DR5000, (b) : Cuves	43
Figure 3.11 : Cycle d'adsorption en mode statique.	45
Figure 4.1 : Détermination de $\lambda_{max}$ d'acide humique.	49
Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage d'acide humique	50
Figure 4.3 : Diffractogrammes de MMT-Na : (en noir), MMT-AL : argile traitée par la solution PCBA (en rouge).	51
Figure 4.4 : Spectres Infrarouges : comparaison entre l'argile sodée MMT-Na (en rouge), et pontée par l'aluminium (MMT-Al) (en noir)	52
Figure 4.5 : Test du bleu de méthylène a) bentonite (Roussel), b) MMT-Na, c) MMT-Al	54
Figure 4.6 : Influence du pH sur l'adsorption.	56
Figure 4.7 : Cinétique d'adsorption d'acide humique sur l'argile MMT-AL	57
Figure 4.8 : Effet de la concentration initiale d'AH sur le rendement.	58
Figure 4.9 : Effet de la masse (MMT-Al) sur l'adsorption de l'acide humique	59
Figure 4.10 : Effet de la température sur le taux de rétention.	60
Figure 4.11 : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température	61
Figure 4.12 : Influence de la teneur en sels sur l'élimination des AH.	63
Figure 4.13 : Isotherme d'adsorption de l'acide humique par la MMT-Al.	64
Figure 4.14 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Al.	65
Figure 4.15 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Al	66

## 2. LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Classification et propriétés générales des substances humiques	12
Tableau 1.2 : Composition élémentaire spécifique des acides humiques et fulviques	16
Tableau 1.3 : Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes	17
Tableau 2.1 : Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	20
Tableau 2.2 : Préparation des catalyseurs à base d'argiles intercalées à l'aluminium	31
Tableau 3.1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)	32
Tableau 3.2 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées	35
Tableau 4.1 : Valeur de $\lambda_{\max}$	49
Tableau 4.2 : Résultats de l'adsorption de l'AH de chaque étalon.	49
Tableau 4.3 : distance basale des supports préparés.	51
Tableau 4.4 : Principales bandes d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ .	53
Tableau 4.5 : Valeurs expérimentales de la C.E.C et surfaces spécifiques des supports préparés	55
Tableau 4.6 : Les paramètres thermodynamiques	62
Tableau 4.7 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption d'AH par la MMT-Al	63
Tableau 4.8 : Les valeurs de la linéarisation selon Langmuir	65
Tableau 4.9 : Les valeurs de la linéarisation selon Freundlich	65
Tableau 4.10 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de l'acide humique par la MMT-Al.	66

# ***Introduction***

## INTRODUCTION

Les eaux naturelles et en particulier les eaux superficielles contiennent, à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, composées principalement d'acides humiques et fulviques, occupent une très grande part. Elles sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...) [1].

En Algérie, la matière humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/L et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de COT (carbone organique total) [2].

Il en découle que ce type d'eau présente souvent des potentiels de réactivité considérables vis-à-vis du chlore [3]. Le traitement conventionnel de clarification qui pourrait efficacement éliminer ces macromolécules de type humique n'est pas toujours suffisant. Il nécessite des conditions optimales souvent peu compatibles avec les conditions pratiques d'exploitation et de traitement ainsi qu'avec les critères de potabilité [4].

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide/liquide.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts [5].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et de leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées

importantes sur le plan fondamental qu'appliqué, en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau [5].

L'objectif de notre travail, est d'étudier les performances de rétention des substances humiques représentées par l'acide humique par une bentonite Algérienne, en provenance du gisement de Roussel (Maghnia), pontée à l'aluminium. La rétention de cette substance a fait l'objet d'une évaluation expérimentale en fonction de certains paramètres qui l'affectent (pH, temps de contact, rapport solide/liquide, concentration initiale en polluant, température et effet des sels). Dans le but de décrire le mécanisme d'adsorption du l'AH sur l'argile, l'isotherme a été tracée ensuite, ses résultats ont fait l'objet d'une modélisation moyennant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Auparavant, une caractérisation physicochimique de l'argile préparée a été aussi effectuée.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Une synthèse bibliographique est développée autour de deux volets, à savoir : généralités sur les substances humiques et généralités sur le phénomène d'adsorption, ainsi que, une étude des argiles et à leurs applications dans le domaine de dépollution des eaux, sont les sujets respectifs des chapitres 1 et 2. Le chapitre 3 est consacré à la description des moyens utilisés et aux protocoles expérimentaux (Matériels et Méthodes). Le dernier chapitre est dédié à la présentation des résultats et discussions. Le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des recommandations.

***CHAPITRE 01 :***  
***SUBSTANCES HUMIQUES***

## **CHAPITRE 01 : SUBSTANCES HUMIQUES**

### 1.1. Généralités

Les substances humiques sont des composés organiques naturels de type macromoléculaire. Elles représentent la fraction la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% de carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux très colorées [6], elles jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable à cause de :

- Leur participation à la coloration des eaux (jaune brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées.
- Leur propriété d'accumulation et de transport des micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures etc....) et minéraux (métaux lourds) [7] ; [8].
- Leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection) [9] ; [10].

### 1.2. Origine

Les substances humiques proviennent vraisemblablement de la polymérisation de molécules organiques issues elles-mêmes de lyses et d'exsudats cellulaires et des résidus organiques frais d'origine animale et végétale déposés à la surface du sol ou enfouis [10].

### 1.3. Les principales catégories de substances humiques

Les substances humiques constituent une famille de composés complexes [11]. Elles sont subdivisées en trois principales catégories suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques. Il s'agit des :

#### 1.3.1. Humus

C'est une fraction des substances humiques, qui reste insoluble dans l'eau à toutes les valeurs de pH. Ces substances disposent de la taille moléculaire la plus grande, leur poids moléculaire étant d'environ 300 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est aussi la plus petite, comprise entre 32 et 34 %, alors que la teneur en azote la plus grande, est aux alentours de 4 %. En raison du poids moléculaire élevé, l'excès de charge négative sur leurs surfaces ne suffit pas à attacher les macromolécules, même dans des milieux à pH fortement

alcalins. Leur mobilité en état coagulé dans le sol doit donc être considérée comme nulle [12].

### 1.3.2. Acides fulviques

Les acides fulviques résultent de la solubilité plus ou moins rapide, au contact de la phase minérale, des «précurseurs» originaires des litières. Il s'agit des acides phénoliques et aliphatiques, des «polymères» phénoliques plus ou moins colorés, des chaînes des saccharides et des polypeptides. Ces composés se polymérisent rapidement dans le sol, suivant les conditions écologiques locales, et l'activité microbiologique globale. Les acides phénoliques et les polymères constituent le «noyau» de la macromolécule fulvique, les autres composés forment les chaînes latérales [13].

Les acides fulviques sont solubles dans des solutions alcalines diluées, et ne précipitent pas, même si la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est la plus petite, leur poids moléculaire est d'environ 2000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est la plus élevée, entre 45 et 48 %, la teneur en azote la plus réduite < 4% [13].

En raison du poids moléculaire minime, l'excès de charge négative sur leurs surfaces est suffisant, dans des domaines de pH neutres ou légèrement alcalins à se joindre les macromolécules et, de ce fait leur mobilité dans le sol est considérable.

### 1.3.3. Acides humiques

Selon les références bibliographiques cité par Koriko [14], les acides humiques au début de leur formation sont plus proches des acides fulviques. Ils sont d'autant plus polymérisés, que la «charge minérale» est plus forte. Leurs chaînes sacchariques ou peptidiques latérales sont moins importantes par rapport au noyau phénolique. La distinction acide fulvique - acide humique dans la première phase d'évolution de ces substances apparaît donc comme artificielle. Par contre, c'est au sein de l'ensemble des acides humiques qu'intervient une distinction fondamentale. Car il existe deux groupes d'acides humiques :

- Les acides humiques «**jeunes**» peu polymérisés et proches des acides fulviques, sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne. Ils sont « bruns » et résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique [15].
- Les acides humiques «**évolués**» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales et de couleur «grise». Leur liaison avec

les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne. Ceci explique «l'âge moyen» mesuré au  $C_{14}$  très élevé de l'humus des sols qui est riche en acides humiques [12].

Selon les chercheurs cités par Eyheraguibel [16], une fraction des substances humiques est insoluble dans l'eau dans des conditions acides ( $pH < 2$ ) fraction précipite à ( $pH = 1$ ) mais se dissout à des valeurs de  $pH$  plus élevées. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est également moyenne, comprise entre 33 et 36 %, tout comme la teneur en azote, autour de 4 %. En raison du poids moléculaire moyen, il faut un domaine de  $pH$  au-dessus de 8 pour que l'excès de charge négative sur les surfaces de ces molécules soit suffisant à agréger les macromolécules, et leur mobilité dans le sol dans des conditions de  $pH$  neutres est limitée.

Les principales propriétés des acides fulviques et humiques sont récapitulées dans le tableau(1.1).

Tableau 1.1 : Classification et propriétés générales des substances humiques [17]

Acide Fulviques		Acides Humiques	
Acide crenique	Acide apocrenique	AH brun	AH gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
2000	Augmentation du degré de polymérisation		→
25 %	Augmentation de la masse moléculaire		→ 800000
48 %	Augmentation du taux de carbone		→ 62%
1400	Diminution du taux d'oxygène		→ 30%
	Diminution de l'acidité		→ 500

#### 1.4. Les sources de substances humiques

D'après la bibliographie d'Eyheraguibel [16], il existe de nombreuses sources de substances humiques qui diffèrent par leur genèse et leur composition. Les différents types de substances humiques conservent une nature de macromolécules carbonées à dominante aromatique, plus ou moins substituées et liées à des fonctions aminées, des chaînes glucidiques et aliphatiques. La distinction entre les différentes sources s'effectue selon leur

processus de formation qui peut être soit naturel soit artificiel. Dans chaque cas, l'intervention de l'homme dans l'obtention des molécules humiques peut varier, de la simple extraction au contrôle du procédé.

#### 1.4.1. Les substances humiques naturelles

Stewart, [18]; Senesi et Brunetti, [19], ont bien enregistré que les substances humiques naturelles sont issues des processus de formation naturels faisant intervenir des transformations chimiques et microbiologiques. Elles se retrouvent dans les sols, dans des formations géologiques spécifiques comme les tourbières, les dépôts de lignines ou dans les produits de transformation de la matière organiques par l'homme tels que les fumiers ou le compostage. L'intervention de l'homme et généralement limitée à la suite d'extraction des matières humiques (sols, tourbes, léonardien) mais peut apparaître dans le contrôle du procédé de fabrication (compostage).

#### 1.4.2. Les substances humiques artificielles

Les substances humiques artificielles sont issues de procédés de fabrication entièrement contrôlés par l'homme. Des transformations biochimiques effectuées sur des matières carbonées peuvent produire des matières humiques appelées substances humiques. Ces processus correspondent à des dégradations contrôlées de substrat organiques par voie microbienne. Ils sont réalisés en bioréacteur avec un mélange de souches défini et ne correspondant pas à la variabilité présente dans le milieu naturel [16].

### 1.5. Structures, propriétés et composition élémentaire des substances humiques

#### 1.5.1. Structure des substances humiques

Malgré de nombreuses études (Schnitzer et Khan, [20]; Stevenson, ; Koriko, [14]), la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. Donc, il est important de définir les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-). Cependant, plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques, comme

l'indiquent les figures (1.1) et (1.2) représentant les schémas d'un acide humique et d'un acide fulvique [21] [22].

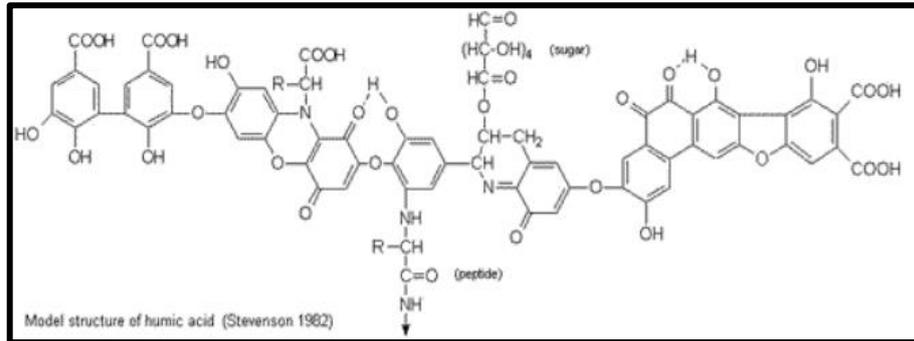


Figure 1.1 : Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide humique [22]

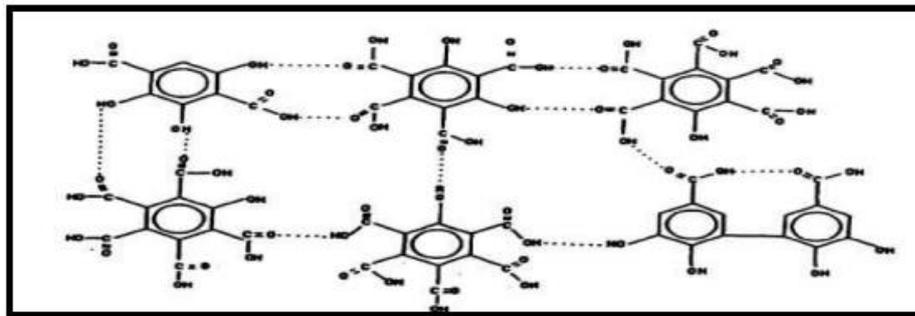


Figure 1.2 : Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique [21].

Les structures moléculaires proposées dans les figures ci-dessus (1 et 2) expliquent pourquoi les matières humiques présentent un réseau à la fois fermé et lâche, susceptible de retenir des corps tels que des métaux et leurs oxydes et hydroxydes, des molécules organiques aussi diverses que des acides gras, des phtalates dialkylés, des hydrates de carbone, des peptides, etc. Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels, en particulier des substances toxiques utilisées comme insecticides. Tous ces corps sont retenus en fonction de la grandeur de leurs molécules ou leurs ions et de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques [14].

### 1.5.2. Propriétés chimiques [23]

Les propriétés chimiques des acides humiques et fulviques sont dues à la fois aux divers groupes fonctionnels et à la structure des molécules.

Trois propriétés sont importantes : l'ionisation de certains groupes fonctionnels qui génère des charges électriques, le caractère complexant d'autres groupes et la stabilité chimique des molécules. Ces propriétés sont à l'origine de plusieurs phénomènes :

-l'existence d'un pouvoir tampon à l'égard des variations de la composition de la solution du sol

- la rétention de cations par interactions électrostatiques et complexation
- la rétention de molécules non ionisées
- l'agrégation des molécules humiques (en relation avec la dispersion et la coagulation)
- l'association avec les minéraux du sol : les minéraux argileux, les oxydes et les Hydroxydes métalliques
- la plus ou moins grande résistance aux biotransformations

#### 1.5.2.1. Propriétés d'ionisation des groupes fonctionnels [23]

Du point de vue de l'ionisation, les substances humiques possèdent deux types de groupes fonctionnels.

1. Des groupes qui s'ionisent par protonation ; ce sont les groupes porteurs de fonctions aminées primaires, secondaires et tertiaires :  $R-NH_2$ ,  $RR'-NH$ ,  $RR'R''-N$  où  $R$ ,  $R'$  et  $R''$  sont des groupes d'atomes. La fixation d'un proton obéit à l'équilibre suivant, par exemple pour une amine primaire.



Ce type d'ionisation conduit à l'apparition de charges électriques positives. Cette protonation a lieu aux pH au-dessous de 3 à 4.

2. Des groupes qui s'ionisent par dissociation ionique. Ce sont les groupes acides, les plus abondants puisqu'il s'agit des groupes carboxyliques, phénoliques et alcooliques.

L'équilibre correspondant est :



Cette ionisation conduit à l'apparition de charges électriques négatives qui donnent aux substances humique la possibilité de retenir des cations par interaction électrostatique et lui confèrent ainsi une capacité d'échange cationique. Les domaines de valeurs de pH où cette dissociation a lieu sont approximativement les suivants :

-COOH,  $4 < pH < 8$

-OH phénolique, la plus grande partie s'ionisant à  $pH > 8$

### 1.5.3. Composition élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des substances humiques. De par leur nature organique, les substances humiques sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) [13]. Les constituants majeurs des acides humiques et fulviques sont le carbone et l'oxygène. Les teneurs en carbone des acides humiques sont supérieures à celles des acides fulviques. Par contre, la concentration en oxygène dans les acides fulviques est supérieure à celle des acides humiques. Ceci est dû au fait que les acides fulviques contiennent plus de groupements carboxylique (COOH) et les hydrates de carbone (tableau I.2). Le rapport O/C permet de différencier les acides humiques (O/C =0,5) des acides fulviques (O/C =0,7). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation [16], [14].

Tableau 1.2 : Composition élémentaire spécifique des acides humiques et fulviques [24].

Elément	Acides humiques	Acides fulviques
Carbone	53,8 à 58,7%	40,7 à 49,8%
Oxygène	32,8 à 38,3%	39,7 à 49,8%
Hydrogène	3,2 à 6,2 %	3,8 à 7,0 %
Azote	0,8 à 4,3%	0,9 à 3,3 %
Soufre	0,1 à 1,5%	0,1 à 1,5%

### 1.6. Nocivité des substances humiques

Les substances humiques ne sont pas considérées nocives pour la santé. À de très fortes concentrations, ces substances peuvent procurer à l'eau une couleur jaunâtre ou brunâtre ainsi qu'un goût amer ou une odeur désagréable. Cette odeur ne vient pas des substances humiques en elles-mêmes, mais l'acide humique peut favoriser la croissance de micro-organismes aquatiques pouvant dégager une odeur particulière. Même si la présence de substances humiques dans l'eau potable peut avoir une origine organique naturelle, ces dernières peuvent également provenir d'eaux de surface contaminées. La présence de pathogènes ou d'autres contaminants dans l'eau de surface peut avoir des effets nocifs pour la santé. Les substances humiques peuvent adsorber de nombreuses substances organiques. Beaucoup de métaux présents dans l'eau potable peuvent également avoir une réaction avec les substances humiques qui se trouvent dans l'eau, ce qui peut augmenter la concentration de ces métaux.

### 1.7. Substances humiques dans les eaux de surface

Dans les eaux de surface, les substances humiques proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques. On retrouve fréquemment ces substances dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et ceux des lacs, les tourbières, les schistes carbonneux et les lignites.

Il convient de citer que certains résultats de diverses études antérieures réalisées au laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de la Faculté des Sciences et la Technologie de l'Université de Biskra (Algérie) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques des différents types d'eaux de surface algériennes qui sont présentés dans le tableau (1.3) [25].

Tableau 1.3 : Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes

Eaux de surfaces	Substances humiques (mg/l)	Références
Barrage de Béni Zid	3.94	[26]
Barrage de Zit Emba	5,11	
Barrage d'Ain Dalia	3.80	
Barrage de Hammam Debagh	4.64	
Barrage de Cheffia	11.25	
Barrage de Mexa	27.41	
Barrage de Fontaine des Gazelles	2.58 à 3.32	[27]
Barrage de Foug El Gherza	7,10	
Tichy Haf	5.25	
Kherrata	8.50	

***CHAPITRE 02 :***  
***PHENOMENE D'ADSORPTION***

## CHAPITRE 02 : PHENOMENE D'ADSORPTION

### 2.1. Introduction

L'adsorption est la fréquente technique adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété des matériaux solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants minéraux et organiques.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions. Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

L'objectif fondamental de ce chapitre est d'exposer une description générale sur le procédé d'adsorption et les différents paramètres qui caractérisent ce phénomène. Il présente également une étude sur les argiles d'une façon générale tout en mettant l'accent sur les montmorillonites.

### 2.2. Description du phénomène d'adsorption

#### 2.2.1. Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide [28].
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) [29].
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [30].

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

- Selon Laurette [31], L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides.

Selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure 2.1).

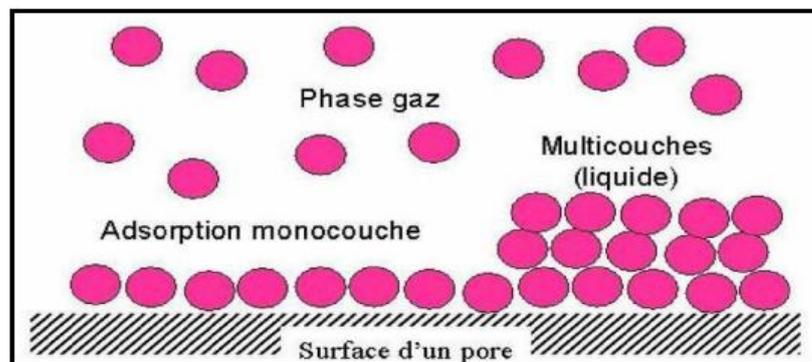


Figure 2.1 : phénomène d'adsorption [31]

### 2.2.2. Nature de l'adsorption

L'adsorption est le processus suivant lequel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbat se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [32].

#### 2.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules qui atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais il peut se prolonger

sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux, en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantité plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant [28].

Dans la bibliographie citée par Slasli [33], il a indiqué que la physisorption présente un intérêt particulier car, elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à ces critères :

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

#### 2.2.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption ou encore adsorption activée, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 100 kcal/mol [34]. D'après Weber, l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon. Le tableau (2.1) présente quelques caractéristiques comparatives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 2.1 : Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [34]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	2 à 10 kcal/ mol	20 à 100 kcal/mole
Température de processus	Relativement basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
La cinétique	Très rapide	Lente
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

### 2.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixe, la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Elle est par exemple, indispensable pour avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu entre autres : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration de l'adsorbat restant en phase liquide après adsorption. Le tracé de la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant ( $Q_{ads}$  exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution ( $C_e$  exprimée en mg L<sup>-1</sup>) donne l'isotherme.

#### 2.3.1. Classement des isothermes [35]

De nombreux auteurs ont proposé des classifications pour les isothermes, les plus connues sont celles de Giles, Al et de BET. Par la suite, des synthèses plus au moins exhaustives présentées, selon Al Mardini, par Hinz, et, plus récemment, par Limousin et Al ont pu distinguer les formes suivantes :

- la forme H, dite de "haute affinité",
- la forme L, dite de "Langmuir",
- la forme C, dite de "partition constante",
- la forme S, dite "sigmoïdale".

Les formes "L" et "H" sont les plus répondues, particulièrement quand le substrat est du charbon actif et l'adsorbat sont des composés organiques en solution aqueuse.

La forme "H" est considérée comme étant une singularité de la forme "L", où la pente initiale est très élevée exprimant une forte affinité adsorbant/adsorbat.

La forme "L" se manifeste quand les concentrations en soluté dans l'eau sont faibles. L'isotherme présente une allure convexe, ce qui traduit une saturation progressive du solide.

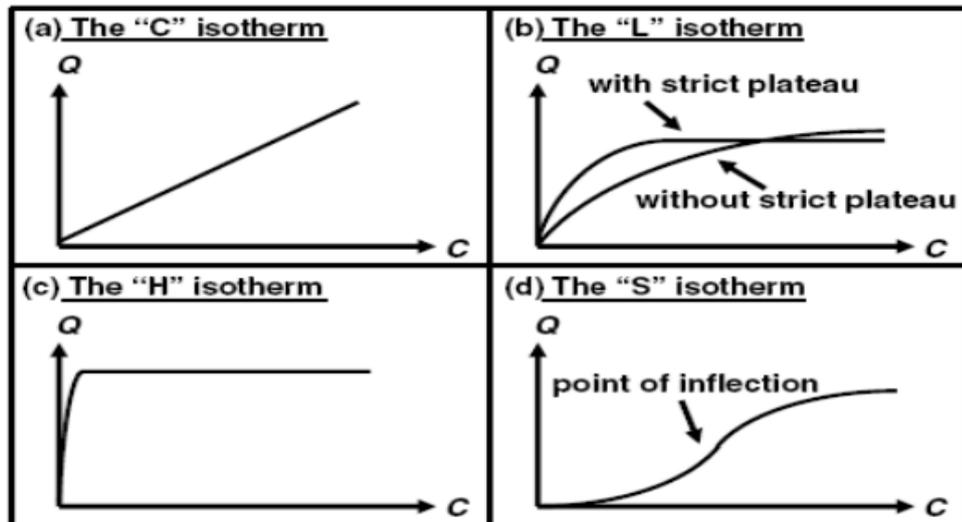


Figure 2.2 : Classification des isothermes [35].

La forme “S” présente un point d’inflexion séparant deux mécanismes d’adsorption différents conduisant généralement à une adsorption en multicouches.

La forme “C” est une droite qui passe par le zéro indiquant que le rapport  $Q_{ads}/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant.

La classification de BET préconise, quand à elle, cinq formes distinctes d’isotherme (figure 2.3).

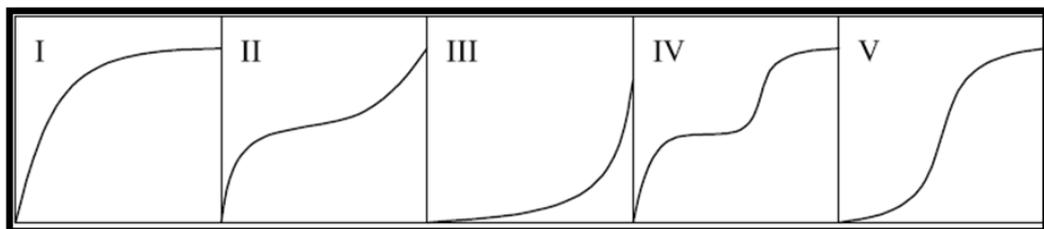


Figure 2.3: Différents types d’isothermes d’adsorption des gaz selon BET

**Type I** : Typique d’une adsorption en monocouche sur support microporeux, où la monocouche d’adsorbat suffit à remplir jusqu’à saturation de tous les micropores.

**Type II** : Elle correspond en général à l’adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes, cependant ce type d’isotherme peut résulter d’une somme d’isotherme de type I et de type III (remplissage de micropores suivi d’une adsorption multicouche sur une surface externe).

**Type III** : Elle reflète une faible interaction adsorbat-adsorbant comparée aux interactions adsorbat-adsorbat significativement plus élevées.

**Type IV** : Elle peut résulter de la combinaison d’une isotherme de type I (adsorption forte mais limitée) et de type V.

**Type V** : Elle reflète aussi une forte interaction entre les adsorbats.

### 2.3.2. Modèles d'isothermes

Dans la littérature, il existe une multitude de travaux proposant de nouveaux modèles ou simplement présentant une synthèse des modèles d'isotherme existants. Ces modèles sont généralement établis sur la base d'hypothèses plus au moins différentes. Devant la pléthore des modèles, nous avons jugé utile de ne présenter, dans cette synthèse bibliographique, que les modèles utilisés dans ce travail (voir chapitre 4)

#### 2.3.2.1. Modèle de Freundlich

Selon la bibliographie de plusieurs chercheurs dont les plus récents (Khirani ; Yahiaoui, [36] et Amimeur, [37]), ont bien enregistré que la relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur plusieurs matériaux adsorbants. L'isotherme est décrite par l'équation empirique (2. 1) suivante :

$$Q_{ads} = x/m = KC_e^{1/n} \quad 2. 1$$

$Q_{ads} = x/m$  : quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse de l'adsorbant (m) à l'équilibre  
 $C_e$  : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

K, n : constantes d'isothermes (qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant) sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation (2.1) sous forme logarithmique (2.2) :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{Log} K + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad 2. 2$$

La pente de la droite est la constante  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine est **Log K**.

En général, **n** est compris entre **0,8** et **2**, et est proportionnel à la force de l'adsorption. Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

#### 2.3.2.2. Modèle de Langmuir

Selon les travaux cités par Brasquet et Le Cloirec ; Hamdaoui et Naffrechoux, [38] et Al Mardini [39], le modèle d'adsorption décrit par Langmuir en 1918 est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes[40] :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé.
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins, l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire (le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface).

L'isotherme de Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$Q = \frac{x}{m} = q_m \cdot b \cdot \frac{C_e}{(1+b \cdot C_e)} \quad 2.3$$

Où  $Q = x/m$  : quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m) à l'équilibre.

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$b$  : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

$C_e$  : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir ( $q_m$  et  $b$ ), on peut exploiter la relation (II.3) sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{q_m \cdot b}\right) * \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad 2.4$$

### 2.3.3. Cinétique d'adsorption

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

Le transfert à la surface de l'adsorbant se déroule en quatre étapes (figure 2.4) et qui peuvent être résumées ainsi [41] ; [42], d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention du soluté.

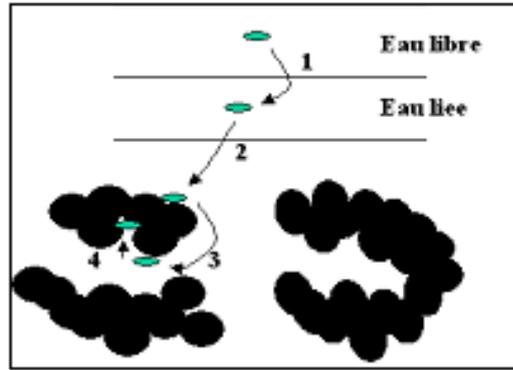


Figure 2.4 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [41]

**1<sup>ère</sup> étape :** Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

**2<sup>ème</sup> étape :** Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

**3<sup>ème</sup> étape :** Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

**4<sup>ème</sup> étape :** Fixation sur un site d'adsorption.

Dans le cas des systèmes agités, on peut négliger la première étape c'est-à-dire le transport du soluté au sein de la solution. Dans certaines conditions d'agitation, le film entourant les particules solides devient très mince et à ce fait certains auteurs négligent aussi la seconde étape. Par voies de conséquences, le seul facteur limitant la réaction sera la diffusion intra particulaire.

## 2.4. Les argiles

### 2.4.1. Généralité

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-

chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc.). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [43].

#### 2.4.2.Types et structure de minéraux argileux

##### 2.4.2.1.Structure de minéraux argileux

Les argiles sont des phyllo silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllo silicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure (2.5) [43].

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}\text{Li}^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [43].

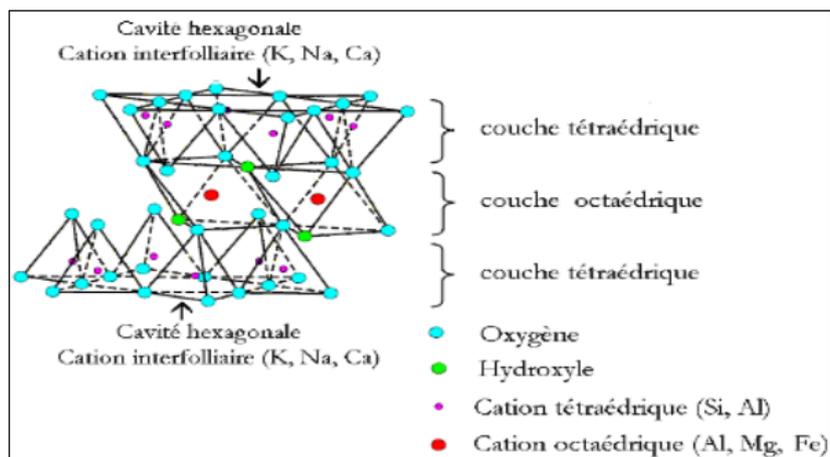


Figure 2.5 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [43].

#### 2.4.2.2. Les types de minéraux argileux [43]

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ  $7,1 \text{ \AA}$ . Ce type correspond aux groupes de la kaolinite
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $15 \text{ \AA}$ , et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.
- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ  $14 \text{ \AA}$  ; à ce type correspond le groupe du chlorite.
- **Minéraux Interstratifiés**, L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

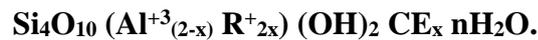
#### 2.4.3. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement à la substitution isomorphique. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange

cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire ou le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » de l'espace interfoliaire conduit à désigner ce type d'argile par le terme « argile gonflante ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [44].

#### 2.4.4. Structure de la montmorillonite

La formule générale de la montmorillonite est (pour la demi-maille).



Ou :  $\text{R}^+$  :  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$      $\text{Al}^{3+}$  : peut être remplacé par  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$

$\text{X}$  : charge du feuillet.     $\text{CE}$  : Cation interfoliaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ .

La montmorillonite apparaisse en général comme des lamelles très fines, de petites dimensions, à contour irrégulier. Les feuillets élémentaires de la montmorillonite sont constitués de trois couches avec une plus grande proportion de silicium.

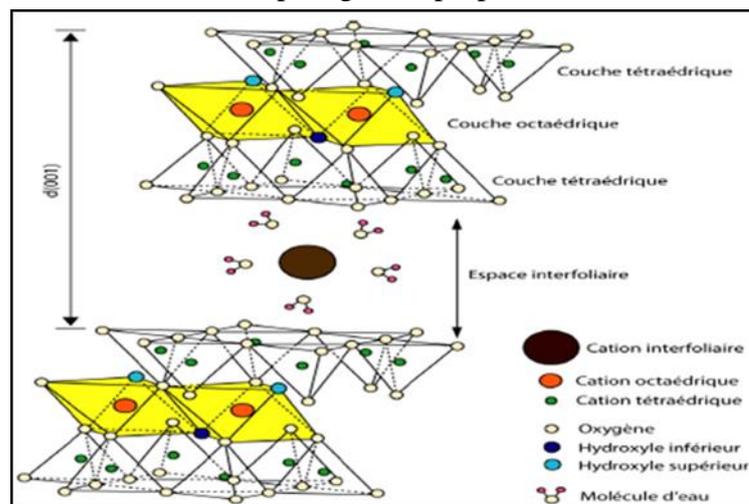


Figure 2.6 : Structure de la montmorillonite [45].

La montmorillonite se caractérise par la substitution isomorphiques des ions situés aux centres des cavités tétraédriques et octaédriques ; les plus fréquemment observée correspondent à des substitutions de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Ces remplacements désordonnés provoquent un déséquilibre des charges de la maille qui est compensé par un apport de charges positives sous forme de cations échangeables sur les faces. Ces derniers se placent dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques [45].

Les propriétés de gonflement de la montmorillonite sont à l'origine des fortes viscosités de leurs suspensions aqueuses, le volume de la phase solide étant dilaté par le

volume de l'eau séquestrée entre les feuillets. Ces fortes viscosités expliquent par ailleurs la forte plasticité et les valeurs élevées de la fluidité de ce minéral [46].

#### 2.4.4.1. Propriétés de la montmorillonite

Les propriétés de la montmorillonite sont directement liées à la configuration des feuillets de silicates (O) et à leur surface de contact particulièrement importante. Elles sont caractérisées par plusieurs propriétés dont la composition minéralogique, la granulométrie, la teneur en eau, la capacité d'hydratation, le gonflement libre et sous pression, la capacité d'adsorption d'eau et la perméabilité à l'eau [47].

#### 2.4.4.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (még/100g).

Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 még/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [48].

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions adsorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe.

#### 2.4.4.3. La surface spécifique des argiles

Par définition, la surface spécifique d'une argile est une surface par unité de masse elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les minéraux d'argiles s'organisent sous forme de feuillets de silicates dans une orientation face-face. On peut distinguer entre la surface externe, interne et surface totale [49]. La surface spécifique des argiles dépend

essentiellement de la surface interne. Elle est largement supérieure dans les argiles gonflantes que celle des argiles non gonflantes [50].

#### 2.4.5. Les argiles pontées

##### 2.4.5.1. Généralité

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 de différents horizons et de différentes spécialités 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. [47]

Après la calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, 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, 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. [47]

Le pontage se fait selon le protocole général présenté dans la figure (Figure 2.7)

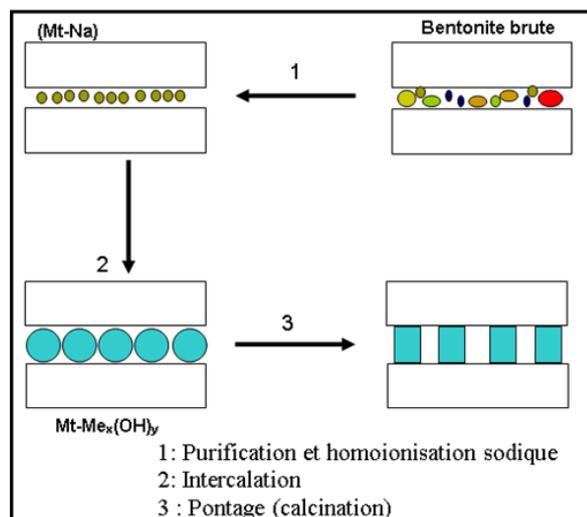


Figure 2.7 : Méthode de préparation des argiles pontées [50].

#### 2.4.5.2. Pontage à l'aluminium [47]

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations Hydroxy aluminiques de structure  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , noté  $Al_{13}$ . Le succès dans la préparation de ces solides peut être considéré comme conséquence logique de deux faits :

- ❖ D'abord, les premiers résultats publiés sur les argiles sont apparus bien avant, au début des années 1960.
- ❖ En second lieu, l'aluminium a été de loin, le cation le plus utilisé, en raison de la connaissance du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium.

La préparation des argiles pontées à l'aluminium se fait en deux étapes :

a. Préparation de la solution à pilier qui est basé sur :

- i. Le rapport  $OH^- / Al^{3+}$
- ii. Le temps de Vieillissement (tv).

b. pontage de l'argile purifiée qui mit en jeu :

La quantité de cation introduite (Al/argile) et le traitement thermique de l'argile intercalée.

Tableau 2.2 : Préparation des catalyseurs à base d'argiles intercalées à l'aluminium

	I. Mrad et coll [51]	Narayanan, K. Deshpande [52]	M.A Vicente et coll [53]	F.Tomul et S.Balci [54]
mélange	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ et NaOH			
Rapport molaire $OH^- / Al^{3+}$	2	2	2.2	2.4
Temps de vieillissement	24h	15h	24h	14 jours
Rapport Al/ argile mmol/g	5	10	5	3
T° calcination	500C°	400C°	500C°	500C° et 300C°
Résultats	$d_{001}=19,72A^\circ$ SS =204 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=16,72A^\circ$ SS =237 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=17,72A^\circ$ SS =249 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=17,72A^\circ$ et 17.7 A° SS=204 et 211 m <sup>2</sup> /g

***CHAPITRE 03 :***  
***MATERIELS ET METHODES***  
***DE PREPARATION***

## CHAPITRE 03

### MATERIELS ET METHODES DE PREPARATION

#### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les procédures expérimentales employées pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans ce travail. Ensuite, nous décrivons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés physicochimiques de la phase solide (les argiles) : la CEC, DRX et IRTF. Enfin, nous clôturons ce chapitre par la présentation de la technique employée dans cette étude et les méthodes analytiques utilisées pour mesurer le degré d'adsorption.

#### 3.2. Préparation des adsorbants

##### 3.2.1. Purification de la bentonite

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées avec une argile d'un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) qui nous a été fournie à l'état finement broyé par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux et des Substances Utiles (ENOF, Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau (3.1) [55] ; [56].

Tableau 3.1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	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

##### 3.2.2. Traitement préliminaire

Ce travail a pour but de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant des poly-cations hydroxy-métalliques, pour espacer le plus possible les feuillets de l'argile, augmenter leur distance basale  $d_{001}$ , créer des pores, des sites plus favorables à l'adsorption, et d'évaluer enfin ses capacités de rétention des polluants organiques.

En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite devrait d'abord être purifiée selon la méthode décrite

antérieurement par Bouras et al [57] ; [58]. Cette technique de purification consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Elle permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique que nous symboliserons dans la suite de notre travail par MMT-Na.

L'opération consiste à disperser une quantité 400 (g) dans un volume 6 (litres) d'eau déionisée, que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl 1 M et la suspension est soumise de nouveau, à une réagitation pendant trois heures de contact, ce traitement est répétée afin de s'assurer de l'échange ionique désiré. Cette opération est suivie par des lavages successifs avec l'eau déionisée. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant le minéral désiré ( $<2\mu\text{m}$ ). Cette opération est poursuivie autant de fois jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonitique.

### 3.2.3. Elimination des sels résiduels

Les montmorillonites sodiques « MMT-Na » en suspension ainsi obtenues après chaque lavage sont centrifugées puis mises dans des sacs à dialyse en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) et plongées dans des récipients remplis à moitié par de l'eau déionisée afin d'éliminer les ions chlorures en excès. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif [55]. La fraction argileuse MMT-Na est ensuite, séchée à 40 °C pendant 72 heures.

L'organigramme suivant (figure 3.1) présente les différentes étapes d'homoionisation sodique et de lavage de la bentonite utilisée.

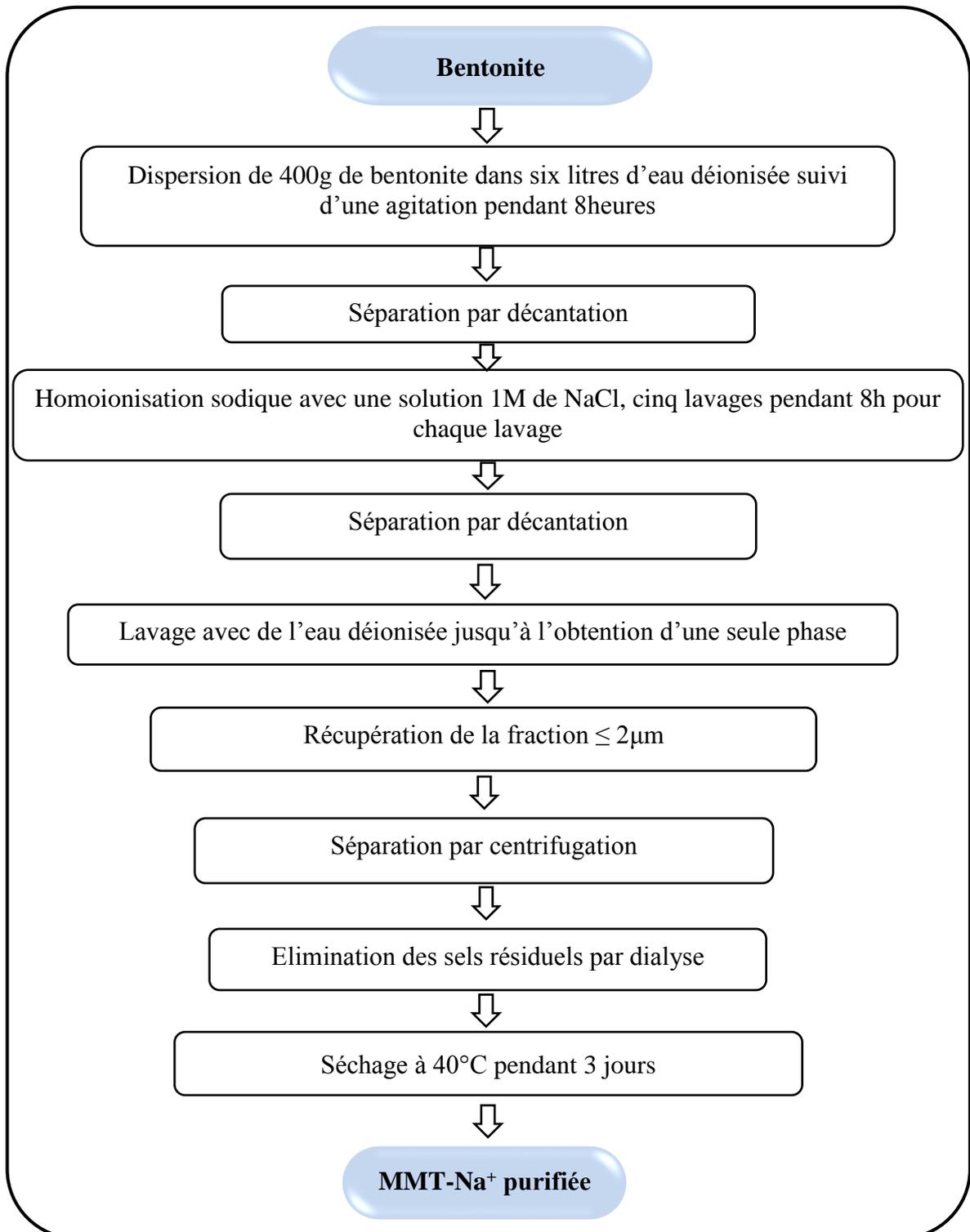


Figure 3.1 : Les différentes étapes de purification de la bentonite

### 3.3. Préparation des argiles pontées

#### 3.3.1. Préparation des solutions pontantes

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante désignée par PCBA à base d'aluminium Al(III), selon les conditions ci-dessous optimisées antérieurement (tableau 3.2) [55].

Tableau 3.2 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solution Pontante	PCBA
Formule du Polycation	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
Rapport molaire	OH / Al = 2
Concentration finale en Al	0,5 M
Temps de Vieillessement	02 jours

La préparation de cette solution consiste à titrer une solution de chlorure d'aluminium ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) de concentration initiale 0,5 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,225 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 Al ( $Al(OH)_3$ ). Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit discontinu de  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$  (Figure 3.2.a). La solution pontante notée PCBA fournissant des cations de type " $Al_x(OH)_y$ " est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 02 jours [55].

#### 3.3.2. Intercalation des argiles MMT-AL

L'intercalation de la montmorillonite sodique par des polycations métalliques a pour but d'espacer le mieux possible les feuillets de la montmorillonite, et créer des pores dans ce minéral.

Les conditions opératoires utilisées sont :

- Al/MMT-Na = 4 mmol/g.
- Concentration de la suspension argileuse égale à 1%
- Le temps de contact entre les polycations et la suspension argileuse égale 3 heures.

Le principe du pontage est basé sur une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à un échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique déjà préparée.

La montmorillonite sodique MMT-Na est dispersée dans de l'eau déionisée pendant 3h, afin de bien homogénéiser la solution. La suspension argileuse est dosée avec la solution polymérique goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 3.1.a) sous une agitation forte et permanente.

A la fin du titrage, le mélange ainsi obtenu est laissé pendant 3 heures afin d'assurer une bonne insertion des polycations entre les feuillets de la montmorillonite, puis le mélange est séparé par centrifugation. Le lavage avec de l'eau déionisée est nécessaire autant de fois pour enlever l'excès des polycations.

La phase solide ainsi récupérée est séchée dans une étuve à 40°C pendant 4 jours. Le traitement thermique se déroule à 500°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min à l'aide d'un four (Figure 3.2.b).

La figure (3.3) donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers de l'Al.

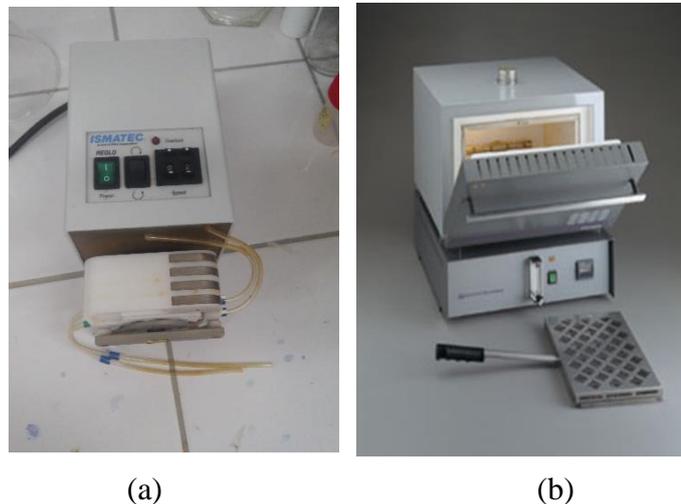


Figure 3.2 : (a) : Pompe péristaltique, (b) : Four de recuit de type BIBLOC

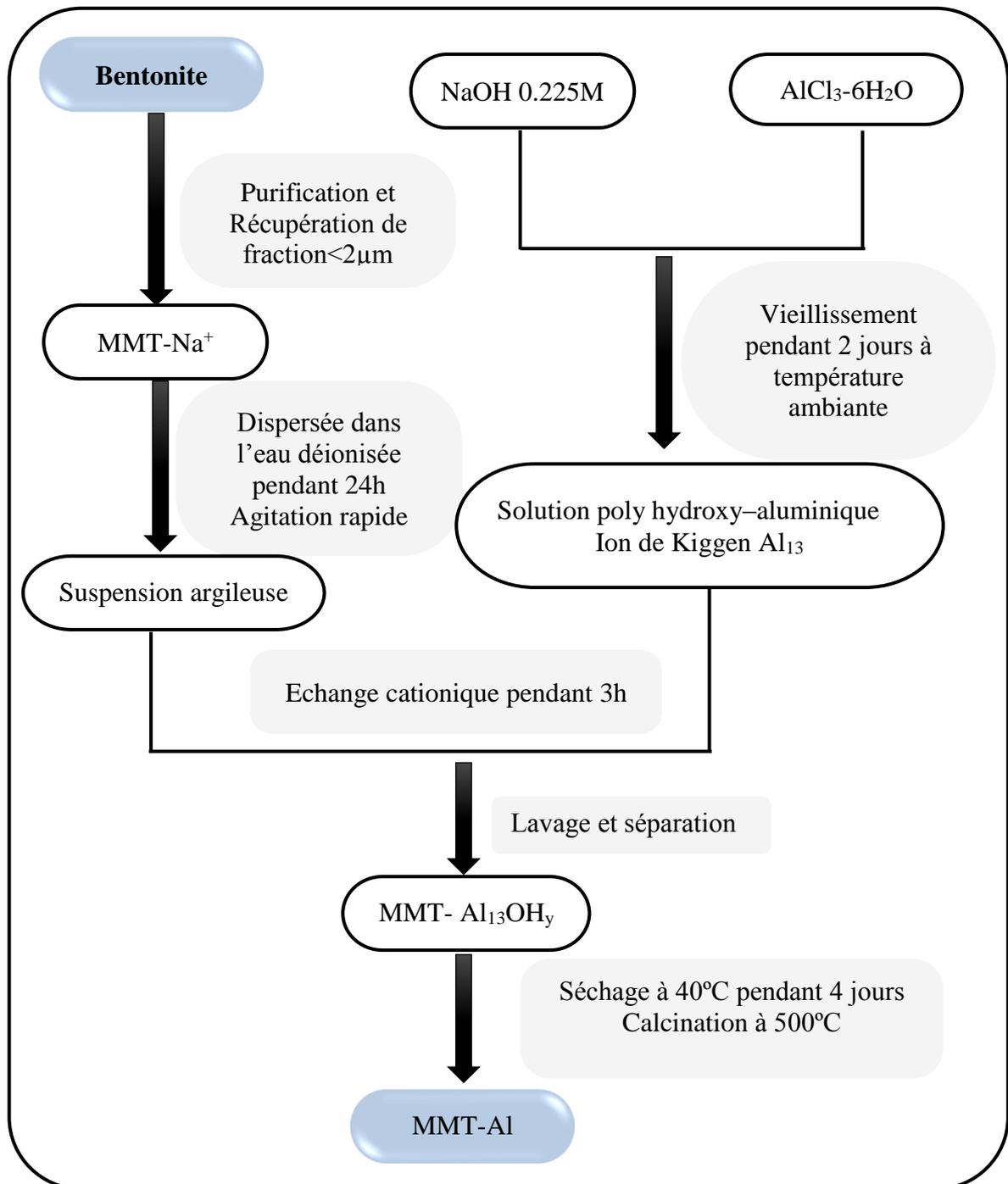


Figure 3.3 : Organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium.

### 3.4. Caractérisation des argiles préparées

#### 3.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse minéralogique est généralement effectuée grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Dans le cas des argiles, elle permet, non seulement, d'identifier les espèces minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée  $d_{(001)}$  [59]. C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé. L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter-distance réticulaire «  $d$  » d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad 3.1$$

$\lambda$  = Longueur d'onde de la source

$d$  = Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

$\theta$  = Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

$n$  = Ordre de diffraction

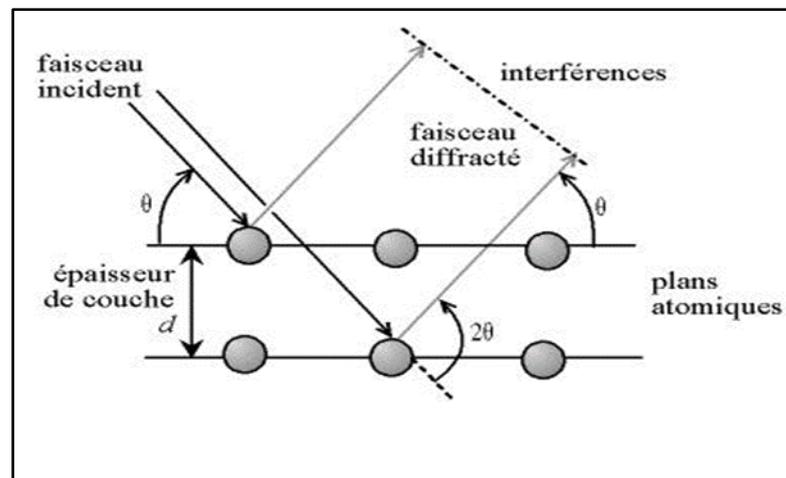


Figure 3.4 : principe de la diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons broyés en poudre fine à l'aide d'un diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips en mode  $\theta$ - $\theta$  (configuration Bragg-Brentano) Figure 3.5, équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type PIXcel-1D. La poudre à analyser est étalée sur une plaque porte-échantillon en

aluminium. Le traitement des diffractogrammes est effectué par le logiciel X'Pert HighScore Plus édité par PANalytical.

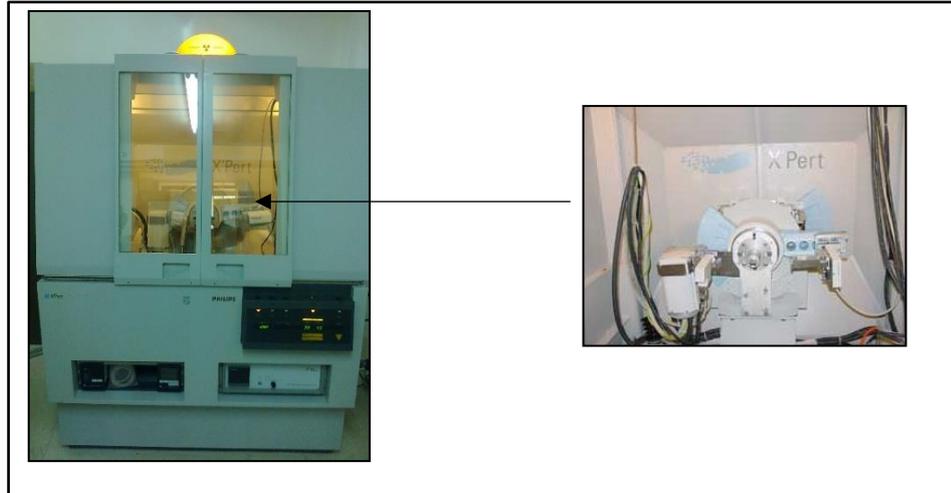
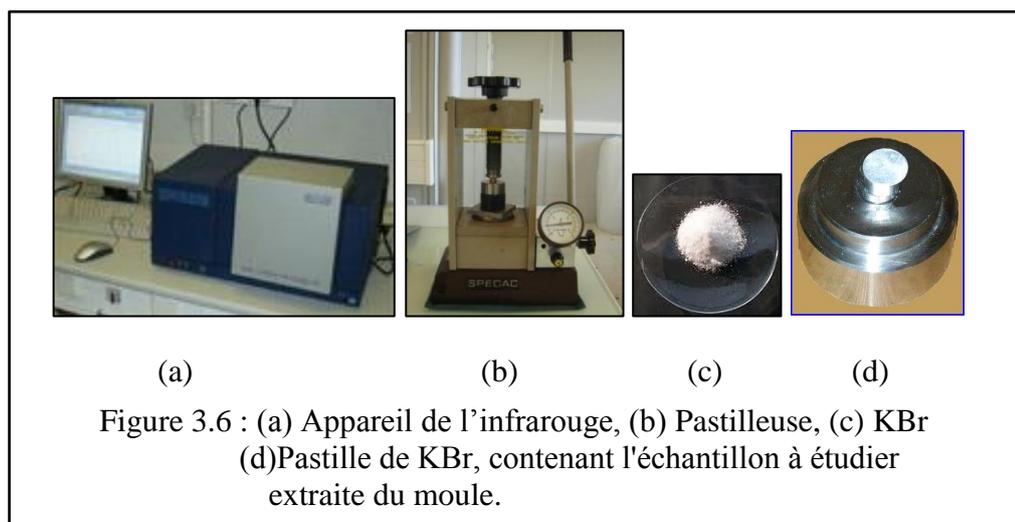


Figure 3.5 : Diffractionmètre Theta-Theta PANalytical X'Pert Pro

#### 3.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu=1/\lambda$ ) compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [59].

Les échantillons de bentonites sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Les pastilles sont préparées avec un mélange de 99.7 % massique de KBr et 0.3 % de l'échantillon, préalablement broyé et séché, de même que le KBr, pendant au moins vingt-quatre heures à 105 °C. Les pastilles sont obtenues par pression à 10 torr/ $\text{cm}^2$ . Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de marque Infracum FT-02 (Alumex, logiciel spLUM1.02) avec une résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$  Figure II.6.a.



### 3.4.3. Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C) et de la surface spécifique (SS)

La capacité d'échange cationique (CEC) exprime le pouvoir d'échange cationique de l'argile avec son environnement aqueux. Dans la littérature plusieurs méthodes sont préconisées, ces méthodes sont basées sur le principe de chargement de l'argile par des cations qui sont échangés par d'autres cations, la mesure de la concentration des cations échangés rapportée à la masse de la matrice argileuse décrit la CEC. Par exemple, une saturation par le sodium, l'argile est au départ saturée par le sodium, ensuite on remplace le sodium adsorbé sur les sites d'échange par un ion d'ammonium, la concentration du sodium extraite présentée en méq/100g d'argile. D'autres cations sont utilisés pour la mesure de la CEC tel que : le césium, le complexe éthylène diamine de cuivre, le cobalt, le strontium, et le méthylène, et le méthylène bleu Figure (3.7).

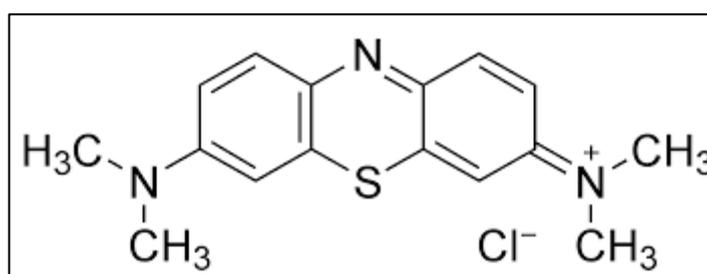
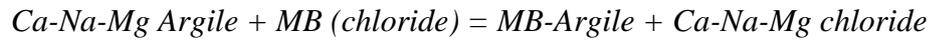


Figure 3.7 : structure chimique de méthylène bleu

L'utilisation méthylène bleu (MB) pour la mesure de CEC des argiles permet le calcul de la surface spécifique (SS) du matériau. La molécule du méthylène bleu est une

molécule organique basique en combinaison avec un acide, elle remplace les cations contenus dans l'argile d'une manière irréversible comme indique la réaction :



Pour la mesure de la CEC et surface spécifique au même temps nous avons suivi les étapes suivantes [60] [61] :

- Préparation d'une solution de MB de concentration 5g/l avec une eau déionisée.
- Préparation d'une suspension argileuse de 1g dans 50ml d'eau déionisée, l'argile est ajoutée en petite quantité dans la solution afin d'éviter la formation des agglomérations tout en gardent une agitation de 700 tr/min.
- Ajoute de 1ml de MB à la suspension argileuse chaque 5min.
- Prélèvement d'une goutte de la suspension à l'aide d'une baguette en verre qu'on pose sur un papier filtre avant chaque ajout de MB.
- La manipulation est achevée suite à l'apparition d'un anneau bleu au alentour de la suspension argileuse qui reste au milieu (Figure 3.8).

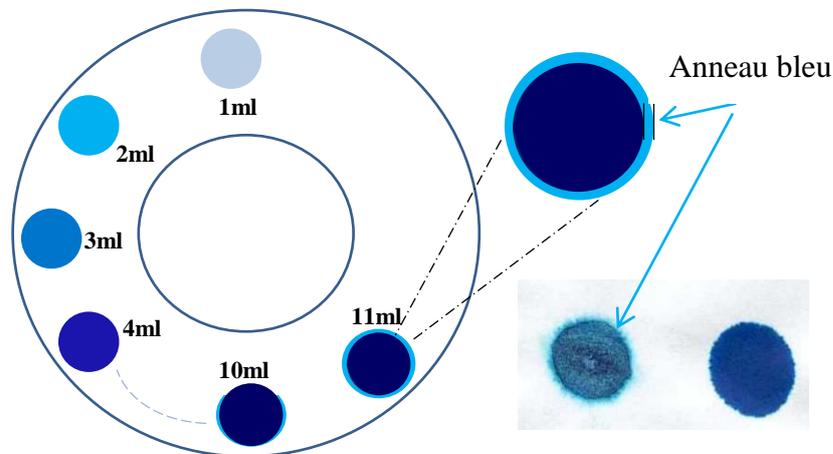


Figure 3.8 : Essai au bleu de méthylène

On note le volume total que nous versé et on calcule la CEC par l'équation :

$$CEC = V_{MB(a)} \times \frac{\text{masse MB}}{319.87} \times \frac{1000}{V_{MB(p)}} \times \frac{100}{\text{masse d'argile}(g)} \quad (\text{még}/100g) \quad 3.2$$

Le calcul de la surface spécifique est effectué en utilisant l'équation suivante :

$$SS = \frac{1}{319.87} \times \frac{1}{200} \times V_{MB(a)} \times A_V \times A_{MB} \times \frac{1}{\text{masse d'argile}(g)} \quad 3.3$$

Avec :

$A_v$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ),

$A_{MB}$  : surface d'une molécule de MB ( $130 \text{ \AA}^2$ )

$V_{MB(a)}$  : volume MB (ajouté).

$V_{MB(p)}$  : volume MB (préparé)

### 3.5. Préparation de l'adsorbat

Dans ce travail, nous avons choisi d'employer un polluant organique en l'occurrence une substance humique, il s'agit de l'acide humique. Le choix de cette substance n'est pas fait au hasard, il est dicté par le caractère dangereux de ces substances. Qui même si elles ne sont pas directement nocives, elles peuvent l'être en fixant des substances ou des métaux toxiques. Elles procurent également à l'eau une couleur jaunâtre ou brunâtre ainsi qu'un goût amer et une odeur désagréable. Un autre fait aussi important est qu'elles sont disponibles au laboratoire où j'ai réalisé ces travaux.

#### 3.5.1. Préparation de l'acide humique

L'acide humique utilisé est de source commerciale (BIOCHEM, Québec) (Figure 3.9). Une solution à 1 g/L est obtenue en dissolvant 1 gramme d'acide humique dans 62,5 mL d'une solution de NaOH (2N), et complétée avec de l'eau déionisée jusqu'à 1 litre. Cette solution est agitée pendant 24 heures et conservée à l'abri de la lumière à 4 °C [62].



Figure 3.9 : Acide humique

### 3.6. Méthode de dosage, Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. L'absorption de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable à un niveau d'énergie plus élevée, état excité.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour le dosage de l'acide humique est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre **HACH** modèle **DR5000** Figure (3.10.a).

La longueur d'onde maximale d'absorption de l'acide humique est obtenue en faisant un balayage automatique entre 190 et 1100 nm. Des cuves en quartz de 1 pouce de trajet optique sont utilisées.

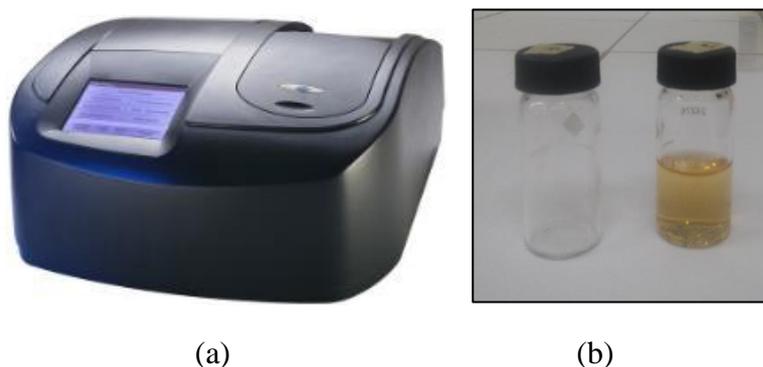


Figure 3.10 : (a) : Spectrophotomètre HACH modèle DR5000, (b) : Cuves

La courbe d'étalonnage est obtenue en préparant à partir d'une solution mère de l'acide humique des solutions étalons en nombre 5 dont les concentrations sont (1, 2, 5, 10 ; 20) ppm

### 3.7. Procédé d'adsorption

#### 3.7.1. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais d'adsorption avec l'eau déionisée en réacteur statique (technique batch) en adoptant différentes étapes et conditions opératoires :

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre l'effet du pH sur l'élimination des Acides humiques, les autres paramètres expérimentaux sont maintenus fixe ( $m_{\text{Argile}} = 16 \text{ mg}$ ,  $V_{\text{AH}} = 20 \text{ ml}$ ,  $C_{\text{AH}} = 5 \text{ ppm}$ ). Les Flacons sont ensuite fermés et agités à température ambiante pendant 6 heures. Ensuite, les échantillons des solutions sont filtrés sous vide à travers une membrane d'acétate de cellulose à  $0,2 \mu\text{m}$  de porosité.

Dans un second temps et selon le même protocole expérimental, nous avons évalué l'effet des paramètres influençant l'adsorption des AH sur l'argile telles que : le temps, le

rapport solide/liquide, la concentration initiale (AH), la température  $T^\circ$ , et la présence des sels ( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ).

Le rendement d'absorption des substances humique sur l'argile  $R(\%)$  est défini par l'expression suivant :

$$R(\%) = \left( \frac{c_0 - c_e}{c_0} \right) * 100 \quad 3.4$$

$C_0$  : Concentration initiale des Acides humiques (mg/L).

$C_e$  : Concentration résiduelle des Acides humiques en solution (mg/L).

### 3.7.2. Préparation des solutions

Les solutions de l'acide humique utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres.

Etant donné le nombre important de mesures à faire sur l'argile traitée et en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence du pH sur l'adsorption, les solutions mères sont préparées en grande quantité et elles sont renouvelées à chaque fois.

Pour tous les essais, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée 1000 ppm (mg/L). Ensuite, on fait les dilutions nécessaires pour chaque expérience. L'eau employée pour les dilutions est une eau déionisée de pH = 6-8 et de conductivité de 1-2  $\mu s/cm$ .

### 3.7.3. L'effet du pH sur l'adsorption

La raison pour laquelle nous avons commencé cette étude par l'évaluation de l'effet du pH réside dans le fait qu'il joue un rôle déterminant pas uniquement dans le phénomène d'adsorption mais surtout dans la solubilité des SH et leur ionisation comme il a été souligné dans le premier chapitre.

La gamme de pH employée pour cette expérience s'étend de 1 à 8. Ces valeurs ont été ajustées par ajout de NaOH (1N) ou de HCl (1N). Le reste des paramètres expérimentaux sont maintenus constants :

Le mode opératoire consiste à prendre un volume de la solution AH et de le mettre en contact avec une quantité d'argile préparée. Le mélange est laissé sous agitation pendant

un temps précis à température fixe. Ensuite, il est séparé par filtration sous vide et le filtrat est dosé par UV-Visible.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ✿ Masse d'adsorbant = 16 mg.
- ✿ Volume de solution = 20 ml.
- ✿ Rapport solide/liquide = 0.8 g /L.
- ✿ Temps de contact = 3h.
- ✿  $T^{\circ} = 22-24^{\circ}\text{C}$ .
- ✿ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

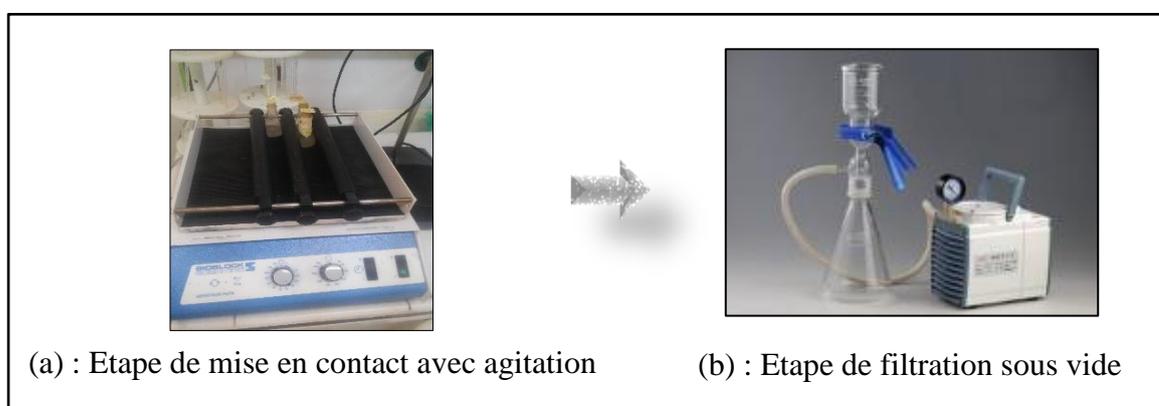


Figure 3.11 : Cycle d'adsorption en mode statique

#### 3.7.4. Cinétique d'adsorption

L'objectif de cette étude est de déterminer le temps au bout duquel un équilibre s'établira entre l'adsorption et la désorption. Ce temps va nous permettre d'estimer la vitesse de réaction d'adsorption des AH sur l'argile pontée Al et aussi de faire le reste des expériences (isotherme et évaluation de l'effet des autres paramètres).

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbe  $R(\%) = f(t)$  (Equation 3.4).

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ✿ Temps : (0,02,10,15,20,30,,60,120,240,360,1080,1440) min
- ✿ pH = 4.
- ✿ Masse d'adsorbant = 16 mg.
- ✿ Volume de solution AH = 20 mL.
- ✿ Rapport solide/liquide = 0,8 g /L.

- ☀  $T^{\circ} = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- ☀ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

### 3.7.5. Influence de la concentration initiale de $C_0$ (AH)

L'étude de l'influence de concentration initial  $C_0$  sur l'adsorption des AH est effectuée pour des valeurs de  $[C_0]$  comprises entre 2 ppm et 30 ppm.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ☀ pH = 4.
- ☀ Masse d'adsorbant = 16 mg.
- ☀ Volume de solution = 20 mL.
- ☀  $C_{\text{AH}} = (2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 100)$  ppm
- ☀ Rapport solide/liquide = 0,8 g /L.
- ☀ Temps de contact = 3h.
- ☀  $T^{\circ} = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- ☀ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

### 3.7.6. L'effet de masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en variant le rapport solide/liquide de 200 mg/L à 1600 mg/L.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ☀ pH = 4.
- ☀ Masse d'adsorbant = (4, 12, 16, 20, 24, 28) mg.
- ☀ Volume de solution AH = 20 ml.
- ☀ Temps de contact = 3h.
- ☀  $T^{\circ} = 23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- ☀ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

### 3.7.7. Effet de la température

L'objectif de cette étude est de déterminer l'effet de la température sur l'adsorption de l'AH sur les argiles. Les valeurs de températures employées dans cette partie sont :  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ✿ pH = 4.
- ✿ Masse d'adsorbant = 16 mg.
- ✿ Volume de solution AH = 20 mL.
- ✿ Temps de contact = 3h.
- ✿  $T^\circ = (25, 30, 40, 50, 60 \text{ et } 70^\circ\text{C})$
- ✿ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

### 3.7.8. Influence des sels

L'étude de l'influence des sels a été effectuée en utilisant deux types de sels (NaCl, et  $\text{MgCl}_2$ ) à différentes concentrations cationique (10,50, 100, 150, 200, 250, 500 et 800 ppm).

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ✿ pH = 4.
- ✿ Masse d'adsorbant = 16 mg.
- ✿ Volume de solution AH = 20 mL.
- ✿ Rapport solide/liquide = 0,8 g /L.
- ✿ Temps de contact = 3h.
- ✿  $T^\circ = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- ✿ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn

### 3.7.9. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant. Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de petits flacons comme précédemment. L'étude se déroule à température ambiante. Le protocole consiste à introduire des masses croissantes d'adsorbant de 200 mg à 1600 mg par litre de solution.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- ✿ pH = 4.
- ✿ Masse d'adsorbant = (4, 12, 16, 20, 24, 28) mg.
- ✿ Volume de solution AH = 20 ml.
- ✿ Temps de contact = 3h.
- ✿  $T^\circ = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- ✿ Vitesse d'agitation = 250 oscil. /mn.

***CHAPITRE 04 :***  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

## **CHAPITRE 04 :**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

#### 4.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus à l'issue de cette étude. Nous commençons d'abord par la présentation de la longueur d'onde maximale ( $\lambda$  max) d'absorption dans ultraviolet et le visible (UV-Visible) de l'acide humique employé dans cette étude. Cette donnée constitue la clef pour l'exécution de toute étude. Ensuite, Nous présentons les résultats de caractérisation des argiles préparées, par les différentes techniques utilisées (CEC, DRX, IRTF). Et enfin, nous exposons les résultats d'adsorption concernant l'effet du pH et les différents paramètres réactionnels tels que la cinétique d'adsorption, la masse d'adsorbant, la concentration initiale d'acide humique, la température, et l'influence des sels ( $Mg^{++}$ ,  $Na^+$ ) sur les rendements d'élimination des Acides humiques.

Nous achevons ce chapitre par la présentation de l'isotherme de l'adsorption des acides humiques sur les argiles ainsi que les modèles employés pour décrire cette adsorption.

#### 4.2. Propriétés spectrophotométriques de l'adsorbat

Comme mentionné dans le chapitre précédent, La méthode d'analyse utilisée pour le dosage des acides humiques dans ce travail est la spectrophotométrie UV-Visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale ( $\lambda$  max), en faisant un balayage de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). La figure 4.1 montre les résultats obtenus de cette investigation.

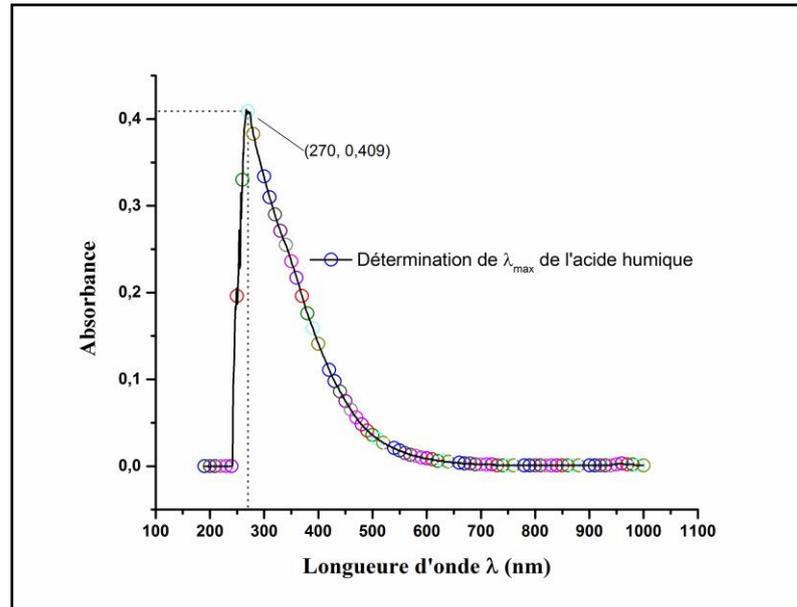


Figure 4.1 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  d'acide humique

D'après la courbe ci-dessus, il est clair que la longueur d'onde correspondant à la valeur  $\lambda = 270$  nm présente le maximum d'absorption de l'acide humique. De ce fait tous les prochains dosages de cette substance se font à cette longueur d'onde.

Tableau 4.1 : Valeur de  $\lambda_{\max}$

<b>Adsorbat</b>	Acide humique
<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	270

La deuxième étape est le traçage de la courbe d'étalonnage à  $\lambda_{\max}$ . Les résultats sont donnés sur le tableau 4.2 et la courbe d'étalonnage est présentée par la figure 4.2. Le coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.9992$ ) montre une linéarité satisfaisante de la courbe d'étalonnage.

Tableau 4.2 : Résultats de l'adsorption de l'AH de chaque étalon.

<b>Concentration De AH (mg/L)</b>	1	2	5	10	20
<b>Absorbance <math>\lambda = 270</math> nm</b>	0.0620	0.104	0.336	0.631	1.291

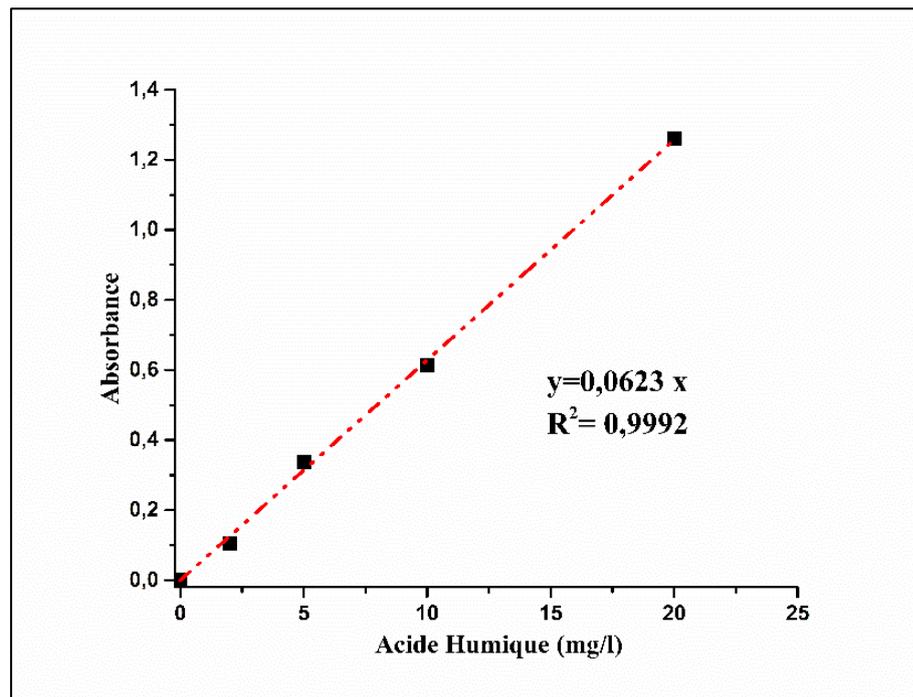


Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage d'acide humique

Nous précisons que l'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série de mesure, le tableau (4.2) et la figure (4.2) présentent un exemple de l'étalonnage.

### 4.3. Résultats de caractérisation des argiles préparées

#### 4.3.1. Diffraction par des rayons X

Nous avons effectué l'analyse par DRX de deux échantillons d'argile : sodée (MMT-Na) et traité par la solution PCBA (MMT-Al). Le domaine des angles  $2\theta$  inverti est compris entre  $2^\circ$  et  $80^\circ$ . Le résultat de cette analyse est présenté dans la figure 4.3.

Le fait à noter dans la comparaison des deux spectres et la disparition de quelques raies dans le spectre de la (MMT-Al) dont la raie  $3,35 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 32,11$ ) qui correspond aux quartzs. Ce fait nous le partageons avec un certain nombre d'auteur qui ont abouti au même résultat [63].

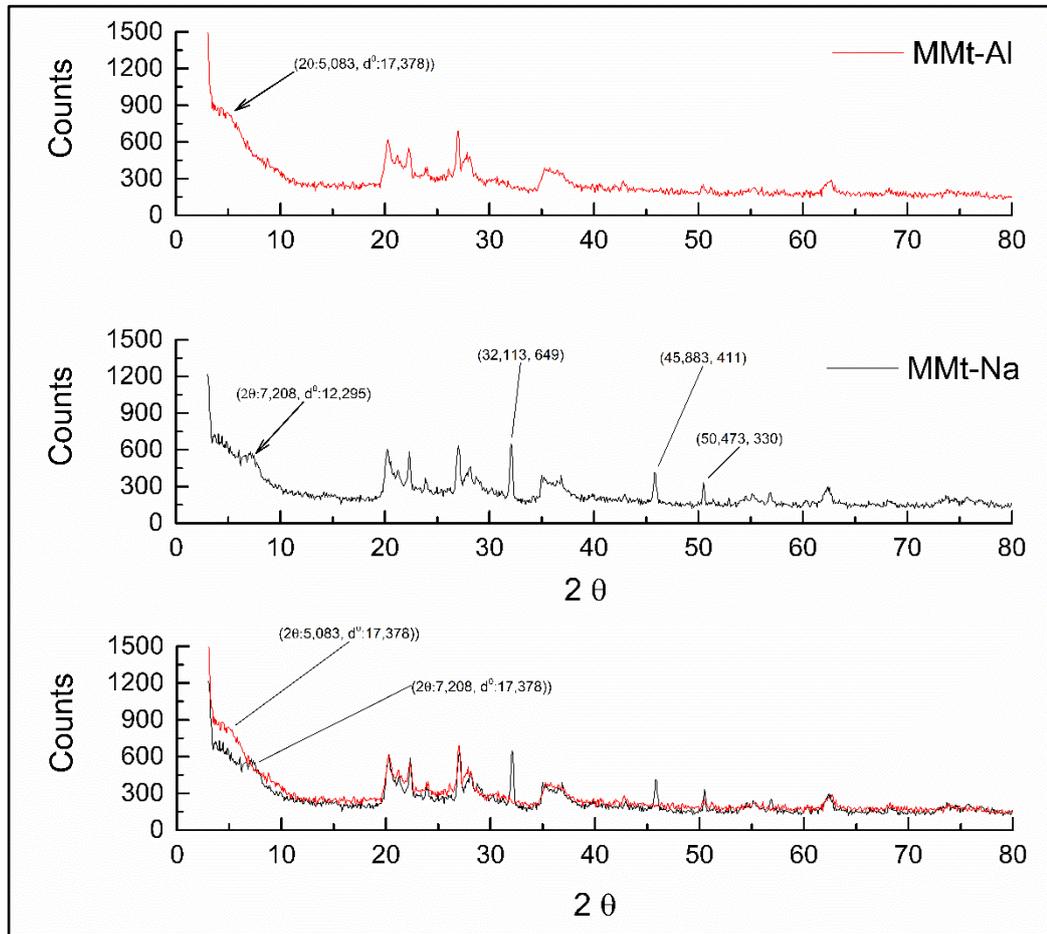


Figure 4.3 : Diffractogrammes de MMT-Na : (en noir), MMT-AL : argile traitée par la solution PCBA (en rouge).

Le tableau 4.3 présente les valeurs des distances basales  $d_{(001)}$  de ces échantillons.

Tableau 4.3 : distance basale des supports préparés.

Echantillon	Distance basale (Å)
MMT-Al	17.37
MMT-Na	12.29

D'après des études bibliographiques, la montmorillonite de Maghnia une fois purifiée et séchée, présente une distance basale entre 12-13 Å [57], [55]. Toujours selon la même bibliographie, le pontage de la montmorillonite par la solution d'aluminium révèle

des équidistances plus importantes, de l'ordre de 17Å et qui peut aller jusqu'à 20 Å. Cette augmentation est due essentiellement à l'intercalation de piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile purifiée (MMT-Na). Quand on examine nos résultats (tableau 4.3), nous remarquons que les distances basales obtenus sont dans le même rang de valeurs que celles trouvées dans la littérature.

#### 4.3.2. Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La figure 4.4 présente l'analyse par FTIR de l'argile sodée MMT-Na et pontée par l'aluminium (MMT-Al) ; et le tableau 4.4 récapitule les principales bandes d'absorption obtenues.

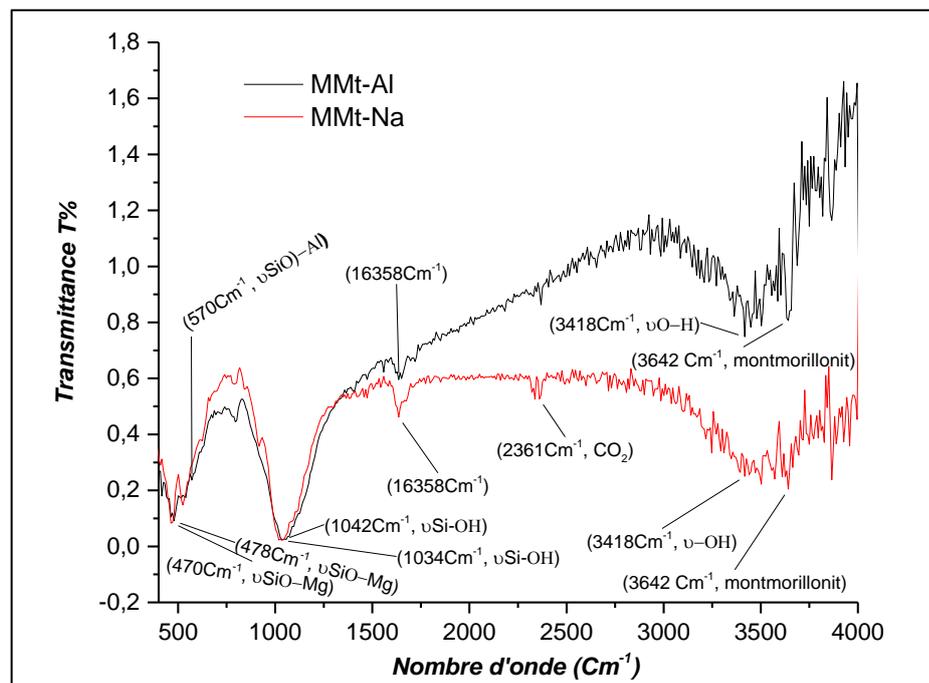


Figure 4.4 : Spectres Infrarouges : comparaison entre l'argile sodée MMT-Na (en rouge), et pontée par l'aluminium (MMT-Al) (en noir)

Tableau 4.4 : Principales bandes d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ .

Principales bandes d'absorption	MMT-Na	MMT-Al	
SiO-Mg	471	478	Déformation. Si-O-Al et Si-O-Mg
SiO-Al	/	570	
$\nu_{\text{Si-OH}}$	1034	1042	al. Si-O
Déformation <sup>b</sup>	1635	1635	Déformation O-H de l'eau adsorbée entre feuillets et allongement O-H de l'eau de constitution
Présence de Traces de $\text{CO}_2$	2361	/	La bande située à $2361 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration C-O du gaz carbonique $\text{CO}_2$ libéré à l'issue de l'oxydation de matière organique.
$\nu_{\text{O-H}}$	3418	3418	al. O-H de l'eau
Epaulement <sup>a</sup>	3642	3642	Allongement O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes d'Al)

<sup>a</sup> Epaulement caractéristique de la montmorillonite. <sup>b</sup> Déformation angulaire due aux molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire.

L'examen des spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

### Groupements OH :

La bande située dans l'intervalle  $3200\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg ( $3642 \text{ cm}^{-1}$ ) soit à 2 Al ( $3418 \text{ cm}^{-1}$ ) caractérisant la montmorillonite [57], [55].

La bande qui s'étale entre  $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

### Liaisons Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- Pour l'argile pontée (MMT-Al) la bande intense située entre  $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1042 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (MMT-Na), elle est située vers  $1034 \text{ cm}^{-1}$  entre  $1100$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$

Après le pontage la bande Si-O de  $1034\text{ cm}^{-1}$  est déplacée vers  $1042\text{ cm}^{-1}$  [59].

Les bandes situées à  $570$  et  $478\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg respectivement [60].

**Liaisons C-O :** La bande située à  $2361\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration C-O du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  libéré à l'issue de l'oxydation de la matière organique [61].

#### 4.3.3. La capacité d'échange cationique (C.E.C) et surface spécifique

Les valeurs des C.E.C et des surfaces spécifiques (SS) des supports préparés mesurées simultanément par le protocole du bleu de méthylène (figure 4.5) sont rassemblées dans le Tableau 4.5.

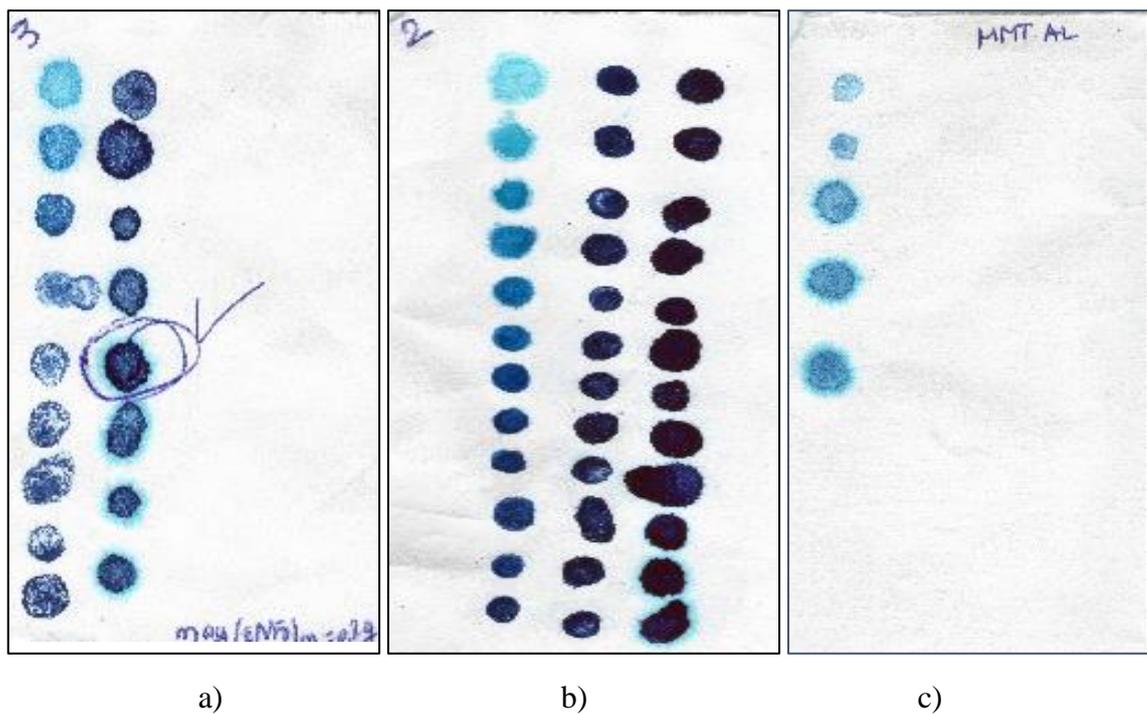


Figure 4.5 : Test du bleu de méthylène a) Bentonite (Roussel), b) MMT-Na, c) MMT-Al

Tableau 4.5 : Valeurs expérimentales de la C.E.C et surfaces spécifiques des supports préparés

	<b>Bentonite (Roussel) (ENOF, Algérie)</b>	<b>Bentonite MMT-Na</b>	<b>Bentonite pontée MMT-Al</b>
<b>Volume Mb ajouté</b>	13	35	35
<b>Masse Mb préparé</b>	2,50	2,50	2,50
<b>volume Mb préparé</b>	500,00	500,00	500,00
<b>Masse argile(g)</b>	0,2	0,5	0,5
<b>Masse Molaire MB</b>	319,87	319,87	319,87
<b>CEC (méq/100g)</b>	<b>101,60</b>	<b>109,42</b>	<b>9,38</b>
<b>SS (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>795,55</b>	<b>856,74</b>	<b>73,44</b>

L'examen des résultats montre que le pontage de la MMT-Na a manifesté une chute de la C.E.C et SS d'environ 90%. Ce résultat a également été trouvé dans certains travaux bibliographiques [61]. La perte en C.E.C est causée à la fois, par la libération des ions échangeables sous l'action de pontage qui consomme les charges dédiées à l'échange et par le traitement à haute température qui libère les protons des groupements hydroxyle des couches octaédriques partiellement neutralisés. Ces protons vont migrer dans les couches des argiles et occuper des sites d'adsorption. Cette migration est fondamentalement responsable de la perte de la C.E.C du produit calciné parce que ces protons ne sont plus accessibles pour l'échange d'ions [62].

Nous remarquons également que la valeur de la C.E.C de l'échantillon purifié (sodique) (109,42 *méq/100g*) est supérieure à celle de l'échantillon ENOF (101,60 *méq/100g*). Ceci peut s'expliquer par le fait que la bentonite d'ENOF possède un degré relativement élevé de sels solubles (impuretés) qui empêchent la saturation complète de ses sites échangeables. Par contre les sites échangeables de la bentonite sodique (MMT-Na) sont occupés par le sodium qui est facile à déplacer.

#### 4.4. Résultats d'adsorption

##### 4.4.1. L'effet du pH

L'évaluation de l'effet du pH est très importante dans cette étude, ceci a été souligné en chapitre 3 et aussi expliqué en chapitre 1. En effet, le support d'adsorption que nous avons adopté dans cette étude est une argile et par voie de conséquence il s'agit d'un échangeur cationique qui ne retient que les cations. Or la charge électrique de notre polluant (AH) dépend étroitement du pH ; il est de charge positive à  $\text{pH} < 4$  et de charge négatif à  $\text{pH} > 4$ .

La figure 4.6 montre l'évaluation de l'adsorption de l'AH sur l'argile pontée en fonction du pH. Nous remarquons une parfaite concordance avec ce qui a été dit dans le paragraphe précédent. En effet, aux  $\text{pH} < 4$  l'adsorption est maximale, plus de 80%, dû au phénomène d'attraction électrostatique, puisque l'adsorbat est de charge opposé à celle de l'adsorbant. En revanche, aux  $\text{pH} > 4$ , l'adsorption chute brusquement sous l'effet de la répulsion électrostatique puisque l'adsorbat a la même charge que celle de l'adsorbant.

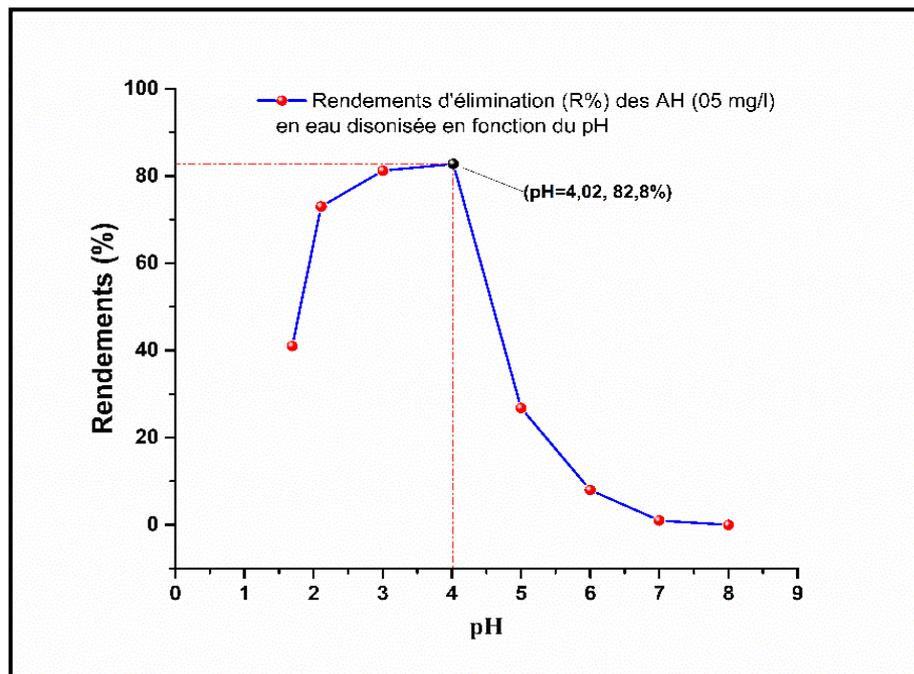


Figure 4.6 : Influence du pH sur l'adsorption  
( $V=20\text{ml}$ ,  $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{AH}}= 5 \text{ mg/l}$ ).

Dans la suite des expériences, nous avons donc fixé le pH à la valeur 4.

#### 4.4.2. Cinétiques d'adsorption

L'objectif de cette partie de notre travail a été, en premier lieu, de déterminer le temps au bout duquel un équilibre s'établit entre l'adsorption et la désorption. Ce temps, dit temps d'équilibre, est nécessaire pour l'étude de l'isotherme d'adsorption et aussi pour l'évaluation de l'adsorption en fonction des paramètres qui l'affectent. En second lieu, c'est d'estimer la vitesse d'adsorption de l'acide humique sur l'argile pontée. La figure 4.7 présente la courbe cinétique de l'adsorption de l'acide humique.

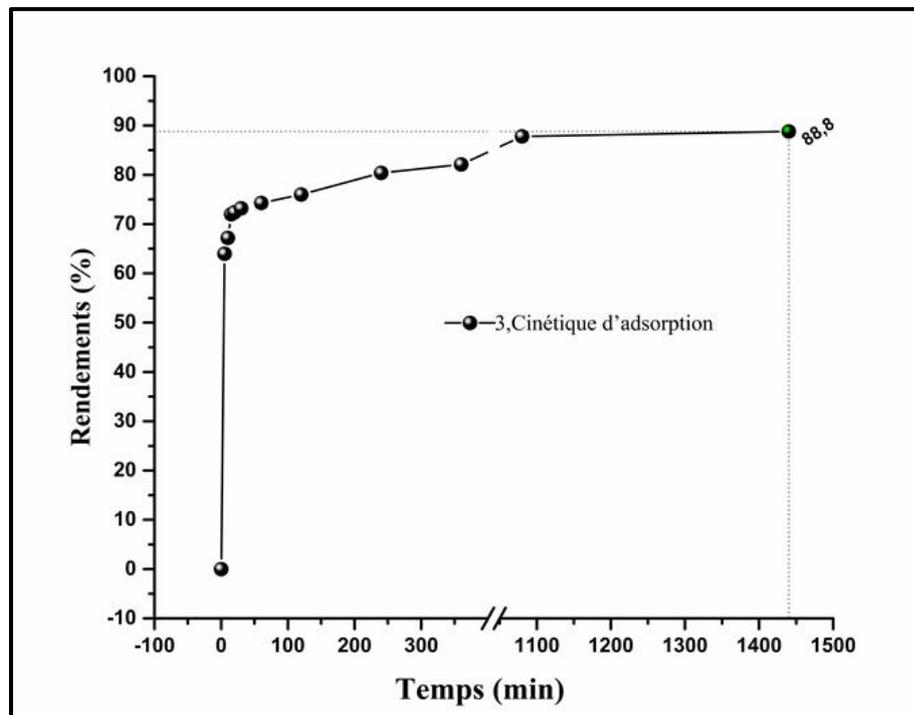


Figure 4.7 : Cinétique d'adsorption d'acide humique sur l'argile MMT-AL

D'après la représentation graphique, nous constatons que la rétention, exprimée en pourcentage, augmente instantanément dès les premières minutes et atteint 75% au bout d'une heure. Ensuite, elle continue d'augmenter lentement jusqu'à atteindre les 88% après 18 heures. A  $t = 3$  heures le rendement d'adsorption avoisine les 80%. Pour des raisons en relation avec l'occupation du laboratoire et vu que le rendement à 3 heures est proche du rendement final, nous avons considéré que le rendement à ce temps est proche du rendement au temps d'équilibre et nous l'avons donc adopté pour l'exécution des expériences restantes. Quant à la vitesse d'adsorption, nous remarquons que la réaction s'initie rapidement puis elle perd de vitesse au fur et à mesure qu'elle se rapproche de l'équilibre. On parle donc d'au

moins de deux étapes ; une étape rapide correspond à l'adsorption des acides humiques sur des sites facilement accessibles et une étape relativement lente correspond à la diffusion moléculaire des acides humiques vers les sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption.

#### 4.4.3. Effet de la concentration initiale

La Figure 4.8 ci-dessous présente l'évolution du rendement  $R(\%)$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  (ppm). L'examen de ces courbes montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale D'AH. Ainsi, à des concentrations initiales élevées, le taux de rétention d'AH diminue.

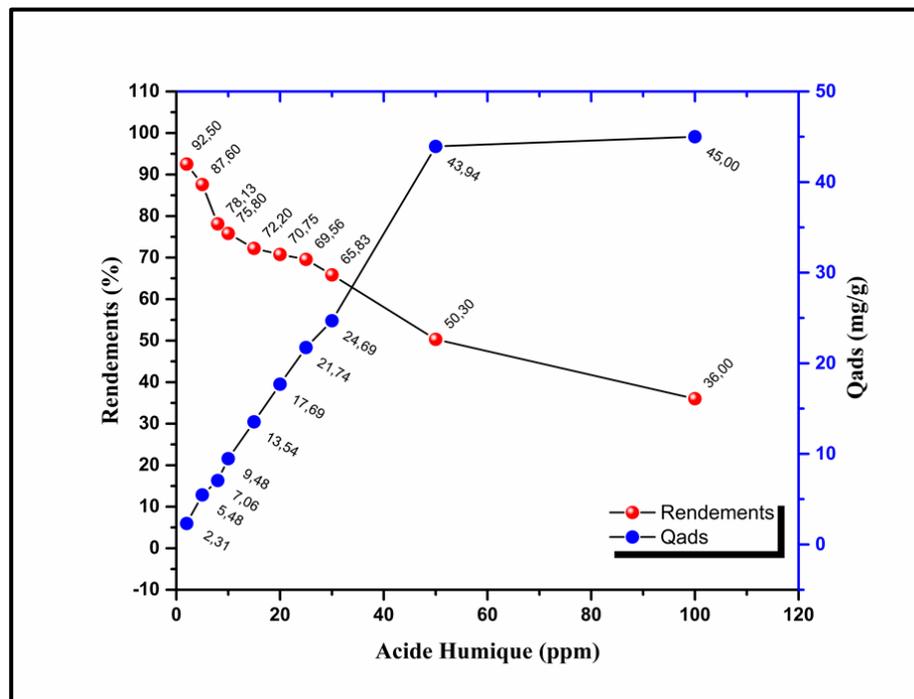


Figure 4.8 : Effet de la concentration initiale d'AH sur le rendement.

Pour l'adsorption, il est vrai qu'elle diminue avec l'augmentation des concentrations initiales puisqu'elle est exprimée en pourcent mais, en revanche, la quantité adsorbée  $Q_{ads}$ , exprimée en  $mg/g$ , augmente avec l'augmentation des concentrations initiales jusqu'à saturation du support d'adsorption, comme le montre la figure 4.8.

#### 4.4.4. Effet du rapport solide/liquide

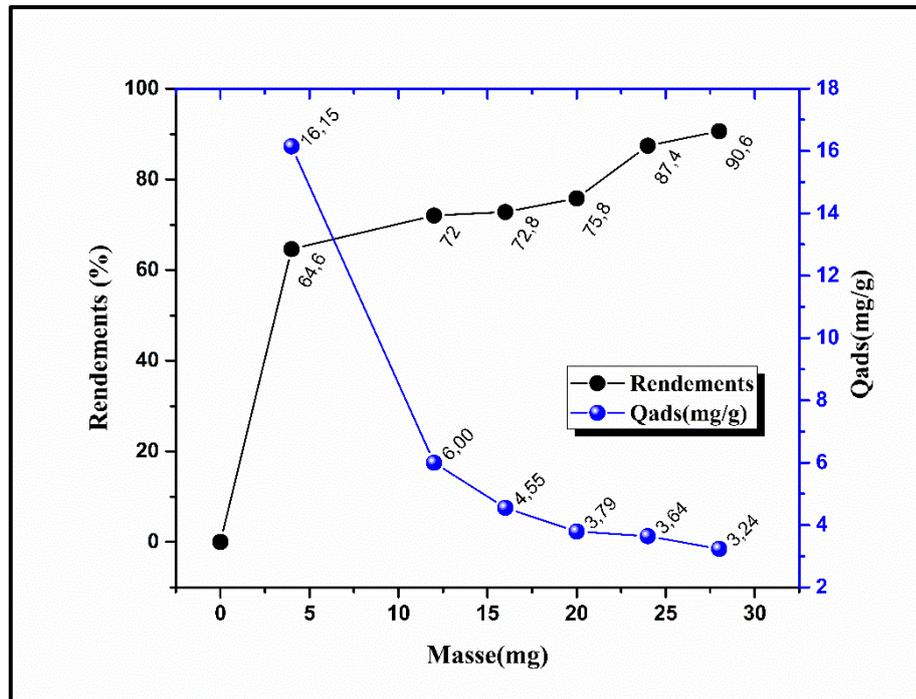


Figure 4.9 : Effet de la masse (MMT-Al) sur l'adsorption de l'acide humique

La figure 4.9 présente les résultats de l'étude sur l'évaluation de l'adsorption du AH en fonction du rapport solide/liquide. Nous constatons que, plus ce rapport augmente ; plus le taux d'adsorption augmente. Ce comportement est, tout à fait, explicable car l'augmentation du rapport solide/liquide implique une augmentation de la quantité d'argile et par voie de conséquences, une disponibilité des sites d'adsorption [66]. Par contre, la quantité d'adsorbée rapporté à la masse du solide diminue au fur et à mesure que la quantité d'argile augmente.

#### 4.4.5. Effet de la température

Les résultats indiquent que le taux d'adsorption est inversement proportionnel à la température. Plus la température augmente plus l'adsorption diminue et vice versa. Ce résultat était prévisible, car comme nous allons le voir, les interactions AH/argile sont de type physisorption telles que les forces d'attraction de Van Der Waals ou les forces électrostatiques (faibles) accompagnant la plupart des réactions d'échange d'ions[66]. De ce fait, avec l'augmentation de la température, l'agitation des espèces en interaction augmente

et les liaisons de faible énergie cèdent, renforçant ainsi les étapes de désorption [66] et conduisant à la diminution de l'adsorption comme le montre la figure 4.10.

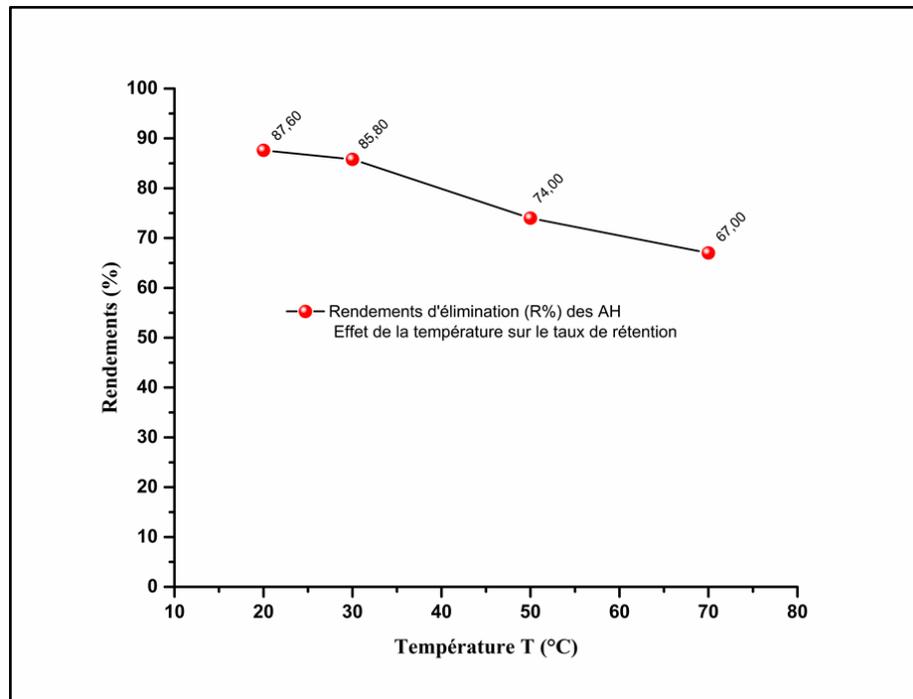


Figure 4.10 : Effet de la température sur le taux de rétention

#### 4.4.5.1. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques telle que l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  de l'adsorption de l'acide humique sur l'adsorbant ont été déterminés en utilisant les équations suivantes : [68]

$$K_d = \frac{Q_{ads}}{C_e} \quad 4.1$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_d \quad 4.2$$

Avec,  $Q_{ads}$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ;  $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $mg/L$ ) ;  $R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  : Température absolue (K) et  $K_d$ , le coefficient de de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution.

D'où, 
$$\ln K_d = -\Delta G^0 / RT \quad 4.3$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique, des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0 \quad 4.4$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^0$  de l'équation (4.4) dans l'équation (4.3), nous obtenons l'équation suivante (4.5) :

$$\ln K_d = \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^0}{R} \right) \times \left( \frac{1}{T} \right) \quad 4.5$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution  $k_d$  en fonction de l'inverse de la température  $\{k_d = f(1/T)\}$ , nous obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation 4.5 et déterminer en premier lieu l'enthalpie. L'entropie  $\Delta S$  est calculée par l'équation ci-dessous {4.6}.

$$\Delta S^0 = \left( - \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \right) \quad 4.6$$

Lorsqu'on trace  $\ln \left( \frac{Q_{ads}}{C_e} \right) = f \left( \frac{1}{T} \right)$  on obtient une droite d'ordonnée à l'origine  $\left( \frac{\Delta S^0}{R} \right)$  et de pente  $\left( \frac{\Delta H^0}{R} \right)$

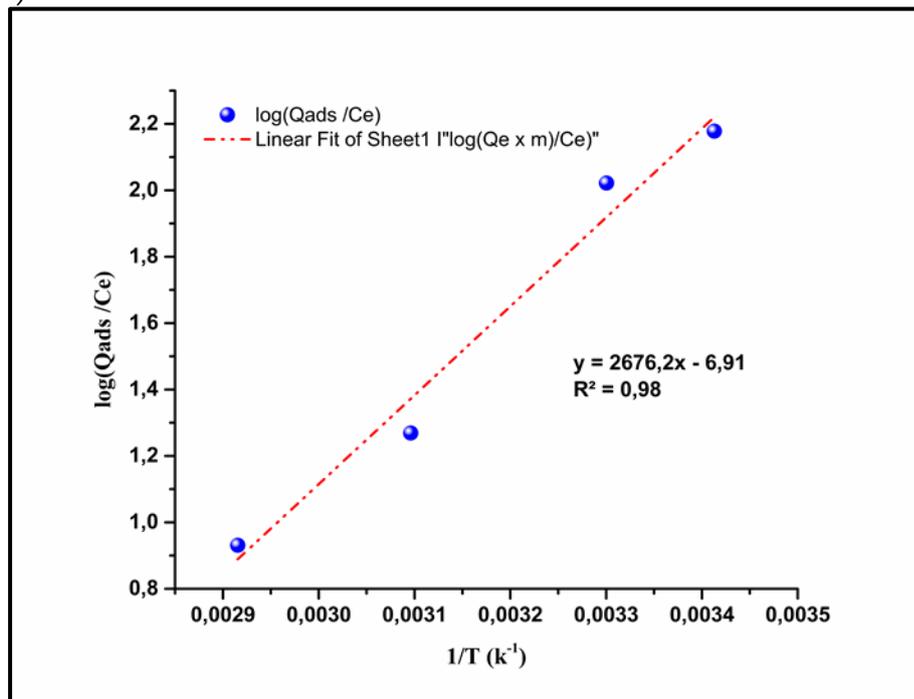


Figure 4.11: Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température

$$\Delta S^0 / R = -6,91 \quad \text{et} \quad -\Delta H^0 / R = 2676,2$$

Tableau 4.6 : Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques			
T(K)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol)	$\Delta G^0$ (KJ/ mol.K)
293,000	-22,25	-0.06	-54.17
303,000			-48.43
323,000			-36.94
333,000			-31.19

D'après le tableau 4.6, La valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures est inférieure à zéro ( $\Delta G^0 < 0$ ), ce qui prouve que le processus d'élimination de l'acide humique par l'argile pontée en solution est spontané.

Les valeurs calculées de l'enthalpie à différentes températures sont aussi inférieures à zéro ( $\Delta H^0 < 0$ ), ce qui montre que ce procédé est exothermique. La valeur faible de cette chaleur (< de 40 kJ/mole) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

La valeur faible de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de l'argile ponté durant l'adsorption de l'acide humique.

#### 4.4.6. Effet des sels

L'efficacité de l'adsorption d'acide humique peut être considérablement affectée par la présence d'ions  $Mg^{2+}$  et  $Na^+$ . Selon le Figure 4.12 ci-après, Nous remarquons que :

- lorsque la concentration de NaCl passe de 10 à 800 ppm, le taux de rétention chute de 90 à 75 %.
- lorsque la concentration de  $MgCl_2$  passe de 10 à 800 ppm, le taux de rétention chute de 70 à 56 %.

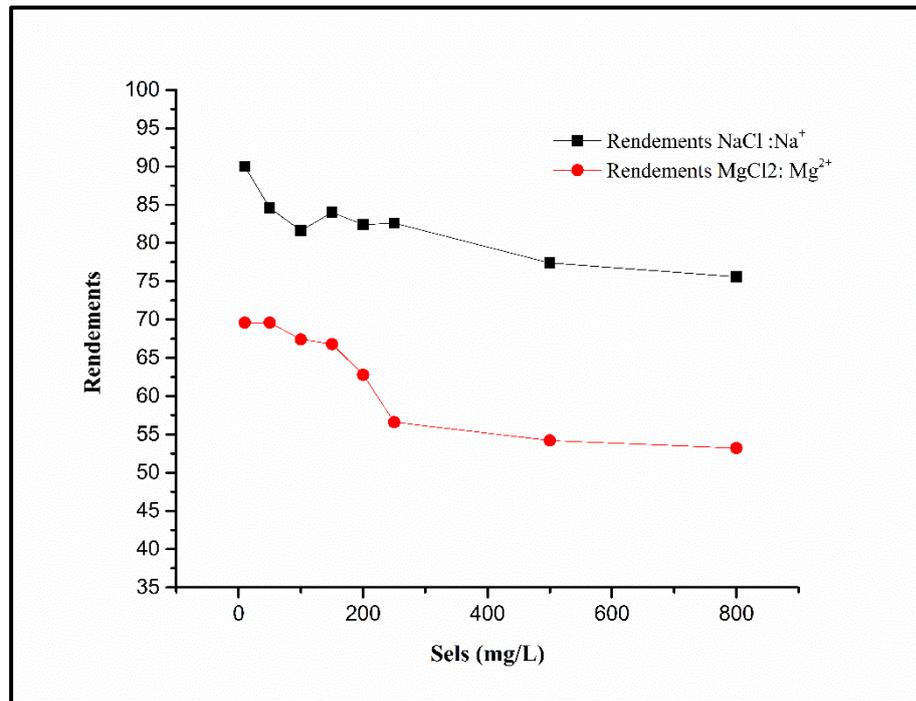


Figure 4.12 : Influence de la teneur en sels sur l'élimination des AH.

La diminution du taux d'adsorption du AH sous l'effet des cations Na<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup> trouve son explication dans le phénomène de compétitivité aux sites d'adsorption sur l'argile imposé par leur présence en grande quantité.

#### 4.4.7. Isotherme d'adsorption de la MMT-AL

L'isotherme d'adsorption de l'acide humique sur la MMT-AL est obtenue en traçant la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$ . La quantité adsorbée par la phase solide est obtenue par différence entre la teneur initiale en AH et sa teneur à l'équilibre en solution. Le résultat est présenté sur la Figure 4.13.

Tableau 4.7 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption d'AH par la MMT-AL

AH	Rapport solide/liquide (mg/L)	200	600	800	1000	1200	1400
	$C_e$		1,77	1,40	1,36	1,21	0,63
	$Q_{ads}$	16,15	6,00	4,55	3,79	3,64	3,24

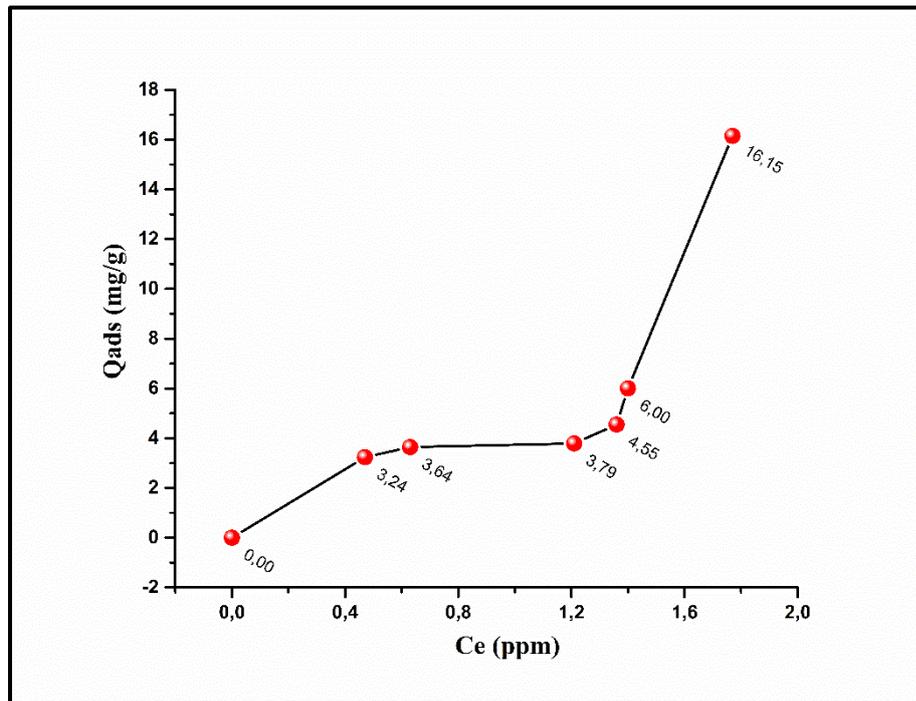


Figure 4.13 : Isotherme d'adsorption de l'acide humique par la MMT-Al.

De façon générale, cette isotherme est de type II d'après la classification de BET. Elle correspond en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes, cependant ce type d'isotherme peut résulter d'une somme d'isotherme de type I et de type III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Elle traduit une affinité adsorbat-adsorbat croissante.

#### 4.4.8. Modélisation des résultats de l'adsorption

Dans cette partie, nous suggérons la modélisation de nos résultats d'adsorption obtenus à l'aide du modèle de Freundlich et du modèle de Langmuir.

L'isotherme de Freundlich est préconisée notamment pour les surfaces hétérogènes. Par contre, le modèle de Langmuir décrit bien le cas ou des surfaces homogènes.

Les Tableau 4.8 et Tableau4.9 présentent les valeurs de la linéarisation selon Langmuir et Freundlich. Les figure 4.14 et figure 4.15 présentent les formes linéarisées des modèles utilisés. Les différents paramètres calculés sont regroupés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.8 : Les valeurs de la linéarisation selon Langmuir

AH	Rapport solide/liquide (mg/L)	200	600	800	1000	1200	1400
	$1/C_e$	0,56	0,71	0,74	0,83	1,59	2,12
	$1/Q_{ads}$	0,06	0,17	0,22	0,26	0,27	0,31

Tableau 4.9 : Les valeurs de la linéarisation selon Freundlich

AH	Rapport solide/liquide (mg/L)	200	600	800	1000	1200	1400
	Log $Q_{ads}$	2,782	1,792	1,515	1,332	1,292	1,174
	Log $C_e$	0,571	0,336	0,307	0,191	-0,462	-0,755

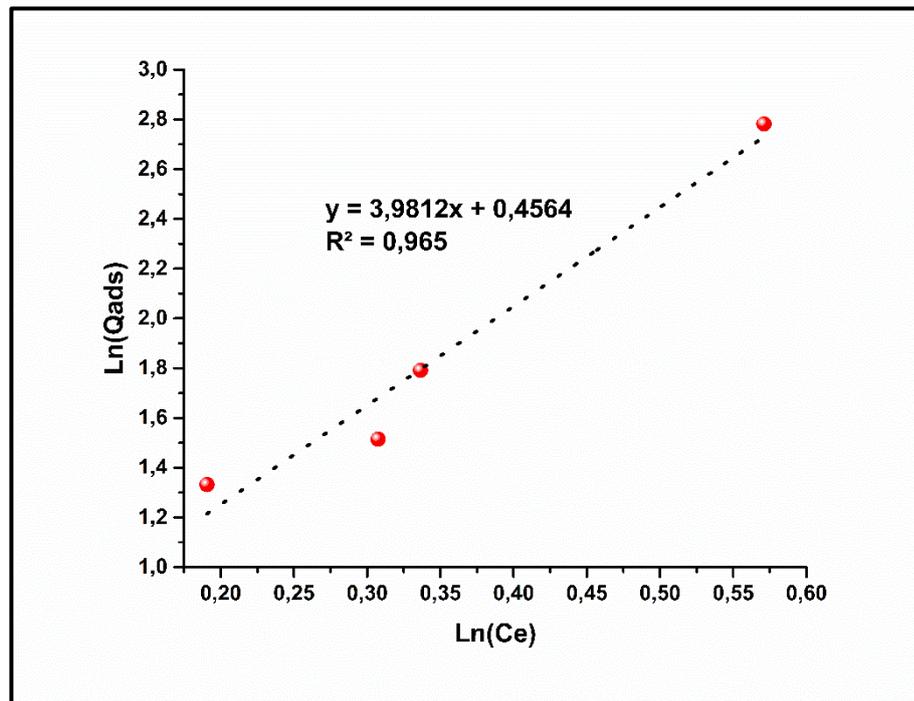


Figure 4.14 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Al.

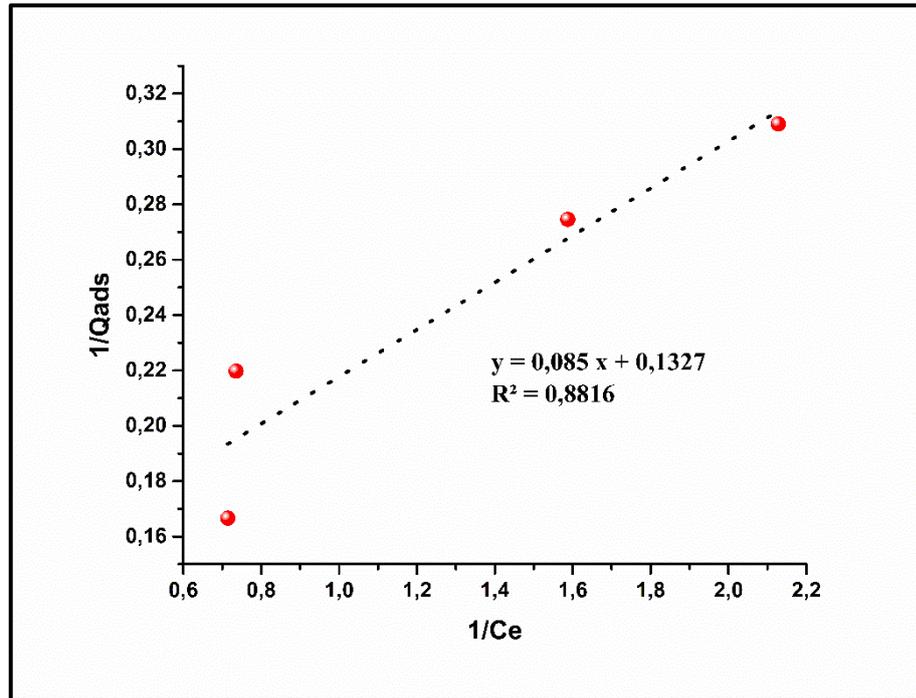


Figure 4.15 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Al

Tableau 4.10 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de l'acide humique par la MMT-Al.

Modèle	Paramètres du modèle	Résultats
Freundlich	1/n	3,98
	$K_F$	1,58
	$R^2$	0,965
Langmuir	$Q_{max}$ (mg/g)	7,54
	$K_L$ (l/mg)	1,561
	$R_L$	0,114
	$R^2$	0,88

Le modèle de Freundlich nous renseigne sur l'intensité d'adsorption des Acides humiques sur la surface de l'adsorbant (MMT-Al). En effet, la valeur de  $1/n = 3,98 (>1)$  indique que les acides humiques sont favorablement adsorbés sur la MMT-Al.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption  $Q_{max}$  (7,54 mg/g). Et d'après la valeur du facteur de séparation

adimensionnel  $R_L$  égale  $0,114 < 1$ , on déduit que l'adsorption de l'acide humique est favorable.

Il apparait à travers ces résultats que la valeur du coefficient de corrilation  $R^2$  obtenu avec la linéarisation de Freundlich est supérieure à celle trouvée pour Langmuir, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par le modèle de Freundlich.

***Conclusion***

## **CONCLUSION GENERALE**

L'amélioration de la compréhension des mécanismes qui gouvernent la rétention des polluants organiques par des argiles pontées est une étape essentielle dans le développement des techniques de traitement des eaux surfaciques, en particulier lorsque celles-ci sont destinés à la consommation humaine. Inscrit dans ce contexte, ce travail avait pour objectif principal l'étude de rétention d'une substance humique à savoir l'acide humique par une argile pontée provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Pour appréhender cette problématique, une étude expérimentale d'adsorption des AH sur argiles (MMt-Al) basée sur la technique batch a été réalisée et l'effet des paramètres affectant cette adsorption a été évalué.

Une synthèse bibliographique nous a permis dans un premier temps d'établir un état des connaissances sur les différentes catégories, sources et structures de substances humiques présentes dans les eaux naturelles. En effet, ces substances sont responsables de la coloration de l'eau et possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...). Dans un second temps, elle nous a permis de faire une description générale sur le procédé d'adsorption et les différents paramètres qui caractérisent ce phénomène, ainsi que, une étude des argiles et à leurs applications dans le domaine de dépollution des eaux.

Dans la première partie de cette étude expérimentale, nous avons préparé le support d'adsorption principal (MMt-Al), au passage nous avons aussi obtenu l'argile sodique (MMt-Na). Ces matrices adsorbantes ont été caractérisées par DRX, IRTF et ont été soumises à l'essai du bleu de méthylène.

L'analyse par DRX de la montmorillonite sodique montre que la distance interfollaie  $d_{001} = 12.29 \text{ \AA}$  est proche des données bibliographiques. Le pontage de la montmorillonite par solution pontante à base d'aluminium a permis d'écartier d'avantage l'espace interfollaie jusqu'à environ  $17 \text{ \AA}$ . Cette valeur est également incluse dans le domaine souvent rencontré dans la littérature et qui varie de 16 à  $20 \text{ \AA}$ .

L'analyse par IRTF nous a permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des bentonites, rencontrées dans la littérature.

L'étude de l'adsorption de l'acide humique sur la MMT-Al a révélé une chose très importante en relation avec l'ionisation de la substance qui dépend étroitement du pH. En effet, aux  $\text{pH} < 4$ , le AH s'ionise positivement ce qui permet à l'argile qui est un échangeur cationique de le retenir avec un taux avoisinant les 90%. Un rendement tout à fait acceptable au vu de la complexité structurale de la substance humique. La cinétique de rétention du AH est rapide au début de la réaction puis elle se ralentit avant l'établissement de l'équilibre. La réaction est spontanée et exothermique et peut sensible à la température.

Au terme de cette étude, il est raisonnable de dire que la rétention de l'acide humique sur l'argile pontée (MMT-Al) a réussi, et le taux de rétention en témoigne. Néanmoins, et à titre de recommandation, il serait intéressant de compléter ce travail par les études suivantes :

- Une étude dynamique du phénomène de rétention (en colonne) est à encourager pour mettre en évidence l'aspect hydrodynamique.
- Diversifier les adsorbants.
- Enfin, étendre l'étude aux autres substances humiques (acide fulviques et humine)

# ***APPENDICE***

## APPENDICE

### LISTE DES SYMBOLES

AH : Acide humique

$Al_x(OH)_y$  : poly cations d'aluminium (III)

Al : Aluminium

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat.

CE : Cation interfoliaire

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

CEC : capacité d'échange cationique

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

$d_{001}$  : distance basale

Dalton : exprime la masse d'un atome d'hydrogène et est égal à  $1,66.10^{-27}$  kg

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

$K_F$  : coefficient de Freundlich

$1/n$  : paramètre de Freundlich

$R^2$  : coefficient de corrélation

$K_d$  :  $Q_{ads}/C_e$  : appelé coefficient de distribution

$K_F, n$  : représentent les constantes de Freundlich.

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir.

MB : méthylène bleu

MMT-Al : montmorillonite pontée à l'aluminium.

MMT-Na : montmorillonite purifiée.

O : octaédrique

PAF : perte au feu

PCBA : solution pontante de polycations à base d'aluminium (III)

$Q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

$Q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)

R : constante des gaz parfaits (kJ/mol.K)

R% : rendement d'adsorption.

SS : surface spécifique

$T^\circ$  : température (K)

T : tétraédrique

X : charge du feuillet.

$\lambda_{\max}$  : longueur d'onde maximal

v : nombres d'onde

*La*  
*Bibliographie*

## LA BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Guergazi, D. Amimeur et S. Achour, «Elimination Des Substances Humiques De Deux Eaux De Surface Algériennes Par Adsorption Sur Charbon Actif Et Sur Bentonit,» *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°13, Mars 2013, pp. 125-137, (Mars 2013).
- [2] S. Achour, S. Guergazi et N. Harrat, «L'état des ressources en eau au Maghreb (Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration),» 241-256, Ed. *GEB-Environnement UNESCO, Maroc.*, (2009).
- [3] S. Achour et K. Moussaoui, «The chlorination of algerian surface waters ans its incidence on the formation of halogenated organic compounds,» *Envir.Technol.*, 15, 885-890, (1993).
- [4] S. Achour et N. Seghairi, «Possibilités de rétention de substances humiques par adsorption sur la bentonite,» *LARHYSS Journal*, N°.01, p. 2, (Mai 2002).
- [5] B. Souheila, «Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée,» *Mémoire de Magister en Chimie physique et analytique Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras*, p. 16, (2012).
- [6] Thurman EM, «Developments in biogeochemistry : Organic geochemistry of natural waters,» Ed. *NIJHOFF, Dr. W. Junk Publishers, DORDRECHT.*, p. 30, (1985).
- [7] M Astruc, «Propriétés chélatantes des substances humiques des eaux continentales,» *Séminaire sur les substances humiques, G.R.U.T.T.E.E., Rennes.*, (1986).
- [8] Thibaod H, «Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : Application aux eaux à potabiliser,» *Thèse de Doctorat d'Université de Poitiers, N° 90, Poitiers.*, (1987).
- [9] Lefebvre E, «Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la pré oxydation.» *Thèse Doctorat d'Université Poitiers.*, (1990).
- [10] Le Marchand D, «Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif,» *Thèse de Doctorat Ingénieur, Rennes.*, (1981).
- [11] S. Rajan et J. Watkinson, «Un acidulated and partially acidulated phosphate rock : agronomic effectiveness and the rates of dissolution of phosphate rock,» *Fert. Res.*, 33, pp267-277, (1992).
- [12] S. Chander et D. Fuerstenau, «Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 70 (3), pp 506-516, (1979).
- [13] M. Schnitzer et S. Khan, « Soil organic matter,» *New York, Elsevier Scientific Publication*, (1978).
- [14] Koriko et Moursalou, «Extractions, caractérisations et réactivités chimiques des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoé-kpogamé. Conséquences sur leur propriétés photodégradantes,» *Thèse de doctorat de l'Institut National des universités de Lomé (Togo) et l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand (France)*, (2010).

- [15] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, I. Khattech et K. Bouzouita, «Produit de solubilité apparent de la fluoroapatite frittée,» *An. Chim. Sci. Mat.*, 26 (6), (2001), 75-86, pp. 75-86, (2001).
- [16] B. Eyheraguibel, «Caractérisation des substances humiques biomimétiques -Effets sur les végétaux,» *Thèse de Doctorat, INP Toulouse France*, (2004).
- [17] F. J. Stevenson et M. A. Cole, «Cycles of soil,» *Second Edition. John Wiley & Sons, London*, (1999).
- [18] D. Stewart et G. J. Lawson, «Coal humic acids. In Humic Substances II : In Search of structure,» *M. H. B. Hayes, MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., Eds. New York*, (1989).
- [19] N. Senesi et G. Brunetti, «Chemical and Physico-chemical Parameters for Quality Evaluation of Humic Substances Produced during Composting,» *In The Science of Composting, European Commission*, (1996).
- [20] M. Schnitzer et S. Khan, «Humic substances in the environment,» *M. Dekker, New York*, p. 327, (1972).
- [21] A. Jablonski, «Physic, The Photochemistry of Carotenoids,» 94, p 38. (1935).
- [22] F. Stevenson, «Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter,» *In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John*, (1982).
- [23] Raoul Calvet, *Le sol : propriétés et fonctions, Volume 1, France Agricole Edition*, (2003).
- [24] R. Gaëlle, «Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution,» *Thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, France*, (2010).
- [25] S. Achour et S. Guergazi, «Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore,» *Rev. Sci.Eau*, 15, 3, 649-668., (2002).
- [26] N. Harrat, *Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore, (2007) mémoire de Magister, université d'Annaba, Algérie.*
- [27] D. Amimeur, «Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux,» *Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.*, (2012).
- [28] M. F. Edeline, «Epuración physico-chimique des eaux, 2ème édition,» *Ed. CEBEDOC, France*, (1992).
- [29] L. Robert, «Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur,» *Traité Génie et procédés chimiques, J 2730-2731*, (1989).
- [30] M. Jelly et Lurgi, «Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération,» *information chimique n°166*. (1997).
- [31] S. Laurette, «Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides,» *Thèse de doctorat ; université de Limoge*, (2004).
- [32] C. Chitour, «Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide solide,» *Ed. OPU, Alger.*, p. 462, (1992).
- [33] M. A. Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux » *Approche théorique et expérimentale*, (2002).
- [34] C. Chitour, «Physiochimie des surfaces,» *Ed. OPU, Alger*, p : 87-100, (2004).

- [35] BOUZIDI.Abelkader, «Etude du comportement du Cs et du Sr dans les sols de la région de Birine,» *Thèse de Doctorat Génie Chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique*, (2012).
- [36] K. Yahiaoui, «Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif.» *Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.*, (2010).
- [37] V. Leclerc, «Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs,» *Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°d'ordre 28.* (1995).
- [38] O. Hamdaoui et E. Naffrechoux, «Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters,» *Journal of Hazardous Materials*, (2007).
- [39] F. Al mardini, «Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles,» *Thèse de docteur Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, France*, (2008).
- [40] B. Legube, «Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable,» *Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France*, (1996).
- [41] C. Cardot, «Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus,» *Génie de l'environnement, Ed ellipses. France*, (2002).
- [42] C. Daines et B. Bozkaya, «Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires,» *Veolia Environnement Centre de Recherche sur l'Eau, Anjou Recherche.*, (2008).
- [43] M. Zouheyr, «Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique,» *Mémoire de fin d'études, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Faculté Des Sciences, Algérie*, (juin 2012).
- [44] E. Emna, «Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques,» *thèse doctorat, université de strasbourg, laboratoire d'hydrologie et de géochimie de strasbourg (umr7517)*, pp. 40-43, (mars 2011).
- [45] B. Sabrina, « Traitement Des Eaux Chargée En Nickel Pas La Bentonite Algérienne,» *These De Magister. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Département De Génie Chimique*, (2009).
- [46] A. Assifaoui, «Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation,» *thèse de doctorat. Université Hassan II Ain-Chock Faculté des sciences. Casablanca*, (mars 2002).
- [47] D. Ahmed, «Préparation Et Caractérisation Des Catalyseurs A Base Du Vanadium Supporté Sur La Bentonite Intercalée A l'Aluminium. Application A L'oxydation Du Cyclohexane Et A L'époxydation Du Cyclohexene,» *Thèse Du Master L'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen*, (2011).
- [48] W. Lertwimolnun, « Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion bivis,» *Engineering Sciences. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, French.* , (2006).

- [49] E. Eslinger et D. Peaver, «Clay minerals for petroleum geologists and engineers,» *SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA*, (1988).
- [50] T. Abdellah, «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée,» *Thèse De Doctorat Université Mohammed V Rabat N° D'ordre : 2309*, (Juin 2006).
- [51] I.Mrad, A.Ghorbel, D.Tichit, J.F.Lanbert, *Applied clay science* 12 349-364, (1997).
- [52] S. Narayanan, K. Deshpande, *Applied Catalysis A : General* 193 17–27., (2000).
- [53] M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M.A. Bañares-Muñoz, V. Rives, S.A. Korili, A. Gil, L.M. Gandia, J.-F. Lambert., « *Catalysis Today* 78 181–190.,» (2003).
- [54] F. Tomul, S. Balci., « *Applied Clay Science* 4313–20,» (2009) .
- [55] BOURAS Omar, «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation,» *Thèse de doctorat, chimie et microbiologie de l'eau, Limoges*, (2003).
- [56] Khalaf H. Bouras O. et Perrichon V, «Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite,» *journal of microporous mater*, pp. 141-150, (1997).
- [57] O. Bouras, J. C. Bollinger, M Baudu , H. Khala, «Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays,» *Appl. Clay Sci.*, 37, p. 240–250, (2007).
- [58] Bouras, O., Houari, M., Khala, H, «Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite,» *Toxico. Envi. Chemical.*, 70, pp. 221-227, (1999).
- [59] Benamar CHEKNANE, «Etude De La Granulation de Supports Hydrophobes a Base D'argiles Pontées et de Matériau Inerte : Application A la Mobilité et A L'adsorption Dynamique,» *THESE DE DOCTORAT, en Chimie Industrielle, Université Saad Dahlab De Blida* , (Novembre 2010) .
- [60] Y. Yukselen et al, «Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils,» *Journal of Engineering Geology* 102, 38–45, (2008).
- [61] N. Muhammad, «Hydraulic, diffusion, and retention characteristics of inorganic chemicals in betonies,» *Thèse de Doctorat, University of South Florida*, (2004).
- [62] B. Cheknane, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel et M. Pontie, «Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée,» *Rev. Energ. Ren. Vol. 9*, pp. 11- 16, (2006).
- [63] Mme AMIROUCHE LEILA, «Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes,» *Memoire De Magister En Chimie Option : Chimie De l'Environnement ; Université Mouloud Mammeri De TIZI-OUZOU*, (2011).
- [64] DJENNI Zoubida, «Etude du processus d'isomérisation du m-xylène : Réaction, catalyseurs et modes de chauffage conventionnel et micro-ondes,» *Thèse DOCTORAT, Université M'HAMED BOUGUERRA -BOUMERDES, Spécialité : Génie Chimique*, (octobre 2008).
- [65] J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods,» *J. Clays and Clay minerals, Vol. 49, 5,*, p. 410, (2001).

- [66] Karakassides. M .A, petridis. D et Gournis, «Infrared Reflectance Study of Thermally Treated Li- and Cs-Montmorillonites,» *Clays Clay Miner*, vol 45, 5, p. 649, (1997).
- [67] Abderrahmane Ararem, «Adsorption Du Cesium Et Du Strontium Sur Supports Argileux Modifies A Base D'une Bentonite Algerienne,» *These De Doctorat En Chimie Industrielle, Universite Saad Dahlab De Blida*, (2013).
- [68] Yang, R. T., « Adsorbents : fundamentals and applications,» *John Wiley & Sons, Inc*, (2003).
- [69] DERAFA Garmia, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques,» *Mémoire de Magister en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Setif-1-*, (2014).