

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 PROCÉDES

Spécialité : Technologies des matériaux

Intitulé du mémoire

**ADSORPTION COMPETITIVE DE COUPLE DE METAUX
SUR DES GRAINS A BASE D'ARGILE PONTEE AU FER ET
DE GLUTEN**

Présenté par :

M.CHEKNANE MOUSSA

Encadré par :

Dr ZERMANE.F

Année universitaire 2016/2017

Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier la capacité d'adsorption en mélange des ions Cu^{2+} et Cd^{2+} par une bentonite (forme granulée) du gisement de Roussel, en variant le pH, la concentration du milieu. Les mécanismes d'élimination des polluants, ont été déterminés à partir de leurs isothermes d'adsorption.

La cinétique d'adsorption des deux polluants sur les grains adsorbants passe par deux étapes : fixation rapide des métaux, ensuite un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat avec une quantité d'adsorption du Cadmium supérieur à celle du Cuivre. Le temps de contact est alentour 3h.

Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption des deux polluants cationiques ont montrés que la quantité adsorbée augmente avec le pH pour les deux métaux, et révèlent un pH de 5 pour le cuivre et 7 pour le cadmium. L'effet de la concentration sur l'adsorption au pH optimal a montré que l'augmentation de la concentration initiale, augmente la quantité adsorbée pour les deux polluants. L'étude de l'absorption compétitive montre une amélioration dans les quantités adsorbées pour chaque adsorbat par effet de synergie.

Mots Clés : Adsorption, Isotherme d'adsorption, Granulation, Métaux lourds.

Abstract

The objective of this work, is the study of the adsorption capacity of Copper, & Cadmium ions, by bentonite (granular form), from Roussel Field, by the varying the pH, the environment concentration. The Pollutants elimination mechanisms were determined using their adsorption isotherm.

Cationic Pollutant Adsorption kinetic on adsorbent granules is done on two steps: fast fixation of metals, then an adsorbant/adsorbate equilibrium state, with a superior quantity adsorbed of Cadmium compared to copper. The pH effect results on the adsorption of the two cationic pollutants have showed that the adsorption quantity increases with pH, for the two metals, then it stabilize in the case of copper. The concentration effect on the adsorption, on the optimal pH, has showed that by increasing the initial concentration, the adsorbed quantity increases too. The competitive adsorption study has showed an amelioration of the adsorbed quantities. The cadmium maximal quantity increases nearly eight times, in the other side, copper quantity increases more than three times.

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherm, Granulation, Heavy metals.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قدرة إمتزاز شوارد النحاس والكادميوم بواسطة البانتونيت (ذات الشكل الحبيبي) من حقل روسيل، بتغيير درجة الحموضة و كذا تركيز الوسط. آليات فصل الملوثات، تم تحديدها انطلاقا من منحنيات الإمتزاز متساوية الحرارة.

حركية إمتزاز الملوثات الكاتيونية على الحبيبات تتم وفق مرحلتين : تثبيت سريع للمعادن، ثم مرحلة استقرار مع كمية ممتزة أكبر للكادميوم مقارنة مع النحاس. نتائج تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز للملوثين أظهرت أن الكمية تزداد بزيادة درجة الحموضة، ثم تستقر في حالة النحاس. تأثير التركيز الإبتدائي في درجة الحموضة المثالية أظهر أنه بزيادة التركيز تزداد الكمية الممتزة. دراسة الإمتزاز التنافسي أظهرت تحسن الكميات الممتزة. بقيمة قصوى بالنسبة للكادميوم بلغت ثمان مرات تقريبا، في حين أنه بالنسبة للنحاس بلغت الزيادة أكثر من ثلاث مرات.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، منحنيات الإمتزاز متساوية الحرارة، التثبيت، المعادن الثقيلة.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au niveau du Département de Génie des Procédés de l'Université Saad DAHLAB de Blida.

J'ai d'abord eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement, et je remercie très chaleureusement Dr. ZERMANE Faiza, Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida pour ses encouragements dans les périodes de doute.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur CHEKNANE Omar, Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida pour son implication, conseils et pour l'aide précieuse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur TAOUTI Mohammed Benabdellah, le chef département de Génie des Procédés, de l'université Ammar THELIDJI Laghouat, qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire.

Avec admiration, respect et tout mon amour je remercie l'appui infini de mes parents, ma femme et mes petits Roka & Adem sans qui je ne serai pas où j'en suis aujourd'hui.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'université de Laghouat (Enseignants, ingénieurs techniciens de laboratoire) pour leur gentillesse, soutiens et amitiés.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Classes des isothermes d'après Gilles <i>et al.</i>	08
Figure 1.2	Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.	15
Figure 1.3	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1	15
Figure 3.1	Analyse granulométrique des grains préparés GSMPM-Fe	33
Figure 3.2	Test de friabilité des grains préparés GSMPM-Fe	35
Figure 3.3	Observation en microscopie électronique à balayage	36
Figure 3.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	37
Figure 3.5	Courbe d'étalonnage du cuivre	38
Figure 3.6	Courbe d'étalonnage du cadmium	39
Figure 3.7	Cinétique d'adsorption du Cuivre	40
Figure 3.8	Cinétique d'adsorption du Cuivre	40
Figure 3.9	Influence du pH sur l'adsorption du cuivre	42
Figure 3.10	Influence du pH sur l'adsorption du cadmium	42
Figure 3.11	Effet de la concentration de la solution polluante sur l'adsorption du Cuivre	44
Figure 3.12	Effet de la concentration de la solution polluante sur l'adsorption du Cadmium	44
Figure 3.13	Isothermes d'adsorption du Cd sur montm-Fe _x (OH) _y -CTAB en présence du Cu à différents rapports A : pH=3, B : pH=5	46
Figure 3.14	Isothermes d'adsorption du Cu sur montm-Fe _x (OH) _y -CTAB en présence du Cd à différents rapports C : pH=3, D : pH=5	47
Tableau 1.1	Différences principales entre les deux types d'adsorption	04
Tableau 1.2	Les valeurs de CEC de certains minéraux	16
Tableau 2.1	Conditions opératoires du spectromètre pour le Cu et le Cd.	29
Tableau 2.2.A	Conditions expérimentales de l'adsorption compétitive du Cuivre	32
Tableau 2.2.B	Conditions expérimentales de l'adsorption compétitive du Cadmium	32
Tableau 3.1	Propriétés physiques des granulés adsorbants GSMPM-Fe	34
Tableau 3.2	Potentiel zêta et pH _{pzc} des granules GSMPM-Fe	34
Tableau 3.3	Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations du liant.	35

APPENDICE A LISTE DES ABREVIATIONS

CAG	Charbon actif granule
CAP	Charbon actif en poudre
CIAP	Complexes inorgano-argileux en poudre
CIMP	Complexes inorgano-montmorillonites en poudre
COAP	Complexes organo-argileux en poudre
COIAP	Complexes organo-inorgano-argileux en poudre
COIAG	Complexes organo-inorgano-argileux granule
COIMP	Complexes organo-inorgano- montmorillonites en poudre
COMP	Complexes organo-inorgano-montmorillonites en poudre
CTAB	Bromure de cétyltrimethyl ammonium
COIA-Al	Complexes organo-inorgano-argileux à base d'aluminium
COIA-Fe	Complexes organo-inorgano-argileux a base de fer
JB28	Jaune basique 28
Mont-Na	Montmorillonite sodique

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1. Généralité sur l'adsorption	5
1.1.1. Types d'adsorption	5
1.1.2. Facteurs influençant l'adsorption	7
1.1.3. Les étapes de l'adsorption	8
1.1.4. Modèles d'adsorption	10
1.1.5. Applications en système monocomposé et en mélanges	12
1.1.6. Principaux adsorbants	15
1.2. Aperçu sur les argiles	15
1.2.1. Structure de minéraux argileux	16
1.2.2. Propriétés des argiles	18
1.2.3. Argiles modifiées	19
1.3. Métaux lourds	20
1.3.1. Toxicité des métaux lourds	20
1.3.2. Cuivre	21
1.3.3. Cadmium	21
1.4. Généralité sur la granulation	22
1.4.1. Granulation par voie sèche	22
1.4.2. Avantages et inconvénients de la granulation par voie sèche	24
CHAPITRE II	
MATERIELS ET METHODES	25
2.1. Préparation des grains	26
2.2. Méthodes de caractérisation des supports (COIAP et COIAG)	29
2.2.1. Analyse granulométrique	29
2.2.2. Tests de délitement	29
2.2.3. Test de friabilité	29
2.2.4. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	29

2.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET)	30
2.2.6. Analyse par spectrométrie infrarouge (IRTF)	30
2.2.7. Zétamétrie	31
2.3. Application a l'adsorption	31
2.3.1. Analyse par spectrométrie d'adsorption atomique	31
2.3.2. Choix des polluants étudiés	32
2.3.3. Méthodes de dosage	32
2.3.4. Préparation des solutions étalons	32
2.3.5. Cinétique d'adsorption (temps de pseudo-équilibre)	33
2.3.6. Effet de pH	33
2.3.7. Effet de la concentration initiale	34
2.4. Adsorption compétitive des deux polluants	34
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
3.1. Caractérisation des supports adsorbant	37
3.1.1. Analyse granulométrique	37
3.1.2. Tests de délitement	38
3.1.3. Test de friabilité	39
3.1.4. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	40
3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	40
3.2. Résultats de l'adsorption	42
3.2.1. Courbe d'étalonnage	42
3.3. Etude de l'adsorption des deux polluants (Cu^{+2} et Cd^{+2})	43
3.3.1. Cinétique d'adsorption	43
3.3.2. Isotherme d'adsorption	45
CONCLUSION	53

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La protection et la gestion de l'eau potable sont devenues aujourd'hui le point central de l'inquiétude, aussi bien des opinions publiques que des autorités. C'est ainsi qu'à long terme, tout rejet de polluants, en particulier peu biodégradables ou toxiques, est considéré comme une menace pour la production et préservation d'eaux potables. C'est pourquoi, il est recommandé de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau de tous les effluents.

La présence de métaux lourds dans les eaux de rejet industriel, est à l'origine de la pollution des eaux de surfaces ainsi que des problèmes rencontrés au cours de leurs traitements de potabilisation. Au regard des normes antipollution qui limitent les teneurs des différents polluants dans les eaux de rejet industriels à des taux de plus en plus faibles, il est devenu nécessaire de mettre en œuvre des procédés simples et peu coûteux, capables de répondre à ces exigences.

Dans cette optique, plusieurs procédés, entre autres, la coagulation-floculation, l'extraction par membrane émulsionnée, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, elles se sont avérées très onéreuses. A ce titre, de nombreux chercheurs se sont alors orientés vers d'autres procédés de traitement basés essentiellement sur les matériaux naturels (les argiles, oxydes, zéolithes,...., etc.) et certaines matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...)

L'intérêt accordé à l'étude et l'utilisation des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général et les argiles en particulier. Cette propriété, est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenus dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé. La bentonite de la région de Maghnia fait partie de cette

catégorie de solides. Son abondance lui vaut actuellement d'être utilisé dans l'industrie, mais son utilisation dans la lutte antipollution, peut également être envisagée en raison de sa non toxicité.

L'objectif de notre travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'un matériau disponible et abondant, en l'occurrence une bentonite brute provenant du gisement de Roussel, (Maghnia) modifiée et mise sous forme de grains, en système monocomposé simple et en mélanges binaires. Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} ont été choisis pour représenter les métaux lourds, contenus dans les effluents industriels liquides. Leur comportement vis-à-vis du solide brut et purifié, a été étudié. Avant son utilisation, la bentonite a été purifiée au laboratoire à l'aide de différentes techniques physico-chimiques ensuite modifiée et mise en forme granulée.

Les essais d'adsorption des ions métalliques ont été réalisés, en faisant varier le pH et la concentration du milieu sorptionnel. Les mécanismes d'élimination des polluants, résultant de ce procédé, ont été déterminés à partir de leurs isothermes d'adsorption respectives.

Ce travail est divisé en deux grandes parties :

- une partie théorique où sont passées en revue les données récentes de la littérature sur les argiles, la présence des métaux lourds, leur toxicité et enfin des généralités sur le phénomène d'adsorption et sur la granulation. Cette partie fait l'objet du premier chapitre.
- une deuxième partie où on expose la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les tests d'adsorption du polluant le cuivre seul sur des grains adsorbants et en présence du cadmium, et inversement.
- une troisième partie relative aux résultats et discussions, faisant l'objet du dernier chapitre, où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre travail, suivis d'interprétations des phénomènes observés.

Enfin nous terminons notre mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralité sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [1]. L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir des solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement quand l'adsorbant employé est peu onéreux. Certains adsorbants possèdent dans leurs surfaces des pores comprenant des fonctions organiques tels que les groupements hydroxyles permettant la formation de liaison hydrogène, tandis que d'autres substances possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champs électrique intense dans les pores [2]. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'élimination des métaux en solution [3, 4, 5, 6].

1.1.1. Types d'Adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées

1.1.1.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction de type Van der Waals entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température.

1.1.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, c'est-à-dire avec une transformation de la surface. Dans la chimie sorption, l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10 kcal/mole. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie (E activation) qui est par la suite restituée quand l'adsorption a eu lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [7].

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

Tableau 1.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 10 kcal/mol	> 10 kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépond de la nature des liens)

1.1.2. Facteurs influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) aura une tendance particulière à l'adsorption sur sa surface. Il y a donc "une concurrence " entre les divers constituants pour le substrat, mais pratiquement le soluté est dans la plus part des cas plus adsorbable que le solvant.

La quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont le pH de la solution qui est un paramètre important dans la mesure où il influence la charge de surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu sorptionnel influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [8, 9].

Les charges électrique superficielles du solide adsorbant et celle du soluté ont aussi une influence remarquable sur l'adsorption, car les interactions entre ces derniers peuvent être simplement de nature électrostatiques, mais elles présentent souvent un caractère de liaisons covalentes « chimisorption ».

D'une façon générale l'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément à savoir : [10, 12] :

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

D'autres facteurs peuvent influencer le phénomène de l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [11] :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...)

1.1.3. Les étapes de l'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus [13]. Ces étapes sont :

- Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption [14].

1.1.3.1. Isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_t) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit des relations non cinétiques $Q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [15].

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante [16]:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Avec :

Q_t : quantité adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

V: volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg.l^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg.l^{-1}).

1.1.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. (1974) ont proposé une classification des modèles d'adsorption dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme étant les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [16]. Ces classes sont représentées sur la figure I.1. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbant et l'adsorbé, dont les plus importantes sont les suivantes [17] :

- ✓ la forme de l'isotherme.
- ✓ l'existence de paliers sur les isothermes.
- ✓ le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- ✓ l'orientation des molécules adsorbées.

A. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elles signifient que le rapport entre la concentration de l'adsorbé dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d (l.kg^{-1}) [16]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

B. Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

C. Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard » indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [18]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave. Ce type de courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [16].

D. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique : ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès que leurs surfaces se couvrent par ces composés, d'autres molécules organiques s'adsorbent plus facilement. Ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [16].

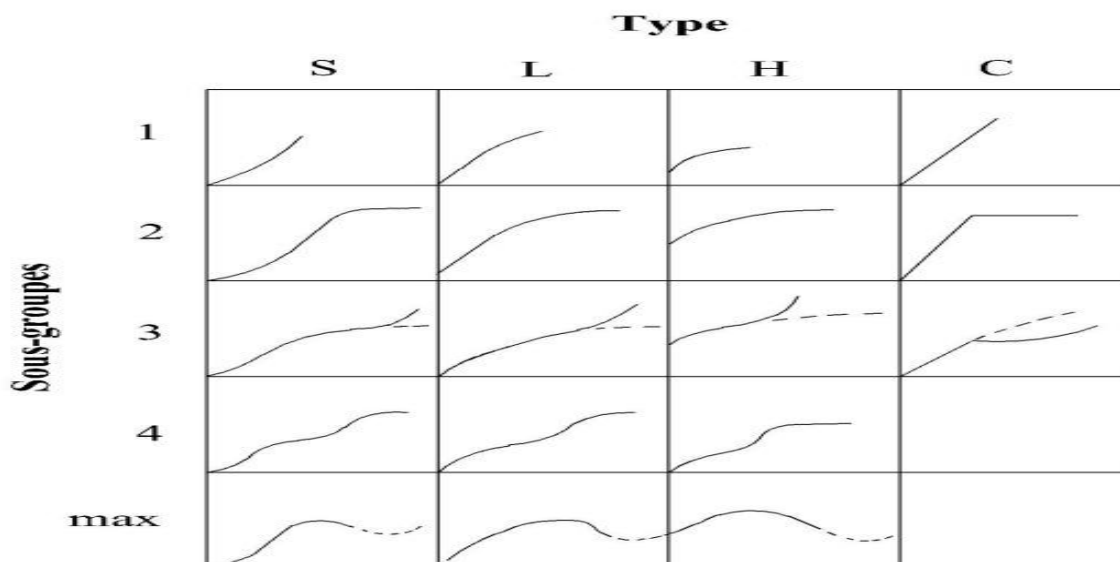


Figure 1.1 : Classes des isothermes d'après Gilles *et al.* [16]

1.1.4. Modèles d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés en décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Parmi les différents modèles on cite les plus couramment rencontrés :

1.1.4.1. Modèle d'adsorption de Langmuir (1915)

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide Q (mg/g) est exprimée par la relation :

$$Q = \frac{Q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2)$$

Avec :

Q : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹).

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

K : la constante de l'équilibre d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg.L⁻¹).

1.1.4.2. Modèle de Freundlich (1926)

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Cette isotherme est la plus utilisée pour l'adsorption des composés à partir de solutions diluées. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$Q = K_f * c^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

K_f, n : représentent les constantes de Freundlich.

1.1.4.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et le toluène dans une phase aqueuse sur charbon actif [19,20].

Il a comme expression [18] :

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e^{1/n}}{1 + b \cdot C_e^{1/n}} \quad (4)$$

Avec :

Q : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹).

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg.L⁻¹).

b(1/mg), n : représentent les paramètres du modèle.

1.1.5. Applications de l'adsorption en système monocomposé simple et en mélanges

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm).

L'adsorption et les conditions de sa mise en œuvre dépendent des gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou sur des zéolithes.

Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés dans l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques et certaines préparations pharmaceutiques.

En ce qui concerne la purification des liquides par adsorption on trouve les applications suivantes:

- Le traitement des eaux potables sur lit du charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels.
- La décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- L'élimination des polluants dans les eaux industrielles ou alimentaires [21].

Nous présentons dans ce qui suit une revue bibliographique par chronologie des travaux réalisés dans le domaine d'adsorption en système seul et en mélanges :

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [22, 23] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisés comme co-adsorbats.

Des études effectuées par Bouras et al [24], relatives à l'étude des effets des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes organo-inorgano-argileux à base de fer (COIA-Fe) et d'aluminium (COIA-A1), ont montré globalement que la rétention de molécules de PCP dans des systèmes binaires (PCP/AH) sont fortement dépendantes du pH. Par ailleurs, il a été montré que l'adsorption du PCP à pH6 diminue dans le même sens que le rapport molaire PCP/AH. A titre comparatif, les quantités de PCP adsorbées par le support COIA-Fe sont 2,5 fois supérieures à celles obtenues par la matrice COIA-A1.

B. Cheknane et al. [25] sont intéressé au développement de nouvelles techniques de prétraitement de l'eau de mer par l'adsorption sur une argile modifiée.

Dans le même axe de recherche, Singh et Yenkie [26] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange binaire (p-nitrophénol/phénol) et ont montré que le p-nitrophénol, le moins soluble, s'adsorbe beaucoup plus et en grande quantité que le phénol.

Bouchemal F., Achours [27], ont étudié les possibilités de rétention de la tyrosine par le charbon actif en grains et en poudre en eau distillée. Pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine.

L'objectif de doctorat de Fadi AL MARDINI était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du Bromacil (herbicide) sur un charbon actif en poudre, CAP SA-UF, à pH 7,8 et à 20 °C. L'application de plusieurs modèles d'isotherme d'équilibre mono-soluté a globalement montré que l'adsorption du Bromacil se fait sur deux types de sites. Les travaux sur la cinétique d'adsorption ont montré qu'il n'est pas possible de préciser a priori si la diffusion ou la réaction de surface est cinétiquement déterminante [28].

Dans un autre laboratoire, Cathalifaud et al. [29] se sont intéressés à examiner l'influence des ions aluminium sur l'adsorption de certaines molécules organiques de type phénoliques sur un charbon actif en poudre commercial (CAP). Les expérimentations effectuées à pH4 et pH6 ont montré que les ions Al^{3+} , qui pourraient former des complexes avec les acides salicylique ou tannique selon le soluté ciblé, semblent ne pas affecter les rétentions des molécules de phénol sur le CAP utilisé.

De leur côté, Noroozi et al. [30] ont réalisé des expérimentations relatives à l'adsorption en mélange du couple d'adsorbats à base de deux colorants cationiques (bleu basique 41/rouge basique 18) sur un charbon actif granulé CAG commercial (F400) et un adsorbant naturel (chrysalide du ver à soie).

En 2010, Bibek Dash [31], ont étudié l'adsorption compétitive de trois colorants basiques (Rouge Congo, bleu de méthylène, vert malachite sur un charbon actif commercial. Les paramètres (pH, temps de contact, masse de charbon, température) pour l'élimination des colorants ont été étudiés et optimisés.

Pour sa part, Cheknane s'est intéressé à granuler ces mêmes argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIAP-A1) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans sa préparation, il a utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant différents paramètres notamment la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et du vert malachite (2010) [32].

Dans le même laboratoire et à la même période, Zermane et al. ont effectué des études, à différents pH, sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et 4-nitrophénol (4-NP) sur la matrice COIA-Fe. Pour les systèmes monocomposés simples, il a été montré que la capacité d'adsorption de chaque adsorbat augmente dans le même sens que le pH. En revanche pour les systèmes binaires (JB28, 4NP), il a été montré particulièrement que la rétention des molécules du 4-NP s'accroît lorsque la concentration du colorant JB28 dans le mélange augmente par effet synergétique [33].

Bennani Karim. Asmaa et al sont intéressés à l'adsorption du colorant bleu de méthylène, du bois et de la soie sur l'argile brute et purifiée de la région de Safi (Maroc). Les essais d'adsorption ont montré que la capacité maximale d'adsorption de l'argile purifiée est plus grande que celle de l'argile brute (2010) [34].

1.1.6. Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants utilisés à l'état actuel sont les :

- **Les adsorbants industriels**

Les charbons actifs ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique, que dans l'activité industrielle de l'homme, parmi ceux-ci les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la décoloration des sucres, la récupération de solvant volatile, la fixation de colorant, le traitement de gaz et surtout dans la purification des eaux des contaminants organiques industriels [18, 35].

Le charbon actif regroupe une large gamme de substance carbonée présentant une très grande porosité associée à une surface spécifique importante ($500 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) ; dont leur capacité adsorptionnelle vis-à-vis de la matière organique naturelle dépend de plusieurs paramètres tel que le pH, la force ionique, la taille de la molécule adsorbée etc. [16, 17, 36]. A coté de cet adsorbant industriel il existe d'autres qui sont le gel de silice et l'alumine de Bauxite activé et à leur tête les argiles.

1.2. Aperçu sur les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [37].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [38].

1.2.1. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (**Figure 1.2**).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [39]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , 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 inter foliaire (**Figure 1.3**).

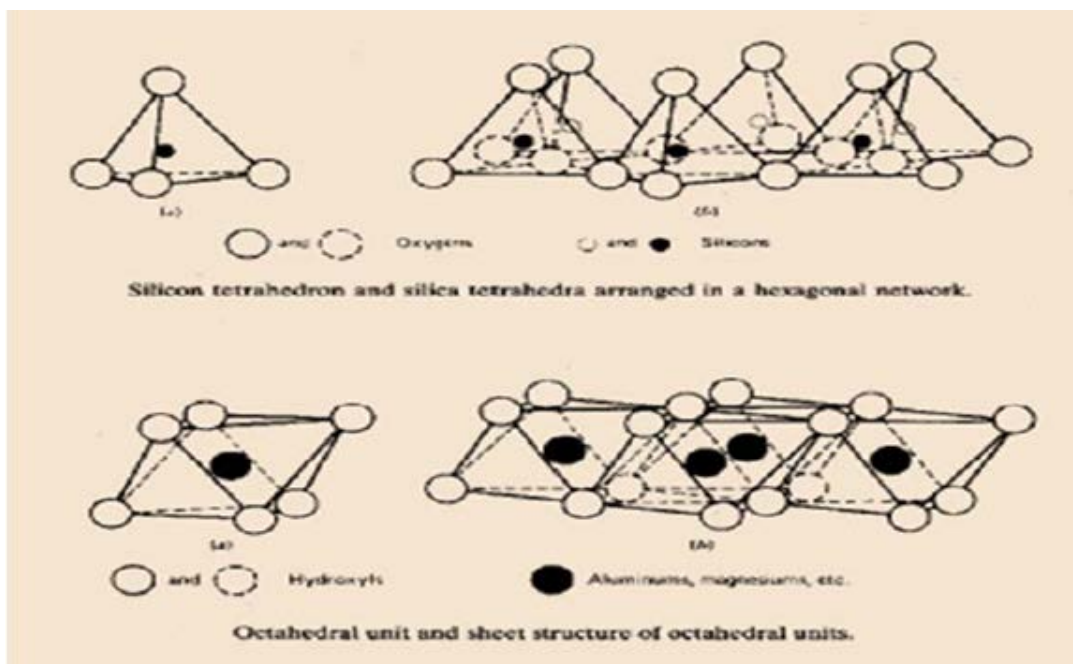


Figure 1.2 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

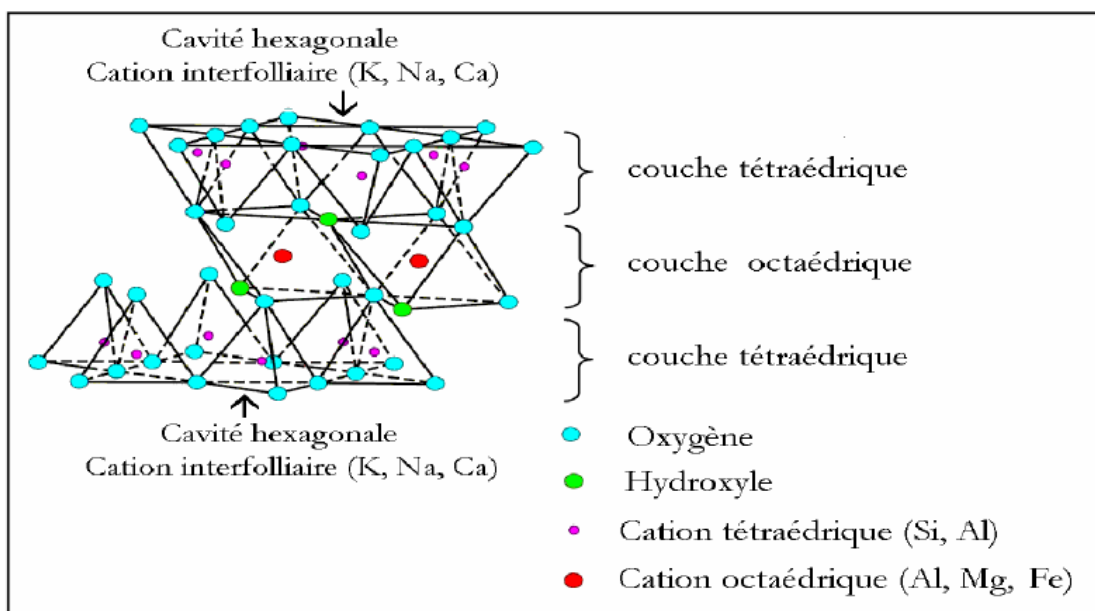


Figure 1.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

1.2.2. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

1.2.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique(CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [40].

Tableau 1.2 : Les valeurs de CEC de certains minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [41].

1.2.2.2. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [42]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées.

1.2.2.3. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [43].

1.2.3. Argiles modifiées

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [44-45]. Le pontage des argiles réside en fait dans l'intercalation entre leurs feuillets des polycations hydroxy métalliques dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structures rigides, avec de grands espacements interfoliaires. Ces argiles intercalées sont préparées, grâce à l'échange ionique des cations interlamellaires Na^+ , K^+ et Ca^{++} , avec des polymères hydroxymétalliques cationiques.

D'autres auteurs, par contre, ont choisi d'utiliser plutôt des ammoniums quaternaires comme cations organiques afin d'obtenir des supports organo-argileux organophiles.

La modification de ces argiles par intercalation a permis de préparer les argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants. De façon très globale, elles sont classées dans trois grandes catégories. Ainsi donc, il existe la famille des complexes inorgano-argileux en poudre CIAP (CIMP pour les complexes inorgano-montmorillonites), la famille des complexes organo-argileux en poudre COAP (COMP pour les complexes inorgano-montmorillonites) et la famille des complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP (COIMP pour les complexes organo-inorgano-montmorillonites).

1.3. Métaux lourds

Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 , bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [46].

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure.

L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols [46]. D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par le engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière [47].

1.3.1. Toxicité des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du Fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr) et du Titane (Ti).

Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) [48].

Dans la présente étude deux métaux ont été étudiées en particulier : le Cadmium, et le Cuivre.

1.3.2. Cuivre

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie [49].

Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

1.3.3. Cadmium

Le Cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du Calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [48].

1.4. **Généralité sur la granulation**

La granulation, selon l'encyclopédie de la technologie pharmaceutique, est un procédé d'agrandissement de taille par lequel de petites particules s'agglomèrent dans de plus grands agrégats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains. Dans une étape de granulation, l'objectif principal attendu est surtout lié à l'amélioration des propriétés physiques (comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité) du mélange [50].

Le procédé de la granulation des particules solides sous forme de poudre peut être divisé en trois principales catégories à savoir : granulation humide, granulation sec et séchage par atomisation.

Dans le procédé de la granulation humide, on utilise généralement un liquide comme phase liante pour faciliter l'agglomération des particules primaires de la poudre. Au contraire, la granulation sèche permet de rassembler mécaniquement par compression les particules primaires à l'aide d'un rouleau [51].

1.4.1. **Granulation par voie sèche**

1.4.1.1. **Introduction**

La granulation par voie sèche est une opération industrielle. Ce type particulier de granulation est utilisé lorsque le principe actif ne supporte pas l'humidité ni le séchage par la chaleur ou lorsqu'il est trop soluble dans le liquide de mouillage.

Cette opération comporte deux phases, la compression qui assure l'agglomération des particules par établissement de ponts matériels entre elles; et la phase de broyage-

tamassage, qui permet d'obtenir un produit ayant les caractéristiques granulométriques requises. [52-53].

1.4.1.2. **Techniques utilisées**

1.4.1.3. **Le Briquetage ou double compression**

Cette technique consiste en la réalisation de très gros comprimés épais et durs appelés aussi briquettes. Ces briquettes sont réalisées sur presse alternative (on parle de pré compression).

Le but de la compression est de développer des forces de liaison entre les particules de la poudre à granuler.

Cette pré-compression est nécessaire car en général au cours d'une simple compression, il ne se développe pas entre les particules une force d'adhésion suffisante, même si l'on augmente la force de compression de la machine.

On procède ensuite à un broyage de ces briquettes. Lors de ce broyage, les particules obtenues sont de dimension supérieure à celles du produit initial.

Généralement, le broyage s'effectue en même temps que le calibrage à l'aide de différents types de granulateurs. Ces granulateurs seront vus plus en détails dans la partie granulation humide.

Le choix du granulateur se fera en fonction des caractéristiques du produit (collage, bourrage, sensibilité à l'échauffement...).

Le granulateur le plus utilisé reste le granulateur oscillant.

1.4.1.4. **Le compactage**

Le compactage consiste à forcer des poudres entre deux rouleaux cylindriques et parallèles tournant en sens inverse.

Au fur et à mesure que le volume diminue dans la zone de pression maximum, le mélange de poudre prend la forme d'un solide compact ou d'une feuille.

Le processus de compactage est commandé par des facteurs tels que la surface, le diamètre et la vitesse périphériques des rouleaux, la force de pression, la conception du système d'alimentation et les caractéristiques propres du mélange à compacter.

1.4.2. **Avantages et inconvénients de la granulation par voie sèche**

Avantages

La granulation par voie sèche est une méthode de travail séduisante à plus d'un titre:

- C'est une opération rapide: un lot de mélange peut être rendu prêt à comprimer en quelques heures
- Elle ne nécessite qu'une main d'œuvre limitée du fait du peu de manipulations nécessaires
- La perte en produit est réduite car les différentes étapes sont peu nombreuses
- Elle est peu coûteuse en énergie car elle ne comporte pas de phase de séchage
- Elle permet de travailler en continu avec des rendements supérieurs à la granulation humide
- Elle est la méthode incontournable en cas de produits sensibles à l'eau et/ou thermolabiles.

Inconvénients

Ce procédé présente cependant quelques inconvénients:

- Le compactage peut entraîner des irrégularités de forme
- Lors de ce procédé, on génère beaucoup de poussières, ce qui accroît le risque de contamination croisée
- Il ne permet pas une très bonne répartition d'un principe faiblement dosé
- La cohésion des grains est inférieure à celle d'un granulé fabriqué par granulation humide
- Le taux d'humidité peu élevé des grains peut entraîner des problèmes en compression
- Il n'est applicable qu'aux produits pulvérulents ayant une bonne aptitude à la compaction, ce qui limite notablement son utilisation.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Dans cette partie de notre travail on s'intéresse à la présentation de matériels et méthodes utilisées pour la préparation et caractérisation de notre adsorbant (grain d'argile pontée au fer et de gluten) ensuite nous décrivons le protocole expérimental de l'adsorption en système monocomposé simple et en mélange binaire de couples d'adsorbats cadmium et cuivre.

2.1. Préparation des grains

Etape 1 : Purification de la bentonite brute pour la préparation du mont-Na

La bentonite brute utilisée, est extraite du gisement de Roussel de Maghnia, Dans le but d'éliminer les impuretés (Quartz, Calcite), de la bentonite brute, et de la rendre homoionique par le Na nous avons procédé à une purification qui est réalisée selon la procédure suivante :

- 1- Disperser une masse de 500g de bentonite brute dans 5L d'eau distillée, laisser agiter pendant 8h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- 2- Après une décantation prolongée de 8h ; l'eau surnageante est évacuée et remplacée par une solution de chlorure de sodium (1N), l'opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4h cela pour rendre la bentonite homoionique sodique qu'on symbolise par Mont-Na ; cette étape est suivie par un lavage successif avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure dans la suspension, chaque lavage s'effectue après une agitation de 4h et une décantation de 24h.
- 3- Après les opérations de lavage, la suspension montmorillonitique obtenue est mise dans des éprouvettes de 2L laissée décanter pendant 8h. Les prélèvements de la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$, ont été fait à une profondeur de 10cm de la surface libre, jusqu'à l'épuisement de toute la quantité de la montmorillonite ; chaque prélèvement est destiné à une centrifugation avec une centrifugeuse type «MWL T62 » pour ne récupérer que la fraction montmorillonitique.

- 4- Une étape de dialyse est effectuée pour éliminer les sels résiduels, la montmorillonite centrifugée est mise dans des sacs perméables immergés dans des béciers remplis avec de l'eau distillée, l'eau d'immersion est changée chaque 24h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 5- La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours. [24]

Etape 2 : Pontage du mont-Na au fer pour l'obtention de la mont-Fe

Le procédé de préparation de la solution pontante est le suivant :

La solution pontante $\text{Fe}x\text{OH}y$ notée (PCBF) est synthétisée par un procédé de dosage d'une solution de Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.43M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75M avec un débit de 1.5ml/min. Le rapport molaire entre NaOH et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est de 2, l'homogénéisation de cette solution s'effectue sous une agitation violente, le temps de vieillissement de cette solution est de 10 jours.

Les conditions de pontages utilisées sont les suivants :

- La solution pontante à base de fer de PCBF préalablement préparée (protocole ci-dessus)
- Les suspensions montmorillonitiques préparée avant pontage est de 0.5%.
- Le rapport $R = \text{PCBF}/\text{Mont-Na} = 2$ mmoles/g.

Une quantité de Mont-Na est dispersée dans de l'eau distillée pour avoir une suspension de 0,5%. Cette dernière est titrée sous agitation violente par un volume calculé de PCBF âgée de 10 jours. En respectant le rapport R, le dosage a été assuré à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit 2,4 ml/min. La concentration de Fe dans la solution finale est de 0,2M. La solution ainsi obtenue subira une décantation, une filtration, un lavage répété à l'eau distillée et encore un séchage dans une étuve à 40°C pendant 72h.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de la Mont-Fe par un tensioactif cationique qui est le bromure de cétyletriméthyl ammonium (CTAB) de formule chimique $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15} -\text{N} (\text{CH}_3)_3]^+ \text{Br}^-$ et de masse molaire $M= 363.9 \text{ g/mole}$.

La solution de CTAB est préparée en dissolvant 2g de CTAB solide dans 1 l d'eau distillée. Le pontage s'effectue dans les conditions suivantes :

- $R=\text{Mont-Al}_{13}/\text{CTAB} = 5\text{mmole/g}$
- Suspension de Mont-Fe de 0.5 % ; titrée par une solution de CTAB à un débit de 10.5 ml/min.

A la fin du titrage la suspension est agitée pendant 3h; puis filtrée enfin des lavages successifs à l'eau distillée sont effectués pour éliminer l'excès du tensioactif.

Etape 3 : Préparation du gluten

L'extraction du gluten à partir de la farine a été fait par plusieurs lavage avec une solution de NaCl de 20g/L jusqu'à l'obtention d'une pâte consistante et l'eau coulante sort transparente.

Cette pate résultante est séchée à une température ambiante (25 °C) puis broyée en utilisé un mortier de laboratoire.

Etape 4 : préparation des grains adsorbants

Après plusieurs essais de rapport adéquat entre la mont-Fe-CTAB et le gluten on a optimisé le rapport 6/4 et donc on a mélangé 60% de la mont-Fe-CTAB avec 40% du gluten en poudre.

Ce mélange a été humidifié avec de l'eau distillée puis compressé entre deux roues qui marche en sens inverse.

Les grains résultants ont des tailles différentes, puis à la fin sont séchés à 40°C pendant 3heures.

2.2. **Méthodes de caractérisation des supports solides (poudre COIAP et grains COIAG)**

Plusieurs caractérisations sont effectuées afin d'analyser le support adsorbant préparé pour l'utiliser par la suite dans les tests d'adsorption, les différentes analyses réalisées sont L'analyse thermique (analyse granulométrique, analyse morphologique par le MEB, test de délitement, test de friabilité....)

2.2.1. **Analyse granulométrique**

L'analyse granulométrique des grains Fe-GSMPM a été effectuée par tamisage au moyen d'un tamis vibrant équipé de plusieurs tamis allant de 250 à 1200 μm . Le temps de la manipulation est estimé à 10 min. A la fin de chaque essai, les rejets sont pesés afin d'en déduire le pourcentage de rétention en masse pour chaque tamis, les résultats de cette analyse est donnée dans la partie résultats et discussions.

2.2.2. **Tests de délitement**

Les tests de délitement ont été réalisés dans des flacons de verre sombre de 250 ml, contenant six grains, soumis à une agitation de 200 tr/min pendant une durée de 24 h. la température des solutions est de 25 °C. A la fin de cette opération, le comportement des grains vis-à-vis l'eau distillée est observé.

2.2.3. **Test de friabilité**

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de 20 grains (p_1) dans un agitateur type (VWR, model VMS-AS40) pendant 10 min point moteur de l'agitateur est de 5,5 à 6 et à une vitesse de rotation de 25 tr/min. Après l'agitation, les grains sont pesés (p_2) et l'indice de friabilité est calculé.

2.2.4. **Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur

la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés au carbone. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30000 fois.

2.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption de gaz (isothermes en multicouches) qui a été développée par Brunauer Emmett et Teller en 1939.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C.

2.2.6. Analyse par spectrométrie 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 quelque soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

L'échantillon est analysé en formant des pastilles en KBr.

2.2.7. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électroniques des différentes suspensions étudiées ont été mesurés à l'aide d'un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments), équipé d'un microscope NIKON MTV 1802 CB. Les données sont ensuite traitées par un logiciel d'acquisition de données et de traitement d'image ZETAWIN.

Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules de l'argile dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

2.3. Application à l'adsorption

2.3.1. Analyse par spectrométrie d'adsorption atomique

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le principe consiste à aspirer l'échantillon sous forme liquide dans une flamme à une température de l'ordre de 1700 à 2550 °C, de sorte qu'il se forme une vapeur atomique (atomes neutres, libres et à l'état fondamental).

La relation entre la quantité de lumière absorbée et la concentration du polluant présent dans les standards peut être déterminée. On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbé par les standards. La Lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement.

2.3.2. Choix des polluants étudiés

Après avoir préparé l'adsorbant, et pour évaluer leur efficacité. Deux polluants métalliques ont été choisis. Il s'agit du Cuivre et du Cadmium en appliquant l'adsorption par compétition.

2.3.3. Méthodes de dosage

Toutes les solutions de Cu et de Cd sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités (2670g/l pour le nitrate de cuivre et 1266g/l pour le nitrate de cadmium à T=20°C). La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1g.L⁻¹ à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, des solutions de concentrations bien déterminées.

Les métaux (cuivre et cadmium) dosé par spectrophotomètre d'absorption atomique de marque (Analytik jena novAA 350) aux longueurs d'onde appropriées (le cuivre 324.8nm et le cadmium 228.8nm).

Les conditions opératoires du spectrophotomètre d'absorption atomique sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Conditions opératoires du spectromètre pour le Cu et le Cd.

Paramètres Eléments	Longueur d'onde (nm)	Fente (nm)	Temps de lecture (s)	Flamme	Type
Cu	324,8	0,5	4,0	Air-acétylène	Oxydante
Cd	228,8	0,5	4,0	Air-acétylène	Stœchiométrique

2.3.4. Préparation des solutions étalons

Dans cette étude et en fonction des besoins, nous avons préparé des solutions mères des deux métaux sélectionnés (le Cuivre et le Cadmium), à une concentration de 1 g.L⁻¹, obtenue par dissolution directe d'une masse de 3,84 g du Nitrate de cuivre(II) trihydraté [Cu(NO₃)₂*3H₂O] dans 1L d'eau distillée pour la solution du cuivre et d'une masse de 3,049g du Nitrate de cadmium (II) tetrahydraté [Cd(NO₃)₂*4H₂O] dans 1L d'eau distillée pour la solution de cadmium. A partir de ces solutions, nous avons préparé des

solutions filles à des concentrations désirées (1, 2, 3, 5 et 8 mg/l). Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée.

Nous avons établi les courbes d'étalonnage dans lesquelles nous avons représenté l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du polluant (les courbes sont données dans la partie résultats). Cinétique d'adsorption

2.3.5. Cinétique d'adsorption (détermination du temps de pseudo-équilibre)

L'étude des cinétiques d'adsorption des solutions au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30» sur lequel sont placés plusieurs flacons. L'objectif étant de déterminer le temps de pseudo-équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

On remplit les flacons par des masses identiques de 0,05g des grains adsorbants de taille comprise entre 800 à 1200 μ m avec 50mL de la solution polluante. La concentration initiale de métal est fixée à 50 mg.L⁻¹.

A des intervalles de temps variant entre 5min et 24h. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie d'absorption atomique aux longueurs d'ondes appropriées.

2.3.6. Effet de pH

A fin de définir le pH optimal qui nous permet d'obtenir une adsorption maximale des polluants par l'adsorbant.

On remplit les flacons par des masses identiques de 0,05g des grains adsorbants avec 50mL de la solution polluante dont la concentration initiale de métal est fixée à 50mg.L⁻¹ avec des pH de 3, 4 et 5 pour la solution de cuivre et 3, 4, 5, 6 et 7 pour la solution de cadmium. Puis on place les solutions obtenues sur le secoueur pendant 3h. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés afin de mesurer leurs absorbance.

2.3.7. Effet de la concentration initiale

Le protocole expérimental relatif à l'étude de l'influence de la concentration sur le procédé d'adsorption des métaux consiste à mélanger des flacons de 250 mL par des masses identiques de 0,05g des grains adsorbants avec 50 mL de la solution polluante à un pH du milieu de 5 pour le cuivre et 7 pour le cadmium (valeur déjà optimisée) avec des concentration variantes et allant de 10 , 20,50, 80 et 100 mg/l. Puis on place les solutions obtenues sur le secoueur pendant 3h. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés afin de mesurer leurs absorbance.

2.4. Adsorption compétitive des deux polluants

Les isothermes d'adsorptions en mélange binaire sont réalisées après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des masses d'adsorbant qui varient entre 10 à 100 mg.

Donc on remplit les flacons en verre sombre contenant des quantités précises des grains adsorbants, ensuite on ajoute dans chaque flacon 50 ml de solution d'une concentration bien déterminée de 10 mg/L, puis avec les rapports (1/9, 1, et 9/1) Les solutions obtenues sont placées sur le secoueur pendant 3h. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés afin de mesurer leurs absorbance.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des deux polluants sont regroupées dans les Tableaux 2.2. (A et B) suivant :

Tableau 2.2.A : Conditions expérimentales de l'adsorption compétitive du Cuivre. **Tableau 2.2.B** : Conditions expérimentales de l'adsorption compétitive du Cadmium.

Rapport molaire $r = \text{Cu}/\text{Cd}$	1/9	1	9/1	Rapport molaire $r = \text{Cd}/\text{Cu}$	1/9	1	9/1
Concentration [Cu] mg/L	50			Concentration [Cu] mg/L	112,5	12,5	1,39
Concentration [Cd] mg/L	112,5	12,5	1,39	Concentration [Cd] mg/L	50		
Volume (Cu) ml	100			Volume (Cu) ml	400		
Volume (Cd) ml	400			Volume (Cd) ml	400		
pH	5			pH	5		
Temps d'équilibre (heurs)	3			Temps d'équilibre (heurs)	3		

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

CHAPITRE III

Résultats et discussions

L'objectif de cette partie est la présentation des différents résultats ainsi que leurs interprétations.

3.1. Caractérisation des supports adsorbant

3.1.1. Analyse granulométrique

Les résultats l'analyse granulométrique des grains Fe-GSMPM sont résumés dans la figure ci-dessous.

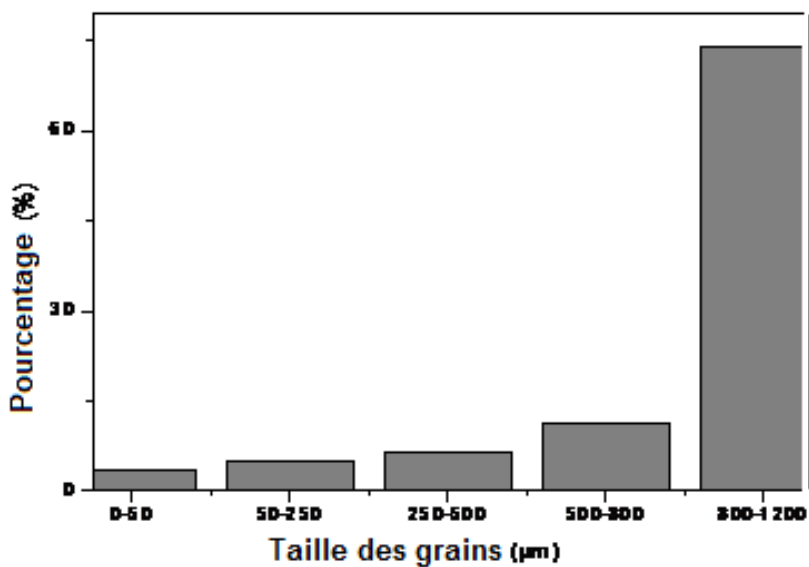


Figure 3.1 : Analyse granulométrique des grains préparés GSMPM-Fe

Les propriétés physiques correspondantes, ainsi que la distribution des tailles des granulés étudiés sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 3.1: Propriétés physiques des granulés adsorbants GSMPM-Fe

Diamètre Modale (mm)	1.1
Diamètre Médian d_{50} (mm)	0.9
Masse volumique (g/cm^3)	1.18
Porosité (%)	0.56
Surface spécifique (m^2/g)	11

Du fait que les valeurs des deux diamètres obtenues sont différentes, nous constatons que la distribution granulométrique de notre support adsorbant est hétérogène ce qui nous permet pas de contrôler les mécanismes d'adsorption par diffusion.

Tableau 3.2 : Potentiel zêta et pH_{pzc} des granules GSMPM-Fe

Adsorbant	pH_{pzc}
Mont-Na	7,22
Gluten	6,84
SMPM-Fe	4,42
GSMPM-Fe	4,49

Au regard des résultats présentés dans le tableau ci-contre nous constatons que notre support adsorbant possède des charges positives dans la mesure ou la valeur du potentiel Zeta obtenue est positive.

3.1.2. Tests de délitement

Les résultats du test de délitement des grains à base d'argile pontée au fer et de gluten sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 3.3 : Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations du liant.

Concentration du liant (gluten) %	Résultats des tests de délitement
10	Désagrégation
20	Désagrégation
30	Désagrégation
40	Pas Désagrégation
50	Pas Désagrégation
60	Pas Désagrégation
70	Pas Désagrégation

3.1.3. Test de friabilité

Les résultats du test de friabilité sont représentés dans la courbe de la figure 3.2 qui donne le pourcentage de la friabilité en fonction du pourcentage en liant.

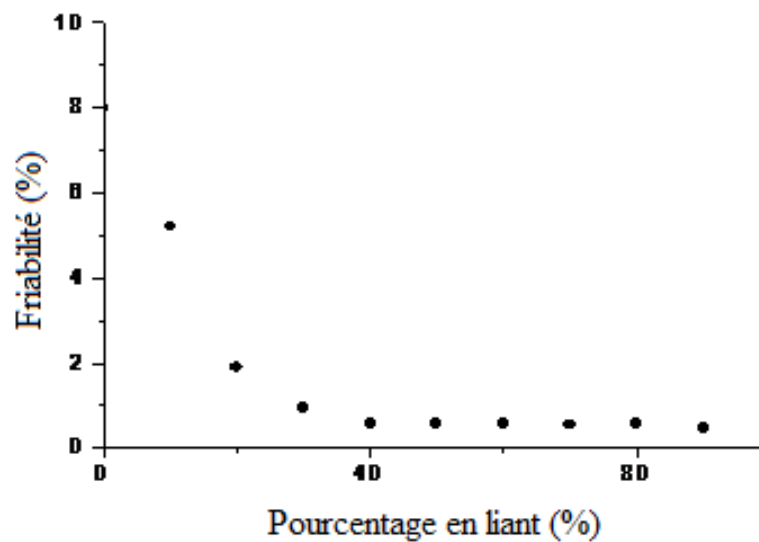


Figure 3.2 : Test de friabilité des grains préparés GSMPPM-Fe

A la lumière des résultats donnés dans la figure ci-contre nous constatons que les grains deviennent très friable (fragile) en fur à mesure que le pourcentage du liant dans la préparation augmente jusqu'à un pourcentage de 40% en gluten ou la friabilité est quasi-constante.

3.1.4. **Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie de notre adsorbant.

On peut dire que la structure des grains préparés est poreuse comparée à l'argile pontée seule et cela est peut être du à la présence du gluten avec l'argile pontée.

3.1.5. **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$).

La Figure 3.4 présente les différents spectres relatifs aux grains d'argile pontée au fer étudié. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption apportées à la fois par le pontage et par la co-adsorption organique.

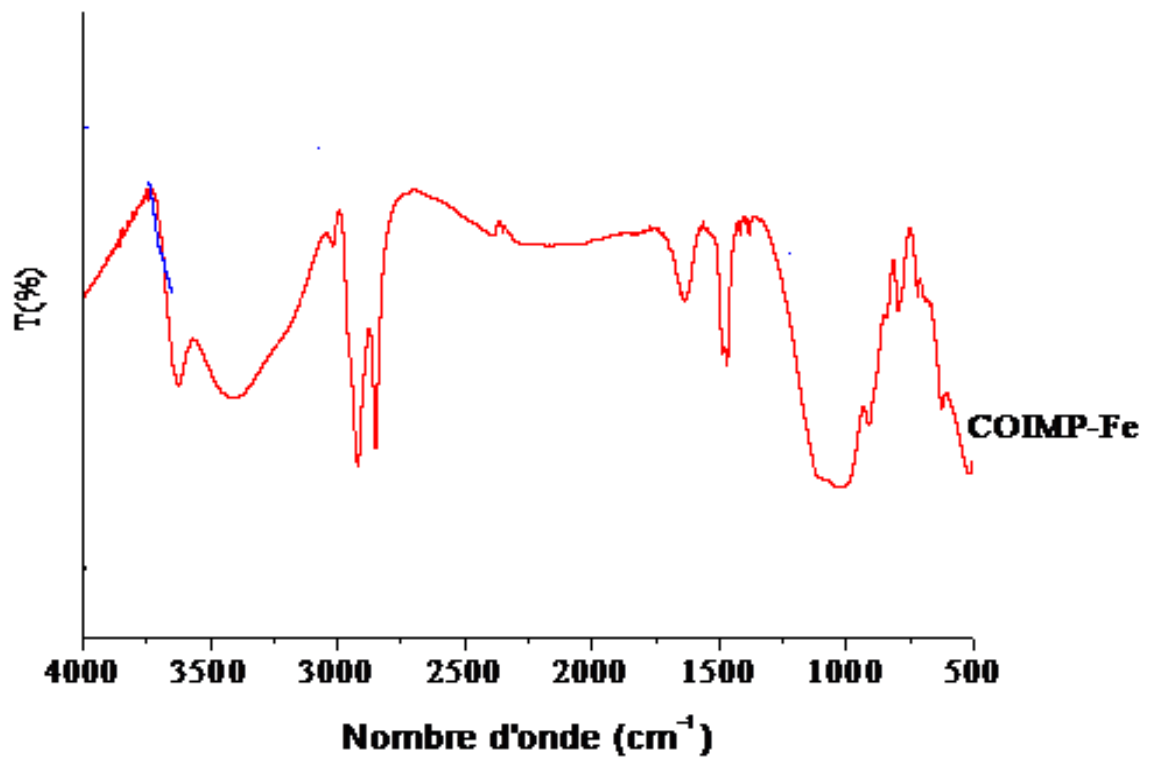


Figure 3.4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

- Les bandes d'absorption situées entre $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, avec des épaulements situés à 3500 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{ Al}+1\text{ Mg}$ (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} .
- La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes.

- La bande située entre $850-1280\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à 525 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison SiO-Al^{VI} en position octaédriques.
- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de Si-O [78] sont situées respectivement entre 530 et 560 cm^{-1} .
- La co-adsorption des molécules du CTAB est mise en évidence grâce à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. En effet, les vibrations de valence attribuées aux liaisons CH₂-CH₃ et CH₃-N apparaissent respectivement vers 2850 et 2924 cm^{-1} .
- Les bandes situées entre à 1480 cm^{-1} (entre $1300-1500\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH₃.

3.2. Résultats de l'adsorption

Avant d'aborder les tests d'adsorption, il est judicieux de tracer les courbes d'étalonnage des deux polluants, qui nous permet de déterminer les concentrations résiduelles de polluants par extrapolation.

3.2.1. Courbe d'étalonnage

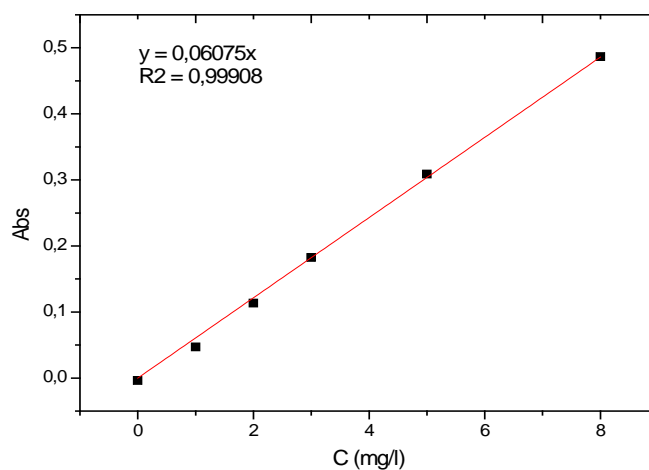


Figure 3.5 : Courbe d'étalonnage du cuivre

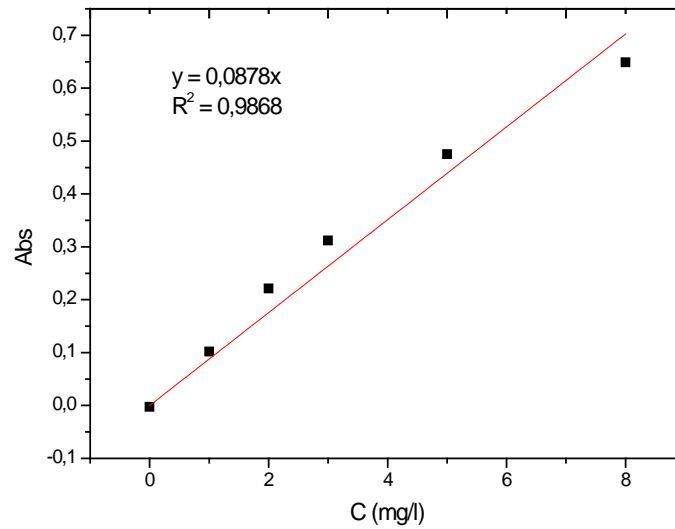


Figure 3.6 : Courbe d'étalonnage du cadmium

3.3. Etude de l'adsorption des deux polluants (Cu⁺² et Cd⁺²)

Après avoir préparé des nouveaux grains à base de l'argile pontée au fer-CTAB et gluten, nous présentons dans cette partie l'évaluation de la capacité d'adsorption de ces grains vis-à-vis l'élimination d'un polluant.

3.3.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption des deux métaux sur les grains d'argile pontée au fer sont dressés dans les Figures 3.7 et 3.8, qui donnent la quantité adsorbée en fonction du temps.

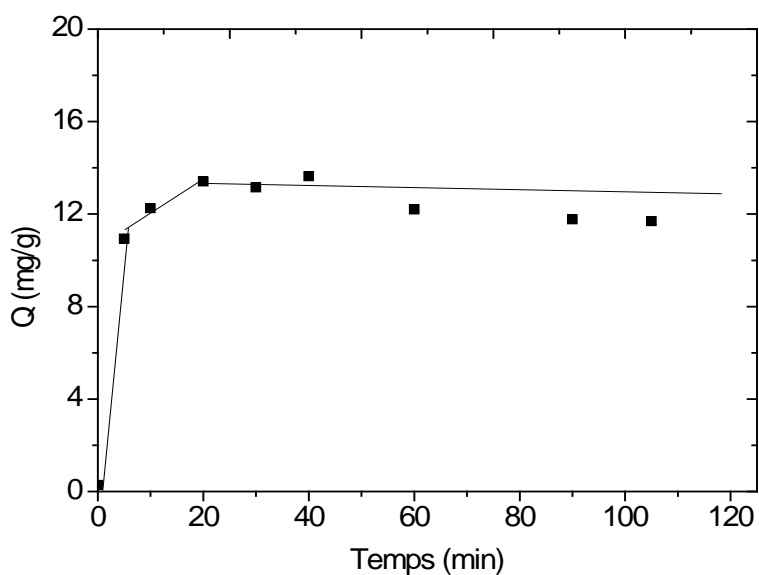


Figure 3.7 : Cinétique d'adsorption du Cuivre

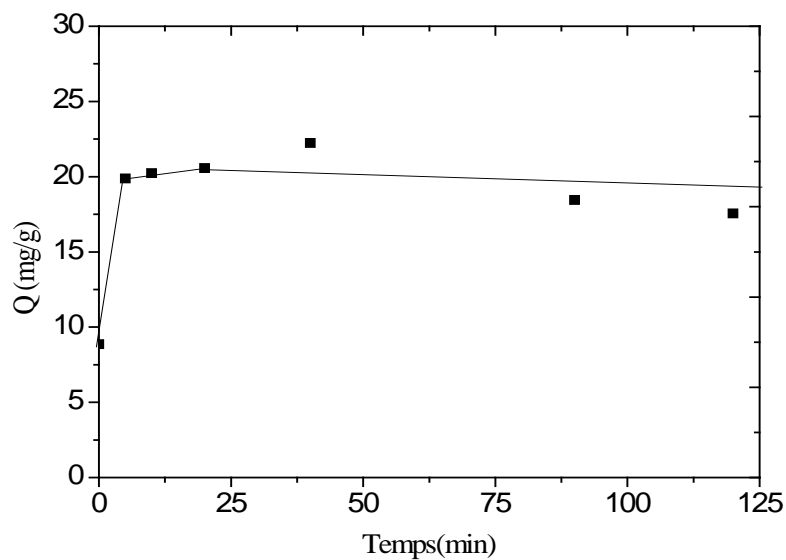


Figure 3.8 : Cinétique d'adsorption du Cadmium

L'examen de ces courbes montre que les résultats de la cinétique d'adsorption des polluants cationiques sur les grains adsorbants suggèrent la présence de deux étapes : Une première étape où la fixation des métaux est rapide d'environ 30 minutes, et une

deuxième étape ou nous observons un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat après environ 3 h.

La différence constaté entre les deux courbes de cinétique des deux polluants est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption, la comparaison des courbes montre que les deux polluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis l'adsorbant utilisé et cela à cause des différences constatées dans la solubilité et la taille et la masse atomique de chaque ions. La quantité d'adsorption du Cadmium est supérieure à celle du Cuivre

Pour cet adsorbant, les courbes montrent clairement que la concentration du soluté décroît exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

L'étude cinétique d'adsorption du Cuivre et du Cadmium indique un temps de contact de 3heures qui est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre.

3.3.2. **Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

3.3.2.1. **Influence du pH sur l'adsorption**

Les résultats de la l'effet du pH sur l'adsorption des deux polluants cationiques sur les grains des d'adsorbants sont présentés dans les figures suivantes Figures 3.9 et 3.10 :

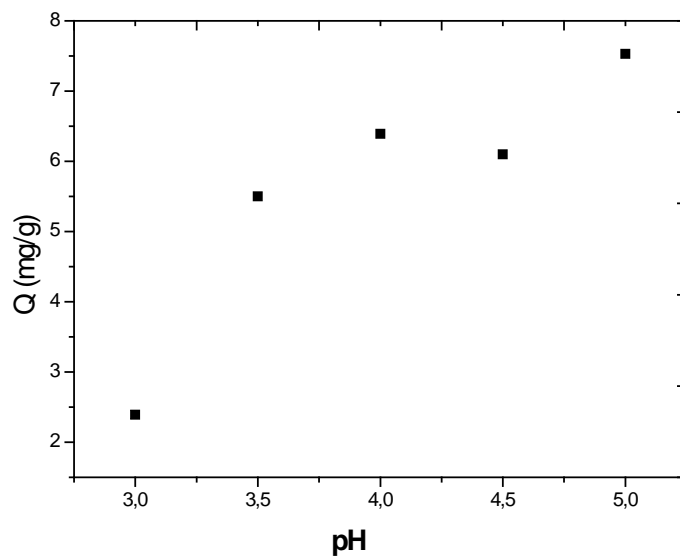


Figure 3.9 : Influence du pH sur l'adsorption du cuivre

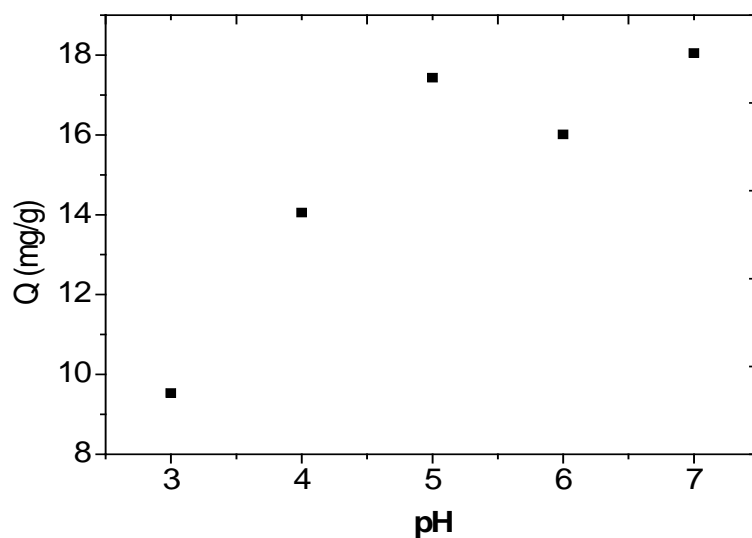


Figure 3.10 : Influence du pH sur l'adsorption du cadmium

Pour la solution polluante de cuivre, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH, jusqu'à 7,5 mg/g à pH=5 et puis reste pratiquement stable (inchangée).

Pour la solution polluante de cadmium, on remarque que le pH influe proportionnellement la quantité adsorbée qui augmente jusqu'à 18 mg/g à pH=7.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante, les charges superficielles positives (valeur de zétamétrie) des grains d'argile pontée mixte au fer devient de plus en plus grandes avec l'augmentation du pH et selon le diagramme de spéciation du cadmium les ions de Cd tendent à se transformer en oxyde Cd(OH) à des pH proche de 8, en effet et dans ces conditions nous assistons à des forces d'attraction attractives d'une part et a des phénomènes de précipitation entre le support adsorbant et le métal oxydé d'autre part.

Sur la même courbe nous remarquons aussi des résultats comparables qui sont obtenus à des pH = 5.

3.3.2.2. **Influence de la concentration de la solution polluante sur l'adsorption**

Les résultats de l'effet de la concentration sur l'adsorption du cuivre et de cadmium sur les grains d'argile sont illustrés dans les figures suivantes (Figure 3.11 et 3.12) et exprimant les quantités adsorbées en fonction de la concentration résiduelle au pH optimal.

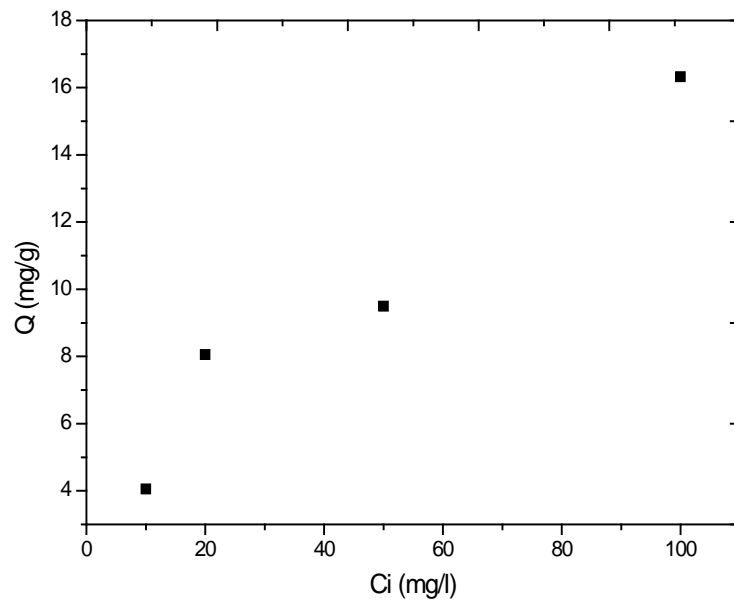


Figure 3.11 : Effet de la concentration de la solution polluante sur l'adsorption du Cuivre

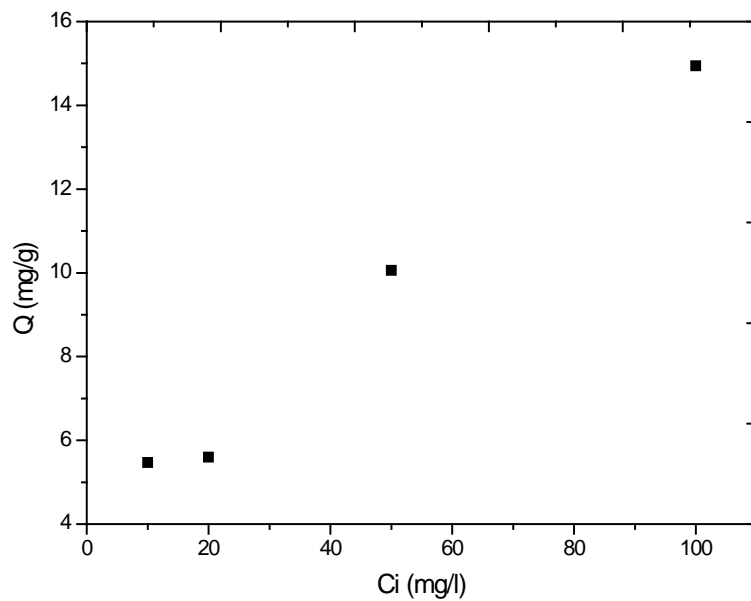


Figure 3.12 : Effet de la concentration de la solution polluante sur l'adsorption du Cadmium

A la lumière de ces résultats on remarque clairement que l'augmentation de la concentration initiale en polluant de 10 jusqu'à 100 mg/L (Cu et Cd) la quantité adsorbée augmente de 4 jusqu'à 16,5 mg/g et de 5 jusqu'à 15 mg/g pour le Cu et le Cd respectivement. Cette augmentation en terme de quantité adsorbée est justifiée par le fait qu'une concentration initiale élevée en polluant améliore la chance de contact adsorbant-adsorbat (surface de contact élevée) ce qui entraîne une élimination importante en polluant.

3.3.2.3. **Adsorption competitive**

Dans cette partie essentielle de notre étude, nous nous sommes proposées d'étudier non seulement, l'effet de l'ajout d'un co-adsorbat sur l'adsorption d'un autre soluté, mais aussi, le comportement de l'adsorbant vis-à-vis les solutés mises en mélange.

A. Couple (Cd/Cu)

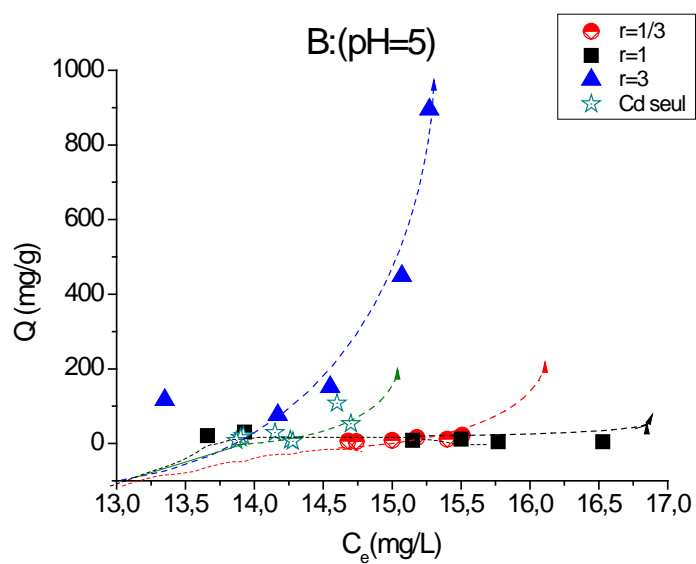
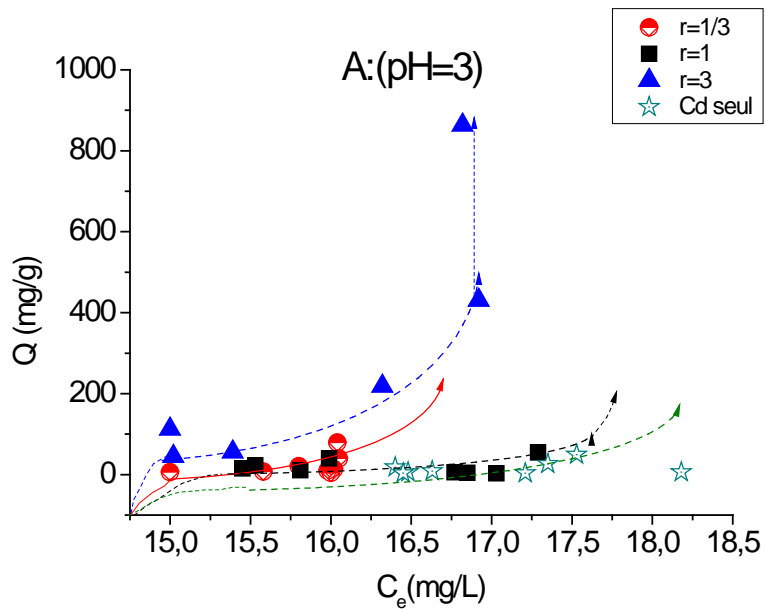


Figure 3.13 : Isothermes d'adsorption du Cd sur montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB en présence du Cu à différents rapports A : pH=3, B : pH=5

B. Couple (Cu/Cd)

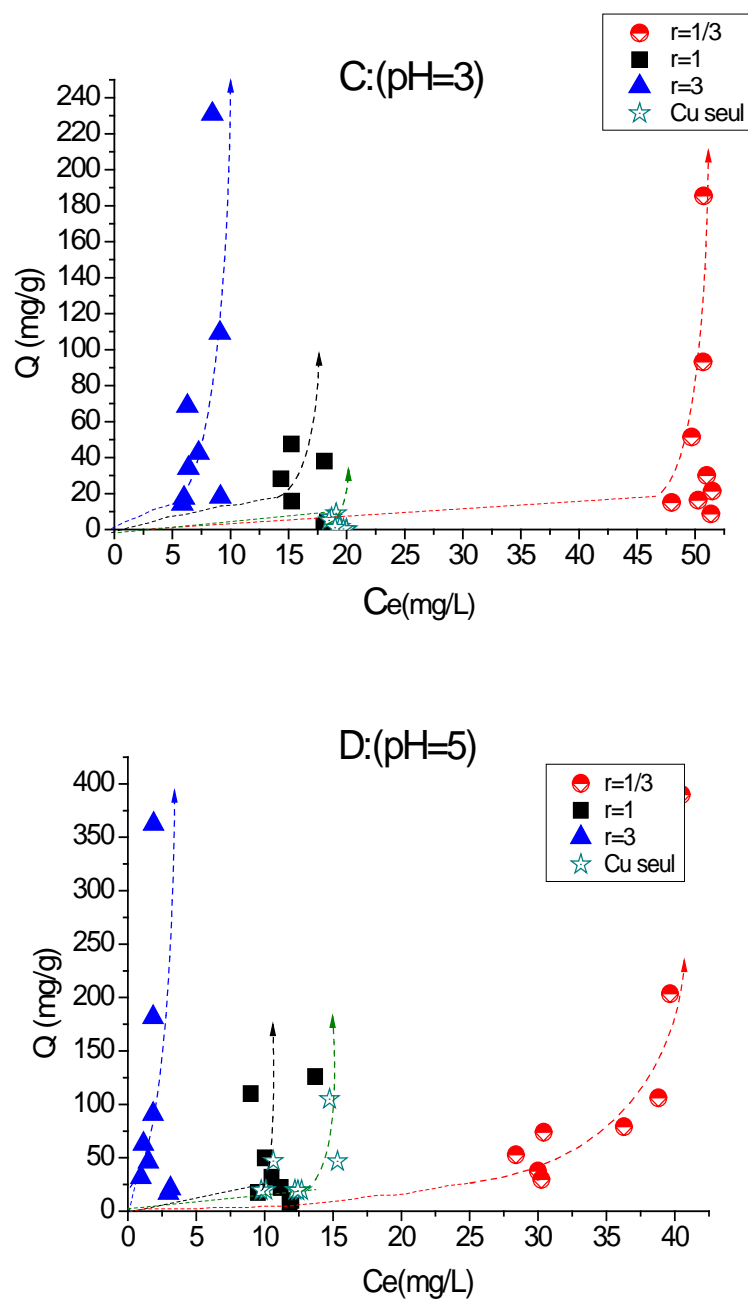


Figure 3.14 : Isothermes d'adsorption du Cu sur montm-Fex(OH) $_y$ -CTAB en présence du Cd à différents rapports C : pH=3, D : pH=5

Dans le mélange Cd/Cu, nous avons observé une amélioration dans les quantités adsorbées pour chacun d'adsorbat

La quantité maximale adsorbée de cadmium augmente de 110 mg/g dans le système monocomposé à une valeur maximale qui dépasse 800 mg/g dans le mélange d'autre côté la quantité maximale de cuivre augmente de 110 mg/g jusqu'à 360 mg/g.

Cela peut être expliqué par un effet synergétique entre le cadmium-cuivre par formation de complexe.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif de notre travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'une bentonite brute provenant du gisement de Roussel, (Maghnia). Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} ont été choisis pour représenter les métaux lourds. Leur comportement a été étudié. Avant son utilisation, la bentonite a été purifiée au laboratoire, ensuite modifiée et mise en forme granulée. Les essais d'adsorption des ions métalliques ont été réalisés, en variant le pH, la concentration du milieu sorptionnel. Les mécanismes d'élimination des polluants, résultant de ce procédé, ont été déterminés à partir de leurs isothermes d'adsorption respectives.

Le présent mémoire nous a permis de dégager les résultats suivants :

- Les résultats de la cinétique d'adsorption des polluants cationiques sur les grains adsorbants suggèrent un temps d'équilibre adsorbat-adsorbant de l'ordre de 3h. La comparaison des courbes montre que la quantité d'adsorption du Cadmium est supérieure à celle du Cuivre, et cela à cause des différences constatées dans la solubilité et la taille et la masse atomique de chaque ion.
- Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption des deux polluants cationiques sur les grains des d'adsorbants ont montrés que pour une solution polluante de cuivre, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH, jusqu'à 7,5 mg/g (à pH=5), puis reste pratiquement stable. Tandis que pour la solution polluante de cadmium, on remarque que le pH influe proportionnellement la quantité adsorbée qui augmente jusqu'à 18 mg/g à pH=7.
- Les résultats de l'effet de la concentration sur l'adsorption du cuivre et de cadmium sur les grains d'argile montrent que l'augmentation de la concentration initiale en polluant de 10 jusqu'à 100 mg/L (Cu et Cd), la quantité adsorbée augmente de 4 jusqu'à 16,5 mg/g, et de 5 jusqu'à 15 mg/g pour le Cu et le Cd respectivement.

- Les résultats de l'adsorption en mélange Cd/Cu, révèlent une amélioration dans les quantités adsorbées pour chaque adsorbat. La quantité maximale de cadmium augmente de 110 mg/g (système monocomposé) à une valeur qui dépasse 800 mg/g dans le mélange, d'autre part la quantité maximale de cuivre augmente de 110 mg/g jusqu'à 360 mg/g. Cela peut être expliqué par un effet synergétique entre le cadmium-cuivre par formation de complexe.

Références

Références

1. C.E.Chitour., physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide 2ème édition augmentée, (OPU), (2004).
2. M. TRADAT-HENRY, chimie des eaux, édition paris.
3. BIZRI Y., CROMER M., LAMY I., SCHARFF J.P., 1985. Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide caféique et tiron) et naturels (substances humiques). *Analisis*, 13 (3), 128-133.
4. FITCH A., STEVENSON F.J., CHEN Y., 1968. Complexation of Cu(II) with a soil humic acid : response characteristics of the Cu(II) ion-selective electrode and ligand concentration effects. *Org. Geochem.*, 9 (3), 109-116.
5. GODFRIN J.M., BLADEL R.V., 1990. Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. *Sci. du sol*, 28 (1), 15-26.
6. WILLIAM G. S., HANSON P. J., 1979. Chemical speciation of copper in river water, effect of total copper, pH, carbonate and dissolved organic matter. *Chemical modeling in aqueous Systems*, fl, 147-180.
7. G.N.WHITE, JB. Dixon, R.M .Wearver.and A.C.Kunkle, sedimentary structure in gray of Georgia. *Clays and Clay minerals*, 40, (1992), pp 555-560.
8. M. Di Benedetto., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).
9. Hideyuki Katsumata,Satoshi Kanecoa,Kentaro Inomataa,Kumiko Itoha, Kunihiro Funasakab, Kazuaki Masuyamac et Kiyohisa Ohtaa., revue de la gestion de l'environnement, volume 69,numéro 2,(2003), pp 187-191.
10. Zhou, M.L., « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1. (1992), France.
11. Mollah, A.H., Robinson, C.W., "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon I. Isotherms", *Water.Research*, 30, (1996b), 2901-2906.
12. Brasquet,, C., « Procédé d'adsorption sur tissus de carbone activé-application au traitement des eaux »- Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines de Nantes, France, (1998).
13. A. AZZOUZ. Cinétique chimique, 1ère édition Alger. (OPU), (1991) .

14. L. ROBERT; opération unitaire « adsorption », technique de l'ingénieur, j2730 a-9, (2000).
15. HAWORTH A., 1989 A review of the modelling of sorption from aqueous solutions. Adv. Colloid Interface Sci. 32,43-78.
16. Avon, J., Ketcha-Mbadcan, J., Matip, M.R.L et German, P., African Journal of science and technology (AJST), (2001).
17. Aggoun, A., « Coagulation Flocculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration », Thèse de magistère (2000), Université de SAAD DHLEB (institut de chimie industrielle).
18. Freundlich, H., Kapillarchemie, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909).
19. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" J. Hazard. Mater., 147, (2007a), 381-394.
20. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", J. American Chemical Society., 40, (1918), 1361-1403.
21. M.CHARLFSWORTH JOHN, Interactions of Clay minéraux with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis Geochim. cosmochimi, arta, Vol.50 ; N°7, (1968), p1431-1435.
22. Pirbazari, M., Weber, W.J.J., «Reprinted for chemistry in water Reuse», edited by W.J.Cooper, by Ann.ARBOR Sc. Publishers, Michigan., 2, (1981), 285-307.
23. Pirbazari, M., Weber, W.J.Jr., «Adsorption of paradichlorobenzen from water», J.Am. Water .Work Assoc., 76, (1984), 82-84.
24. Bouras. O., «Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation » thèse de doctorat, université de Limoges (2003).
25. B. Cheknane, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel et M., «Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-flocculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée » Rev. Energ. Ren. Vol. 9 (2006) 11 – 16.
26. Singh, S., Yenkie, M.K.N., «Scavenging of priority organic pollutants from aqueous wast using granular activated carbon», J. Chinese Chem. Soc., 53, (2006), 325-334.

27. BOUCHEMAL F., ACHOUR S. « Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre » pp. 81-89 Larhyss Journal, Biskra, Algérie (2007).
28. Fadi AL MARDINI « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles » thèse de doctorat de l'Université de Poitiers 2008.
29. Cathalifaud G, Ayele J, Mazet M. Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques: constantes et stoechiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux. *Water Res* 1997;31(4):689-98.
30. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., « Adsorption of binary mixtures of cationic dyes », *Journal of Dyes and pigments*; 76, (2008), 784-791.
31. Bibek, Dash., « Competitive Adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on Activated Carbon.
32. Cheknane, B., « Etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argile pontées et de matériau inerte : application a la mobilité et a l'adsorption dynamique » thèse de doctorat l'Université de Blida, (2010).
33. Zarmane, F., « developement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat l'Université de Blida (2011).
34. Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi « Élimination du colorant basique (Bleu de Méthylène) en solution aqueuse par l'argile de Safi » *Journal of Water Science*, p. 375-388(2010).
35. Subramani, A; « Adsorption of organic pollutants onto naturel adsorbents » thesis of Master degree in chemical engineering; Mississippi state University, (December 2002).
36. Groscland, G., institut national de la recherche organique, Paris (1995).
37. A. Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. *C. R. Acad. Sci.*, 264, série D, 1969-1972. (1967).
38. R. E. Grim; *Clay Mineralogy*. Mc Gram – Hill series in geology, 1953.
39. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
40. Alain Meunier, *Argiles*. Edition scientifique GB. (2002).

41. J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (24 April (1978).
42. Gillot, E. Jack, Clay engineering geology. John Wiley et Sons, Inc. (1984).
43. B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (2001).
44. Vaughan, D. E.W. and Lussier, R, "Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC)", in Proc, 5th Inter. Conf, Zeolites, L. V. Rees, ed., Heyden, London, (1980), 94-101.
45. Bouras. O., «Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation » thèse de doctorat, université de Limoges (2003).
46. LACOUÉ-LABARTHE, Thomas. Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin.2007, 200 p.
47. BELANGER, David. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier.maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, Août 2009,67p.
48. CASAS, Stellio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005,314p.
49. PICHARD, A. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.11 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. le document est disponible sur internet :< www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2751 >.
50. Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, Chemical Engineer's Handbook, 5th Ed, McGraw-hill, (1973),New York.
51. Handbook of pharmaceutical granulation technology, volume 81, Ed, Dilip M.Parikh (1997), New York.

- 52.** Dec, R.T. and R.K. Komarek, Roll press design for powder and bulk solids. Proc 15th Powder and Bulk solids, 1990: p. 125-36.
- 53.** Dehont, F., et al., Briquetting and granulation by compaction new granulator compactor for the pharmaceutical industry. Drug Dev. Ind. Pharma., 1989. 15: p. 2245-64.