

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLEB –Blida 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Master en chimie

Spécialité : chimie analytique

Par :

HASSIMI Dounia

ET

FAIDI Asma

Thème

L'adsorption comme un moyen de lutte contre la pollution chimique de l'eau

Soutenu publiquement le 03 juillet 2023 devant le jury composé de:

| | | |
|----------------------|--------------|---------------------|
| Mr M.R.ZAHI | (MCB) | Président |
| Mr Z.CHINI | (MAA) | Examineur |
| Mr S. SABOUR | (MCB) | Promoteur |
| Mme Y.BRAHAMI | (MAA) | Co-Promoteur |

Année universitaire 2022/2023

Remerciement

Tout d'abord, nous devons remercier ALLAH le tout puissant qui nous a donné l'envie, la volonté, la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Le travail de recherche qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire du département de chimie, de l'Université Saad Dahleb –Blida 1, sous la direction de Mr SABOUR Smain.

Nous tenons à remercier Mr SABOUR SMAIN, pour son encadrement ses précieux conseils et sa disponibilité ainsi que sa gentillesse sans oublier sa patience.

Nous remercions également notre Co-promoteur Mme BRAHAMI YAMINA, de nous avoir fourni tout les échantillons nécessaires à l'élaboration de ce travail, nous remercions pour sa gentillesse, et pour toutes les réponses qu'elle a pu donner à nos questions.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury :

Mr M.ZAHI Pour avoir présidé ce jury, Mr Z.CHINI d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions tous les enseignant de Chimie et les ingénieurs de laboratoire.

Enfin nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je tiens à remercier en premier lieu ALLAH le tout Puissant qui nous a donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail

A mon Cher père

A ma très chère mère

A mes sœurs

A mes beaux frères

A mes neveux et mes nièces

A mon fiancé

A mes beaux parents

A tous mes ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

Hassimi Dounia

Dédicace

Je tiens à remercier en premier lieu ALLAH le tout puissant qui nous à donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail.

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de L'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chers frère et sœurs.

A mes adorables petits neveux et nièces.

A mon fiancé.

A mes beaux parents.

A toute ma famille et mes ami(e)s.

A tous ceux qui me sont chers.

Faidi Asma

Liste de figure

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Phénomène d'adsorption chimique et physique..... | 4 |
| Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption..... | 8 |
| Figure I.3 : Adsorption à l'équilibre et échange ionique..... | 15 |
| Figure I.4 : Représentation de la couche tétraédrique | 16 |
| Figure I.5 : Représentation de la couche Octaédrique..... | 17 |
| Figure I.6 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1 | 17 |
| Figure II.1 : Organigramme montrant les étapes de purification de la Bentonite Brute..... | 34 |
| Figure II.2 : Bentonite sodique purifiée..... | 34 |
| Figure II.3 : Préparation de PCBA..... | 36 |
| Figure II.4 : Hydratation de l'argile..... | 36 |
| Figure II.5 : L'intercalation de l'argile..... | 37 |
| Figure II.6 : Argile Intercalée est séchée..... | 38 |
| Figure II.7 : Traitement thermique (calcination) de l'argile..... | 38 |
| Figure II.8 : Organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium (Argile-Al)..... | 39 |
| Figure II.9 : Schéma représentant le processus de pontage de l'argile..... | 40 |
| Figure II.10 : Pastille d'échantillon étudié..... | 41 |
| Figure II.11 : Courbe d'étalonnage du cuivre..... | 43 |
| Figure II.12 : Prédominance des espèces du cuivre dans les eaux naturelles en fonction du pH..... | 45 |
| Figure III.1 : Détermination de $pH_{(pzc)}$ de bentonite pontée (Al)..... | 48 |
| Figure III.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de Bentonite A : sodique, B : intercalé, C : pontée..... | 50 |
| Figure III.3 : Evolution du rendement et de quantité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II). ($T = 21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figure III.4 : Evolution du rendement et de quantité d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact. T = 23°C, pH = 4, [Cu(II)] = 20mg/l..... | 53 |
| Figure III.5: Evolution du rendement et de quantité d'adsorption en fonction de pH [Cu(II)]=20mg/l. (T =21 ± 2 °C)..... | 54 |
| Figure III.6 : Evolution du rendement et de quantité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant [Cu(II)]=20mg/l. (T =21 ± 2 °C, pH=4)..... | 55 |
| Figure III.7: Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée (Al). ([Cu ²⁺] = 20 mg/l, Ma= 100 mg. pH=4. t=6h .T =21 ± 2 °C)..... | 56 |
| Figure III.8: Modèle de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée..... | 57 |
| Figure III.9: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée..... | 57 |
| Figure III.10: Modèle de Temkin pour l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée..... | 58 |
| Figure III.11: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée..... | 59 |
| Figure III.12: Modèle de Dubinin- Radushkevich pour l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée..... | 59 |
| Figure III.13: Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo -premier ordre..... | 61 |
| Figure III.14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre..... | 61 |

Liste des tableaux :

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique..... | 5 |
| Tableau I.2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces..... | 19 |
| Tableau I.3: Caractéristique physique du cuivre..... | 22 |
| Tableau I.4 : Teneurs limites du cuivre des rejets de l'industrielle | 25 |
| Tableau II.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)..... | 33 |
| Tableau II.2 : Conditions opératoires pour préparer la solution intercalente (PCBA)..... | 36 |
| Tableau III.1 : Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée..... | 51 |
| Tableau III.2: Linéarisation des équations des modèles étudiés..... | 56 |
| Tableau III.3: Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le cuivre sur la bentonite pontée (Al)..... | 61 |
| Tableau III.4: Formes des modèles cinétiques étudiés..... | 60 |
| Tableau III.5: Les valeurs théorique selon les deux modèles cinétiques..... | 62 |
| Tableau III.6 : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur quelques adsorbants à température ambiante..... | 62 |

Liste des abréviations

a_t : Constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

b_t : Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

D-R: Dubinin- Radushkevich.

ΔH : Enthalpie (Joule/mole).

ΔG : Enthalpie libre (Joule/ mole).

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo- premier ordre (min^{-1}).

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g /mol. min),

K_C : constante d'équilibre.

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

K_E : constante d'équilibre d'Elovich (L.mg⁻¹).

K_f et n : sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât (L/g).

m : masse de l'adsorbant.

n_{ads} : Nombre de mole du soluté adsorbé.

Pzc : Pointe de zéro charge.

Q_e : Quantité de substance adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface entière de l'adsorbant par une monocouche de substance adsorbée (mg /g).

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) à l'instant t .

R : constante des gaz parfait.

ΔS : Entropie (joule/mole.K).

T : température (K).

t : temps de contact (min).

β : constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$).

ε : potentiel de Polanyi.

Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer un matériau naturel à base d'argile Algérienne provenant de gisement de Meghnia, afin d'examiner sa capacité d'adsorption d'un polluant minéral (Cu^{2+}) des eaux synthétiques. Plusieurs tests d'adsorption ont été effectués pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux (concentration initiale du cuivre, temps de contact, pH de la solution et la masse d'adsorbant), sur le processus d'adsorption. Les données expérimentales ont été analysées par différents modèles d'isotherme. Le modèle de langmuir montre une meilleure représentation des données d'équilibre. Les études cinétiques sont mieux décrites par le modèle de pseudo-second ordre dont le coefficient de corrélation ($R^2=0.996$).

Mots clés : Adsorption, ions de cuivre (Cu^{2+}), pH de précipitation du cuivre, argile pontée.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير مادة طبيعية من الطين الجزائري من رواسب مغنية لفحص قدرتها على امتصاص ملوثات معدنية (شوارد النحاس) من المياه الاصطناعية. تم إجراء العديد من اختبارات الامتزاز لتسليط الضوء على أهمية بعض المعاملات التجريبية (التركيز الأولي للنحاس، وقت التلامس، الرقم الهيدروجيني للمحلول و كتلة الممتزات) في عملية الامتزاز.

تم تحليل البيانات التجريبية من خلال نماذج متساوية مختلفة. يُظهر نموذج لونغمير أفضل وصف للدراسات الحركية هو نموذج الدرجة الثانية الزائفة الذي معامل ارتباطه ($R^2=0.996$).

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، أيونات النحاس ، درجة حموضة ترسيب النحاس ، الطين الجسور.

Abstract

The objective of this work is to prepare a natural material based on Algerian clay from the Meghnia deposit, in order to examine its adsorption capacity of a mineral pollutant (Cu^{2+}) from synthetic waters. Several adsorption tests were carried out to highlight the importance of certain experimental parameters (initial concentration of copper, contact time, pH of the solution and the mass of adsorbent) on the adsorption process.

The experimental data was analyzed by different isotherm models. The Langmuir model shows a better representation of the equilibrium data. Kinetic studies are best described by the pseudo-second order model whose correlation coefficient ($R^2=0.996$).

Key words: Adsorption, copper ions (Cu^{2+}), copper precipitation pH, bridged clay.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Résumé

Introduction générale.....1

Références Bibliographiques.....3

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption.

I.1.1 Introduction.....4

I.1.2 Types d'adsorption.....4

I.1.2.1 Adsorption physique.....4

I.1.2.2 Adsorption Chimique.....4

I.1.3. Facteurs affectant l'adsorption.....5

I.1.3.1. Propriétés de l'adsorbât.....5

I.1.3.2. Propriétés de l'adsorbant.....5

I.1.3.3. Facteur liée aux conditions opératoires.....5

I.1.4. Les Application de l'adsorption.....6

I.1.5. Thermodynamique d'adsorption7

I.1.6. Isotherme d'adsorption7

I.1.6.1. Les types des isothermes d'adsorptions en phase liquide.....7

I.1.6.2. Les Modèles d'adsorption.....9

| | | |
|--|--|----|
| I .1.6.2.1 | Modèle de Langmuir | 9 |
| I .1.6.2.2 | Modèle de Freundlich..... | 10 |
| I .1.6.2.3 | Modèle de Temkin..... | 11 |
| I .1.6.2.4 | Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)..... | 11 |
| I .1.6.2.5 | Modèle de Elovich..... | 12 |
| I .1.7. | Cinétique d’adsorption..... | 12 |
| I .1.7.1. | Modèle pseudo-premier ordre..... | 12 |
| I .1.7.2. | Modèle pseudo-second ordre | 13 |
| I.1.8 | Les rendements d’élimination..... | 13 |
| I.1.9 | Les quantités adsorbées..... | 13 |
| I.2 Généralités sur les argiles | | |
| I.2.1. | Introduction..... | 15 |
| I.2.2. | Définition des argiles..... | 15 |
| I.2.3. | Charges des surfaces argileuses..... | 16 |
| I.2.4. | Structure des argiles (minéraux argileux)..... | 17 |
| I.2.4.a | Maille (motif cristallin) | 17 |
| I.2.4.b | Feuillet | 18 |
| I.2.5. | Classification des minéraux argileux..... | 19 |
| I. 2. 6 | Propriétés des minéraux argileux | 20 |
| I.2.6.a | Capacité d’échange cationique CEC..... | 20 |
| I.2.6.b | Gonflement | 21 |
| I.2.6.c | Dispersion..... | 21 |
| I.2.6.d | Floculation..... | 21 |
| I.2.6.e | Colloïdalité..... | 21 |
| I.2.6.f | Surface spécifique..... | 21 |
| I.3 les métaux lourds | | |

| | |
|--|----|
| I .3.1.Introduction..... | 22 |
| I .3.2.La Toxicité des métaux lourds..... | 22 |
| I .3.3Contamination par les métaux lourds..... | 22 |
| I .3.3.1.Contamination des sols..... | 22 |
| I .3.3.2.Contamination des eaux..... | 22 |
| I .3.3.3.Contamination de l'air..... | 22 |
| I .3.4.Généralités sur le métal étudié : Le cuivre..... | 23 |
| I .3.5 Origine du cuivre et sa présence dans l'environnement..... | 24 |
| I .3.6 Utilisation du cuivre..... | 24 |
| I.3.7 les concentrations maximales du cuivre dans l'eau potable et les eaux usées..... | 25 |
| I.3.8 Les conséquences du cuivre sur la santé humain et l'environnement..... | 26 |
| Références Bibliographiques..... | 27 |

Chapitre II : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 31 |
| II.2. Matériels et réactifs..... | 31 |
| II.3. Préparation de l'adsorbant..... | 32 |
| II.3.1 Purification de la bentonite..... | 32 |
| II.3.1.a Lavage avec l'eau distillée..... | 32 |
| II.3.1.b Lavage avec chlorure de sodium..... | 32 |
| II.3.1.c Récupération de la fraction granulométrique inférieur à 2 µm..... | 34 |
| II.3.1.d Centrifugation..... | 34 |
| II.3.1.e Elimination des sels résiduels..... | 34 |
| II.3.1.f Séchage..... | 34 |
| II.3.2 Préparation de solution intercalente (polyhydroxy-aluminique PCBA)..... | 35 |
| II.3.3 Hydratation de l'argile..... | 36 |

| | |
|--|----|
| II.3.4 Intercalation de l'argile..... | 37 |
| II.3.5 Traitement thermique..... | 38 |
| II.4. Techniques physico-chimiques d'analyses..... | 40 |
| II.4.1 pH de point de charge nulle (pzc) | 40 |
| II.4.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)..... | 41 |
| II.5 Procédure expérimentale..... | 42 |
| II.6 Courbe d'étalonnage..... | 42 |
| II.7 Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée..... | 43 |
| II.8 Paramètres influençant l'adsorption..... | 43 |
| II.3.1. Effet de concentration initiale en ions du cuivre..... | 43 |
| II.3.2 Effet du Temps de contact..... | 44 |
| II.3.3. Effet de pH..... | 44 |
| II.3.4 Effet de masse d'adsorbant..... | 45 |
| Références Bibliographiques..... | 46 |
| Chapitre III : Résultats et discussion | |
| III.1. Analyse physico-chimique | 48 |
| III.1.1 : point de charge nulle..... | 48 |
| III.1.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)..... | 49 |
| III.2. Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée..... | 51 |
| III.3. Paramètres influençant l'adsorption..... | 51 |
| III.3.1. Effet de concentration initiale en ions du cuivre..... | 51 |
| III.3.2 Effet du Temps de contact..... | 52 |
| III.3.3. Effet de pH..... | 54 |
| III.3.4 Effet de masse d'adsorbant..... | 54 |
| III.4. Isotherme d'adsorption..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| III.4.1. Linéarisation des isothermes d'adsorption..... | 55 |
| III.4.2.Modèle Langmuir..... | 57 |
| III.4.3.Modèle Freundlich | 57 |
| III.4.4.Modèle Temkin..... | 58 |
| III.4.5 Modèle de Elovich..... | 58 |
| III.4.6 Modèle de Dubini-Radushkevich..... | 59 |
| III.5. Cinétique d'adsorption..... | 60 |
| III.5.1 Modèle pseudo-premier ordre..... | 61 |
| III.5.1 Modèle pseudo-seconde ordre..... | 61 |
| III.6. Comparaison de notre étude avec d'autres travaux..... | 62 |
| Références Bibliographiques..... | 63 |
| Conclusion Générale..... | 65 |

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction

L'eau est un élément vital et indispensable pour l'existence des êtres vivants sur terre, sans elle la vie serait impossible. En effet, l'eau est le constituant majeur de la matière vivante, où sa teneur est de l'ordre de 70% voir plus chez la plupart des êtres vivants [1].

Malgré la présence abondante de l'eau qui se traduit par un taux de recouvrement de 75% de la surface de la terre, seulement 2.5% de l'eau terrestre est potable (eau douce) où 70% de cette quantité se trouve sous forme de glace en Antarctique [2]. Ces réalités scientifiques révèlent que cette ressource précieuse et rare nécessite une préservation particulière (en termes de qualité et quantité), afin de la garantir sur un long terme.

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une révolution industrielle accompagnée d'une explosion démographique. Les activités humaines (industrielles, agricoles et domestiques), ont provoqué une production massive de polluants (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...), où leurs concentration ne cessent d'augmenter dans l'environnement. Ces polluants toxiques et peu dégradables peuvent présenter de sérieux problèmes sur l'environnement et la santé humaine.

Pour faire face à la pollution des eaux, des accords internationaux sur le climat et l'environnement, ont été adoptés par plusieurs pays avec à chaque fois la même conclusion : si on ne fait rien pour réduire l'ensemble de ces polluants et plus particulièrement les polluants inorganiques (métaux lourds), ils vont provoquer à terme la destruction de notre environnement.

Afin de respecter les limites de tolérance de la présence de ces polluants dans l'eau, plusieurs techniques ont été développées pour le traitement des eaux usées. Parmi ces techniques, on peut citer : l'adsorption, l'absorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la séparation par membranes, l'extraction avec des solvants, la séparation biologique et les procédés d'oxydation.

L'adsorption apparait comme étant la méthode la plus efficace et la plus appropriée d'un point de vue économique pour l'élimination de faibles concentrations de polluants (métaux lourds) des cours d'eau.

Les matériaux naturels très abondant, non couteux et possédant une grandes surfaces spécifiques, tel que les argiles ont été largement utilisés avec succès comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds.

Notre étude a portée sur l'élimination des ions de cuivre par un matériau naturel très abondant : argile.

Le travail de ce mémoire consiste dans un premier temps à purifier et modifier une argile algérienne afin d'examine sa performance dans l'élimination des ions du cuivre en solution synthétique par un procédé d'adsorption. Les paramètres influençant sur l'adsorption des ions du cuivre sur l'argile ont été également étudiés.

Ce travail est structuré sur trois chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique sur quelques notions théoriques sur l'adsorption, une étude approfondie sur les argiles et finalement un aperçu sur le cuivre, sa toxicité et ses conséquences sur la santé humaine et l'environnement.

Suivi par un deuxième qui détaillés les modes opératoires, les matériels utilisés et les techniques de caractérisations.

Ensuite Le troisième qui décrit les résultats et les discussions et finalement nous termineront par une conclusion générale.

Références Bibliographiques :

[1]. Chebli. D, Traitement des eaux usées industrielles. « Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique »
Thèse de Doctorat, 2012

[2]. Peter .H, Gleick et MEENA.P. « Peak water limits to freshwater withdrawal and use », Proceedings of the National Academy of Science (2010) **107** 11155–11162.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation (passage de l'état gaz à l'état liquide) et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz (adsorbat) sont fixées sur la surface d'un solide (adsorbant). Le phénomène inverse (la désorption), a été proposé en 1909 par M.C. Bain, au cours duquel les molécules d'adsorbat se détachent de l'adsorbant [1].

I.1.2 Types d'adsorption

I.1.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique résulte de l'attraction entre les molécules se trouvant sur la surface du solide (adsorbant) et les molécules du soluté (adsorbat). Ce phénomène se traduit par des forces attractives de nature physique, dites forces électrostatiques de Van Der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par la réversibilité relativement facile, la rapidité de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase solide ainsi que la conservation de l'identité des molécules adsorbées. On signale à ce stade que la capacité d'adsorption d'un solide diminue avec l'augmentation de la température [2].

I.1.2.2 Adsorption chimique

L'interaction chimique entre les molécules composant la surface du solide et les molécules de soluté décrit l'adsorption chimique. Ce type d'adsorption est irréversible, il se développe à haute température et met en jeu une énergie d'attraction (adsorbat/adsorbant) très élevée [2].

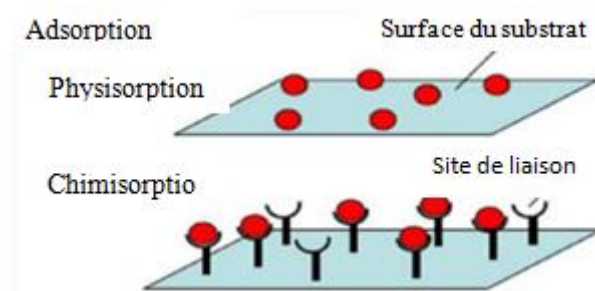


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption chimique et physique [2].

Tableau I.1: La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [3].

| Propriété | Physisorption | Chimisorption |
|--------------------------|--|---|
| Liaison | Physique de type Van Der Waals | Chimique (liaison covalentes) |
| Température de processus | Relativement basse | Plus élevée |
| Chaleur d'adsorption | $\Delta H < 0$ 8 à 40 kJ/mol. | $\Delta H > 0$ Supérieur à 80. |
| Vitesse d'adsorption | Rapide | Lente |
| Effet de Température | La physisorption diminue avec l'augmentation de la température | La chimisorption augmente avec l'augmentation de la température |
| L'énergie d'activation | basse | élevée |
| Procédure | Réversible | Irréversible |
| Formation de couche | Formation des multicouches | Formation des monocouches |

I.1.3. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont basés sur les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbât.

I.1.3.1. Propriétés de l'adsorbât

Le taux d'adsorption augmente lorsque:

- La concentration de l'adsorbât augmente;
- La solubilité de l'adsorbat diminue ;
- La température augmente: l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant l'adsorption physique est exothermique) [4].

I.1.3.2. Propriétés de l'adsorbant

Les caractéristiques citées ci-dessous, sont considérées comme des propriétés clé d'un adsorbant afin de déterminer son pouvoir d'adsorption :

- Surface spécifique élevée ;
- Distribution homogène de tailles de pores ;
- La fonctionnalisation de sa surface ;
- la masse de l'adsorbant.

I .1.3.3. Facteurs liée aux conditions opératoires

Le pH de la solution, la température, la force ionique des molécules d'adsorbat, la compétition entre les espèces présentes dans le milieu, le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I .1.4. Les Application de l'adsorption

L'adsorption est utilisée pour différentes applications [5].

Masques à gaz : Un masque à gaz (un dispositif fait de charbon actif ou d'une combinaison d'adsorbants) est couramment utilisé dans les mines de charbon pour adsorber les gaz toxiques.

Contrôle de l'humidité: Des adsorbants tels que les gels de silice et d'aluminium sont utilisés pour éliminer l'humidité et contrôler l'humidité.

Élimination de la couleur des solutions: Le charbon de bois animal élimine les couleurs des solutions en adsorbant les impuretés colorées.

Séparation des gaz inertes: L'adsorption sur le charbon de coco à différentes températures peut séparer un mélange de gaz nobles en raison de la différence de degré d'adsorption des gaz par le charbon de bois.

Processus de flottaison de la mousse: À l'aide d'huile de pin et d'un agent moussant, un minerai sulfuré à faible teneur est concentré en le séparant de la silice et d'autres matières terreuses.

Analyse chromatographique : L'analyse chromatographique basée sur le phénomène d'adsorption a une variété d'applications dans les domaines analytiques et industriels.

Purification de l'eau: Les impuretés sont adsorbées sur la pierre d'alun lorsque la pierre d'alun est ajoutée à l'eau et que l'eau est purifiée.

I .1.5.Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est accompagné par un échange thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier entre la physisorption et la chimisorption. L'enthalpie libre du processus de l'adsorption est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT \ln Kc$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Relation de van T'hoff})$$

Avec :

$$Kc = \frac{c_e}{c_0 - c_e}$$

Kc : constante d'équilibre.

ΔG : Enthalpie libre (Joule/ mole).

ΔH : Enthalpie (Joule/mole).

ΔS : Entropie (joule/mole.K).

T : Température absolue (K).

Ce : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

R : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K) [6].

I .1.6.Isotherme d'adsorption

I .1.6.1.Les types des isothermes d'adsorptions en phase liquide

Les isothermes d'adsorption sont des représentations caractéristiques des couples adsorbat/adsorbant à une température donnée. Elles expriment la quantité du soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées par quatre types selon la figure ci-dessous [7].

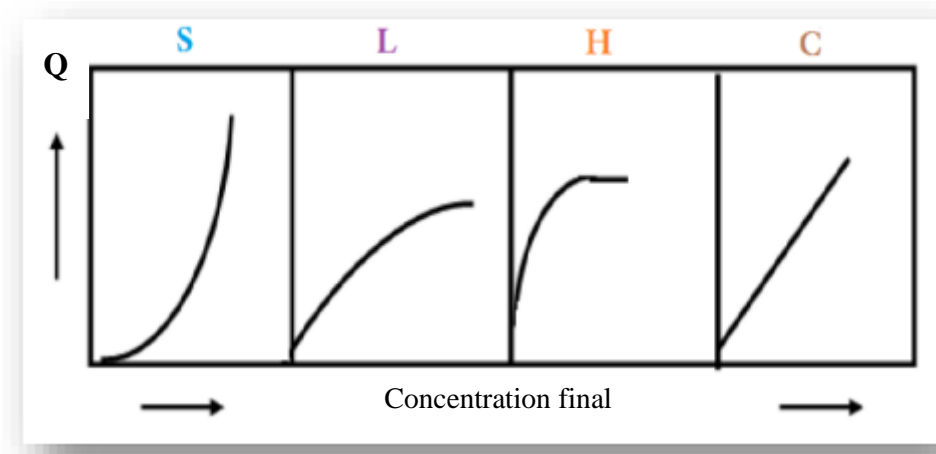


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption.

Les formes L, H, C et S signifient respectivement :

L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante ; S : Sigmoide.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [8] :

- l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [8].

Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. La présence d'un point d'inflexion est révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [9].

Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Cette allure révèle une forte affinité du soluté vis-à-vis le solide [8].

Classe C :

Ce type d'isothermes indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide [10].

I.1.6.2. Les modèles d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ont été utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux d'un processus d'adsorption.

I.1.6.2.1 Modèle de Langmuir

Le premier modèle cinétique du processus d'adsorption d'un soluté par un solide fut proposé par Langmuir en 1918, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot k \cdot C}{(1 + k \cdot C)} \quad \text{Ou} \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{k \cdot Q_m} \cdot \frac{1}{C}$$

Avec

Q_e: Quantité de substance adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_m: Quantité nécessaire pour couvrir la surface entière de l'adsorbant par une monocouche de substance adsorbée (mg /g).

C : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/l).

K: Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type L, Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergiquement homogène [11].

I.1.6.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) [10].

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{n_{ads}}{m} = K_f (C)^{1/n}$$

Avec :

n_{ads} : Nombre de mole du soluté adsorbé

m : masse de l'adsorbant

C : Concentration à l'équilibre

K_f (L/g) et n : sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe $\text{Ln} \left(\frac{n_{ads}}{m} \right) = F(\text{Ln } C)$.

L'équation de Freundlich sous sa forme logarithmique est plus utile : [12]

$$\text{Ln} \frac{n_{ads}}{m} = \text{Ln } K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \cdot \text{Ln } C$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [13] :

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est concave de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [9, 15] :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

I.1.6.2.3 Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule : $q_e = B \ln(a C_e)$

Linéarité sous la forme :

Avec :

$$Q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln C_e$$

b_t: Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol).

a_t: Constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

R_g: Constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T : température (K).

C_e: Concentration à l'équilibre (mg/L). [16]

I.1.6.2.4 Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)

Le modèle d'isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) est plus général que le modèle de Langmuir qui exige la présence d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant. Ce modèle est généralement exprimé par l'équation :

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mol/g).

Q_m: capacité d'adsorption (mol/g).

β: constante liée à l'énergie d'adsorption (mol² / kJ²).

ε : est le potentiel de Polanyi. Il peut être calculé par la formule $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$.

C_e : représente la concentration du soluté à l'équilibre (mol/L).

R : constante des gaz parfait.

T: température (K). La valeur de β est utilisé pour calculer l'énergie libre d'adsorption et dont la valeur peut donner une idée sur son type, par la formule : $E = -(2 \beta)^{-1/2}$ [17]

I.1.6.2.5 Modèle de Elovich

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation.

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = K_E C_e \exp\left(\frac{-Q_e}{Q_{max}}\right)$$

K_E: constante d'équilibre d'Elovich (L.mg⁻¹).

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg.g⁻¹).

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

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

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de Ln (Q_e/C_e) en fonction de Q_e. [3]

I.1.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être décrite par plusieurs modèles :

I.1.7.1.Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Avec :

Q_e: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) à l'instant t.

t : temps de contact (min).

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de l'équation (1) donne:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 t \quad (2)$$

I.1.7.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay peut être exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

Avec :

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g /mol. min).

Q_e: Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g). [14]

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g) à l'instant t.

I.1.8 Les rendements d'élimination du cuivre

$$R\% = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du Cuivre (mg/l).

C_f: Concentration résiduelle du cuivre à l'équilibre (mg/l). [18]

I.1.9 Les quantités adsorbées

La capacité d'adsorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_i - C_f) * V}{m}$$

Où : **C_i** : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mg/l).

C_f : la concentration finale (après l'adsorption) (mg/l).

V : le volume de la solution aqueuse. **m** : la masse de l'adsorbant solide. [18]

I.2 Généralités sur Les argiles

I.2.1 Introduction

Les argiles sont des minéraux aluminosilicates, dont l'unité structurale est composée de feuillet, chaque feuillet est constitué par un empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques.

Dans le milieu naturel, les argiles sont les constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche. Le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon **Chauvel et Monnier** [19] cette structure en feuillet et sa composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial {surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC), potentiel de gonflement, dispersion, colloïdalité, ect.}. [17]

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "bentonite". C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanche, grise ou légèrement bleu. Elle est constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés. [17]

I.2.2 Définition des argiles

Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique, ce qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. [20]

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 micromètres (2 μ m),

Affiliée à la famille des phyllosilicates hydratés (liés avec des molécules d'eau) [7] trouvés généralement dans les roches sédimentaires et les sols avec des petites tailles. [17].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par des nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [21]:

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent.

- La présence des charges électriques sur leurs surfaces.
- Capacité d'échange cationique, l'hydratation et le gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, Montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de [22] :

- Oxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques.

I.2.3 Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (voir Figure I.3).

Il existe deux types de charges [23] :

- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la Couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anionique.

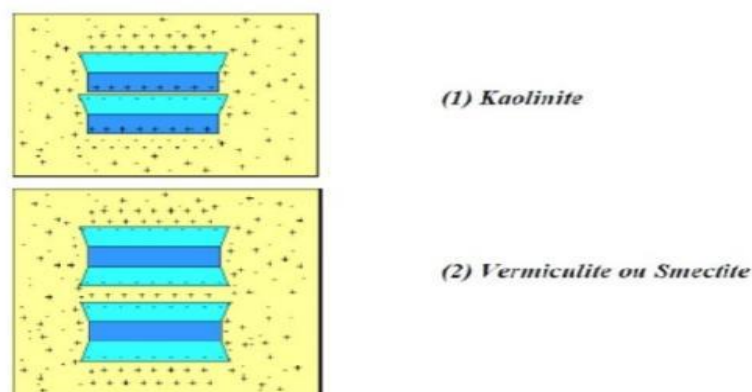
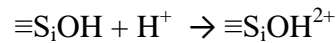


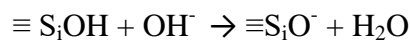
Figure I.3 Adsorption à l'équilibre et échange ionique [23].

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

- A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe.



- A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe.



A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange. [23]

I.2.4. Structure des argiles (minéraux argileux)

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espaces inter foliaires. L'association de ces derniers représente l'unité structurale du minéral phylliteux qui est composé de :

I.2.4.a Maille (motif cristallin) : C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : types tétraédrique et type octaédrique.

- Type tétraédrique : Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés par 4 oxygènes. Les 4 charges positives du « Si » sont neutralisées par les 4 charges négatives de l'oxygène (Figure I.4)

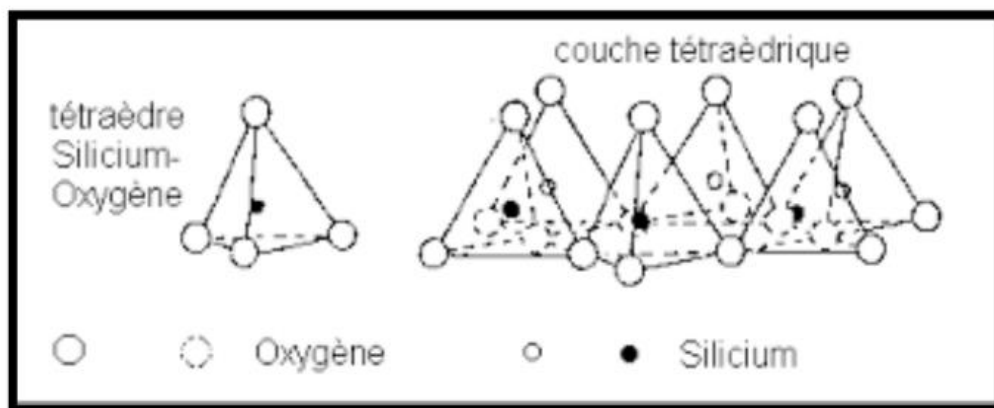


Figure I.4 : Représentation de la couche tétraédrique.[23]

- Type octaédrique : Un atome d'aluminium ou de magnésium au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par les ions O^{2-} ou OH^- . [23] (Voir figure I.5)

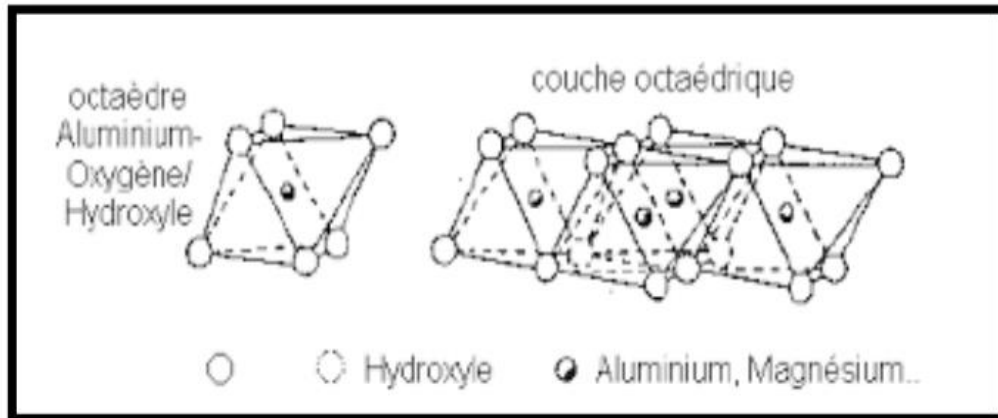


Figure I.5 : Représentation de la couche Octaédrique.[23]

I.2.4.b Feuillet : C'est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet assemblage est très stable et très énergétique. Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que : la Kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite. [24] (voir Figure.I.6)

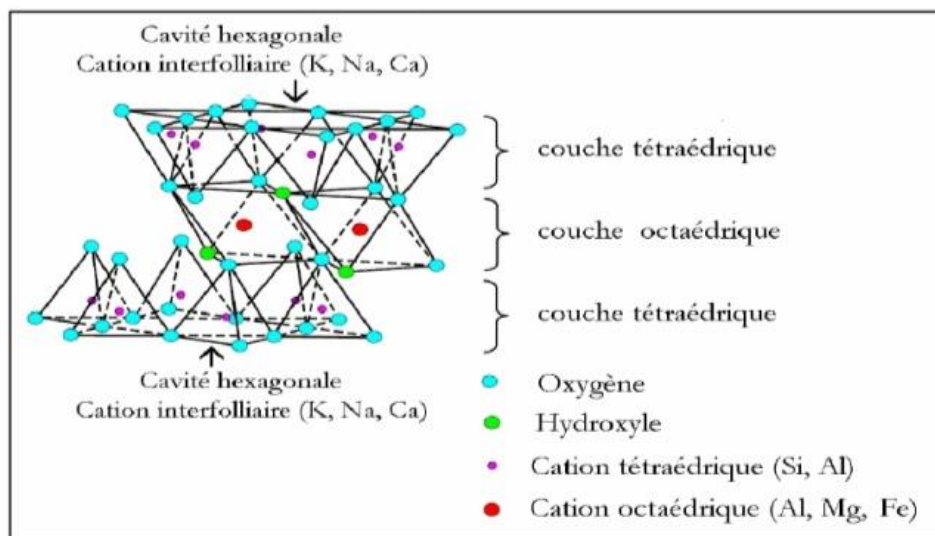


Figure I.6: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1. [25]

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. [25]

I.2.5. Classification des minéraux argileux

La classification la plus classique des argiles est basée sur l'épaisseur et la structure des feuillets [26] :

I.2.5.a. Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Ces minéraux sont de type 1 :1ou T:O.[24] Ce type minéral est représenté par le groupe kaolin, avec la formule générale $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.[27]

I.2.5.b. Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique ces minéraux sont de type 2 :1ou T:O:T. [24] On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites. [27]

I.2.5.c. Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches inter foliaires. [24]Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites. [27]

Tableau I. 2 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [28].

| Groupe de minéraux Argileux | Espèce Minérale | Structure T=Couche de tétraèdre O=couche de octaèdre |
|----------------------------------|---|--|
| Kaolinites | Kaolinite Halloysite Dickite | Minéraux à 2 couches T-O T-O |
| Smectites | Montmorillonite Saponite Beidellite | Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T |
| Illites Vermiculites Micas | Illite Vermiculite Muscovite Biotite | H ₂ O, Cations |
| Chlorites | Chlorite | Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O |
| Sépiolites Palygorskites | Sépiolite (écume de mer) Attapulгите | Minéraux En lettres T-O-T T-O-T T-O-T |

I. 2. 6 Propriétés des minéraux argileux

I.2.6.a Capacité d'échange cationique CEC

Les minéraux argileux ont des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si⁴⁺ par Al³⁺) ou octaédrique (Al³⁺ par Fe²⁺, Mg²⁺ ou bien Mg²⁺ par Li⁺), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (ex : Na⁺, Ca²⁺ ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles

liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile [29].

I.2.6.b Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. [30]

I.2.6.c Dispersion

La propriété commune aux argiles est de se disperser dans l'eau pour former des suspensions plus au moins solides. Inversement, lorsqu'on évapore progressivement des suspensions argileuses, celles-ci s'agglomèrent en formant des agrégats assez durs. La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le Sodium. [31]

I.2.6.d Flocculation

La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène ou l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculateur [32].

I.2.6.e Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [33]. 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 hydrosolubles de charges opposées.

I.2.6.f Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [34], qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire [35]. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

I.3 les métaux lourds

I.3.1.Introduction

Les éléments métalliques sous leurs différentes formes, sont toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. En effet, ils peuvent remplir une série de fonctions biologiques importantes dans le corps humain. Par contre, à concentration élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte selon la nature de l'ion métallique. La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux transformations naturelles et/ou des activités humaines. Les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

I.3.2.La Toxicité des métaux lourds

La pollution des eaux et des sols par les ions métalliques est devenue un problème majeur en raison de leurs effets dévastateurs sur l'environnement. Ces métaux présentent un risque notable pour les organismes vivants à cause de leur forte toxicité même à l'état de traces. Ils provoquent un multiple risque pour l'homme. En effet, les poumons, le foie, les reins sont considérés comme les organes ciblés par les métaux lourds [36].

I.3.3Contamination par les métaux lourds

I.3.3.1.Contamination des sols

Les pesticides ont contribué de manière significative à la contamination des sols par les éléments de traces métalliques [37].

Tous les types de sols contiennent naturellement des éléments minéraux en particulier les sols proches des sites miniers étudiés et même très éloignés sont fortement contaminés par les métaux lourds - plomb (Pb), zinc (Zn), cuivre (Cu) et cadmium (Cd) [38].

I.3.3.2.Contamination des eaux

La contamination des eaux par les éléments de trace métallique est causée par les résidus de traitement fins et riche en métaux des activités minières [39].

I.3.3.3.Contamination de l'air

Les métaux lourds dans l'air peuvent se présenter principalement sous deux formes : Sous forme gazeuse (composés métalliques volatiles) dont la pression de vapeur saturante est

élevée, ou Sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les aérosols ou poussières formées lors des phénomènes de combustion [40].

I .3.4.Généralités sur le métal étudié : Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est moyennement abondant dans la croûte terrestre on le trouve le plus fréquemment sous des formes variées telles que des composés minéraux et dérivés organiques [41].

Les caractéristiques physiques du cuivre sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.3 : caractéristique physique du cuivre

| Fiche technique | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| Paramètre | Valeur |
| Numéro atomique | 29 |
| Masse atomique | 63.546 g/mol |
| Masse volumique | 8.96 g/cm ³ |
| Température de fusion | 1084,62°C |
| Température d'ébullition | 2562°C |
| Energie de fusion | 13.05 kJ/mol |
| Energie vaporisation | 300.3kJ/mol |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Rayon atomique (van der waals) | 0.128nm |

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| Rayon ionique | 0,096nm (+1) 0,069nm (+3) |
| Isotopes | 2 |
| Electronégativité de Pauling | 1,9 |

I.3.5 Origine du cuivre et sa présence dans l'environnement

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. L'ion Cu^+ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures.

L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques. Le cuivre migre en profondeur dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide et risque donc de contaminer l'eau souterraine. Les matières en suspension des cours d'eau sont fortement chargées en cuivre. Les sources anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liées à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre métal (plus ou moins pur, affiné ou raffiné) et/ou des composés du cuivre et/ou des alliages du cuivre [42].

I.3.6 Utilisation du cuivre

Le cuivre et ses composés ont de nombreuses applications industrielles [31] :

- Fabrication de nombreux alliages à base de cuivre : bronze ;
- Utilisation dans la fabrication de matériels électriques (câbles, fils, moteurs...etc.) ;
- Fabrication de bains colorants pour métaux, de pigments pour le verre, les céramiques ;
- Industrie pétrolière : agents désodorisants, désulfurent, agents de flottation ;
- Hydrométallurgie : raffinage des métaux (Galvanoplastie, traitements de surfaces ($\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$), électrodes de galvanisation... ;
- Agents de polissage pour les verres optiques(CuCl);

- Photographie : fixateur (CuCl₂).

I.3.7 les concentrations maximales du cuivre dans l'eau potable et les eaux usées

La valeur guide de tolérance sanitaire du cuivre est de **2 mg/l**, même si à ce taux, le cuivre peut déjà donner un goût à l'eau. Au-delà de 5 mg/l, le cuivre colore l'eau et lui donne un goût amer désagréable [43].

Tableau I.4: Teneurs limites du cuivre des rejets industriels [44].

| Métal lourds | Concentration maximale (mg/l) | | | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|------------|--------|----------|---------|
| | France | Allemagne | Etats-Unis | suisse | Belgique | Algérie |
| Cuivre | 2 | 1 | 4.5 | 0.1 | 2 | 3 |

I.3.8 Les conséquences du cuivre sur la santé humain et l'environnement

I.3.8.1 sur la santé humaine

La consommation de cuivre, même en petites quantités, peut provoquer des nausées, des vomissements et une diarrhée. De grandes quantités de cuivre, généralement ingérées par des personnes dans l'intention de se suicider, peuvent endommager les reins, inhiber la production d'urine et provoquer une anémie par rupture des globules rouges (anémie hémolytique), voire le décès.

Dans de rares cas, des lésions hépatiques ou une cirrhose peuvent survenir chez l'enfant. Elles résultent probablement de la consommation de lait ayant bouilli ou ayant été conservé dans des récipients rouillés en cuivre ou en laiton [45].

I.3.8.2 sur l'environnement

Un excès de cuivre dans l'eau a des effets néfastes sur la vie aquatique et endommage les organismes d'eau douce tels que les poissons. Le cuivre endommage les reins, le système nerveux et le foie de la plupart des créatures aquatiques.

L'excès de cuivre dans le sol crée un environnement toxique pour la plupart des micro-organismes tels que les bactéries. La toxicité du cuivre dans le sol inhibe la minéralisation des éléments nutritifs tels que le phosphore et l'azote, car le métal s'attache aux minéraux et à la matière organique. Les animaux absorbent le cuivre lorsqu'ils se nourrissent dans un sol contaminé, entraînant une mauvaise santé [46].

Références Bibliographique :

- [1]. Gaballah.I, Kilbertus.G. « Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks ». J. Geochemisry Exploration. V 62 ,241-286, (1998).
- [2]. M.Y.Teng, S.H.Lin, « Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. Desalination », 2006, 194, 156–165.
- [3]. M .Abbas. «Valorisation Du Noyau D’abricot Dans La Dépollution Des Eaux».Thèse de Doctorat. Université M’Hamed Bougara Boumerdes. P. (205), (2015).
- [4]. Belbachir.I. «Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l’adsorption de colorants textiles et de métaux lourds». Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.2018
- [5]. Prateek.S. «Applications de l’adsorption». Geeksforgeeks.09 nov, 2021
- [6].Moulessehoul.H., «fonctionnalisation de la bentonite traitement et application des colorants et colorants pour mordants », Thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015)
- [7].Chaussidon.Jean.F, et Jelli.A. « Chimie-physique des phénomènes de surface : Applications aux oxydes et aux silicates ». Masson. 1971.
- [8]. Benamraoui.F. « Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture ». Thèse de doctorat.2018.
- [9] D. Yadav, M. Kapur, P. Kumar, M.K. Mondal « Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue ».Process Safety and Environmental Protection 94 (2015) 402-409.
- [10].AKOU. N. « ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA POUDRE DE COQUILLAGES DE LA CÔTE DE BEJAIA ». Thèse de magister. Université Abderrahmane MIRA- Bejaïa.2010 4
- [11].A.Moussa. «Adsorption compétitive de couple de métaux sur des grains a bse d’argile pontée au fer et de gluten».Thèse de Master. Université Saad Dahleb. Blida.2017
- [12]. H. M. « Freundlich, Over the adsorption in solution », J. Phy. Chem., V 57 (1906) 385-470.

- [13]. Boukhenfir.A « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant «vert brillant» sur une argile locale ».Thèse de Master. Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi.2020
- [14]. Medjhdi.M. « Préparation d'un monolithe carboné pour l'élimination d'une matière organique polluante ». Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem.2016
- [15]. M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq. « Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay »isotherms, kinetics and thermodynamics, Sustainability 7 (2015) 15302-1531
- [16]. Chawki. Dj. «EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES». Thèse de doctorat. Université de Mohamed Khider de Biskra.2014
- [17] .M. Ferhat., «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de Flocculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo P. 140, (2012).
- [18]. M. Joudi a , M. Bensemlali a , I. Yassine a , B. Hatimi a , H. Hafdi a , J. Mouldar a , O. Goudali b , H. Nasrellah a,c , A. Hajjaji d , M. Bakasse « Adsorption of chromium VI onto hydroxyapatite –chitosanmontmorillonite thin film » Materials Today: Proceedings 66 (2022) 421–427
- [19].Chauvel, G.Monnier. « Sur 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,series in geology,1953.
- [20]. M.Harrat. « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude Sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ». Thèse de doctorat. Université de OuarglaKasdi Merbah.2007.
- [21]. F.Belaib . « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères Conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption ». Application à la silice et à certains matériaux naturels.
- [22].O, BOURAS. « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et Caractérisation ». Thèse de doctorat. Limoges.2003.

- [23]. B, Ihssan , « Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de Colorants textile et de métaux lourds ». Thèse de doctorat. Université Abou-bekrBelkaid–Tlemcen 2018.
- [24]. BOUCHER M, AER. S Minéraux argileux « structure cristalline, identification par diffraction de rayon X ».Bulletin Elf Exploration production, Pau, 2000, 23, 136.
- [25]. M.CHEKNANE MOUSSA. « Adsorption Compétitive de Couple de Métaux sur des Grains a Base d'argile Pontée au Fer et de Gluten ». Master en génie de procéder. Université de Blida 1. 2017
- [26]. N.Jozja, « Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité ». Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 2003.
- [27].D.Karima, « Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds (Plomb) ».Master en génie de procédés de l'environnement. Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel.2019
- [28].G.Narimane. et G.Sadia. « Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique ».Master en chimie pharmaceutique. Universite Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.2017.
- [29].L.Yang, L.Jiang, Z.Zhou, Y.Chen, X.Wang, « The sedimentation capabilities hexadecyltrimethylammonium-modified montomorillonites ». Chemosphere, 2002, 48, 461-466.
- [30]. DENG. Y, WHITE. G.N et DIXON.J.B. « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite, Journal of colloid and interface science », 2002,250, 379.
- [31].H.Beghou ,K.Hamaizia. « Adsorption du cuivre milieu aqueux par le kaolin DD ».Thèse de Master. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi .2020
- [32].Velde. B. « Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance », Chapman ET Hall, London, 1992, 35,256.
- [33].GILLOT E, JOHN W, Clay engeneering geology.1987, 81, 484.
- [34].Ozcane. A. « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19 ». Journal of Hazardous Materials. 2007, 140, 173.

- [35].Demirbas. A. « Agricultural based actived carbons for the removal of dyes fromaqueous solution :areview ,j,Hazard ,Mater ».2009.167,1.
- [36]. Mohammad. K. Parisa. E, Laleh. R « The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems » science direct .journal of water process Engineering.2020.
- [37].Perrono. P.(1999) «Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole». Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Université. Picardie, Amiens.
- [38]. Moulay.L.H.M.F.,Abdellah.A ,.Ali. R. «Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées : le cas des mineAouli-Mibladen-Zeïda au Maroc». (2014)
- [39]. Abdourahamane. T-B ,Didier.A.T, Tahar.I, Yadjji.G, Nomaou.D.L, Matsallabi.A , J.M.K Ambouta, Cyril.F , Thibault.S et Guillaume.E. «Diagnostic de la contamination des eaux par les éléments traces métalliques dans la zone aurifère de Komabangou – Tillabéri, Niger». Décembre 2014
- [40]. M.Dietrich Klinghardt. « Les métaux lourds et leurs effets sur la santé ». Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. Le 14 mai (1998).
- [41]. Anne.P et Marc.R.«Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique». Thèse de Doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier.2008.
- [42]. Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire du cuivre .source : « I N E I S Données technico-économiques sur les substances chimiques en France et Agence de l'Eau ».Aout 2013
- [43].Rapport de l'OMS.« Directives de qualité pour l'eau de boisson ».2017
- [44]. KHELIFI.O « Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration ». Thèse de Doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma.2018
- [45]. Larry E. Johnson . « Exces du cuivre .MD, PhD, University of Arkansas for Medical Sciences ».Revue/Révision complète déc. 2021.

[46].Benny. M. « Quelle sont les sources et les Effets de la Pollution du cuivre dans l'environnement ».Ripley believes. janvier 2023

Chapitre II :
Chapitre II :
Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Dans cette partie de notre étude on s'intéresse à la présentation de matériels et les méthodes utilisées pour la préparation et les caractérisations de notre adsorbant argile sodique et pontée par les polycations d'aluminium ensuite nous décrivons le protocole expérimental de l'adsorption des ions du cuivre comme espèce polluante.

Une étude sur l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés a été également entreprise dans notre étude.

II.2. Matériel et réactifs

Solutions et produits utilisés

- Solution d'acide chlorhydrique (HCL) (38%).
- Solution de soude (NaOH) de marque SPECILAB (99%).
- Chlorure d'aluminium hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- Sel de cuivre pour préparé une solution de nitrate du cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) de marque PANREAC QUIMICA SA.
- Chlorure de sodium (NaCl) (98%).

Matériel

- Verrerie de laboratoire : Fioles jugées, béchers, entonnoirs, pipettes, tubes à essai, flacons sombres, éprouvettes, cône pour la filtration, verres frittés numéro 4, Cristallisoirs, burette, verre à montre.
- Mortier.

Appareillages

- pH mètre de marque Martini (Mi151).
- Conductimètre de marque Martini (Mi 170 Bench Meter).
- Agitateur magnétique (Ibx instruments).
- Agitateur mécanique.
- Balance analytique (Radwag AS220.R2).
- Etuve de marque Memmert.
- Four à moufle de modèle Nabertherm.
- La pompe (pour la filtration sous vide).
- Agitateur secoueur de type Edmund Bühler GmbH.

- Centrifugeuse.

II.3. Préparation de l'adsorbant

L'argile utilisée au cours de ce travail est une bentonite algérienne de Maghnia (couleur blanche). Cette argile a été soumise aux plusieurs étapes de traitement qui permettent d'améliorer ses propriétés structurales (surface spécifique importante, taille de pores homogène et une très bonne résistivité thermique).

Tableau II.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [2].

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | As | PAF |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------------------|------|-----|
| % | 69.4 | 14.7 | 1.2 | 1.1 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 0.2 | 0.05 | 11 |

La bentonite présente des caractéristiques favorables à l'élimination des métaux lourds. Cette tendance a été vérifiée dans diverses études, dans le cas d'argile naturelle [6, 7], et les recherches menées par plusieurs auteurs [8], et dans le cas d'argile modifiée [9-11].

II.3.1 Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite consiste à éliminer toutes les phases cristallines (quartz, calcite,....) et de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par des cations de sodium tous identiques [1].

Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant :

II.3.1.a Lavage avec l'eau distillée

100g de bentonite sont introduits dans un bécher contenant 1 litre d'eau distillée. Le mélange est mis sous une agitation mécanique à l'aide d'un agitateur à hélice pendant 3 heures à une température ambiante. Après avoir éliminé les différentes phases cristallines par sédimentation. L'opération est répétée quatre fois.

II.3.1.b Lavage avec chlorure de sodium

Le but de cette étape consiste à remplacer tous les cations échangeables de nature diverse initialement localisés entre les feuillets de l'argile par les ions du sodium ;

Après le lavage avec de l'eau distillée, le surnageant obtenu après la sédimentation est remplacé par une solution de chlorure de sodium (1M), le mélange est remis sous une

agitation mécanique pendant quatre heures (4h). L'opération est répétée quatre fois, afin d'assurer l'échange maximal des cations interfoliaires par les ions de sodium (Na^+).

Après la décantation et la filtration du mélange on procède à plusieurs lavages avec l'eau distillée afin d'éliminer l'excès des ions chlorures.

II.3.1.c Récupération de la fraction granulométrique inférieure à 2 μm

La suspension argileuse obtenue est mise dans des cylindres gradués (éprouvettes de 2 litres), après on procède à la récupération de la fraction de particules possédant un diamètre inférieure à 2 μm . Le temps de la sédimentation (8 heures) et la profondeur du prélèvement (10 cm de profondeur du cylindre) se font sur la base de la loi de Stokes.

II.3.1.d Centrifugation

Cette étape est réalisée pour la séparation solide en suspension dans un liquide et pour éliminer l'excès de sel et les impuretés.

II.3.1.e Elimination des sels résiduels

Pour assurer l'élimination des sels résiduels (ions chlorure), nous effectuons le mode opératoire suivant :

Les suspensions de bentonite sodique obtenues sont d'abord mises dans des sacs de cellophane étirable puis immergés dans des récipients contenant l'eau distillée (lavage par un procédé de dialyse). L'eau de lavage est changée toutes les 24 heures et analysée qualitativement par une solution de nitrate d'argent. Cette opération de lavage a été achevée lorsque le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

II.3.1.f Séchage

La bentonite sodique obtenue est séchée à 40°C dans une étuve, après broyage elle est conservée dans des flacons loin de toute contamination extérieure.

L'organigramme ci dessous représente les différentes étapes de purification de la bentonite.

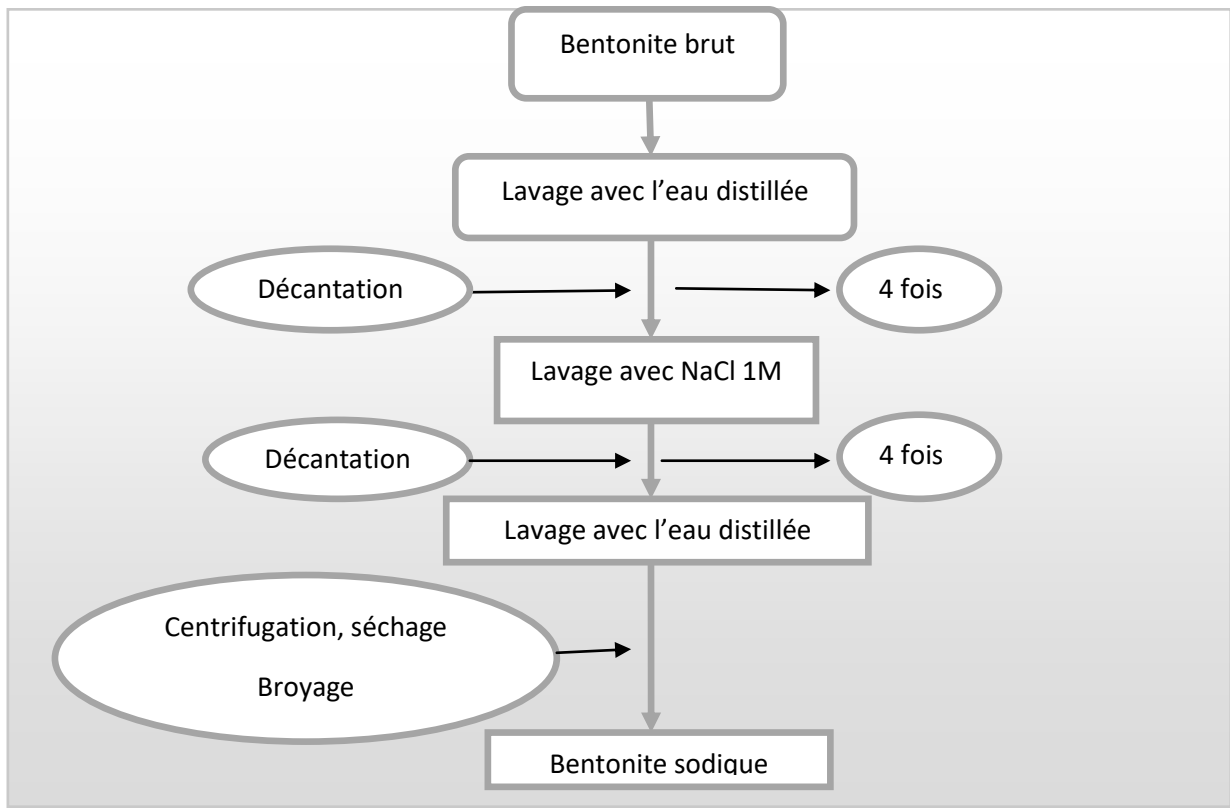


Figure II.1 : Organigramme montrant les étapes de purification de la Bentonite Brute.



Figure II.2: Bentonite sodique purifiée.

II.3.2 Préparation de solution intercalente (polyhydroxy-aluminique PCBA)

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons préparé une solution intercalente à base d'aluminium (PCBA).

Une solution de chlorure d'aluminium hydraté $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.5M) est titrée goutte à goutte par une solution de NaOH (0,225 M) avec un faible débit et sous une forte agitation pour éviter la formation d'un précipité, la solution est maintenue sous agitation pendant une heure.

La préparation de la solution intercalant a été réalisée selon les conditions opératoires illustrées dans le tableau suivant [2] :

Tableau II.2 : Conditions opératoires pour préparer la solution intercalent (PCBA)

| Solution intercalente | PCBA |
|--|--------------------------------------|
| Symbole | $Al_x(OH)_y$ (polyhydroxyaluminique) |
| Rapport molaire OH/Al | 1.8 |
| Concentration finale d' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0.1M |
| Al/montmorillonite sodique | 4mmol/g |
| Temps de vieillissement (heures ou jours) | 48h |

Pour intercaler 5g d'argile, les volumes de NaOH et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ nécessaires pour la préparation de la solution intercalente à base d'aluminium sont respectivement 160ml et 40 ml.



Figure.II.3 : Préparation de PCBA.

II.3.3 Hydratation de l'argile

5 grammes d'argile purifiée sont dispersés dans un litre d'eau distillée avec une agitation pendant 1 heure, puis on laisse le mélange au repos pendant 18h pour assurer une bonne hydratation et un bon gonflement de notre argile.



Figure II.4 : Hydratation de l'argile.

II.3.4 Intercalation de l'argile

L'intercalation de l'argile par la solution intercalant déjà préparée se fait par l'ajout du polymère inorganique (PCBA) goutte à goutte à la suspension argileuse initialement hydratée et sous une agitation permanente à l'aide d'un agitateur à hélice pour assurer un bon échange cationique entre la bentonite sodique et les espèces polycationiques métalliques ($Al_x(OH)_y$).

Après l'intercalation nous continuons l'agitation pendant 4h, puis le mélange est au repos pour décantation.



Figure II.5 : L'intercalation de l'argile.

Après décantation, la suspension argileuse intercalée est séparée par filtration, lavée avec de l'eau distillée et séchée dans une étuve à 40°C



Figure II.6 : Argile intercalée est séchée.

Après séchage, l'argile intercalée a été broyée en utilisant un mortier.

II.3.5 Traitement thermique

Dans le but d'éliminer les impuretés (carbonates, sulfates...) et les traces d'eau d'une part et d'autre par pour transformer les polyhydroxy-aluminique se trouvant dans l'espace interfoliaire de l'argile en piliers rigides d'oxydes d'aluminium, l'argile a été soumise à un traitement thermique (calcination) dans un four à moufle de type **Nebertherm**, à 400 °C avec une montée de température 5°C/min suivi d'un palier à la température finale pendant 4 heures.



Figure II.7 : Traitement thermique (calcination) de l'argile.

L'organigramme suivant résume les étapes à suivre pour préparer l'argile pontée à l'aluminium (Argile-Al).

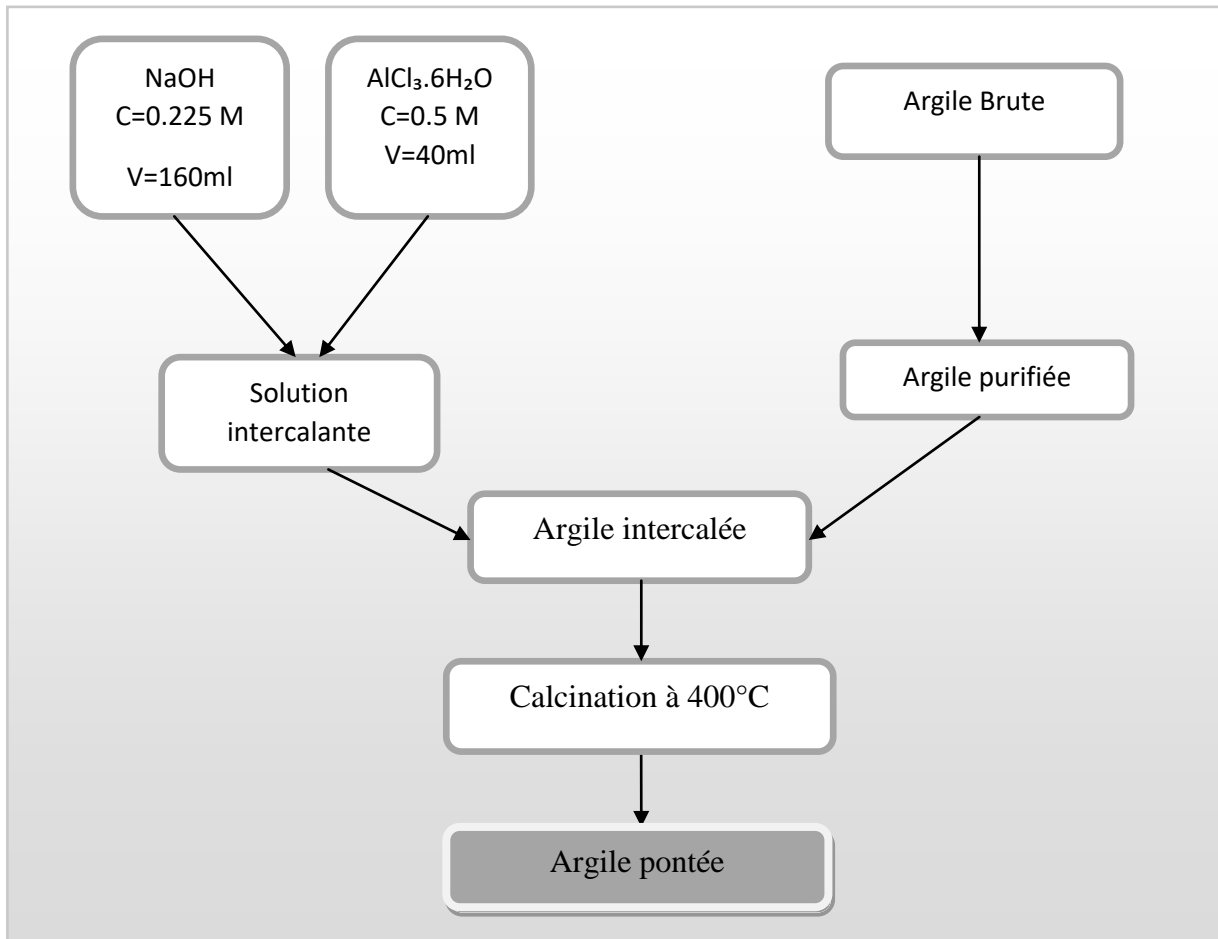


Figure II.8 : Organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium (Argile-Al).

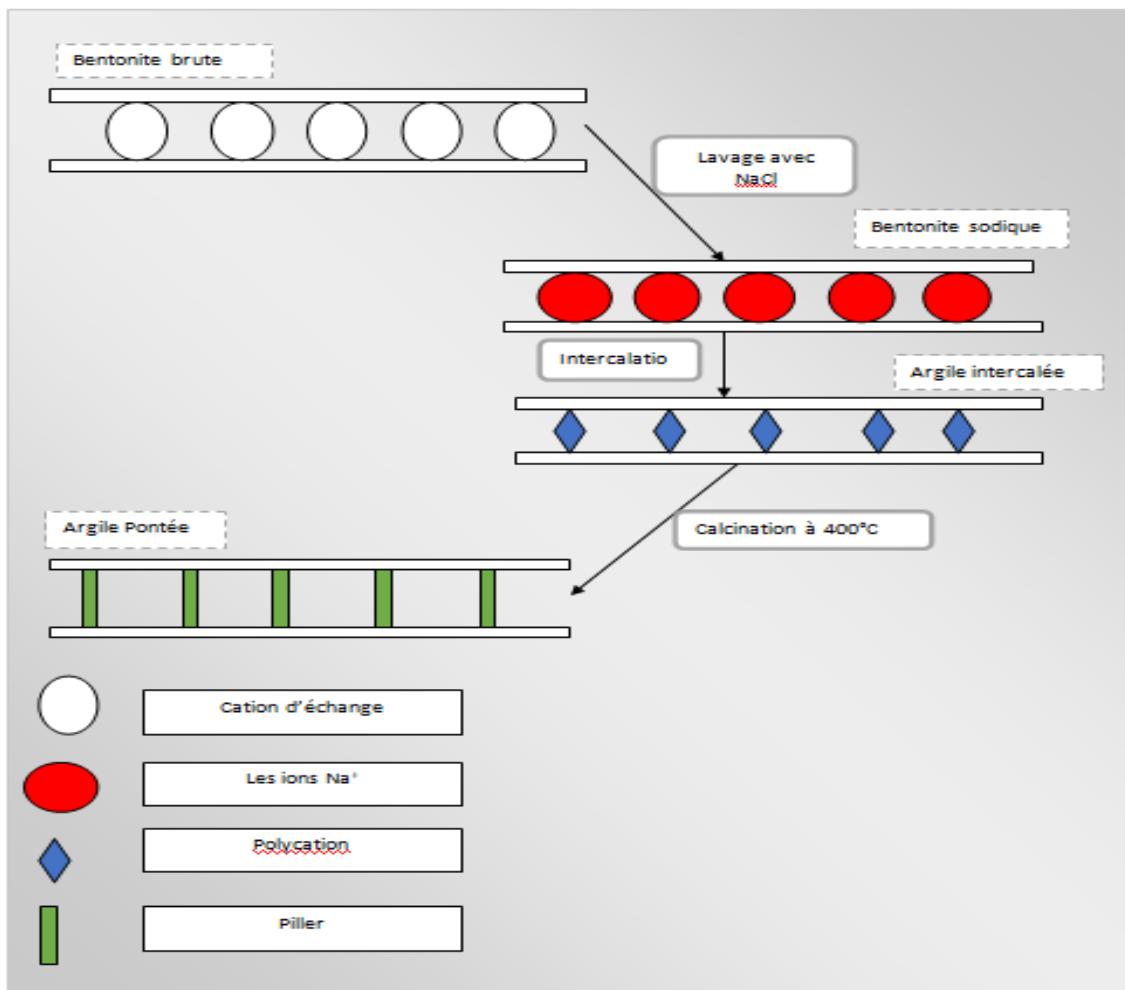


Figure II.9 : Schéma représentant le processus de pontage de l'argile.

II.4. Techniques physico-chimiques d'analyses

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux préparés, afin de mettre en lumière leurs propriétés physico-chimiques. Certaines techniques apportent des informations sur la composition chimique du matériau telle absorption atomiques, pH de point de charge nulle....., d'autres sur son aspect à l'échelle macroscopique comme la microscopie électronique en transmission (MET), microscopie à balayage (MEB) diffraction des rayons X (DRX), etc.....

II.4.1 pH de point de charge nulle (pzc)

Le point isoélectrique d'un solide (PZC) est défini comme la valeur de pH à laquelle la charge totale nette de surface des particules, σ_P , est égale à zéro [3]. C'est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution.

La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des solides [4].

Pour détermination le PZC (**point of zero charge**) nous avons suivi ce protocole expérimental :

50 mg de bentonite pontée sont ajoutés à 20 ml de solution de NaCl (0.1M) à différentes pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH.

Les mélanges sont mis sous agitation pendant 24h, puis on mesure leur pH_f et puis on trace la courbe représentant $(\text{pH}_i - \text{pH}_f) = f(\text{pH}_i)$.

II.4.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet de fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans l'argile. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux [5].

Condition d'analyse

- Réduire en poudre 3 mg d'un échantillon avec 20 mg de KBr pur dans un mortier en Agathe.
- Mettre le mélange dans le moule pour obtenir une pastille translucide.
- Presser l'échantillon jusqu'à 5 tonnes maximum.
- Démouler la pastille de KBr avec l'échantillon.



Figure II.10: pastille d'échantillon étudié.

- Placer la pastille dans le support et analyser dans l'appareil IR.

Les spectres d'adsorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge ayant 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier de modèle « SHIMADZU FTIT-8900 »

II.5 Procédure expérimentale

Le procédé d'adsorption a été réalisé dans un secoueur de type "Edmund Bühler GmbH" à une température de 21 ± 2 °C, la vitesse d'agitation a été fixée à 225 tours/min. Ce procédé consiste à mettre en contact 100 ml de l'eau synthétique du cuivre Cu^{2+} à une concentration connue et une masse bien déterminée de la bentonite pontée, pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

La séparation des deux phases se fait par une filtration sous vide à l'aide d'un verre fritté (N°4) où la taille de ses pores est comprise entre 10 à 16 μm . Le pH du milieu réactionnel est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Martini (Mi151).

Après avoir séparé le mélange, le filtrat est analysé à l'aide du conductimètre afin de mesurer sa conductivité. La concentration des ions de cuivre après l'adsorption est déterminée grâce à la droite d'étalonnage présentée sur la figure ci-dessous.

II.6 Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage du cuivre, une solution mère du cuivre Cu(II) est préparée à une concentration de 1000 mg/L. A partir de cette solution, des dilutions successives (de 10 au 1000 mg/L) sont réalisées. Ces solutions sont analysées à l'aide du même conductimètre (figure **II.11**). Les résultats expriment la variation de la conductivité en fonction de la concentration en ions du cuivre, sont présentés sur la courbe suivante

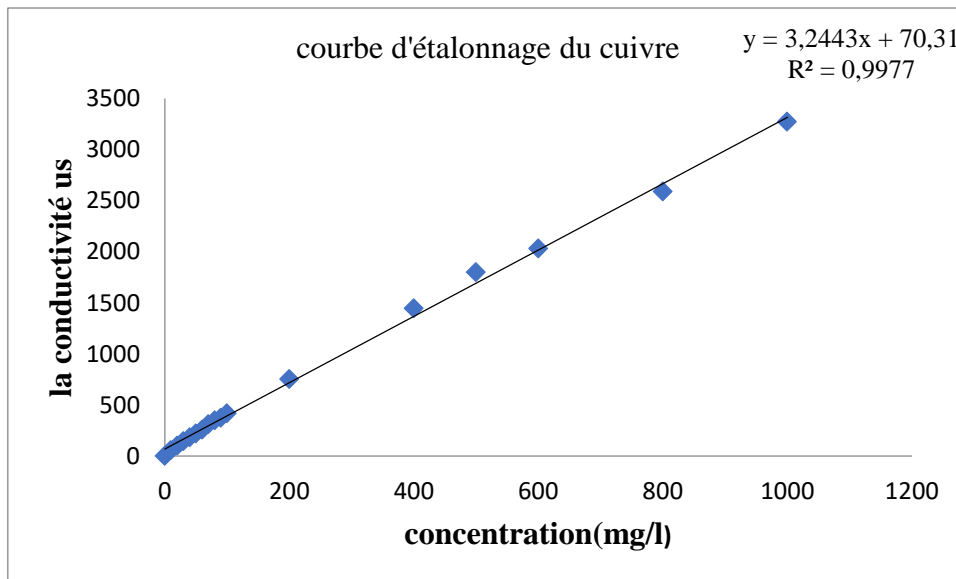


Figure II.11: Courbe d'étalonnage du cuivre.

II .7 Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée :

Dans des flacons sombres de 250 ml, nous avons introduit des masses d'adsorbant (100mg) auxquelles sont ajoutés des volumes de 100 ml de solution de cuivre de concentration 20 et 100 mg/l. Le pH est ajusté à 4. Les mélanges sont mis sous agitation (225 tr/min) pendant six heures (6H).

II .8 Paramètres influençant l'adsorption

II.8.1. Effet de concentration initiale en ions du cuivre

La concentration de l'adsorbat est un facteur très important dans le processus d'adsorption. L'effet de la concentration des ions du cuivre (II) sur le processus d'adsorption, a été étudié en utilisant une fourchette de concentration des ions du cuivre allant de 20 à 1000 mg/l. La masse de l'adsorbant reste toujours constante ($m = 0.1g$).

Les mélanges sont placés dans des flacons sombres sur le secoueur pendant 4h, pour assurer un contact suffisant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Après filtration, les mesures de la conductivité des filtrats ont été effectuées.

II.8.2 Effet du temps de contact

Mode opératoire

Dans des flacons sombres de 250 ml, nous avons introduit des masses d'argile (100mg) auxquelles sont ajoutés des volumes de 100 ml de solution de cuivre de concentration 20mg/L. Le pH est ajusté à 4.

Les flacons sont bien fermés et soumis à une même oscillation horizontale de 225 tours/mn (agitation pratiquement identique pour tous les échantillons), sont mis dans un secoueur de type "Edmund Bühler GmbH" à une température de 21 ± 2 °C.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers allant d'une 15 min jusqu'à 24 heures. Les échantillons sont filtrés sur un verre fritté et la concentration résiduelle de cuivre est déterminée Par la même procédure citée auparavant.

II.8.3 Effet de pH

Vu l'importance de l'effet de pH de la solution, qui affecte généralement les propriétés des sites actifs de l'adsorbant et les espèces de l'adsorbat au cours du processus d'adsorption [12] l'étude de l'influence de l'effet de pH sur la capacité de notre solide pour l'adsorption du cuivre (II), a été étudiée dans la gamme de pH de 2 à 6.

On signale à ce stade que la gamme de pH, a été choisi de façon sélective, en prenant compte les conditions qui permettent d'éviter la formation d'un précipité des ions du cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) au cours des tests d'adsorption.

Les calculs théoriques montrent que le précipité du cuivre s'apparaisse au-delà de $\text{pH} = 6$.

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 20 \text{ mg/l} = 3.14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{p}K_s = 18.7$$

$$K_s = 1.99 \cdot 10^{-19}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.99 \cdot 10^{-19}}{3.14 \cdot 10^{-4}}} = \sqrt{6.33 \cdot 10^{-16}} = 2.51 \cdot 10^{-8}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2.51 \cdot 10^{-8}} = 3.98 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6.4$$

La figure ci-dessous montre également la prédominance des espèces du cuivre dans les eaux naturelles en fonction du pH.

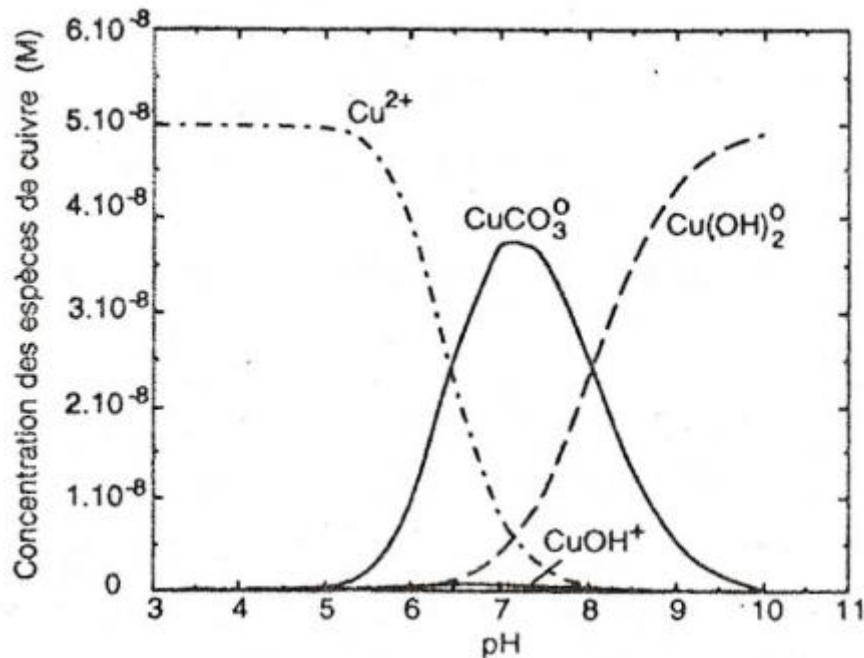


Figure II.12: la prédominance des espèces du cuivre dans les eaux naturelles en fonction du pH d'après Sigg et al [13].

Le mode opératoire consiste de mélanger dans des flacons sombres, hermétiquement fermés des quantités égales de l'adsorbant (0.1g) avec 100mL de solution du cuivre (20mg/L), en faisant ajuster le pH du mélange par NaOH (0.1M) ou HCl (0.1M). Les mélanges sont mis sous agitation pendant six heures (6H).

II.8.4 Effet de la masse d'adsorbant

Le suivi de l'évaluation de la quantité adsorbée et le rendement d'élimination des ions du cuivre pour une concentration initiale et constante ($[\text{Cu}^{2+}] = 20\text{mg/L}$) et pour des masses variables de l'adsorbant, a été réalisé en faisant ajuster le pH initial de la solution (pH=4). Les mélanges sont mis sous agitation (225 tr/min) pendant six heures (6H).

Références Bibliographique :

- [1]. Brahami. y. « ETUDE DE LA COADSORPTION DES ESPECES ORGANIQUES ET INORGANIQUES SUR ARGILES PONTEES MIXTES. Thèse de Magister » .Université Saad Dahleb Blida.2012
- [2].Boras.O. « PROPRIETES ADSORBANTES D'ARGILES PONTEES ORGANOPHILES : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION ». Thèse de Doctorat. Université de Limoges.2003
- [3] Chorover.J . « Module de référence en systèmes terrestres et science de l'environnement. Science direct ».2023
- [4].Necib.B. « Élimination D'un Colorant Basique en Solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée ». Mémoire de Master. Université Badji Mokhtar Annaba .2019
- [5].Belbachir.I. « Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds ».thèse de doctorats. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [6].R. Gürkan ,A. Savran and Sahan.T, «Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite S. Kubilay » adsorption 13:41-51.2007
- [7]. E.Padilla-Ortega , R.Leyva-Ramos, J.V.Flores-Cano. « Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays ». Chemical Engineering journal.2013
- [8].H. Es-sahbany a, M. Berradi b, S. Nkhili c, R. Hsissou b , M. Allaoui dM. Loutfi a D. Bassir c , M. Belfaquir a et M.S. El Youbi a. « Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay ».Materials Today :proceedings 13(2019) 866-875.2018
- [9] .E. J. Lima, 1,2 P. Bosch, 2 S. Bulbulian 1. « Modification of the structure of natural bentonite and study on the sorption of Cs⁺ » journal de Radio analytique Chimie nucléaire. Vol ,237,Nos 1-2 (1998) 41-45.
- [10].A. D. Atasoy¹ and B. Bilgic. « Adsorption of Copper and Zinc Ions from Aqueous Solutions Using Montmorillonite and Bauxite as Low-Cost Adsorbents »Mine Water Environ (2018) 37 : 205-210.

[11].Fatemeh. S, Zerafat. M and Foorginezhad.S ,«Adsorption of copper ions from aqueous media using montmorillonite-Al₂O₃ nano-adsorbent incorporated with Fe₃O₄ for facile separation » Korean j. Eng 37 (12) ,2273-2286.

[12] Y. Shu, Y. Shao, X. Wei, X. Wang, Q. Sun, Q. Zhang, et al, « Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption »Microporous and Mesoporous Materials, vol. 214, pp. 88-94, 2015.

[13]. Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. « Chimie des Milieux aquatiques. Dunod ». Paris, 592 pp. 2000.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous avons proposé d'utiliser Un matériau naturel local très abondant (argile algérienne), afin d'analyser son Potentiel d'adsorption dans l'élimination des ions du cuivre Cu (II) en solution. Différents paramètres : la concentration initiale en métal, pH de la solution, le temps de contact entre l'argile et les ions du cuivre, la masse de l'adsorbant ont été également étudiés.

III.1. Analyse physico-chimique des adsorbants :

III.1.1 : Point de charge nulle

Le point zéro charge est l'intersection de la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ avec l'axe de pH_i (Figure III.1)

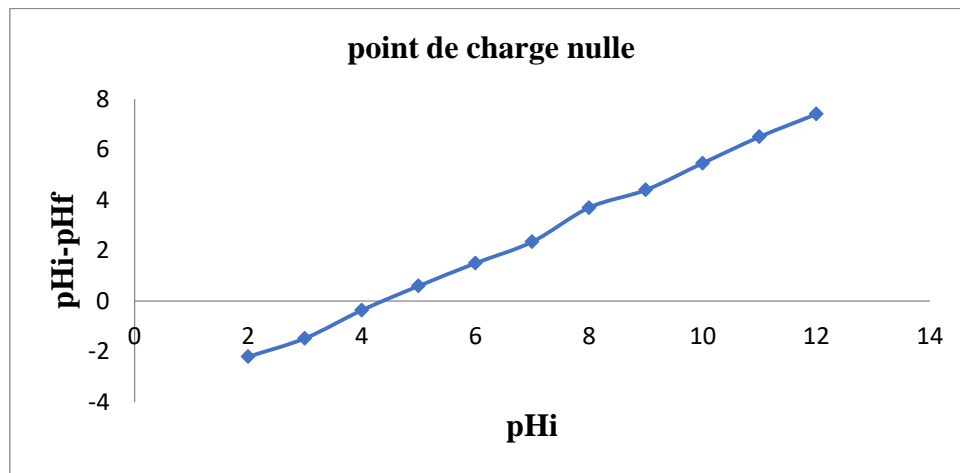


Figure III.1 : Détermination de pH_{pzc} de bentonite pontée (Al)

La figure III.1, montre clairement que la bentonite pontée possède un pH de pzc égal à 4.36.

Au-dessous de PZC, la surface est chargée négativement favorise l'adsorption des cations.

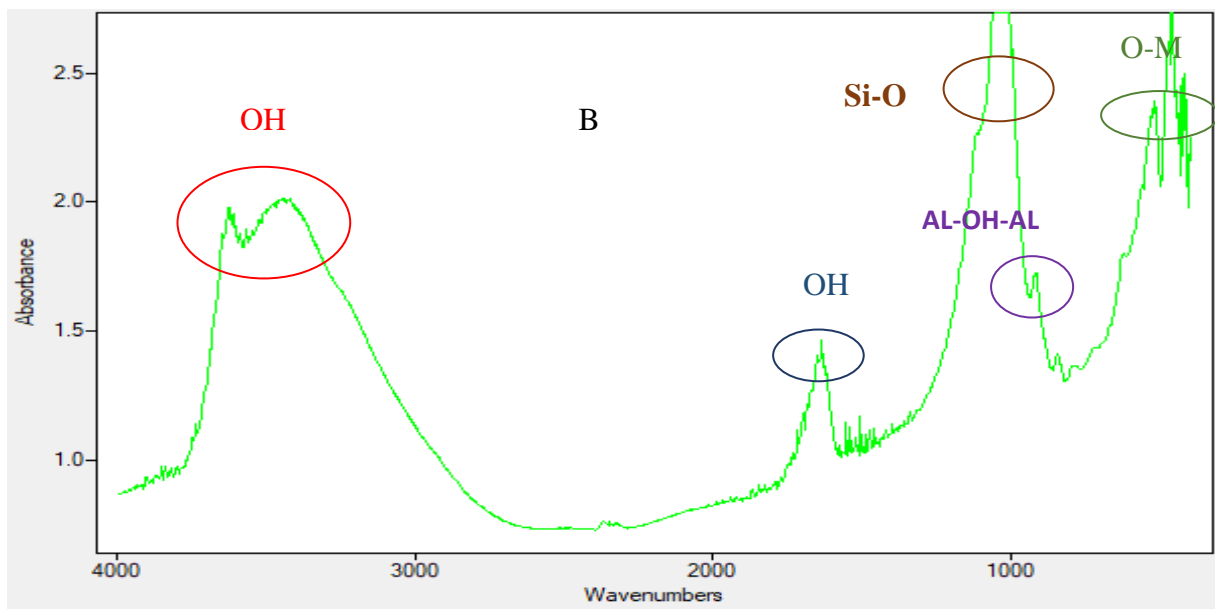
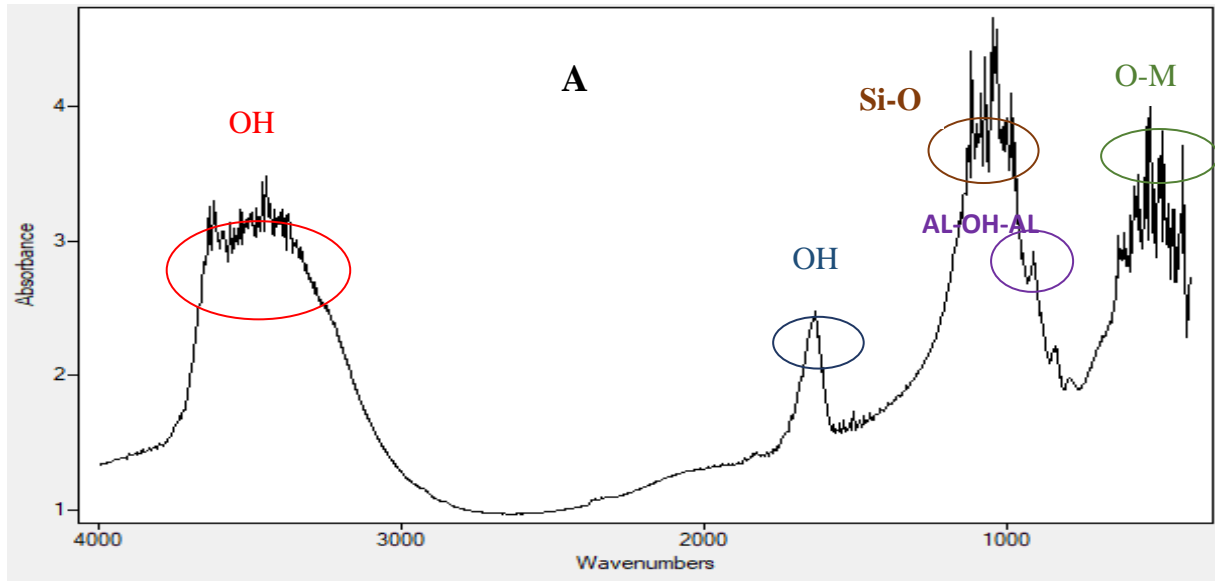
Par contre, pour des valeurs de pH supérieure au pH_{pzc} , la surface du matériau est chargée positivement, ce qui engendre une faible capacité de rétention des molécules et/ou ions chargés positivement causée par l'effet de la répulsion électrostatique.

Cette alternance de charges opposées sur la surface de notre solide (mont-Al), est généralement due à la présence des groupements hydroxyles : silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH). Ces groupements sont considérés comme des molécules amphotères en cédant ou en captant des protons (H^+) selon le pH de milieu.

III.1.2.Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique va nous permettre de comprendre toutes les modifications qui ont été effectuées sur la structure de l'argile durant le processus de pontage. Elle a pour objectif de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface du solide.

Les spectres IR de la bentonite sodique, intercalée et pontée sont présentés dans les figures ci-dessous.



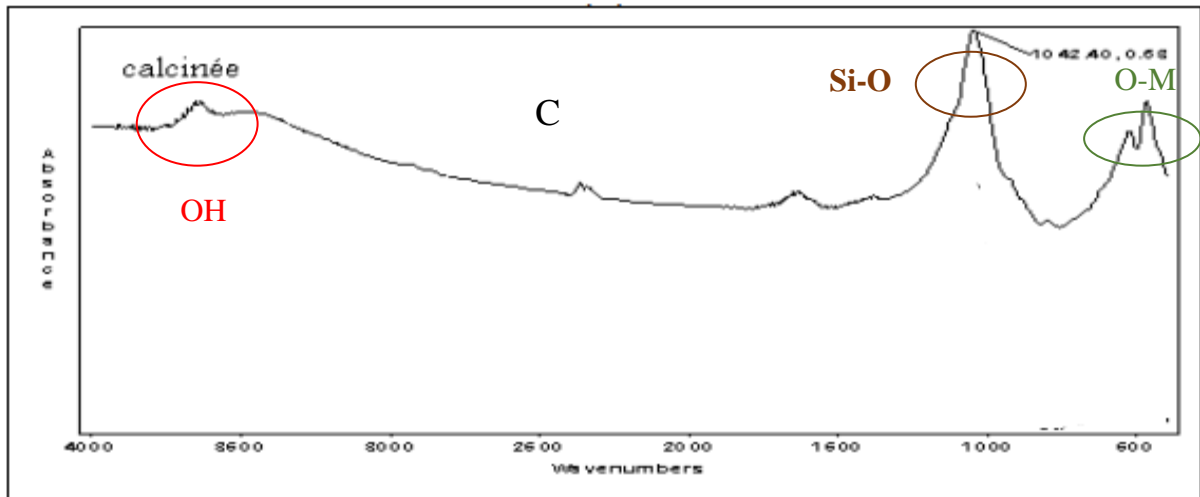


Figure III.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de Bentonite

A : sodique, B : intercalé, C : pontée [11].

L'étude de la montmorillonite par spectroscopie infrarouge a fait l'objet de plusieurs Publications [13, 14 et 15] décomposaient le spectre IR de montmorillonite sur la base des ses constitutions structurales

Groupes hydroxyle :

- Anion silicaté.
- Cation octaédriques et cations inter foliaires [12].

La bande située dans l'intervalle $3400\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, fait apparaitre un pic massif avec deux épaulements à $3625, 3440\text{ cm}^{-1}$, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

La bande située à 1639 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O . du groupement OH de l'eau adsorbée. Cette bande est disparue après la calcination.

La bande intense située entre $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ et centrée au alentour de 1040 correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de la structure de la montmorillonite. La diminution de l'intensité de cette bande après le pontage par l'aluminium est probablement dû aux forces exercés par les piliers sur la couche tétraédrique [16].

Les bandes de vibrations des Al-OH-Al sont observées entre 840 et 918 cm^{-1} pour la bentonite modifiée. La disparition du pic situé à 918 cm^{-1} après la calcination de l'argile montre bien la transformation des hydroxydes aluminiques aux oxydes d'aluminium [17].

Les bandes de vibrations des liaisons O-M (M= Al et Mg en position octaédrique) sont observées entre 462 et 536 cm^{-1} [2].

III.2. Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée :

Tableau III.1 : Etude comparative entre l'argile purifiée et l'argile pontée.

| Concentration initiale | Argile purifiée | | Argile Pontée | |
|-----------------------------|-----------------|----------|---------------|----------|
| | 20 mg/l | 100 mg/l | 20mg/l | 100 mg/l |
| La quantité adsorbée (mg/g) | 0.99 | 5.20 | 6.98 | 11.22 |
| Le rendement (%) | 4.95 | 5.20 | 34.9 | 11.22 |

Les résultats obtenus montrent que l'argile pontée a une capacité d'adsorption supérieure à celle de l'argile purifiée.

Sur la base de ces résultats nous avons opté de sélectionner l'argile pontée pour poursuivre notre étude.

III.3. Paramètres influençant l'adsorption

III.3.1. Effet de concentration initiale en ions du cuivre

Les résultats montrant l'évolution de la quantité adsorbée ainsi que le rendement d'élimination des ions cuivre en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat sont présentés sur la figure ci-dessous.

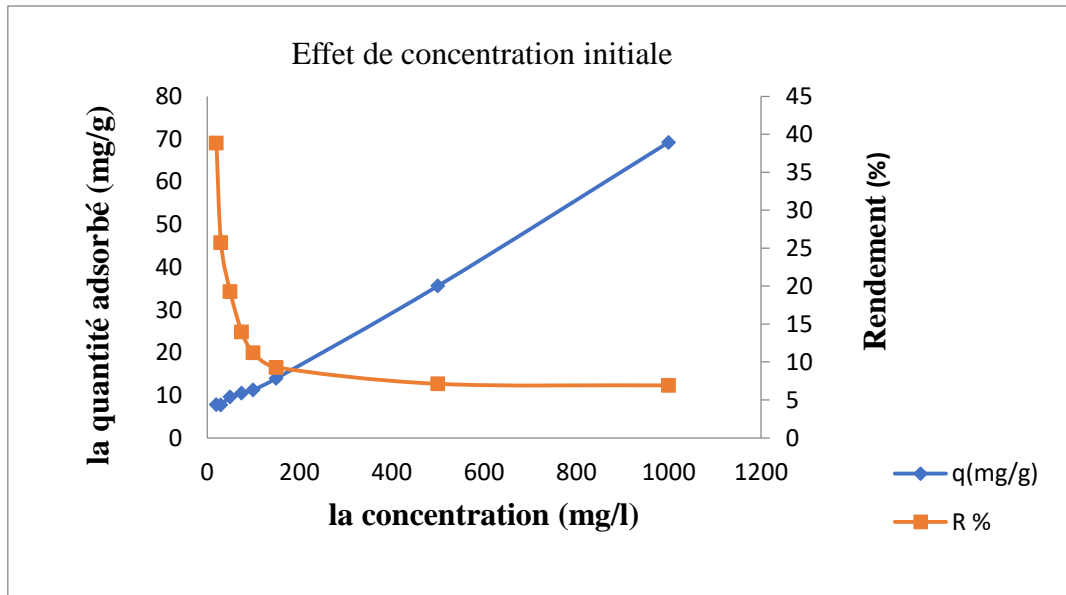


Figure III.3: Evolution du rendement et de quantité d’adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II). ($T = 21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus montrent que l’augmentation de la concentration des ions du cuivre dans le mélange, influe négativement sur le rendement de leur rétention sur l’adsorbant. Ceci peut être expliqué d’une part par la saturation rapide de la surface de l’adsorbant et d’autre part par l’effet de répulsion des ions du cuivre localisées à proximités de la surface de l’adsorbant.

Pour la suite de travail, nous allons garder la même teneur initiale du cuivre dans le mélange (20mg/L). Ces résultats sont en accord avec les recherches menées par **Bendaho.D et al.** [5]

III.3.2 Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d’équilibre d’adsorption du Cu(II) sur une bentonite pontée (A1), une étude de l’évolution du rendement d’adsorption en fonction du temps de contact a été entreprise.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

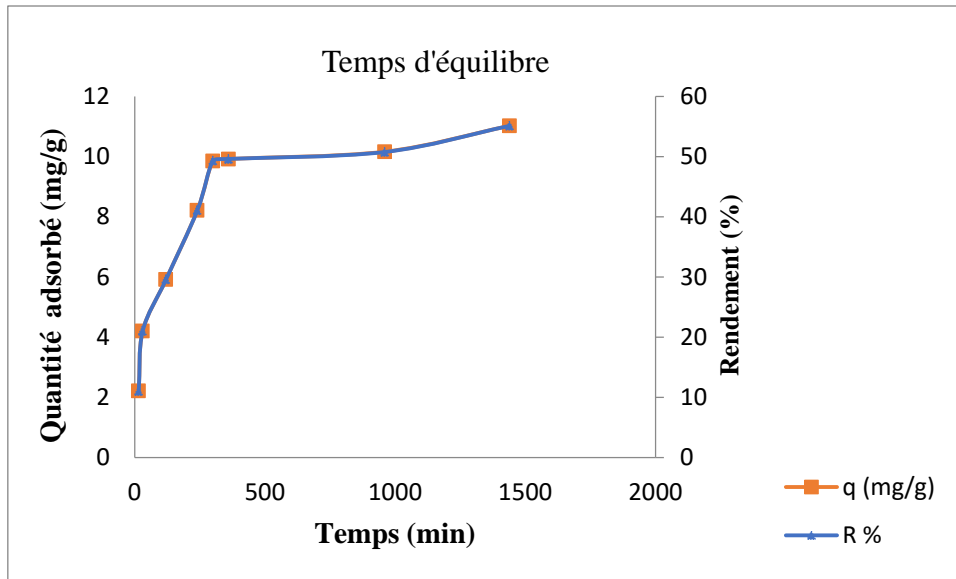


Figure III.4: Evolution du rendement et de quantité d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact. $T = 21^{\circ}\text{C}$, $\text{pHi} = 4$, $[\text{Cu(II)}] = 20\text{mg/l}$

L'examen de la figure (III.4), nous a permis de mettre en évidence la présence de trois zones distinctes :

- 1- **Première zone (0 - 120minutes)** : La cinétique d'adsorption du cuivre Cu(II) sur la bentonite pontée présente une allure caractérisée par une forte adsorption du Cu(II) dès les premières minutes du contact (adsorbat/adsorbant). En effet, le taux d'adsorption du cuivre (II) augmente rapidement d'une façon exponentielle au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 30% d'adsorption. Ceci peut être expliqué par la grande affinité et la meilleure diffusion des ions du cuivre à travers les sites libres présentés à la surface de l'adsorbant.
- 2- **Deuxième zone (120 – 360 minutes)** : La vitesse d'adsorption se ralentit à partir de la deuxième heure de contact jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint ($R = 50\%$) au bout de 6 heures. Cela indique une diffusion intraparticulaire.
- 3- **Troisième zone (au-delà de 360 minutes)** : stabilité de la capacité d'adsorption, et l'état d'équilibre du système. Dans cette étape, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée, ceci est dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles.

III.3.3 Effet du pH

Les résultats de l'effet de pH sur l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée(Al) sont présentés dans la figure ci-dessus.

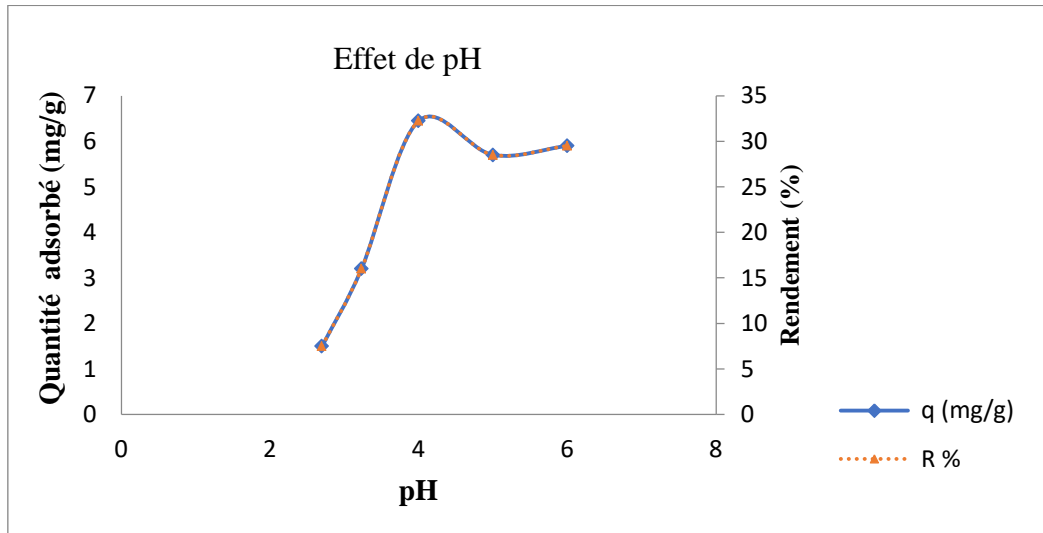


Figure III.5: Evolution du rendement et de quantité d'adsorption en fonction de pH
[Cu(II)]=20mg/l. (T =21 ± 2 °C).

Les résultats obtenus, montrent que le taux de rétention des ions du cuivre sur la surface de l'adsorbant est réellement affecté par le pH initial de la solution. A pH fortement acide (pH < 3.5), le rendement d'adsorption présente des valeurs médiocres (R=7%). Ceci peut être expliqué par une adsorption compétitive entre les ions du cuivre et les ions H⁺ en excès sur les sites d'adsorption. Une amélioration du rendement d'adsorption (R=33%) est observée aux alentours du pH 4. A ce pH, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui favorise la fixation des ions du cuivre chargés positivement par des interactions électrostatiques. En effet, notre solide possède un point de charge nulle égale à 4.5. Au-delà du (pH = 4.5), la charge de la surface de l'adsorbant devient positive, ce qui indique une diminution de la capacité d'adsorption des ions cationique (Cu²⁺). Ces résultats est compatible avec les études qui mené par **Bendaho.D et coll [5]** et **Ambrosio.F et al [6]**.

III.3.4 Effet de la masse d'adsorbant

Les résultats de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée (Al) sont illustrés dans la figure III.6 et exprimant l'évolution de la quantité adsorbée ainsi que le rendement d'élimination des ions cuivre en fonction de la masse d'adsorbant.

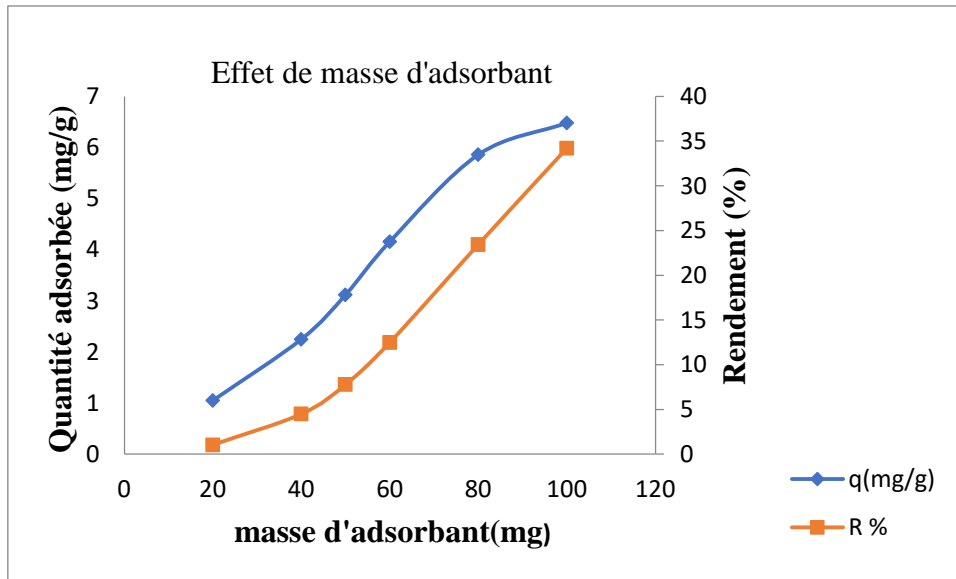


Figure III.6: Evolution du rendement et de quantité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant. [Cu(II)]=20mg/l. (T =21 ± 2°C, pH=4).

Les résultats présentés sur la figure III.6, nous ont permis de constater que les rendements d'élimination du cuivre augmentent avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant introduite. Ceci peut être attribué à l'accroissement de la surface disponible à la fixation du cuivre (II). En effet, si la masse du solide est importante, le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important, ce qui conduit à une meilleure rétention de l'adsorbat. Ces résultats sont en accord avec les études effectués antérieurement par **L. Youcef**. [10]

III.4.Isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de substance en solution (Cu^{2+}) (mg/l) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g).

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du cuivre sur la quantité adsorbée par la bentonite pontée (Al), a été prise dans une gamme de concentrations initiales (20-100mg/L). Les isothermes d'adsorption sont données par la FigureIII.7. La forme de ces isothermes montre qu'elles sont de type L selon la classification de Giles et al. [18].

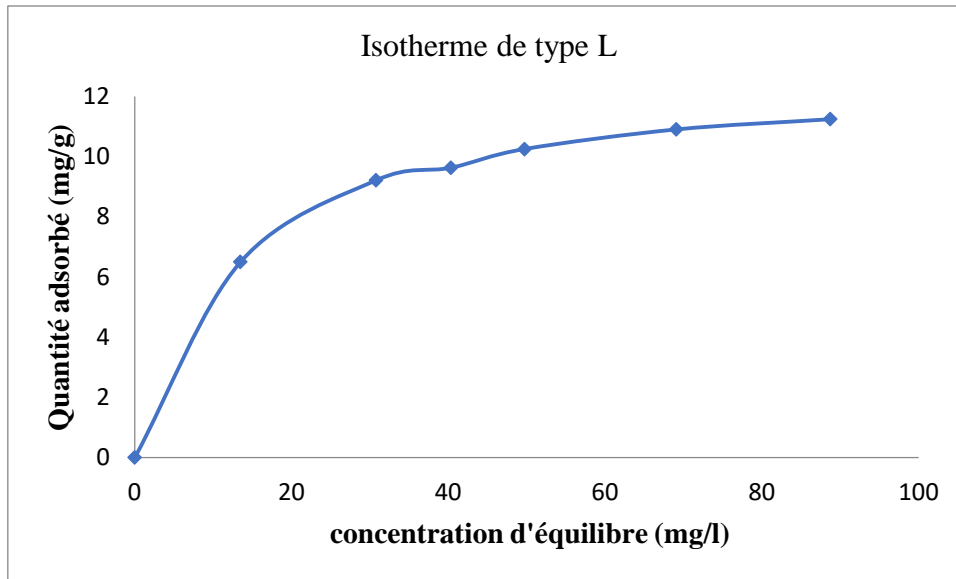


Figure III.7: Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée(Al).

(m= 100 mg. pH=4. t= 6h .T =21 ± 2 °C)

III.4.1. Linéarisation des isothermes d'adsorption

Les données de fixation du cuivre sur la bentonite pontée (Al) sont traitées selon les modèles d'isothermes d'adsorption suivant: Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich Le but de cette étude est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

Le choix du modèle va se porter sur celui qui détient le coefficient de corrélation le plus élevé ainsi que le calcul de la quantité adsorbée théorique. La linéarisation des équations de ces Cinq modèles a conduit aux résultats regroupés dans **le tableau III.2.**

Tableau III.2: Linéarisation des équations des modèles étudiés

| Modèle | Forme linéaire |
|------------|---|
| Langmuir | $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{k \cdot Q_m} * \frac{1}{C}$ |
| Freundlich | $\ln(Q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$ |
| Temkin | $Q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln C_e$ |

| | |
|-----------------------|---|
| Elovich | $\text{Ln} \frac{Q_e}{C_e} = \frac{\text{Ln} k}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} (Q_e)$ |
| Dubinin- Radushkevich | $\text{Ln} Q_e = \text{Ln} Q_m - K \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$ |

III.4.1.1 Modèle Langmuir

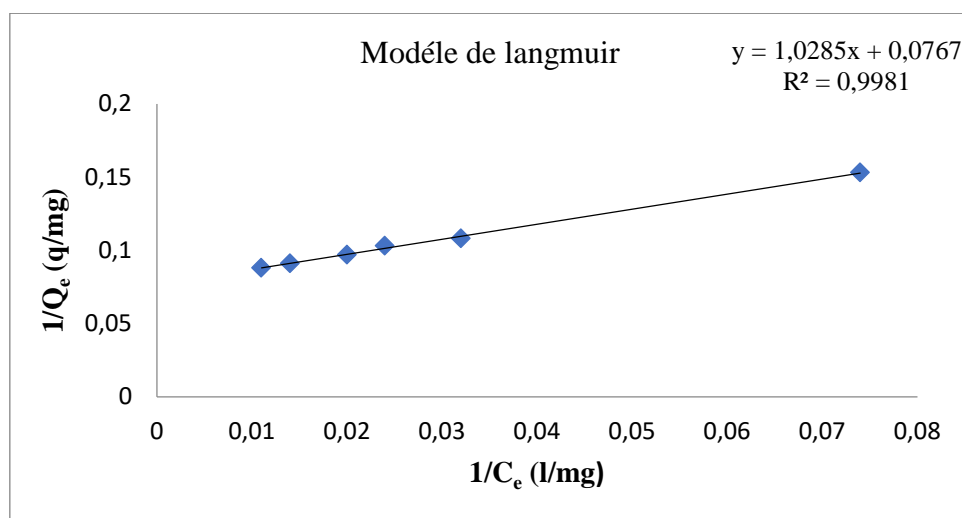


Figure III.8: Modèle de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur bentonite pontée.

III.4.1.2 Modèle Freundlich

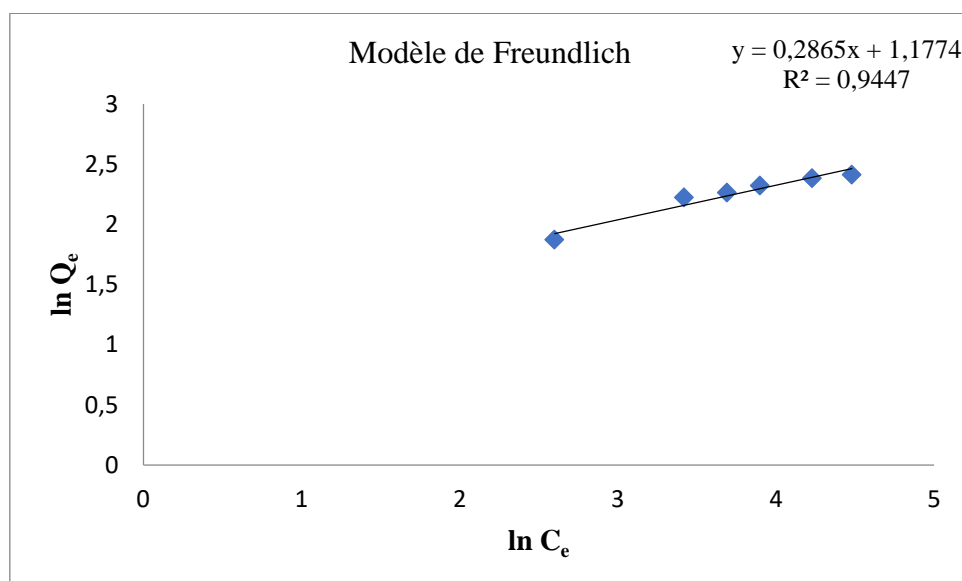


Figure III.9 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur bentonite pontée.

III.4.1.3 Modèle de Temkin

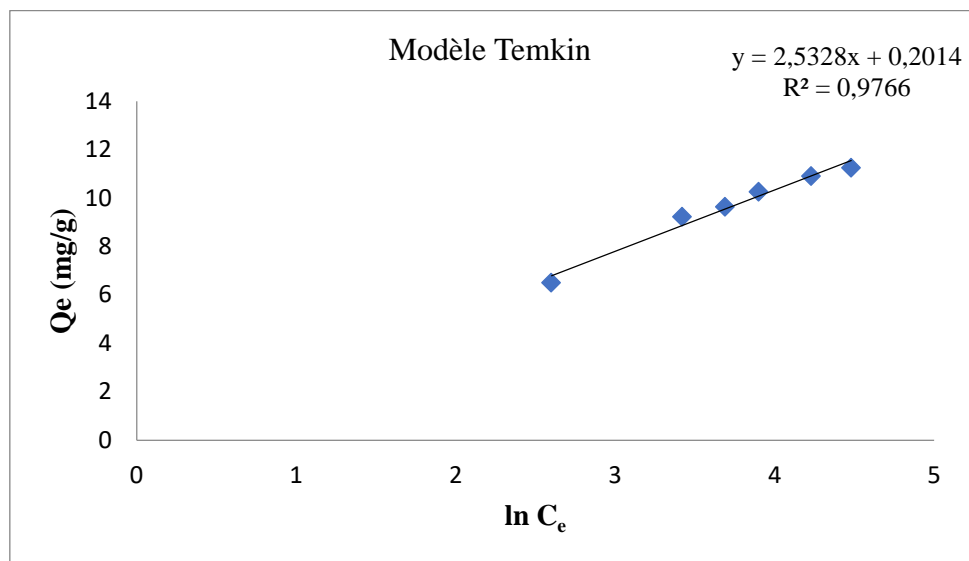


Figure III.10: Modèle de Temkin pour l'adsorption du cuivre sur bentonite pontée.

III.4.1.4 Modèle de Elovich

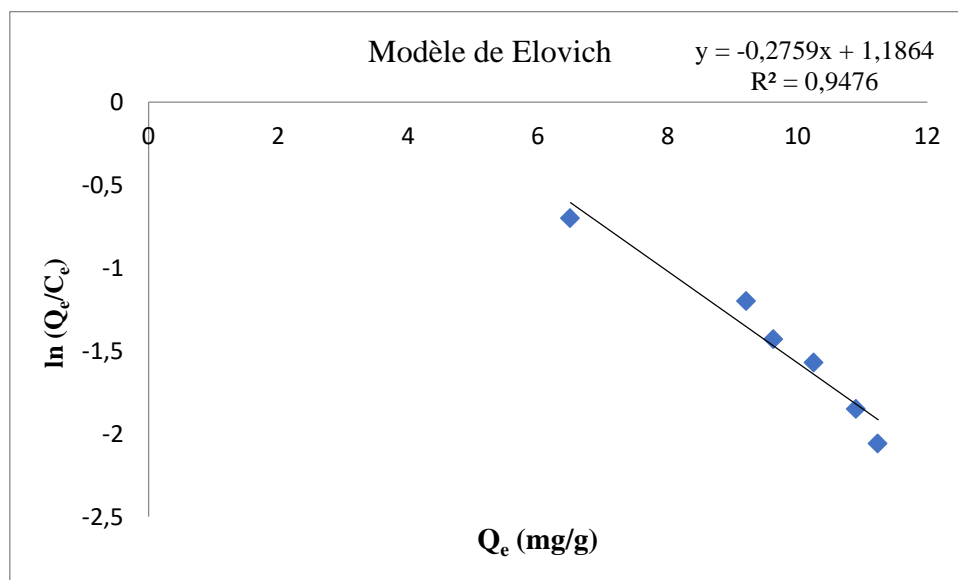


Figure III.11: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du cuivre sur bentonite pontée.

III.4.1.5 Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)

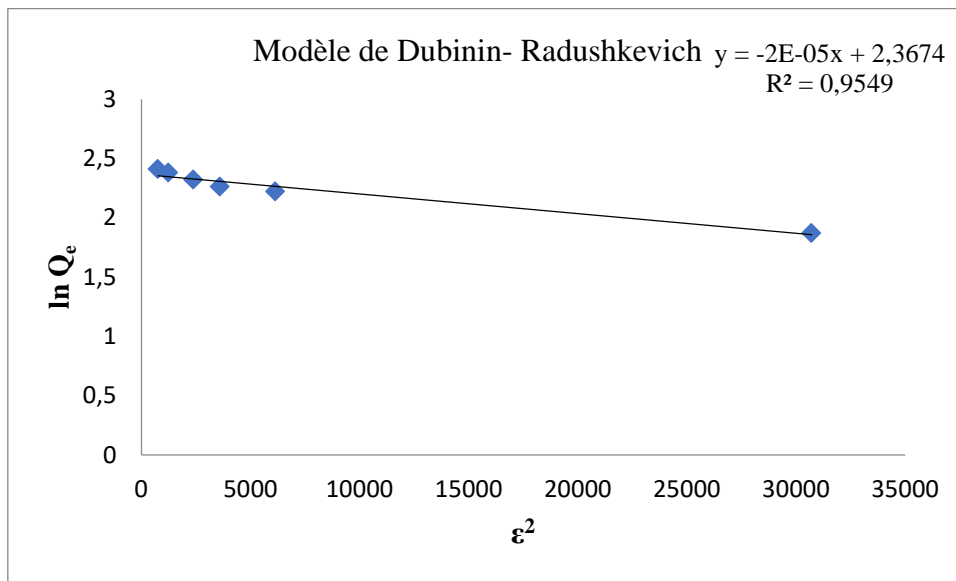


Figure III.12: Modèle de Dubinin- Radushkevich pour l'adsorption du cuivre sur bentonite pontée.

Les paramètres d'adsorption du cuivre sur bentonite pontée (Al) sont tirés à partir de ces graphes représentant ces Cinq modèles, les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le cuivre sur bentonite pontée (Al).

| Modèle | | |
|------------|-------------------|--------|
| Langmuir | Q_{\max} (mg/g) | 13.03 |
| | K (l/mg) | 0.074 |
| | R^2 | 0.998 |
| Freundlich | K | 3.24 |
| | 1/n | 0.28 |
| | R^2 | 0.944 |
| Temkin | $a_t(K)$ (l/mg) | 1.08 |
| | $b_t(j/mol)$ | 968.78 |
| | R^2 | 0.9766 |
| Elovich | Q_{\max} (mg/g) | |
| | K | |

| | | |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| | R ² | 0.947 |
| Dubinin- Radushkevich | Q _{max} (mg/g) | 10.66 |
| | K | 2*10 ⁻⁵ |
| | R ² | 0.9549 |
| | β | -1.35*10 ⁻³ |

A la lumière de ces résultats, il ressort que le processus d'adsorption du cuivre sur la bentonite pontée est décrit d'une façon satisfaisante par l'isotherme de Langmuir (avec des coefficients de régression linéaire R² très proches de l'unité) avec des Q_{max}= 13.03mg/g. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par **Saadat.F et coll** [4], **D. E. Aminy et coll.** [8] et **R. Gürkan et coll.** [3]

III.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique pour le choix d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur l'adsorption. En effet, elle permet de fournir des informations sur la performance d'un adsorbant pour l'élimination des polluants.

Une adsorption rapide des polluants avec établissement de l'équilibre dans une période courte, permet à l'adsorbant d'être un bon candidat pour le traitement des effluents [11].

Pour décrire les données expérimentales de l'adsorption du cuivre au cours du temps et afin d'interpréter les données expérimentales, qui vont nous donner des informations essentielles sur l'adsorption du cuivre sur l'argile pontée, nous avons utilisé deux modèles cinétique résumés dans le tableau suivant.

Tableau III.4 : Formes des modèles cinétiques étudiés

| Modèle | Forme linéaire |
|-----------------------------|---|
| Modèle pseudo-premier ordre | $\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ |
| Modèle pseudo-second ordre | $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$ |

III.5.1. Modèle pseudo-premier ordre

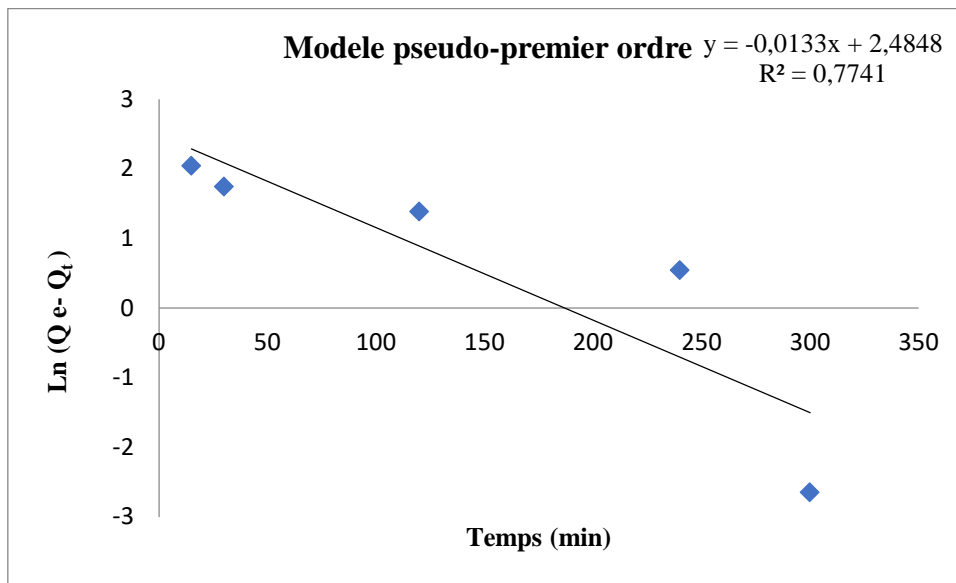


Figure III.13: Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo- premier ordre.

III.5.2 Modèle pseudo-second ordre

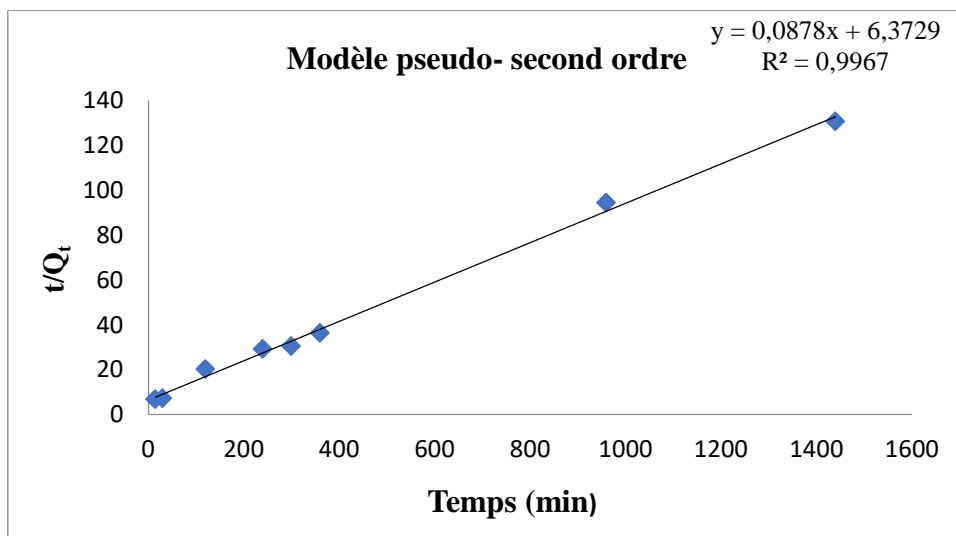


Figure III.14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption pseudo- second ordre.

Tableau III.5 : les valeurs théorique calculé selon les deux modèles cinétiques.

| | Modèle pseudo-premier ordre | Modèle pseudo-second ordre |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| R ² | 0.7741 | 0.9967 |
| K | 0.0133 | 1,20*10 ⁻³ |
| Q théorique | 11.99 | 11.38 |

Ces résultats montrent que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du second ordre puisque le coefficient de corrélation est le plus proche de l'unité (R² =0.9967)

Ces résultats concordent ceux de la littérature par les chercheurs [5,7 et 9].

III.6 Comparaison de notre étude Avec d'autres travaux

Sur le tableau III.6 figurent quelques valeurs de quantités d'adsorption maximales trouvées dans l'adsorption du cuivre sur quelques matériaux.

Tableau III.6 : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur quelques adsorbants à température ambiante.

| Référence | Adsorbant | Q _{max} (mg/g) |
|-----------|--|-------------------------|
| | Argile Pontée (Al) (Maaghnia) | 13.03 |
| [21] | sépiolite naturelle | 3.95 |
| [22] | Charbon Activée | 5.46 |
| [10] | Argile de Mostaganem | 0.12 |
| [5] | Argile Brut Argile Activée (Tiout-Naama) | 6.51 7.08 |

D'après les résultats de la littérature [5,10 ,19 et 20], on peut confirmer que notre adsorbant est bien placé parmi les adsorbants pour l'élimination du cuivre.

Références Bibliographique :

- [1].B, Soumia .et N, Hind. « Adsorption du Chrome sur la Marne argileuse en solution aqueuse ».Thèse de Master en chimie de l'environnement. Université Abou-bekrBelkaid – Tlemcen.2019
- [2]. Belbachir. I. «Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds». Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.2018
- [3].R. Gürkan ,A. Savran and T. Sahan, «Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite S. Kubilay » adsorption 13:41-51.2007
- [4].Fatemeh .S, Zerafat.M and Foorginezhad.S , «Adsorption of copper ions from aqueous media using montmorillonite-Al₂O₃ nano-adsorbent incorporated with Fe₃O₄ for facile separation » Korean j. Eng 37 (12) ,2273-2286
- [5].Bendaho. Dj ,Ainad Tabet. D,Bassou. Dj. «Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien». Laboratoire LARHYSS N°02, Septembre 2014 pp.23-34
- [6] .Ambrosio. F, Melissa. G, Meuris. G «Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent». Journal of Water Process Engineering 3 (2014) 90–97
- [7] .Ouakouak. AK , Youcef. L . «: Adsorption des ions Cu²⁺ sur un Charbon Actif en poudre et une Bentonite Sodique ». Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°27, Sept 2016, pp. 39-61 2016 All rights reserved, Legal Deposit 1266-2002
- [8]. D. E. Aminy, B. Rusdiarso and M. Mudasir. « Adsorption of Cd(II) ion from the solution using selective adsorbent of dithizone-modified commercial bentonite. »journal of Environmental science and thechnology 19 :6399-6410 .2022
- [9].Bahareh .S, Sara.Kh, and Amir .R « Nonlinear Isotherm and Kinetics of Adsorption of Copper from Aqueous Solutions on Bentonite » Russian journal of physical Chemistry. Vol 90 2016.2285-2291
- [10]. L .Youcef, S. Achour « Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique d'adsorption » .2006, pp.59-65

- [11]. Brahami. y. « Etude de la Co-adsorption des Espèces Organique et inorganique sur l'argile Pontées Mixtes » Thèse de magister .Université Saad Dahleb Blida.2012
- [12]. Bouzid.S. « Adsorption des différents polluants sur des argiles ».Université Mohamed Boudiaf Oran.2010
- [13].Marchal. R, Barret. J , Maujean.A. « Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption ». Journal International des sciences de la vigne et du vin 29 ; 27-42, (1995).
- [14].Farmer, V.C. « The layer silicates In the infrared spectra of minerals ». ed. Mineral. Soc. monograph 4, 331-363, (1974).
- [15].Farmer .V.C, Russel. J.D « Infrared absorption spectrometry in clay studies Clays ». Clay Miner, 15,121-142, (1967).
- [16]. J.Madejova et P. Komadel « Baseline studies of the clay minerals, society source clays : infrared methods », J. clay and clay minerals, vol. 49, 5, 2001, p410
- [17]. Karakassides. M. A, petridis. D et Gournis, « infrared reflectance study of thermally treated Li and Cs- montmorillonites » clays clay miner, vol 45, 5, 1997, p.649
- [18]. C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI , 1960, 3973-3993.
- [19].Chinoun. Kh « Elimination des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle ».Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF.2014.
- [20].Allaoua. B. « Etude de l'élimination de cuivre dans l'eau par le charbon activé (coques de noix ».Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra.2020.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les métaux lourds trouvent une place importante dans de nombreux secteurs industriels tels que la fabrication de plastique, les batteries rechargeables, les peintures et les pigments, céramique et produit dentaire. En revanche, ces métaux ont la réputation d'être des substances toxiques et néfastes sur la santé humaine et l'environnement même à des faibles concentrations et plus particulièrement pour les eaux potables même à faibles concentrations

Pour palier à ce problème, les scientifiques ont concentré leurs efforts pour développer de nouvelles techniques de traitement permettant d'éliminer et/ou réduire ces polluants.

Vue sa simplicité, sa réalisation facile, son faible coût et son efficacité à l'élimination des polluants à des faibles concentrations. L'adsorption est considérée comme une technique de choix pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

L'objectif de ce travail était la préparation d'un adsorbant à base d'un matériau naturel très abondant et peu chère capable d'assurer la dépollution des eaux usées contaminées par le cuivre.

La préparation de notre adsorbant consiste dans un premier temps à un traitement préliminaire de l'argile par une solution de NaCl, afin de remplacer tous les cations interfoliaire par des cations tous identiques (Na^+). Cette étape est suivie par une intercalation de l'argile par des polycations aluminiques volumineux permettant d'augmenter la distance basale entre les feuillets d'argile.

La calcination de l'argile intercalée à 400°C conduit à la transformation des polycations aluminiques en piliers polyoxyde d'aluminium, stables et très rigides, confèrent à ce matériaux d'avoir des caractéristiques structurales importantes (surface spécifique élevée, pores larges et homogènes, une grande stabilité thermique...). Le matériau ainsi préparé est caractérisé par différentes techniques physico-chimiques : IR et l'analyse du point de charge nulle.

Les différentes manipulations effectuées pour évaluer le pouvoir adsorbant de notre solide, nous ont permis de tirer les résultats suivants :

- Les résultats de l'étude comparative ont montrée que l'argile pontée ($\text{montm-Al}_x\text{OH}_y$) à une capacité d'adsorption supérieure a celle de l'argile purifiée.

- La capacité d'adsorption du cuivre Cu(II) sur l'argile pontée, augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale en cuivre.
- Le suivi des réactions jusqu'au temps d'équilibre, soit de 6 heures a montré des cinétiques assez rapides jusqu'à 120 minutes puis un ralentissement des réactions. ce dernier aspect est de caractéristique du phénomène de diffusion intra particulaire.
- Les résultats d'adsorption obtenus par différente valeur de pH (entre 2.7 et 6) montrent que la quantité du Cu(II) adsorbé sur l'argile est maximale à pH =4.
- Une augmentation excessive de la masse de l'adsorbant peut augmenter l'adsorption.
- Le modèle de Langmuir semble mieux convenir que les autres modèles (Freundlich, Elovitch, Temkin et Dubinin –Radushkevich) à la fixation du métal sur le solide.
- Les études cinétiques de l'adsorption des ions Cu(II) pourraient être bien décrites avec le modèle pseudo-second-ordre que le pseudo-première-ordre.

Les résultats obtenus tout au long des expériences effectuées confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de l'argile dans l'élimination des ions métallique (le cuivre en particulier) des eaux contaminées.