

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



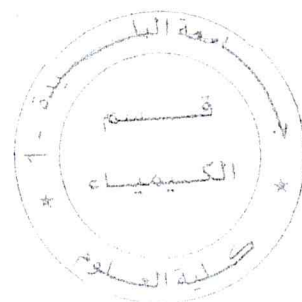
MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **Master** en chimie

Spécialité : *Chimie Moléculaire*

Option : *Chimie Organique*

Par : HADJAOUI Djamel Eddine



**SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN SUPPORT ADSORBANT
 A BASE D'ARGILE MODIFIE AU FER ET A L'ALUMINIUM.
 APPLICATION A L'ADSORPTION D'UN POLLUANT METALLIQUE**

Soutenu le 01/07/2015, devant le jury composé de :

Mr A. BOULAHOUACHE	MAA USDBlida	Président
Mr M. ZOUIKRI	MCA USDBlida	Examineur
Mr L. BENATALLAH	AR CRNBirine	Rapporteur
Mr. S. SABOUR	MAA USDBlida	Co-Rapporteur

MA-540-91-1

BLIDA, 2015

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A ma très chère Mère «Djmiaa» qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi que ce travail

à toi «mouigma» je te dis mille fois merci.

A mon cher père «Abdelbaki»

A TaTa «Aicha»

A mon frère « Aboud »

A mon oncle «Sebkhaoui»

A tous mes frères et mes sœurs et toute la famille

A tous mes Amies particulièrement :

Mohamed, Hamouda, Kamel, Hicham, Lotfi.



Remerciement

Remerciements

Avant tous, Je remercie dieu tout puissant pour m'avoir donné le courage et la volonté pour terminer se travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie, département de chimie, Centre de Recherche Nucléaire de Birine CRNB, sous la direction de **Mr L. Benatallah** Attaché de recherche, que je le remercie, pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire, ses conseils, et ses encouragements.

Je tiens à remercier mon Co-rapporteur **Mr. S. Sabour**, MAA à l'université de Blida d'avoir accepté d'encadrer et de suivre ce travail.

Mes remerciements s'adressent à **Mr A. Boulahouache** MAA à L'université de Blida d'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon travail.

Je tiens à remercier **Mr M.Zouikri**, MCA à l'université de Blida, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes sincères remerciements s'orientent au chef de laboratoire de chimie **Dr A. Bouzidi**, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire toute au long de ce travail.

Un grand merci aux chercheurs et aux ingénieurs du laboratoire de chimie pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie l'ensemble des enseignants de L'université de SAAD DAHLEB de Blida, et tous les travailleurs de département de chimie.

J'adresse mes vifs remerciements à **Mr Rebhi Faiçal** attaché de recherche au CRNB pour son aide précieux, **Dr Benali Ahmed Redha**, **Dr Ouezeane Omar**, pour tous ce qu'ils ont fait pour moi.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES :

Liste des illustrations graphiques :

- Figure 01** : Feuillet tétraédrique (T), Feuillet octaédrique (O)
- Figure 02** : Structure de la montmorillonite.
- Figure 03**: Méthode de préparation des argiles pontées
- Figure 04** : Schéma général de phénomène d'adsorption.
- Figure 05** : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain
- Figure 06** : classification des courbes d'adsorption solide/liquide selon Giles et al
- Figure 07** : représentation schématique de la rétention d'un métal par l'argile
- Figure 08** : Organigramme de la purification de la bentonite.
- Figure 09** : Organigramme de la préparation de l'argile pontée au fer.
- Figure 10** : organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium.
- Figure 11** : structure chimique de méthylène bleu
- Figure 12** : principe de la diffraction des rayons X
- Figure 13** : Schéma du principe de la spectrométrie d'absorption atomique.
- Figure 14** : Test du bleu de méthylène a) Mont-Na, b) Mont-Al, c) Mont-Fe.
- Figure 15** : spectre FTIR de a) l'argile brute, b) l'argile Purifiée
- Figure 16**: spectre FTIR de l'argile purifiée a) MMT-Fe, b) MMT-Al
- Figure 17** : Spectre DRX de la bentonite (a- argile brute. / b- argile purifiée).
- Figure 18** : Cinétique d'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe, MMT-Al
- Figure 19** : effet du pH sur l'adsorption des ions du cobalt par MMT-Fe et MMT-Al
- Figure 20** : Influence du de la temperature sur l'adsorption des ions du cobalt.
- Figure 21** : Influence du C_0 sur l'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe et MMT-Al
- Figure 22**: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat
- Figure 23**: Isotherme d'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe.
- Figure 24** : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Fe.
- Figure 25** : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Fe.
- Figure 26** : Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin- Radushkevich de MMT-Fe.
- Figure 27**: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Fe
- Figure 28**: Isotherme d'adsorption des ions de Co^{2+} par MMT-Al.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES :

Figure 29 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Al.

Figure 30 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Al.

Figure 31 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin- Radushkevich de MMT-Al.

Figure 32: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Al.

Figure 33: modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cobalt sur a) MMT-Fe, b) MMT-Al.

Tableau 01 : Principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Laglay 1992)

Tableau 02: Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt

Tableau 03 : Différences principales entre les deux types d'adsorption

Tableau 04 : La composition chimique de l'argile utilisé

Tableau 05: Valeurs expérimentales de la C.E.C et surface spécifique des supports préparés

Tableau 06: distance basale des supports préparés.

Tableau 07 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin des ions de Co^{2+} par la MMT-Fe.

Tableau 08: Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin pour le support adsorbant MMT-Al.

Tableau 09: Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt.

Liste des abréviations :

Liste des abréviations :

- T** : tétraédrique
O : octaédrique
CEC : Capacité d'échange cationique
SS : surface spécifique
FT-IR : Transformé de fourrier infra rouge
DRX : diffraction des rayons X
Q_e : quantité adsorbé à l'équilibre
C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat
C₀ : concentration initial de l'adsorbat.
C_r : concentration restante de l'adsorbât
X : charge du feuillet.
- CE** : Cation interfoliaire
MMT-Na : montmorillonite purifiée.
MMT-Fe : montmorillonite pontée au fer.
MMT-Al : montmorillonite pontée à l'aluminium.
MB : méthylène bleu.
R% : rendement d'adsorption.
PAF : perte au feu a 900°C (en % poids).
θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.
C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
Q_{max} : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).
ΔQ : représente la variation d'énergie d'adsorption (J.mol⁻¹).
K_T : Constante d'équilibre de Temkin.
Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide (mol/g)
Q_{max} : capacité d'adsorption du solide par unité de masse (mol/g)
β : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption (mol²/kJ²)
ε : potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mol)
R : constante des gaz parfaits (kJ/mol.K)
T : température (K)
C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mol/l)
K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.
Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.
K_F, n : représentent les constantes de Freundlich.

Sommaire

Chapitre 01 étude bibliographique :

I. Généralités sur les argiles.....	04
I.1. Définition.....	04
I.2. Structure cristallographique des argiles.....	04
I.3. Les smectites.....	06
I.4. Structure de la montmorillonite.....	06
I.4.A. Propriétés de la montmorillonite.....	07
I.4.A.i. Capacité d'échange cationique (CEC)	08
I.4.A.ii. Propriété de gonflement.....	08
I.5. La surface spécifique des argiles.....	09
I.6. Les argiles pontées.....	09
II. Le cobalt.....	11
II.1. Généralités.....	11
II.2. Le cobalt dans l'environnement.....	12
II.3. Le cobalt et la santé.....	13
II.4. Toxicité du cobalt	14
III. Généralités sure le phénomène d'adsorption	15
III.1. Définition.....	15
III.2. Types d'adsorption	15
III.2.A. Adsorption physique (physi-sorption).....	15
III.2.B. Adsorption chimique (chimi-sorption).....	16
III.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption	16
III.4. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	17
III.4.A. La surface spécifique	17
III.4.B. La nature de l'adsorbat	18
III.4.C. Polarité	18
III.4.D. La température	18
III.5. Isotherme d'adsorption	18
III.5.A. Classification des isothermes	19
III.5.B. Modélisation d'isotherme	20
III.6. Rétention des métaux par l'argile	24

Sommaire

III.7. Adsorption du cobalt	25
-----------------------------------	----

Chapitre 02 : partie expérimental :

I. Matériels et méthodes de préparation	27
I.1. Nature et préparation des échantillons.....	27
I.2. Préparation des adsorbants	27
I.2.A. Purification et homoionisation de l'argile brute	27
I.2.B. Préparations des solutions intercalantes	29
I.2.B.i. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique	29
I.2.B.ii. Préparation de la solution polyhydroxy-aluminique.....	29
I.2.C. Préparation de l'argile à piliers	30
I.2.C.i. Préparation de l'argile à pilier au fer (MMP-Fe)	30
I.2.C.ii. Préparation de l'argile à pilier à l'Aluminium (MMP-Al).....	31
II. Techniques de caractérisation des adsorbants.....	34
II.1. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique(C.E.C) et la surface spécifique (SS).....	34
II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF).....	36
II.4. Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique	36
III. Application à l'adsorption	38
III.1. Effet de temps de contact.....	38
III.2. Effet de Ph.....	39
III.3. Effet de concentration initial C_0	39
III.4. Effet de température T°	40
III.5. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat	40
III.6. Isotherme d'adsorption	41

Sommaire

Chapitre 3 : résultat et discussion :

I. Caractérisation des adsorbants	42
I.1. Capacité d'échange cationique	42
I.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF)	43
I.3. Diffraction des rayons X (DRX)	46
II. Résultats d'adsorption de cobalt.....	48
II.1. Effet du temps de contact.....	48
II.2. Effet de pH.....	50
II.3. Effet de Température	50
II.4. Effet de la Concentration initiale C_0	51
II.5. Effet du rapport adsorbant/adsorbat	52
II.6. Isotherme d'adsorption	53
II.6.A. Isotherme d'adsorption de la MMT-Fe.....	53
II.6.B. Modélisation d'isotherme	53
II.6.C. Isotherme d'adsorption du cobalt sur le MMT-Al.....	56
II.6.D. Modélisation d'isotherme.....	57
II.6.E. Modélisation de la cinétique d'adsorption	59

Conclusion :

Conclusion.....	61
-----------------	----

Annexes :

Annexes 01.....	63
Annexes 02.....	64

Bibliographie :

Bibliographie.....	66
--------------------	----

Résumé

RESUME

Dans ce travail, nous avons préparé deux types de supports adsorbants à base d'une montmorillonite à piliers de fer et d'aluminium. Les supports préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'étude de l'adsorption d'une solution de cobalt comprenant l'influence de différents paramètres à savoir pH, concentration initiale et température nous a permis d'atteindre un taux de rétention optimal d'environ 70%.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été appliqués afin d'établir une corrélation appropriée des différents résultats expérimentaux et d'en décrire la nature.

Mots clés : montmorillonite, adsorption, métaux lourds, pontage.

ABSTRACT

ABSTRACT

In this work, we have prepared two types of adsorbent materials based on montmorillonite iron and aluminum pillars. The prepared materials have been characterized by the X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR).

The sorption of cobalt on a prepared supports were studied by batch, the effect of pH, initial concentration and temperature was studied. Optimal percentage adsorption reached was about 70%.

The adsorption models were applied in order to find a good correlation and description for the different experimental results.

Keywords: montmorillonite, adsorption, heavy metals, pillared clay.

المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير ممتزجين ابتداءً من المونتموريونيت المعمّدة، الأول بواسطة مركبات الحديد والثاني بواسطة مركبات الالمونيوم. تم دراسة خصائص هذه المركبات بواسطة الأشعة السينية DRX و الأشعة تحت الحمراء IRTF.

إن اختبار امتزاز محلول الكوبالت فوق هذا المرآب بدراسة تأثير درجة الحموضة pH، التركيز الابتدائي ودرجة الحرارة سمح لنا بالحصول على نسبة امتزاز قصوى مقدرة بـ 70 %

تم تطبيق عدة نماذج للامتزاز و ذلك من أجل ايجاد صيغة مناسبة لعملية الامتزاز التجريبية وفهم طبيعتها .

الكلمات الرئيسية المونتموريونيت ,تعميد, المعادن الثقيلة، إمتزاز.

INTRODUCTION

Introduction :

Introduction :

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation comme la précipitation, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'adsorption sur matériaux organiques ou minéraux. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

L'adsorption comme procédé constitue, pour le traitement d'eau, l'un des procédés physico-chimiques les plus importants pour éliminer des micropolluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

Ces dernières années, un privilège particulier est accordé à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels; les argiles qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme la catalyse et l'adsorption.

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature.

Le cobalt est une substance élémentaire qui n'est pas trouvé dans la nature sous forme de métal mais plutôt sous forme d'arséniures, de sulfures ou d'oxydes. Suite à des rejets industriels, et à cause de son utilisation dans la fabrication de nombreux alliages et d'autre domaines, il peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air. Le cobalt ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

Il a été constaté que l'exposition à une très forte dose de cobalt ou même une longue exposition à faible dose peut néanmoins nuire à la santé. Des affections pulmonaires (asthme,

CHAPITRE 01

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Chapitre 01 : Etude bibliographique

I. Généralités sur les argiles :

I.1. Définition :

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée.

Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets [1.2]. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très importantes, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges des cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surfaces.

I.2. Structure cristallographique des argiles :

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllo-silicates. Ils sont constitués de couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{-4}$ notées (T) et de couches octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ notées (O) reliées par de l'oxygène O^{-2} et des groupements OH^- .

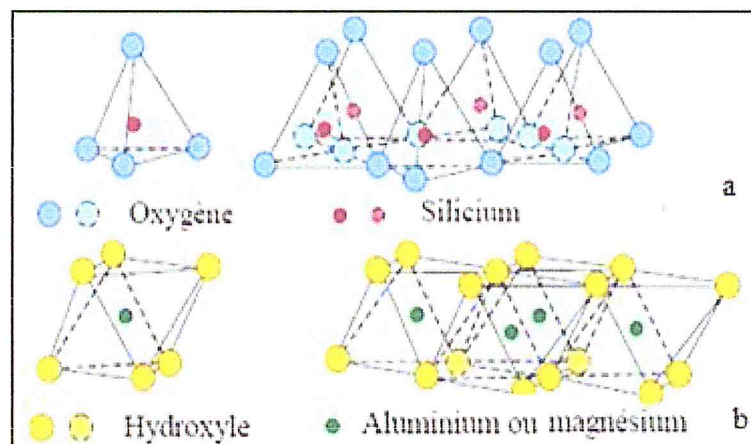


Figure 01 : a. Feuillet tétraédrique (T), b. Feuillet octaédrique (O)


Chapitre 01 : Etude bibliographique

Le type d'empilement, le nombre de couches d'un feuillet ainsi que le degré d'occupation des sites octaédriques conduisent à une classification des argiles. On distingue ainsi:

- Le groupe Kaolinite dont le feuillet d'épaisseur d'environ 7 Å résulte de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique T.O ou 1/1
- Le groupe montmorillonite, le feuillet épais de 10 Å. la couche octaédrique dans ce cas est intercalée entre deux couches tétraédriques pour former un feuillet (T.O.T) ou 2/1.
- Le groupe Chlorite, le feuillet de ce groupe est le plus épais (14 Å), il contient une couche octaédrique liée à une entité T.O.T (2/ 1/ 1) ou (T-O-T)-O [3.4].

Le tableau suivant résume les différentes familles des minéraux argileux :

Tableau 01 : Principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Laglay 1992) [5].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraédres O = couche d'octaédres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	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
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes 

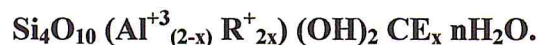
Chapitre 01 : Etude bibliographique

I.3. Les smectites:

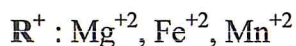
Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement à la substitution isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire ou le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » de l'espace interfoliaire conduit à désigner ce type d'argile par le terme « argile gonflante ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [06].

I.4. Structure de la montmorillonite :

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



Ou :



Al^{3+} : peut être remplacé par Fe^{+3} , Cr^{+3}

X : charge du feuillet.

CE : Cation interfoliaire Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} .

La Montmorillonite est un aluminosilicate phyliteux, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau (figure .02), se caractérise par la substitution isomorphiques des ions situés aux centres des cavités tétraédriques et octaédriques; les plus fréquemment observée correspondent à des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} et de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces remplacements désordonnés provoquent un déséquilibre des charges de la maille qui est compensé par un apport de charges positives sous forme de cations échangeables sur les faces. Ces derniers se placent dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. [07]

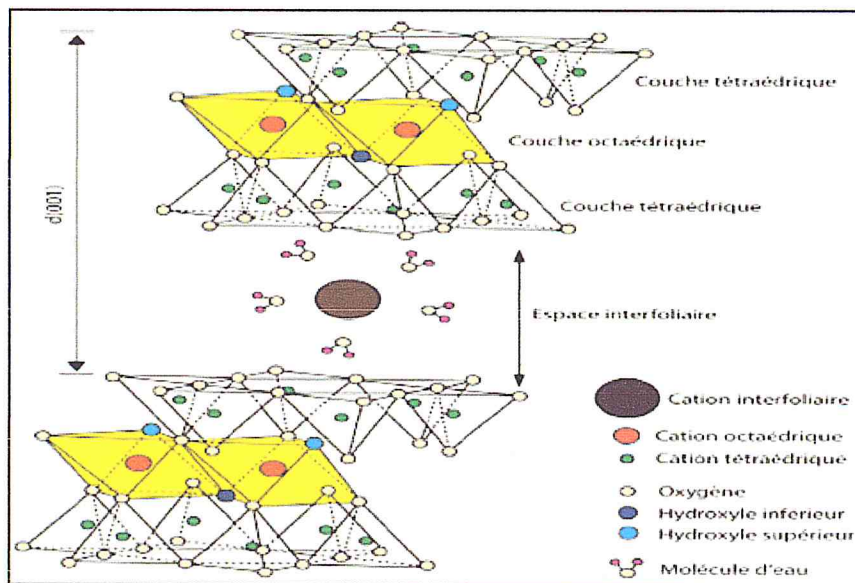


Figure 02 : Structure de la montmorillonite.

Les propriétés de gonflement de la montmorillonite sont à l'origine des fortes viscosités de leurs suspensions aqueuses, le volume de la phase solide étant dilaté par le volume de l'eau séquestrée entre les feuillets. Ces fortes viscosités expliquent par ailleurs la forte plasticité et les valeurs élevées de la fluidité de ce minéral. [08]

I.4.A. Propriétés de la montmorillonite :

Les propriétés de la montmorillonite sont directement liées à la configuration des feuillets de silicates (O) et à leur surface de contact particulièrement importante. Elles sont caractérisées par plusieurs propriétés dont la composition minéralogique, la granulométrie, la teneur en eau, la capacité d'hydratation, le gonflement libre et sous pression, la capacité d'adsorption d'eau et la perméabilité à l'eau [09].

I.4.A.i. Capacité d'échange cationique (CEC):

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

Chapitre 01 : Etude bibliographique

pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Elle varie généralement entre 70 et 160 meq/100 g [10].

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

I.4.A.ii. Propriété de gonflement :

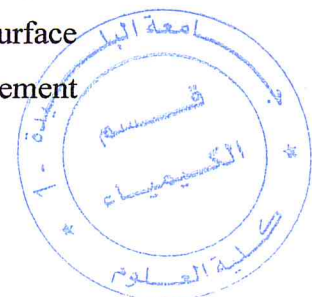
Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites.

Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants [10] :

- la nature des cations compensateurs, plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$.
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers.

I.5. La surface spécifique des argiles :

Par définition, la surface spécifique d'une argile est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$. Les minéraux d'argiles s'organisent sous forme de feuillets de silicates dans une orientation face-face. On peut distinguer entre la surface externe, la surface interne et la surface totale [11]. La surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Elle est largement supérieure dans les argiles gonflantes que celle des argiles non gonflantes [12].



Chapitre 01 : Etude bibliographique

I.6. Les argiles pontées :

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. Beaucoup d'agents d'intercalation de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trichélates, complexes organométalliques, amas de cations, solutions d'oxydes de métal, polyoxocation, etc...). Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si ...), après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée, une structure rigide et une grande acidité, avec un grand espacement interfoliaire [9].

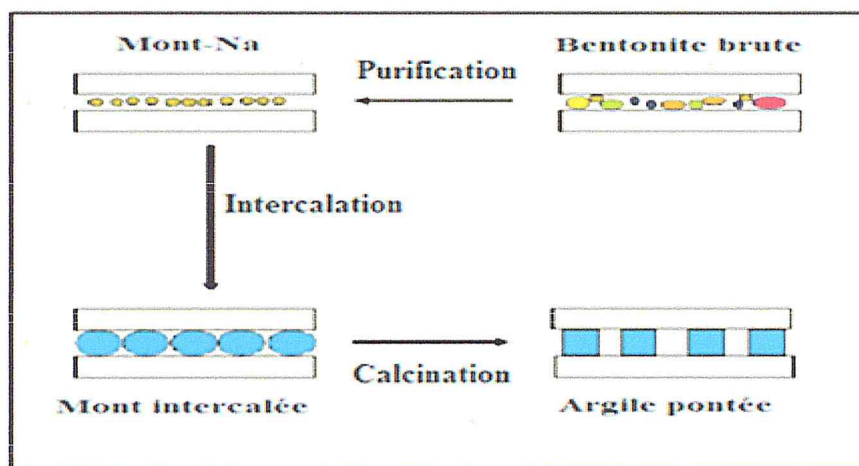


Figure 03: Méthode de préparation des argiles pontées [12].

La composition chimique, structure et charge sont bien définie seulement pour les polyoxocation d'aluminium dans les quelles l'ion Keggin au Al_{13} de formule chimique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ est identifiée.[8]

Une intercalation des solutions contenant du Fe et Al a été aussi rapportée dans une étude détaillée par Lee et al [13]. Ils ont utilisé des solutions avec un rapport Al/Fe de 25 hydrolysée avec une solution de carbonate di-sodique. Une montmorillonite est successivement pontée avec les solutions et aussi avec une solution contenant un

Chapitre 01 : Etude bibliographique

mélange d' Al_{13} et de polycation $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$. Les solides obtenus a des distances basales de 16,7 Å et des surfaces spécifiques de 250 m².g⁻¹ stable a 400°C, ces résultats sont obtenus quand des solutions mélanges Aluminium Al_{13} et de Fer $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ sont utilisés.

Carrado et al. [14.15], a été étudié l'échange du cation ferrique dans le pilier et dans la structure du micropore de l'argile pontée a l'Aluminium en utilisant deux stratégie différentes :

- Echange des cations de l'argile avec le cation Fe (III), et pontage avec l'oligomère Al_{13} .
- Dopage de l'oligomère d'aluminium avec de cation de Fe (III) avant pontage.

Des distances basales contenant du fer (III) de 19,6 Å (18,8Å° après calcination à 400°C) ont été obtenues ; la teneur en fer des solides pontés peut atteindre 5,64% en poids.

Carriazo et al [16] a été utilisé deux argiles de Colombie. L'effet du rapport (Fe/argile) a été étudié. Les argiles ont été séchées à 80°C et calcinées à 400°C. Cet auteur a obtenu des solides avec des espacements basaux de 10-15Å et une surface spécifique de 149-160m²/g

Zhao et al [17], ont décrit l'intercalation d'une montmorillonite avec des solutions mixtes Al/Fe, avec des solutions contenant seulement Al ou Fe. Des rapports de 0.1 à 2 ont été employés rapportant des solides ayant des espacements basaux de 15.5- 19.8Å et des surfaces spécifiques de 170Å.

Fatma Tomul. [18] a été étudié les propriétés catalytiques et adsorbantes de la bentonite pontée au fer (Fe), chrome (Cr) et de (Fe-Cr mixte) avec différents rapport Fe/Cr, et calciné à 350°C. Après la caractérisation par DRX, la bentonite naturelle donne une distance basale de 12,4 Å° à température ambiante, la bentonite pontée au fer et au chrome calcinée à 250°C donne des distances basales de 13,4 et 17,9 respectivement. La distance basale de la bentonite pontée au (Fe-Cr) mixte est comprise entre 14,1Å° à 18,6.

Bakas et al [19] ont préparé une montmorillonite pontée au fer et aluminium en utilisant une solution intercalante contenant des quantités égales de fer et d'aluminium Fe/Al=1. Environ 4% en poids d'Al et 17% en poids de fer sont fixés durant l'intercalation. La distance basale résultant (15,6 Å°) n'est pas élevée et

Chapitre 01 : Etude bibliographique

diminue jusqu'à $12,6 \text{ \AA}$ après calcination à 500°C . Une valeur maximale de la surface spécifique de $127 \text{ m}^2.\text{g}^{-2}$ est atteinte.

Kiricsi et al [20,21] ont étudié et caractérisé des montmorillonites pontées au fer-aluminium par spectroscopie Mössbauer et TPRH₂. Aucune preuve n'a été trouvée en faveur de la substitution isomorphiques de fer à l'aluminium dans un cation de type de Keggin Al₁₃. Ces auteurs ont suggéré qu'une co-hydrolyse du fer et d'aluminium soit réalisé et que les cations Fe³⁺ n'occupent aucun site dans la l'amas de d'Al₁₃ et des oligomères d'oxydes de fer hydratés ont été trouvés. Des rapports Al/Fe de 2,25 à 25 ont été utilisé ou près de 1,7% en poids de Fe₂O₃ sont fixés par les solides pontés. Les distances basales obtenues ($18\text{-}19\text{\AA}$) et les surfaces spécifiques ($163\text{-}301 \text{ m}^2.\text{g}^{-2}$) dépendent de la teneur en fer dans les solutions intercalantes.

II. Le cobalt :

II.1. Généralités :

Le cobalt est un élément chimique, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique de 59 g/mol. C'est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de $3d^74s^2$. Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Il est utilisé en métallurgie, pour les superalliages et les alliages durs. Une part importante dans la fabrication d'accumulateurs, la fabrication d'aimants. Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme les pigments, les pneus, les colles, les savons...etc.

La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55000 tonnes [22,23].

Les propriétés chimiques du cobalt sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 02: Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt

Numéro atomique	27
Masse atomique	$58,9332 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	$1495 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$2900 \text{ }^\circ\text{C}$

Chapitre 01 : Etude bibliographique

II.2. Le cobalt dans l'environnement:

Le cobalt est un élément que l'on trouve dans toutes sortes de composés chimiques présents dans l'environnement. C'est une substance terreuse naturellement présente en quantités infimes dans le sol, les plantes et les aliments. À l'état pur, le cobalt est un métal dur et brillant, de couleur gris acier ou noire [24].

La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt, qui est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules et des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés.

Le cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les particules de cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux. Tout le monde, partout sur la planète, est exposé au cobalt présent en infimes quantités dans l'air, l'eau et la nourriture. Il semble que 99% du cobalt que nous absorbons provienne des aliments que nous mangeons tous les jours.

L'exposition au cobalt par l'eau, l'air et le sol est considérée comme infime.

Les personnes qui travaillent dans des usines qui traitent et raffinent le cobalt, ou qui en emploient dans leurs procédés de fabrication, peuvent être exposées à de fortes concentrations de cobalt.

Chapitre 01 : Etude bibliographique

II.3. Le cobalt et la santé:

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition. [23]

Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plante que nous consommons comme les fruits et les graines. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

1. Vomissements et nausées,
2. Problèmes de vision,
3. Problème de cœur,
4. Thyroïde (thyroïdienne).

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges.

Chapitre 01 : Etude bibliographique

II.4. Toxicité du cobalt :

A dose infime, c'est un oligoélément (présent dans la vitamine B 12, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges). Sa toxicité est cependant supposée depuis longtemps. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel) [25].

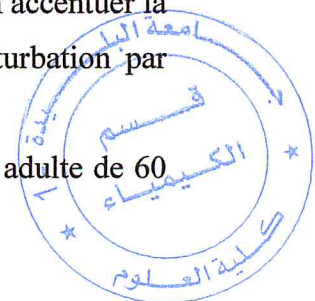
Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses. Il peut agir en synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel, manganèse).

On n'a toutefois pas noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de cobalt lors de la grossesse [26].

Il est classé comme "cancérogène possible" par le Centre international de recherche sur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il est inhalé par animaux exposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit de nanoparticules, mais il ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

Sa toxicité varie selon les organismes, les individus, le contexte et l'espèce chimique considérée (cobalt pur, en nanoparticule, cobalt II ou cobalt III, radioactif ou non, ou encore sels organiques et/ou inorganiques). Sa toxicité et sa mobilité pour les plantes et animaux augmentent avec l'acidité du sol. Les pluies acides peuvent en accentuer la mobilité et la biodisponibilité, avec risque de bioaccumulation et bioturbation par certaines plantes, champignons et animaux.

La valeur toxicologique de référence pour le cobalt est estimée pour un adulte de 60 kg à 600 microgrammes par personne et par jour.



Chapitre 01 : Etude bibliographique

III. Généralités sur le phénomène d'adsorption :

III.1. Définition :

L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide. La désorption est le phénomène inverse.

Le terme « surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [27]. C'est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

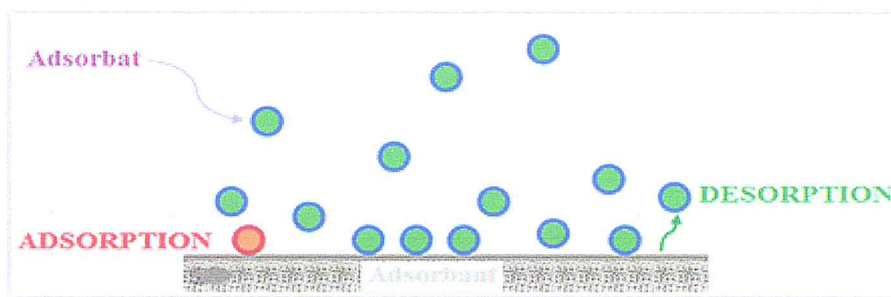


Figure 04 : Schéma général de phénomène d'adsorption.

III.2. Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

III.2.A. Adsorption physique (physi-sorption):

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Vander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température. [28]

Chapitre 01 : Etude bibliographique

III.2.B. Adsorption chimique (chimisorption):

L'adsorption chimique ou chimi-sorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible; les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal. mole⁻¹.

Le tableau 03 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [29].

Tableau 03 : Différences principales entre les deux types d'adsorption [30].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6Kcal/mole	>10Kcal/mole
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

III.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure 06) dont une ou plusieurs étapes peuvent être déterminantes de la cinétique globale du processus :

- (1) -Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules de l'adsorbant.
- (2) -Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Chapitre 01 : Etude bibliographique

(3) -Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Adsorption proprement dite [31].

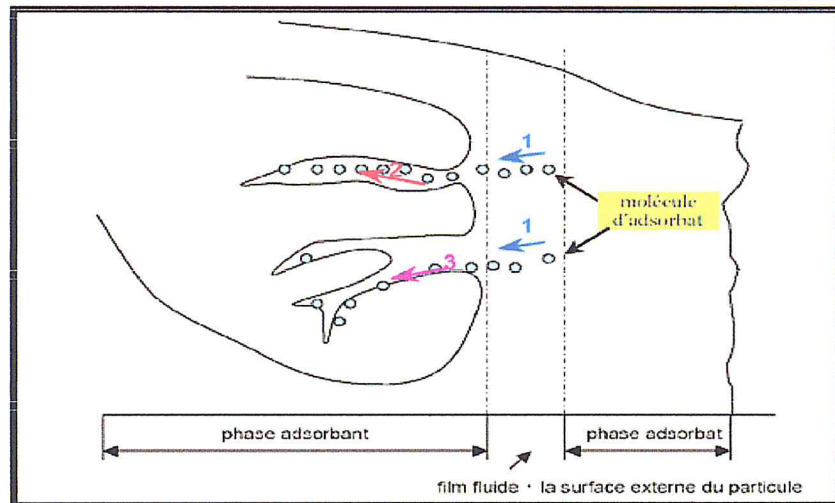


Figure 05 : Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

III.4. Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant dépend de nombreux facteurs, qui sont présentés dans les points suivants :

1. La surface spécifique,
2. Nature de l'adsorbant et l'adsorbé,
3. polarité entre adsorbant-adsorbé
4. température de milieu de contact.

III.4.A. La surface spécifique :

Elle s'étend de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ à plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, c'est à dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface.

A titre d'exemple : les adsorbants naturels (argiles, zéolites....) ont une surface spécifique de l'ordre 50 à $200 \text{ m}^2/\text{g}$. [32]

Chapitre 01 : Etude bibliographique

III.4.B. La nature de l'adsorbat :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la surface de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale de l'adsorbat, plus la solubilité d'adsorbat est grande, plus la difficulté de sa capture à la surface de l'adsorbant est grande. De plus, l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique, qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait qu'en surface externe.

III.4.C. Polarité :

En règle générale, les solides de nature polaire, telle que l'alumine et le silica-gel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire telle que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires [29].

III.4.D. La température :

La température est un facteur très important, elle influe sur le degré de déplacement des particules, plus la température est faible et plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre l'augmentation abaisse le taux de saturation [33].

III.5. Isotherme d'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la quantité de la substance fixée sur la surface du solide adsorbant à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e), à une température donnée. Il s'agit de relation non cinétique $Q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale C_0 et celle à l'équilibre C_e du soluté. la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [34]:

Chapitre 01 : Etude bibliographique

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m$$

avec :

Q_e : quantité adsorbée (mg g⁻¹) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l⁻¹) ;

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

III.5.A. Classification des isothermes :

La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

Selon Giles et al. [35] on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 7 présente cette classification.

- **Classe du type (S)** : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

- **Classe du type (L)** : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

- **Classe du type (H)** : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimi-sorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré en micelles.

- **Classe du type (C)** : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes »

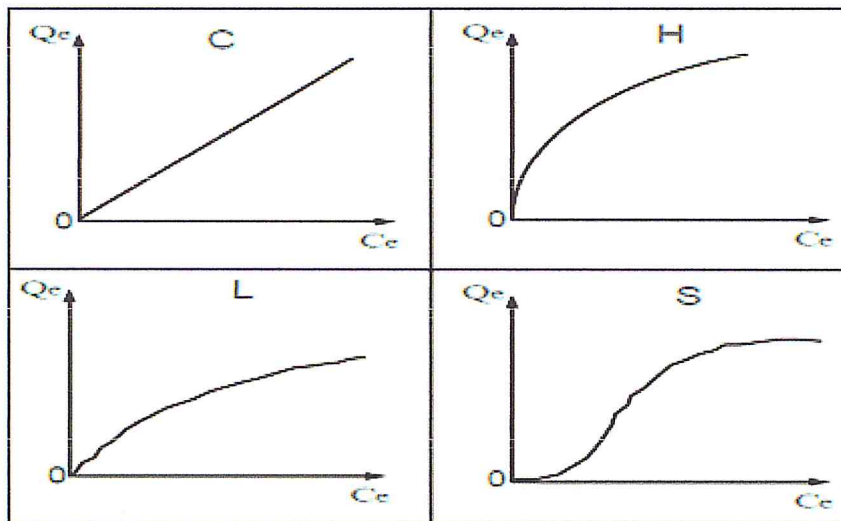


Figure 06 : classification des courbes d'adsorption sol/liq selon Giles et al. [35]

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

III.5.B. Modélisation d'isotherme :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

● Modèle de Freundlich :

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- ✓ La quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- ✓ Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

C'est le modèle d'adsorption linéaire le plus utilisé. L'équation de Freundlich est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales, la quantité adsorbée et la concentration s en solution sont liées par la relation (Zhou et al, 1998) :

$$Q = K_F * C^{1/n}$$

K_F , n : représentent les constantes de Freundlich.

Chapitre 01 : Etude bibliographique

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln(Q) = \ln(K_F) + 1/n \cdot \ln(C_e)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

● Modèle d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple représentant la formation d'une couche unique, il représente de façon satisfaisante les isothermes de type I dans le cas de l'adsorption des gaz.

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes (Langmuir, 1915):

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites localisés.
- ✓ Une seule molécule peut s'adsorber par site.
- ✓ Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées et leur voisines sont négligées.

Il peut être représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = (Q_{\max} * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e)$$

Avec :

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

Q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$1/Q_e = [(1/Q_{\max} * K_L) \cdot 1/C_e + (1/Q_{\max})]$$

Chapitre 01 : Etude bibliographique

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $(1/Q_{\max} * K_L)$ et l'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre: K_L et Q_{\max} .

La viabilité de l'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$$

- ☀ Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- ☀ Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- ☀ Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

☉ Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R) :

Ce modèle est plus général que celui de Langmuir, il ne tient pas compte de l'homogénéité de la surface et la constance du potentiel d'adsorption contrairement au modèle de Langmuir. Il représente ainsi un certain nombre d'avantages :

- ✓ Bonne prédiction des paramètres expérimentaux pour un large intervalle de concentration.
- ✓ Inclut l'effet de température.
- ✓ Application facile.

L'équation du modèle D-R est exprimée par la relation suivante (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$Q_e = Q_{\max} * \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

Où :

Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide (mol/g)

Q_{\max} : capacité d'adsorption du solide par unité de masse (mol/g)

β : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption (mol^2/kJ^2)

ε : potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mol)

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

T : température (K)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mol/l)

La forme linéaire de l'équation de D-R s'écrit :

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_{\max}) - (\beta \varepsilon^2)$$

Chapitre 01 : Etude bibliographique

La courbe $\ln(Q_e) = f(\epsilon^2)$ nous permet de déterminer Q_{\max} et β , l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) définie comme l'énergie libre quand une mole est transférée sur la surface du solide peut être calculée selon la relation :

$$E = (2 \beta)^{-1/2}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés.

- ✿ $E < 8 \text{ kJ/mol}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ✿ E est entre 8 et 16 kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- ✿ $E > 16 \text{ kJ/mol}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

● Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité peut être due à :

- ✓ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- ✓ L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = Q_e/Q_{\max} = (RT)/(\Delta Q) * \ln K_T * C_e$$

Avec :

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

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

Q_{\max} : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

ΔQ : représente la variation d'énergie d'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

K_T : Constante d'équilibre de Temkin.

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

Chapitre 01 : Etude bibliographique

$$Q_e = [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \text{Ln } C_e + [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \text{Ln } K_T$$

En traçant $Q_e = f(\text{Ln}C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_T .

III.6. Rétention des métaux par l'argile :

La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules H_2O et les groupes OH ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales (pH).

Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique. Parmi les argiles, les montmorillonites ont les capacités les plus importantes [29].

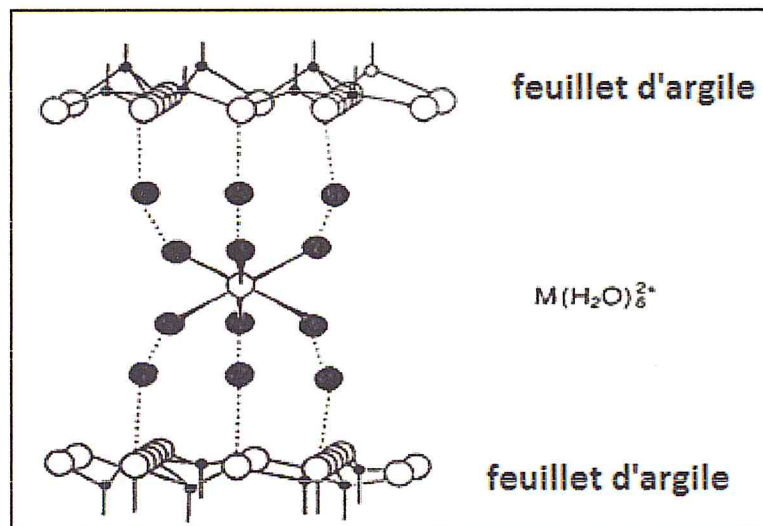


Figure 07 : représentation schématique de la rétention d'un métal par l'argile

Chapitre 01 : Etude bibliographique

III.7. Adsorption du cobalt :

L'adsorption du cobalt par une composite Hydrox-apatite/Zeolite (HApZ) a été étudiée par Neha Gupta et al [36]. Le contact composite-cobalt atteint l'équilibre dans les premiers vingt minutes, l'effet de quelques paramètres comme pH, le rapport solide/liquide et la concentration initiale du cobalt a été étudié. La composite donne le meilleur résultat (68%) par rapport la zéolite et l'hydrox-apatite seul.

L'effet de la température sur l'équilibre d'adsorption des ions de cobalt sur l'Attapulgitite a été étudié par Huang-Shen CHIU et al [37]. Des paramètres thermodynamiques, tels que ΔG° , ΔH° , et ΔS° ont été calculés utilisant la constante d'équilibre d'adsorption obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir. Les résultats ont suggéré que l'adsorption d'ions de cobalt sur l'Attapulgitite ait été un processus spontané et endothermique.

Le comportement des ions cobalt vis-à-vis une argile traitée et sans traitement a été étudié [38]. L'influence de la composition de la solution initiale, le pH, la dose, la concentration initiale du cobalt et le temps de contact, a été étudiée. Le modèle de Langmuir a été employé pour la description mathématique de l'adsorption. Les résultats obtenus montrent que l'optimum de l'adsorption a été obtenu avec une valeur de pH =6.0 (solution tampon d'acétate), rapport masse volume 5 g/l et une concentration initiale de 240 mg/L. La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) est observée sur la mousse traitée avec du NaOH, par rapport à celle non traitée, et le traitement par l'acide nitrique HNO_3 n'y a aucune influence sur la capacité d'adsorption. En outre, La valeur de l'énergie libre (ΔG) calculée confirme que l'adsorption faisable et spontanée sur les deux supports.

Les travaux de S. H. Khazaal et al [39], ont été menés à bien pour étudier l'adsorption de l'ion de cobalt par le charbon actif. L'influence de la concentration du cobalt, pH, la taille du grain de charbon; le temps de contact et la vitesse d'agitation ont été étudiés à température ambiante. L'analyse des ions résiduels en Co montre que le taux de rétention augmente avec le temps et l'équilibre atteint au bout de 60 premières minutes, avec une vitesse d'agitation de 300 t/mn. Le maximum d'adsorption 100% a été obtenu pour une concentration C_0 de 10 mg/l, un rapport solide/liquide = 0.4 g/l et un pH=13. Ces résultats indiquent que le charbon actif a un potentiel de rétention très élevé vis-à-vis les ions de cobalt en solution.

Chapitre 01 : Etude bibliographique

L'adsorption des ions Co(II) par une suspension de sépiolite a été systématiquement étudiée en fonction de plusieurs paramètres, le rapport solide-liquide, le pH et la température [40]. En outre, pour la première fois une corrélation entre les ions libérés du magnésium (II) de la matrice argileuse (sépiolite) et les ions du cobalt adsorbés est faite. Un mécanisme d'échange ionique s'avère pour décrire les résultats. Les données obtenues à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures ont été adaptées aux divers modèles d'adsorption pour calculer des constantes thermodynamiques, telles que l'énergie libre, la chaleur d'adsorption et l'entropie. Les données thermodynamiques indiquent que l'adsorption du Co sur la sépiolite est conduite et caractérisée par l'adsorption physique. Un rapport solide-liquide 0.05g/l et un temps de contact adsorbant adsorbat de 2 h, sont les conditions optimums.

CHAPITRE 02

PARTIE EXPERIMENTAL

Chapitre 02 : partie expérimental

I. Matériels et méthodes de préparation :

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

I.1. Nature et préparation des échantillons :

L'argile utilisée provient du gisement de M'zila (Mostaganem). Cette argile est fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des substances utiles et matériaux non ferreux). La composition chimique de cette argile est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 04 : La composition chimique de l'argile utilisé

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
Percentage %	65.2	17.2	2.1	3.1	1.2	2.1	0.6	0.2	8.2

PAF : perte au feu a 900°C (en % poids).

I.2. Préparation des adsorbants :

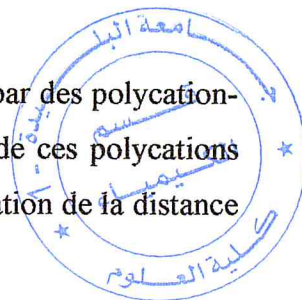
L'objectif de cette partie est de traiter une argile de type Bentonite par des polycation-hydroxy-métalliques simples (à base du fer et d'aluminium). L'insertion de ces polycations dans l'espace inter lamellaire de l'argile engendre une importante augmentation de la distance basale entre les feuillets de l'argile.

La préparation de l'argile à piliers est passée selon les étapes suivantes :

- 1- La purification de la bentonite.
- 2- La préparation des solutions intercalantes.
- 3- L'intercalation et le pontage de l'argile.

I.2.A. Purification et homoionisation de l'argile brute :

1. Le lavage et la purification de la bentonite des phases cristallines, (le quartz, le feldspath, la calcite).
2. Le remplacement des cations échangeables par des cations de sodium, tous identiques.
3. L'obtention des fractions granulométriques de taille inférieure à 2 micromètres



Chapitre 02 : partie expérimental

($\phi < 2\mu\text{m}$), nous amènent à obtenir de la montmorillonite homoionique sodique.

Nous la symboliserons par " MMT-Na "

Le mode opératoire du traitement de la bentonite est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous (figure 08.).

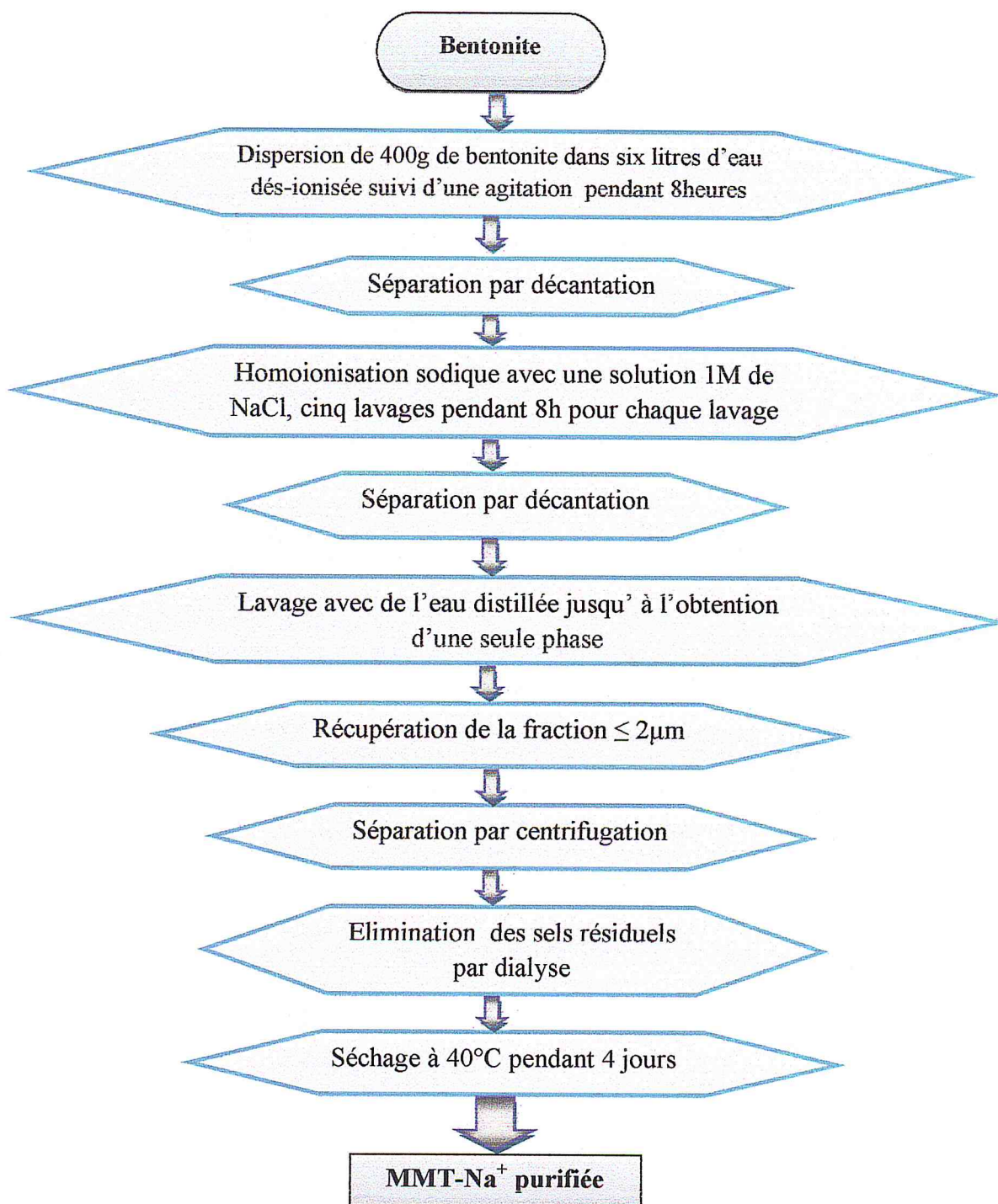


Figure 08 : Organigramme de la purification de la bentonite.

Chapitre 02 : partie expérimental

I.2.B. Préparations des solutions intercalantes :

Ce travail, consiste à préparer des solutions pontantes, à base du fer et d'aluminium. La préparation des solutions pontantes consiste à titrer une solution du sel métallique par une solution basique, à l'aide d'une pompe péristaltique avec un faible débit, et sous une forte agitation. Ceci permet d'homogénéiser le mélange, afin d'éviter le développement de grandes concentrations locales de base, qui peuvent mener à une précipitation prématurée de l'hydroxyde du métal.

I.2.B.i. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique :

La préparation de la solution polymérique polyhydroxy-ferrique est réalisée selon les conditions décrites par O. Bouras [41].

Les conditions optimales sont :

- un rapport molaire OH/Fe =2
- la concentration finale du métal $[Fe]_f = 0.2$
- le temps de vieillissement de la solution pontante est de 10 jours.

Le protocole de la préparation de la solution polyhydroxy-ferrique, consiste à titrer un volume de solution de chlorure de fer $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ de concentration 0.43M, avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75M, à l'aide d'une pompe péristaltique (un faible débit 0.6ml/min), et sous une forte agitation.

I.2.B.ii. Préparation de la solution polyhydroxy-aluminique :

La préparation de la solution polyhydroxy-aluminique se fait par le dosage de chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) d'une concentration 0.5M, par une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.2M, avec un rapport $[OH]/[Al]=2$ [42].

La solution de NaOH est ajoutée goutte à goutte à faible débit (0,6ml/min) sous une forte agitation, afin d'assurer l'homogénéisation du mélange et d'éviter la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $Al(OH)_3$.

Chapitre 02 : partie expérimental

I.2.C. Préparation de l'argile à piliers :

Le principe du pontage consiste à introduire par échange cationique entre les feuillets de l'argile, des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante pour augmenter cet espace interfoliaire.

Le complexe polymère-argile obtenu est soumis à une calcination à température élevée, qui conduira à la formation des piliers d'oxyde qui déterminent la porosité, la surface spécifique, et la fonctionnalité de surface.

I.2.C.i. Préparation de l'argile à pilier au fer (MMP-Fe) :

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

Les conditions opératoires utilisées sont :

- Fe/Mont-Na = 5 mmol/g.
- Concentration de la suspension argileuse égale à 1%
- Le temps de contact entre les polycations et la suspension argileuse égale 3 heures.

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

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

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

La phase solide ainsi récupérée est séchée dans une étuve à 40°C pendant 4 jours. Le traitement thermique se déroule à 400°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min.

La figure 09 donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers du fer.

Chapitre 02 : partie expérimental

I.2.C.ii. Préparation de l'argile à pilier à l'Aluminium (MMP-Al) :

L'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution du polymérique d'aluminium repose sur le même principe, déjà cité dans le cas de la MMT-Fe (paragraphe 2.3.1).

Les conditions opératoires utilisées sont:

- Al/Mont-Na = 5 mmol/g.
- Concentration de la suspension argileuse égale à 1%
- Le temps de contact entre les polycations et la suspension argileuse égale 3heures.

La montmorillonite intercalée, récupérée et séchée à 40°C pendant 4 jours. Le traitement thermique se déroule à 400°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min.

La figure 10 donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers d'aluminium.

Chapitre 02 : partie expérimental

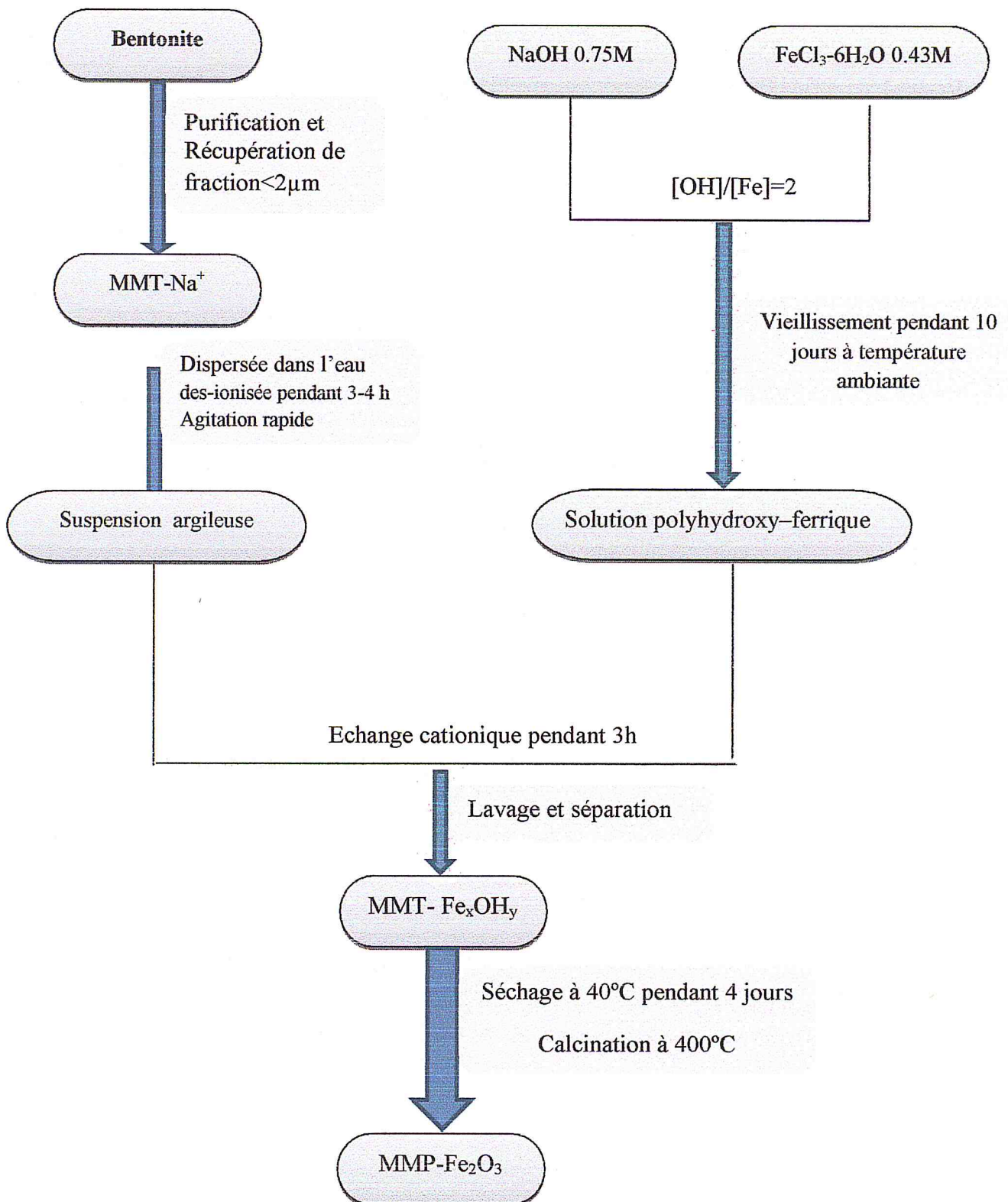


Figure 09 : Organigramme de la préparation de l'argile pontée au fer.

Chapitre 02 : partie expérimental

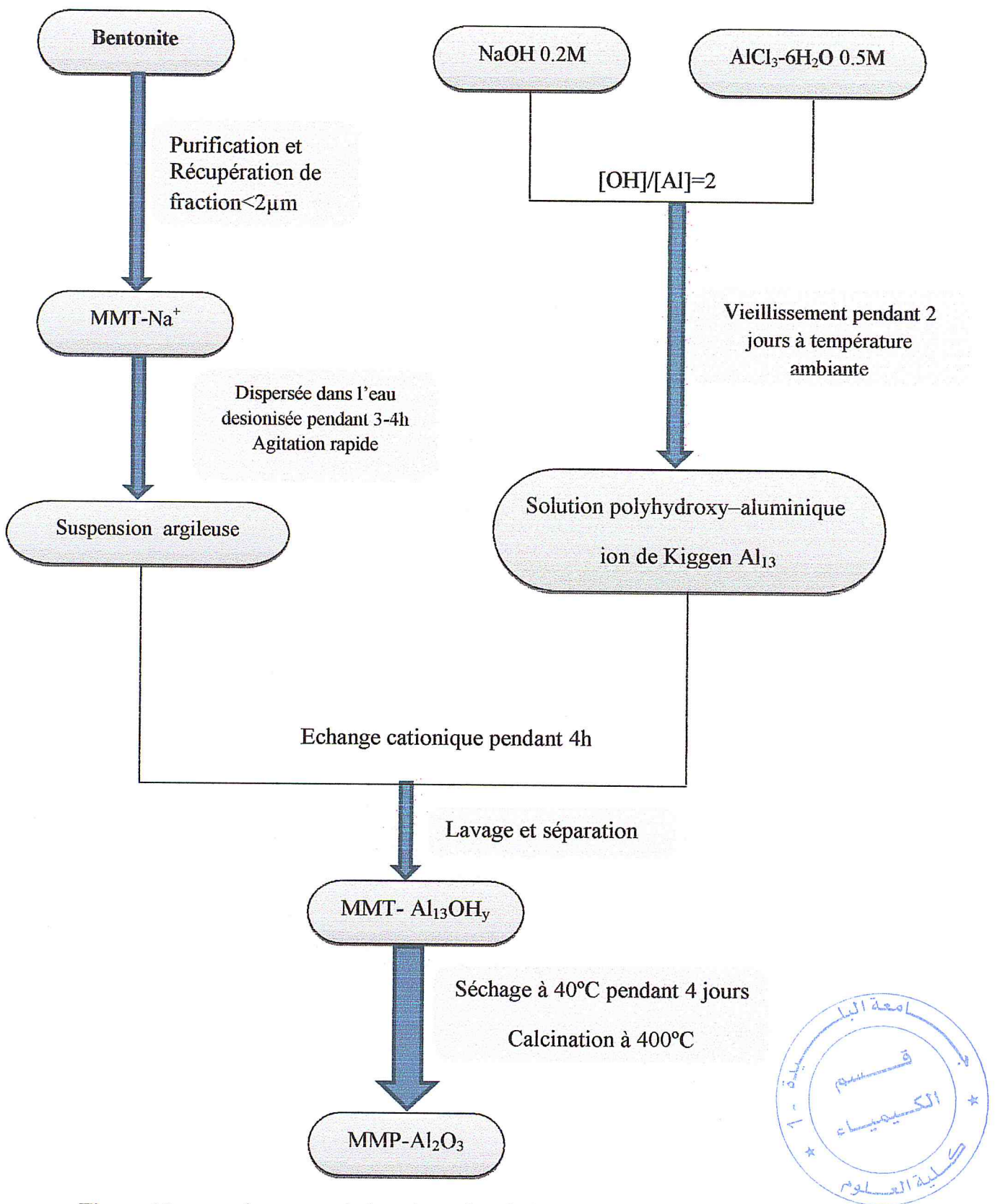


Figure 10 : organigramme de la préparation de l'argile pontée à l'aluminium.

Chapitre 02 : partie expérimental

II. Techniques de caractérisation des adsorbants :

La caractérisation des échantillons préparés avec différentes méthodes et techniques (DRX, IRTF, test au bleu de méthylène) permet de voir les transformations subites par la montmorillonite, avant et après pontage

II.1. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique(C.E.C) et la surface spécifique (SS) :

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

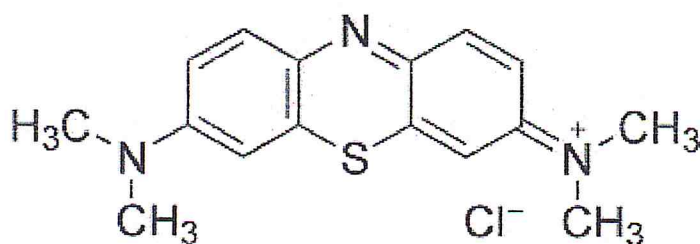
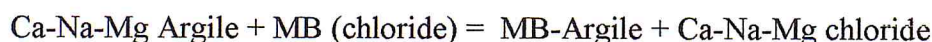


Figure 11 : structure chimique de méthylène bleu

L'utilisation méthylène bleu (MB) pour la mesure de CEC des argiles permet le calcul de la surface spécifique (SS) du matériau. La molécule du méthylène bleu est une molécule organique basique en combinaison avec un acide, elle remplace les cations contenus dans l'argile d'une manière irréversible comme indique la réaction :



Pour la mesure de la CEC et SS au même temps nous avons suivi les étapes suivantes :

Chapitre 02 : partie expérimental

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

On note le volume totale de MB que nous avons versé, est on calcule la CEC et SS par les équations:

$$CEC = \text{volume MB (ajouté)} \times \frac{\text{masse MB}}{319.87} \times \frac{1000}{\text{volume MB (préparé)}} \times \frac{100}{\text{masse d'argile(g)}} \left(\frac{\text{méq}}{100\text{g}} \right)$$

$$SAA = \frac{1}{319.87} \times \frac{1}{200} \times \text{volume MB (ajouté)} \times A_V \times A_{MB} \times \frac{1}{\text{masse d'argile}}$$

Avec

A_V = nombre d'Avogadro (6.023 1023).

A_{MB} = surface d'une molécule de MB (130 Å²).

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuilletts, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé. L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter-distance réticulaire « d » d'un cristal ou des feuilletts d'argile et l'angle d'incidence du faisceau

Chapitre 02 : partie expérimental

de rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

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

λ = Longueur d'onde de la source

d = Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ = Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n = Ordre de diffraction

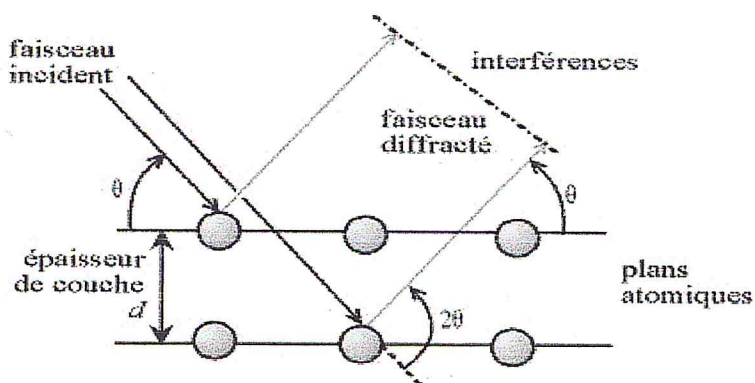


Figure 12 : principe de la diffraction des rayons X

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile.

Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage.

II.4. Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire. Un apport d'énergie très important à l'aide d'une flamme conduit à une décomposition de l'échantillon à analyser.

La solution est pulvérisée dans une flamme où elle est transformée en vapeurs atomique. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée, en général la lampe à cathode creuse. La cathode est constituée par un échantillon de l'élément à doser (Cu, Zn, Mg,

Chapitre 02 : partie expérimental

Pb ...) ; bombardée par des atomes d'un gaz (argon ou hélium). Émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.

Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

Pour des concentrations C faibles : $A = k C$

k est une constante de proportionnalité pour une température donnée et une longueur d'onde donnée.

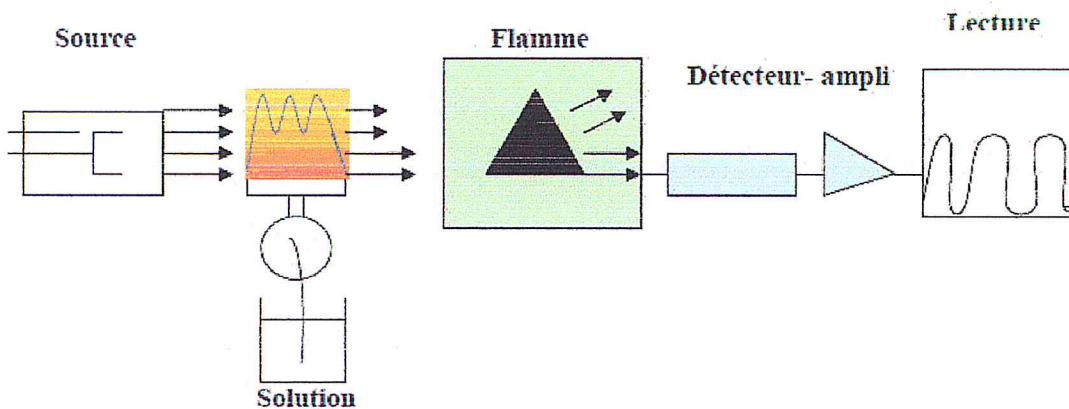


Figure 13 : Schéma du principe de la spectrométrie d'absorption atomique.

Chapitre 02 : partie expérimental

III. Application à l'adsorption :

Le but de cette partie du travail est d'évaluer les capacités de rétention du cobalt sur les supports synthétisés.

Les solutions de cobalt utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons sombres.

Vu le nombre de mesures à réaliser, la solution mère utilisée est préparée en grande quantité

Au cours de ces tests nous avons étudié l'influence de quelques paramètres à savoir :

1. l'effet de temps de contact.
2. l'effet de pH de milieu.
3. l'effet de la concentration initial C_0 de l'adsorbat.
4. l'effet de la température de milieu de contact adsorbant-adsorbat.
5. le rapport adsorbant/adsorbat.

III.1. Effet de temps de contact :

L'étude de l'adsorption du cobalt sur les différents adsorbants, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Le temps de contact nécessaire pour l'obtention de l'équilibre a été étudié pour chaque support adsorbants (MMP-Fe et MMP-Al).

Dans une série de flacons, munis de bouchons, nous introduisons une masse de 20 mg d'adsorbant à laquelle nous ajoutons 10 ml de solution du cobalt de concentration 5×10^{-3} M. Ces flacons sont placés sous agitation à 250 tours/min et à température de 22 °C dans un secoueur de type (**Bioblock scientific**) L'ajustement du pH se fait par une solution de NaOH 0.2M et acide nitrique HNO₃ (0,2M)

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués. Pour chaque échantillon prélevé, une filtration sous vide est réalisée, et la concentration résiduelle de matière est déterminée par absorption atomique.

Chapitre 02 : partie expérimental

Pour calculer la quantité du cobalt retenu on utilise la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times 100/C_0$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

C_t : concentration restante de l'adsorbât à l'instant t (mg/l).

III.2. Effet de pH :

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du cobalt est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 7. L'ajustement du pH est ajusté par l'ajout de quelques gouttes de NaOH et/ou de HCl. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C_0 du Co^{2+} = 30 mg/l.
- Masse d'adsorbant = 20 mg.
- Volume de solution Co^{2+} = 10 ml.
- Rapport solide/liquide = 2 g /l.
- Temps de contact = 30min.
- T^0 = 22°C.
- Vitesse d'agitation = 250 rpm.

III.3. Effet de concentration initial C_0 :

L'étude de l'influence de concentration initial C_0 sur l'adsorption du cobalt est effectuée pour des valeurs de [Co] comprises entre 1 ppm et 30 ppm. L'ajustement du pH du milieu est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- pH = 6.
- Masse d'adsorbant = 20 mg.
- Volume de solution Co^{2+} = 10 ml.
- Rapport solide/liquide = 2 g /l.
- Temps de contact = 30 min.
- T^0 = 22°C.
- Vitesse d'agitation = 250 rpm.

Chapitre 02 : partie expérimental

III.4. Effet de température T° :

L'étude de l'influence de température T° sur l'adsorption du cobalt est effectuée pour des valeurs de T°C comprises entre 20°C et 80°C. L'ajustement du pH est réalisé avec NaOH. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C₀ du Co²⁺ = 30 mg/l.
- pH = 6.
- Masse d'adsorbant = 20 mg.
- Volume de solution Co²⁺ = 10 ml.
- Rapport solide/liquide = 2 g /l.
- Temps de contact = 30 min.
- Vitesse d'agitation = 250 rpm.

III.5. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat :

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption du cobalt a été réalisé en utilisant différentes masses de support adsorbant (MMP-Fe ou bien MMP-Al) en maintenant les conditions opératoires suscitées.

- C₀ du Co²⁺ = 30 mg/l.
- pH = 6.
- Volume de solution Co²⁺ = 10 ml.
- Rapport solide/liquide = 2 g /l.
- Temps de contact = 30 min.
- Vitesse d'agitation = 250 rpm.

Chapitre 02 : partie expérimental

III.6. Isotherme d'adsorption :

De même, des masses d'adsorbant, variant de 1 à 100 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume de solution de cobalt de concentration constante, dans des flacons sombres. Ces derniers sont soumis aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que les cinétiques, pendant un temps de contact de 30 min, au bout duquel l'équilibre est déjà atteint.

La quantité de métal retenu par le solide est calculée selon la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

Avec :

- Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbât en (mg/l).
- C_e : concentration à l'équilibre du l'adsorbât (mg/l).
- m : masse de l'adsorbant (g).
- V : volume de la solution (l).

CHAPITRE 03

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 03 : résultats et discussions

I. Caractérisation des adsorbants :

I.1. Capacité d'échange cationique :

L'essai au bleu de méthylène, également appelé « essai au bleu », est un essai utilisé pour déterminer la propreté des différents types d'argiles. Le bleu de méthylène est en effet adsorbé préférentiellement par les argiles du type montmorillonites (argiles gonflantes) et les matières organiques. Les autres argiles (Illites et Kaolinites) sont peu sensibles au bleu.

L'essai consiste à mesurer la quantité de colorant (bleu de méthylène) fixée par 100 g de la fraction granulaire analysée. Une solution de bleu de méthylène est ajoutée progressivement par doses successives à une suspension de l'échantillon de granulats dans l'eau. L'adsorption de la solution colorée par l'échantillon est vérifiée après chaque ajout de solution en effectuant un test à la tache sur du papier filtre pour déceler la présence de colorant libre. Lorsque la présence de colorant libre est confirmée, la valeur de bleu de méthylène (MB) est calculée et exprimée en grammes de colorant adsorbé par kg de la fraction granulaire testée.

La figure suivante représente les résultats obtenus :

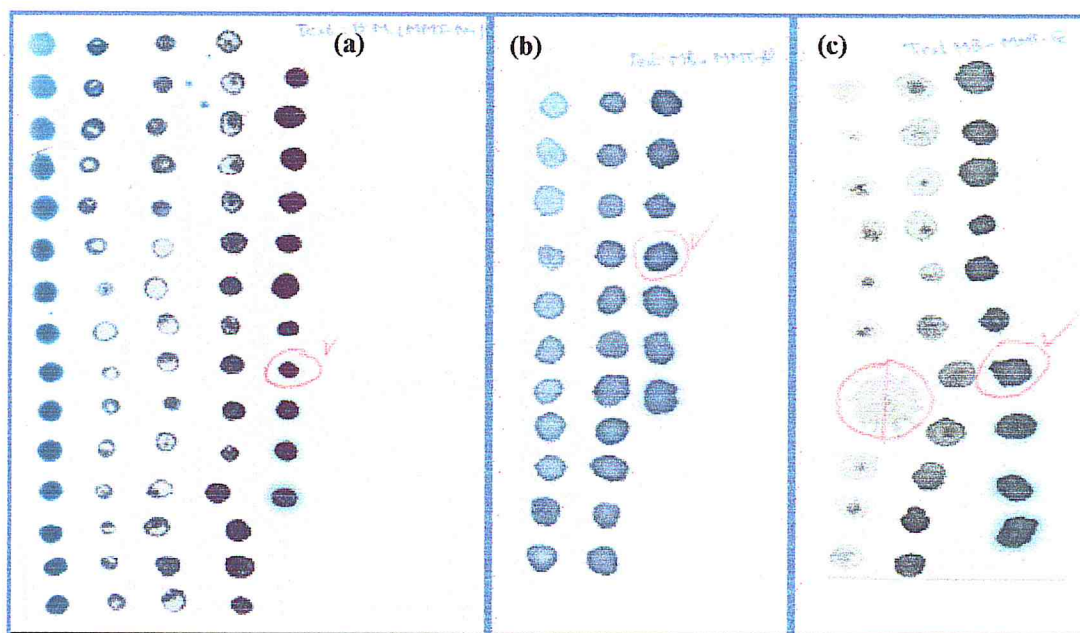


Figure 14 : Test du bleu de méthylène a) Mont-Na, b) Mont-Al, c) Mont-Fe.

Chapitre 03 : résultats et discussions

Les valeurs de la C.E.C et de la surface spécifique des supports préparés mesurées par le protocole du bleu de méthylène sont rassemblées dans le tableau. Pour la montmorillonite, la CEC mesurée est proche de la gamme de valeurs reportée dans la littérature (76-140 meq/100g) [42].

Tableau 05: Valeurs expérimentales de la C.E.C et surface spécifique des supports préparés

Adsorbants	C.E.C (meq/100g)	surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Mt-Na	106.29	829.4
Mont-Al	40.64	317.2
Mont-Fe	42.20	329.7

Les résultats du tableau montre que le pontage de la Mont-Na par le fer et l'aluminium a manifesté une importante chute de la C.E.C et SS d'environ 60%. Cette perte en C.E.C est causée peut être par le pontage qui consomme les charges dédiées à l'échange. La surface et même la CEC des deux supports préparés ayant la même grandeur. La surface est dans l'ordre de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ et la CEC dans l'ordre de 40 meq/100g.

I.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements sur les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile durant le processus de pontage. Les spectres IR de l'argile brute (bentonite) et celui de l'argile purifiée sont représentés dans la figure ci-dessous :

Chapitre 03 : résultats et discussions

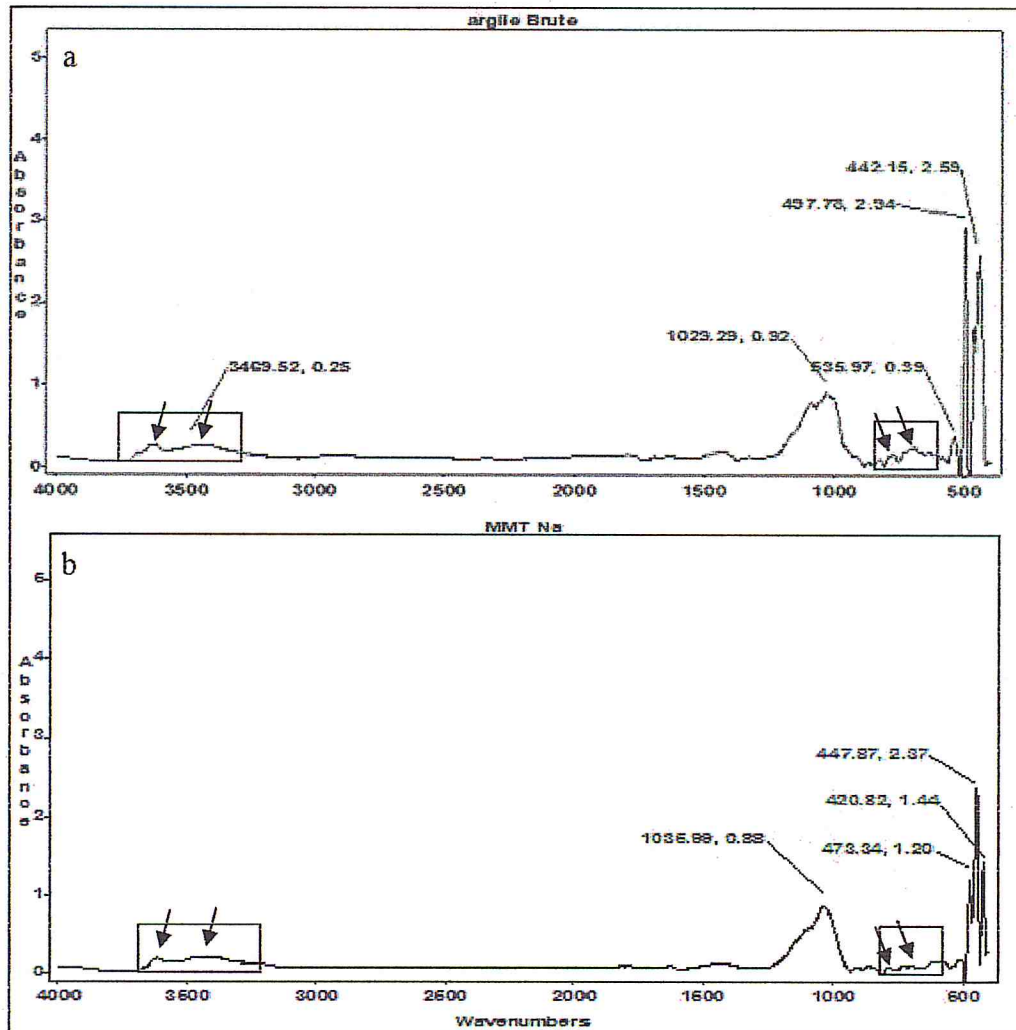


Figure 15 : spectre FTIR de a) l'argile brute, b) l'argile Purifiée

L'analyse du spectre IRTF de l'argile brute (figure.15.a) montre la présence de deux bandes d'absorption faible la première à 615 et la deuxième à 783 cm^{-1} due à l'allongement au silicium présent dans le quartz [43].

Une intense bande située entre 900 et 1200 cm^{-1} est centrée à 1030 cm^{-1} , attribuée au Si-O correspondant de la structure de la montmorillonite.

Les bandes situées à 535, 478 et 442 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe respectivement [44].

une large bandes caractérisent le groupement (OH), correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbée entre les feuillets d'argile, située entre 3200 et

Chapitre 03 : résultats et discussions

3800 cm^{-1} , l'allure de cette bande fait apparaître un pic massif avec deux épaulements à 3469 et 3630 cm^{-1} caractérisants la montmorillonite et correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de la couche octaédrique [45].

Après la purification de la bentonite, nous avons remarqué l'absence des pics caractéristiques du quartz (figure.15.b).

Après le pontage (figure.16) la bande Si-O de 1030 cm^{-1} est déplacée vers 1050 cm^{-1} ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétra [46].

L'absence de la bande correspondante à la liaison OH de l'eau adsorbée entre les feuilles de la montmorillonite et de la couche octaédrique dans les spectres de l'argile pontée due au traitement thermique de l'argile intercalée à haute température (400°C).

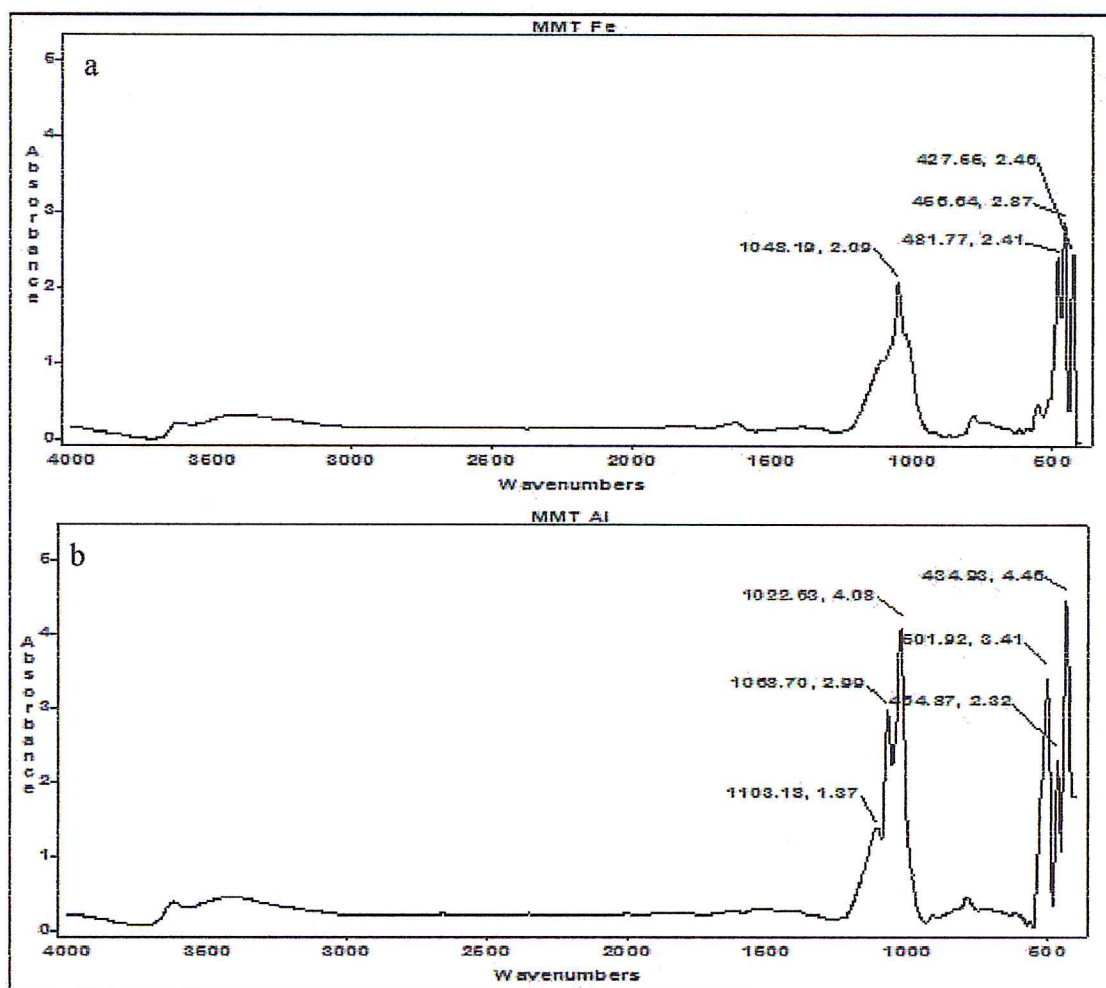


Figure 16: spectre FTIR de l'argile purifiée a) MMT-Fe, b) MMT-Al

I.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'étude du spectre DRX de l'argile brute a montré la présence des raies mettant en évidence la présence d'impuretés cristallines comme le quartz, le feldspath, la calcite... etc., qui disparus après la purification de la montmorillonite (figure 18). De plus, la distance interfoliaire initialement de 12.1Å passe à une valeur de 15.2Å, confirmant ainsi la purification de la montmorillonite.

Chapitre 03 : résultats et discussions

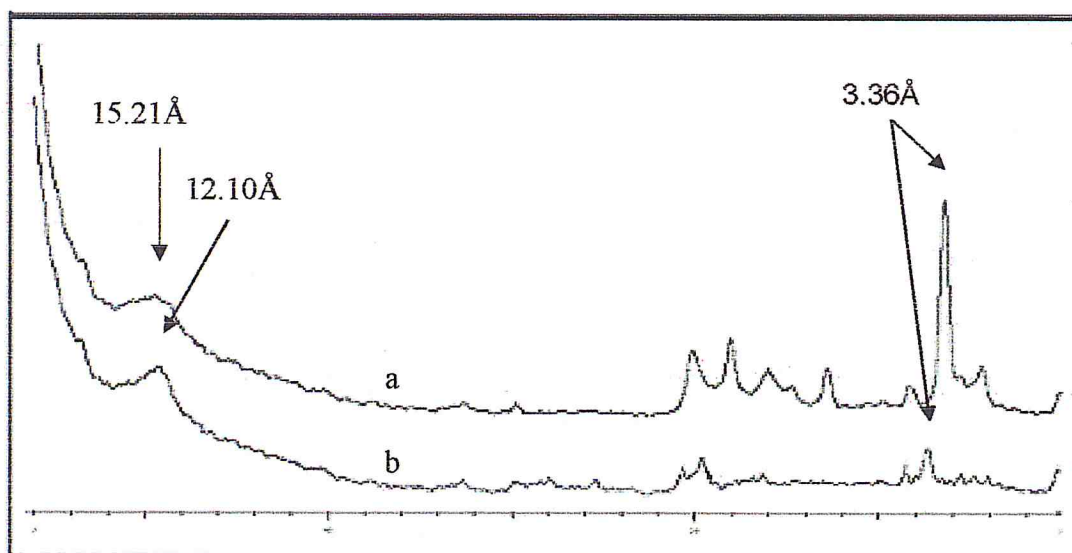


Figure 17 : Spectre DRX de la Bentonite (a) brute. (b) purifiée.

La distance basale des différents échantillons, préparés est présentée au tableau 06.

Tableau 06: distance basale des supports préparés.

Echantillon	Distance basale (Å)
MMt-Al	18.01
MMt-Fe	15.64

Le pontage de la montmorillonite par la solution du fer et d'aluminium révèle des équidistances plus importantes, de l'ordre de 16Å pour le fer et de l'ordre de 18Å pour l'aluminium. Cette augmentation due essentiellement à l'intercalation de piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile purifiée (MMt-Na).

Du point de vue mécanisme, l'intercalation de ces polymères entre les feuillets de la montmorillonite, ce fait par un phénomène d'échange cationique entre les ions Na^+ initialement logés dans l'espace inter-lamellaire et les espèces poly-cationiques plus volumineux.

Chapitre 03 : résultats et discussions

II. Résultats d'adsorption de cobalt :

La quantité du métal adsorbée par le support adsorbant dépend de plusieurs paramètres, comme la nature du support, le pH du milieu, la concentration initiale du métal, la température, ...etc. Dans cette partie de notre travail, nous nous intéressons à l'étude de l'influence de la nature l'adsorbant, le temps de contact, le pH du milieu, la concentration initiale de l'adsorbat et la température du milieu.

II.1. Effet du temps de contact :

Afin de déterminer le temps d'équilibre sur chaque support adsorbant, l'étude de la cinétique d'adsorption est entreprise jusqu'à un temps maximum de 360 minutes.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 18, sous forme de courbes $Q_t = f(t)$. Dans tous les cas, on constate que les cinétiques d'adsorption sont divisées en trois principales parties :

1. Adsorption importante et rapide.
2. Adsorption très lente
3. Adsorption nulle (équilibre), saturation de l'adsorbant.

La vitesse élevée d'adsorption initiale peut être attribuée à l'existence de surface libre. Lorsque le taux de recouvrement augmente, le nombre de sites libres de surface disponibles à l'adsorption diminue, ce qui affaiblit la vitesse d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [47].

Chapitre 03 : résultats et discussions

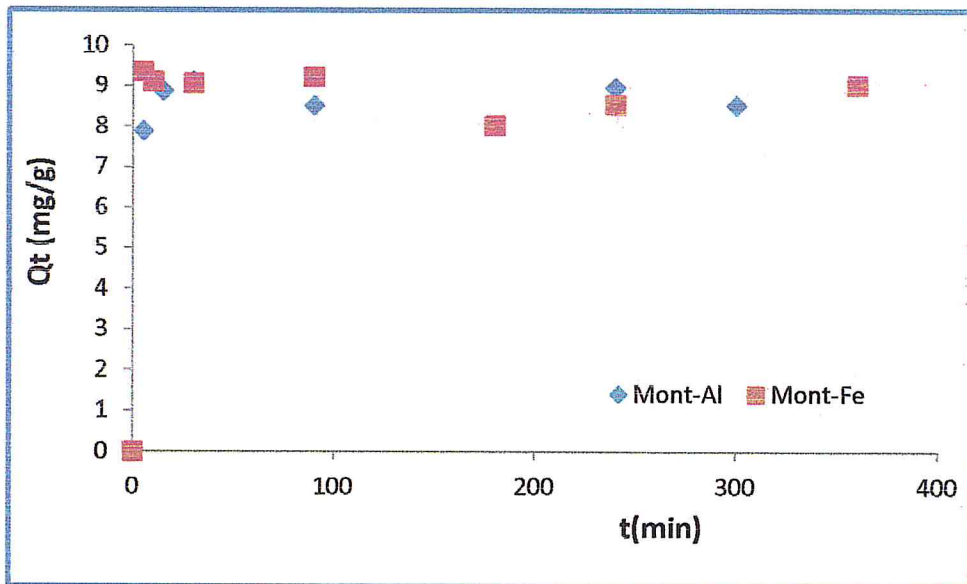


Figure 18 : Cinétique d'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe, MMT-Al

Le temps d'équilibre atteint 30 minutes pour les deux supports adsorbants argiles MMT-Fe et MMT-Al. Cette donnée est en accord avec les travaux antérieurs portant sur l'étude de la cinétique d'adsorption du cobalt sur certains supports argileux et siliceux qui varie de quelques dizaines de minutes à une heure.

Quant aux quantités du cobalt accumulées Q_t , et pour un même temps de contact égal à 30 minutes, ils atteignent 9 et 9.4 mg/g respectivement sur les matrices Mont-Fe et Mont-Al. Ces résultats montrent que les deux supports ont une affinité comparable envers le cobalt.

II.2. Effet de pH :

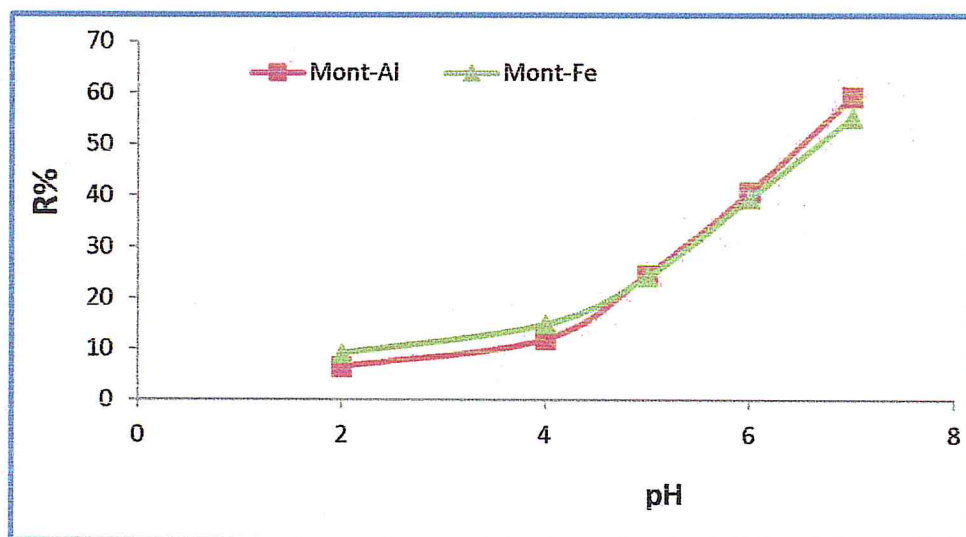


Figure 19 : effet du pH sur l'adsorption des ions du cobalt par MMT-Fe et MMT-Al

La figure 19 illustre l'effet du pH sur le rendement d'adsorption pour les deux supports adsorbant. De façon générale, l'adsorption du cobalt sur les deux supports dépend largement du pH et le taux de rétention croît avec l'augmentation de la valeur du pH. Ces courbes montrent deux parties, la première montre une faible montée du rendement d'adsorption dans la plage de pH comprise entre 2 et 4 puis une considérable adsorption dans le plage de 4 à 7. Le faible taux de rétention enregistré à des pH acides peut être attribué à la protonation des sites d'échange chargées négativement par des protons H^+ qui jouent un rôle compétitif à l'égard de l'ion du cobalt.

II.3. Effet de Température :

L'étude de l'effet de la température sur le rendement d'adsorption (figure 20) révéla une importante variation du taux d'adsorption sur la gamme de la température étudiée. le rendement de l'adsorption passe de (40% ~70 %) pour les deux supports, lorsque la température croît de 20°C à 80°C. Ce qui permet de dire que le changement de la température du milieu de contact adsorbant-adsorbat a un effet notable sur le taux de rétention du cobalt.

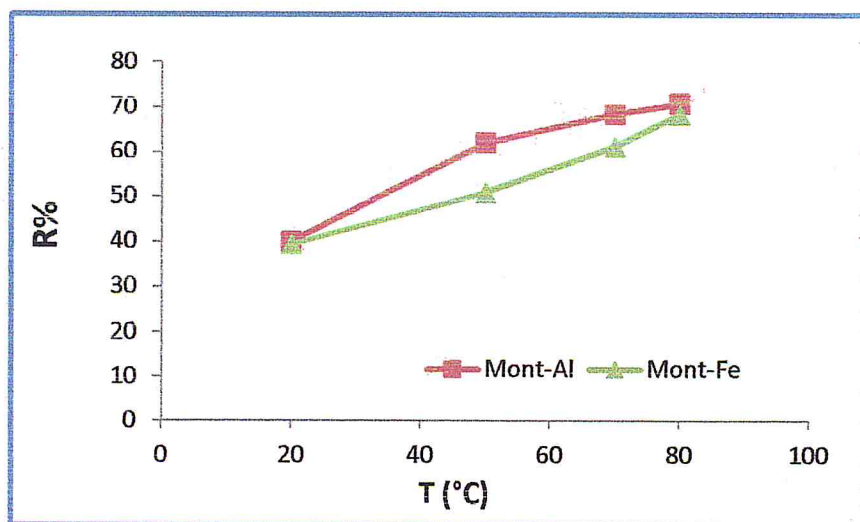


Figure 20 : Influence de la température sur l'adsorption des ions du cobalt.

II.4. Effet de la Concentration initiale C_0 :

La figure ci-dessous présente l'évolution du rendement $R(\%)$ en fonction de la concentration initiale C_0 (mg/l).

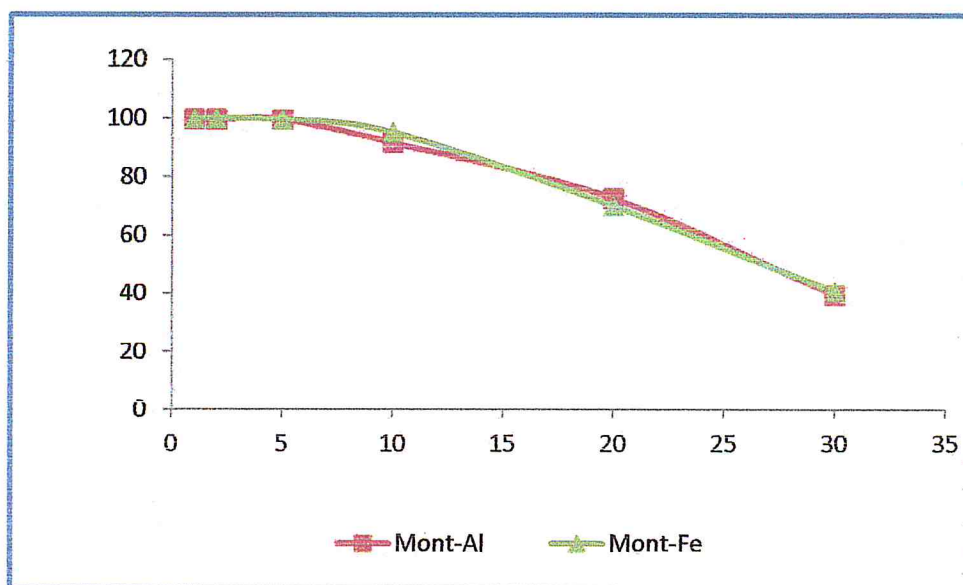


Figure 21 : Influence de C_0 sur l'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe et MMT-Al

Chapitre 03 : résultats et discussions

L'examen de ces courbes montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale de cobalt dans le domaine entre 1 et 30 ppm. Les taux d'adsorption du cobalt varient entre 40 et 99% lorsque la concentration initiale varie entre 1 et 30 ppm.

II.5. Effet du rapport adsorbant/adsorbat :

Sur la figure 22, nous avons représenté la variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat des matériaux MMt-Al et MMt-Fe avec un temps de contact de 30 min.

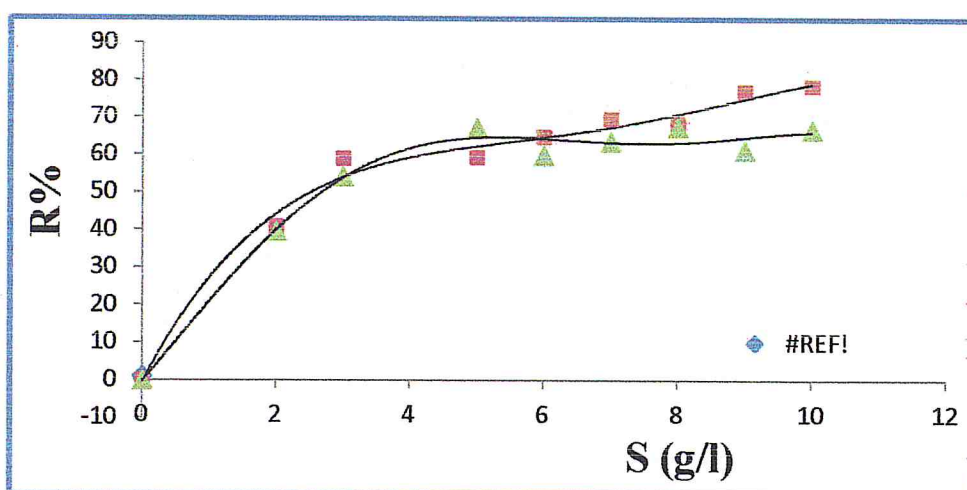


Figure 22: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport adsorbant/adsorbat

À travers la figure ci-dessus on peut remarquer une augmentation de l'efficacité d'adsorption du cobalt lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 50 mg du support, le rendement maximal atteint 70%, pour les deux argiles, celui-ci correspond à un rapport adsorbant/adsorbat = 5 g/l.

L'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat influe positivement sur le rendement du processus d'adsorption, Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la masse augmente, plus la surface de contact offerte est grande.

II.6. Isotherme d'adsorption :

II.6.A. Isotherme d'adsorption de la MMT-Fe :

L'isotherme d'adsorption du cobalt sur la MMT-Fe est obtenue en traçant la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. La quantité adsorbée par la phase solide est obtenue par différence entre la teneur initiale en cobalt et sa teneur à l'équilibre en solution. Le résultat est présenté sur la figure 23.

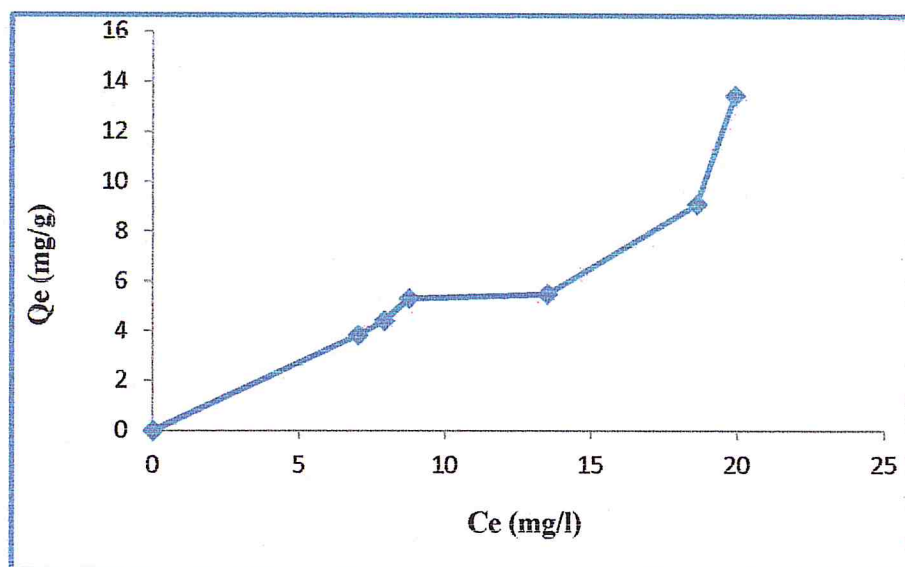


Figure 23: Isotherme d'adsorption des ions du cobalt par la MMT-Fe.

De façon générale, cet isotherme est de type S d'après la classification de Giles, et correspond au type III dans la classification de BET. Ce sont des isothermes de type multicouches typiques à une interaction modérée entre l'adsorbat et le solide suivie d'un effet coopératif des molécules déjà adsorbées.

II.6.B. Modélisation d'isotherme :

Dans cette partie, nous suggérons la modélisation des résultats d'adsorption obtenus.

Il est impératif de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent une meilleure description, et apportent plus de précisions concernant les mécanismes de fixation du cobalt sur les différents adsorbants utilisés.

Chapitre 03 : résultats et discussions

L'étude expérimentale de l'adsorption du cobalt sur les différentes matrices utilisées, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Freundlich, modèle de Langmuir, modèle de Dubbin-Radushkevich et modèle Temkin.

L'isotherme de Freundlich est appropriée notamment pour les surfaces hétérogènes, le modèle de Langmuir décrit bien le cas où des surfaces homogènes sont mises en jeu, celui de Dubinin-Radushkevich est plus général, il nous permet en effet de distinguer l'adsorption physique et chimique [48].

Les figures 24, 25, 26, et 27 représentent les formes linéaires des modèles utilisés, les différents paramètres calculés sont regroupés dans le Tableau 6 ci dessous.

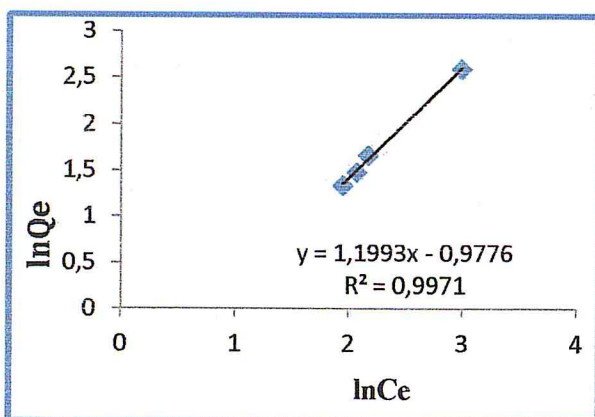


Figure 24 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Fe.

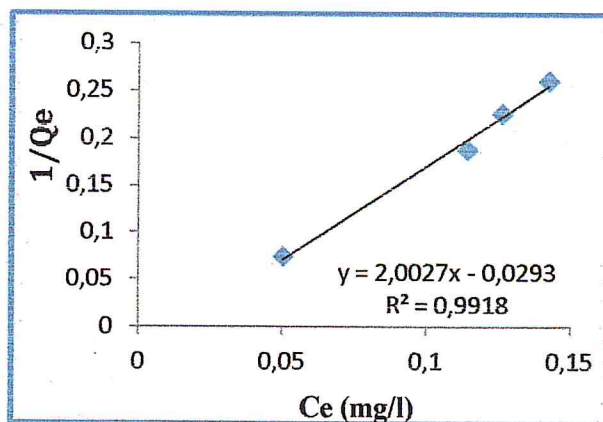


Figure 25 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Fe.

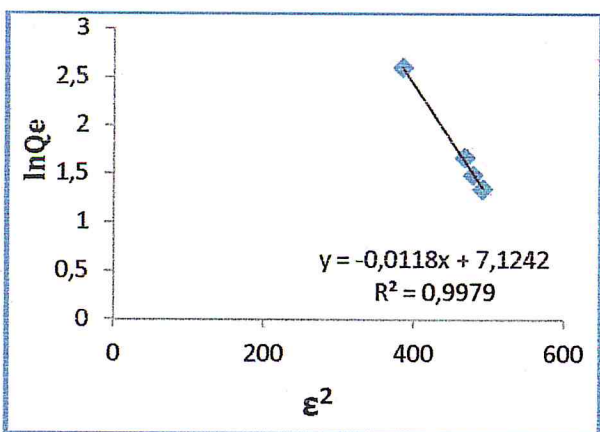


Figure 26 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin-Radushkevich de MMT-Fe.

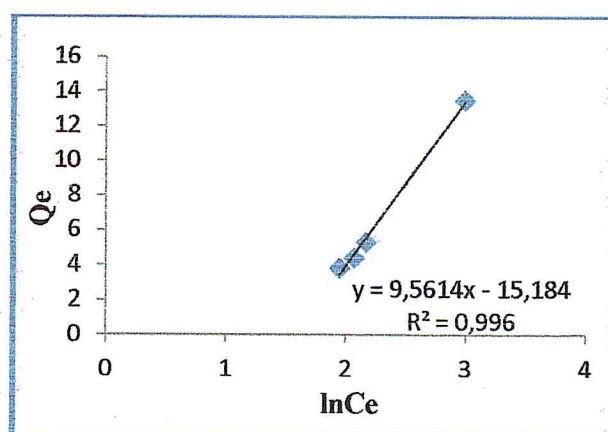


Figure 27: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Fe.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir des modèles utilisés sont regroupés dans le tableau 07 suivant :

Chapitre 03 : résultats et discussions

Tableau 07 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin des ions de Co^{2+} par la MMT-Fe.

Modèle	Paramètres du modèle	Résultats
Freundlich	$1/n$	1.199
	K_F	2.656
	R^2	0.997
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	34.483
	K_L (l/mg)	0.0145
	R_L	0.697
	R^2	0.991
Dubbin-Radushkevich	Q_{\max} (mg/g)	1241.11
	β ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)	0.011
	E (kJ/mol)	6.742
	R^2	0.997
Temkin	ΔQ (J/mol)	16,44
	K_T (l/mg)	4.843
	R^2	0.996

Le modèle de Freundlich nous renseigne sur l'intensité d'adsorption des ions du cobalt sur la surface de l'adsorbant (MMT-Fe). En effet, la valeur de $1/n = 1,199 (>1)$ indique que les ions du cobalt sont favorablement adsorbés sur la MMT-Fe.,

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption Q_{\max} (34,483 mg/g). Le facteur K_L trouvé (0,0145 l/mg) est relatif à l'énergie apparente d'adsorption. D'après la valeur du facteur de séparation adimensionnel R_L égale $0.697 < 1$, on déduit que l'adsorption du cobalt est favorable.

L'exploitation du modèle D-R nous a permis de calculer les paramètres β , Q_{\max} et E qui sont respectivement $0,011 (\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$, $1241,11 \text{ mg/g}$ et $6,74 (\text{kJ/mol})$, l'écart constaté entre les deux valeurs de Q_{\max} dans les deux modèles Langmuir et D-R est attribué à la définition que porte chacun des deux modèles à Q_{\max} .



Chapitre 03 : résultats et discussions

En effet, dans le modèle de Langmuir, Q_{\max} représente le maximum d'adsorption sur la monocouche tandis que le modèle de D-R désigne par Q_{\max} un maximum d'adsorption relatif au volume offert par la totalité des micropores de l'adsorbant comme l'ont confirmé Tan et al, et Krishnan et al.

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption E (6,74 kJ/mol) trouvée, appartient au rang d'énergie inférieure à 8 kJ/mol où le mécanisme de rétention des ions du cobalt dominant est la physisorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin a permis de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ (16,44 J/mol) et le facteur K_T (4,843 l/mg). L'adsorption du cobalt sur notre solide MMT-Fe est endothermique (ΔQ étant positive).

II.6.C. Isotherme d'adsorption du cobalt sur le MMT-Al:

Nous avons établis l'isotherme d'adsorption du cobalt sur la MMT-Al en utilisant différentes masses en adsorbant pour une concentration constante en cobalt à pH entre 6 et à température ambiante (22°C).

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 28 :

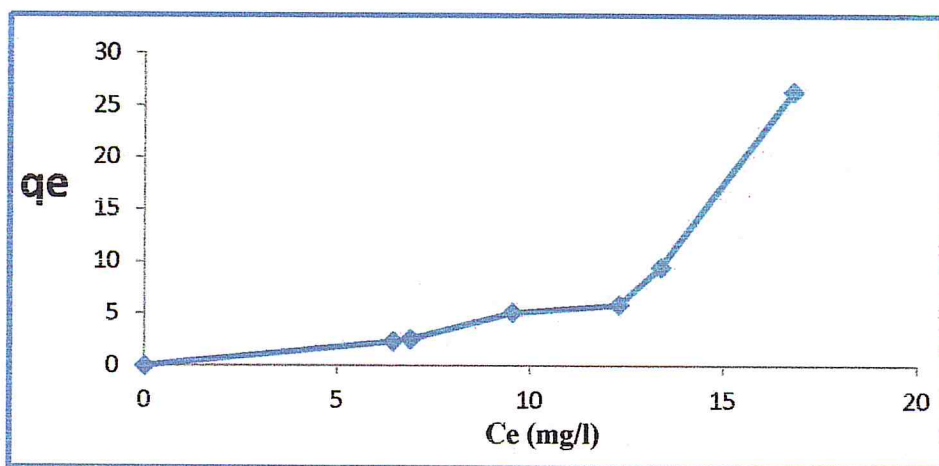


Figure 28: Isotherme d'adsorption des ions de Co^{2+} par MMT-Al.

Chapitre 03 : résultats et discussions

II.6.D. Modélisation d'isotherme :

Les figures 29, 30, 31 et 32 représentent les formes linéarisées des modèles utilisés, les différents paramètres calculés sont regroupés dans le Tableau 08 ci dessous.

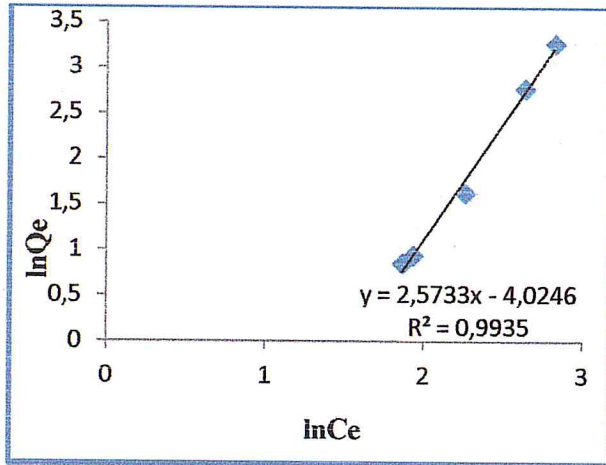


Figure 29 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Al.

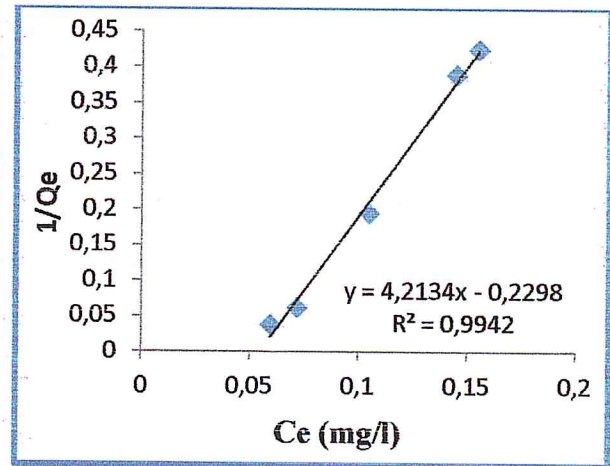


Figure 30 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Al.

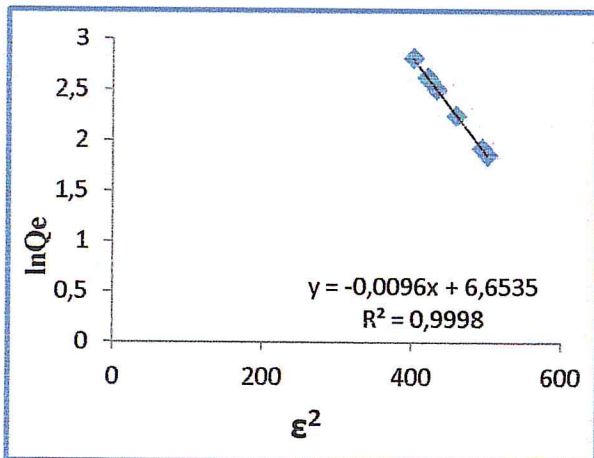


Figure 31 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin-Radushkevich de MMT-Al.

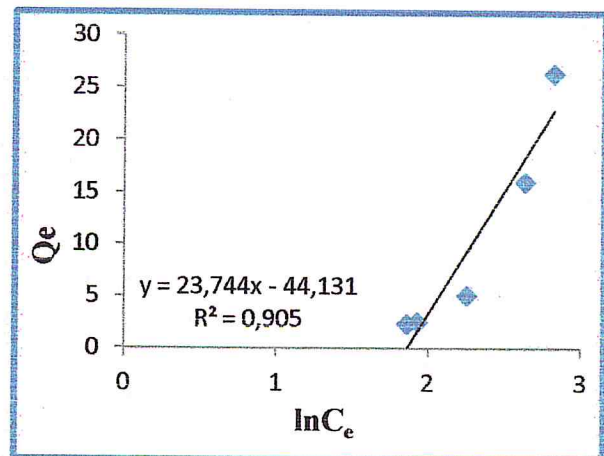


Figure 32: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Al.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir des modèles utilisés sont regroupés dans le tableau 08 suivant :

Chapitre 03 : résultats et discussions

Tableau 08: Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin pour le support adsorbant MMT-Al.

Modèle	Paramètres du modèle	Résultats
Freundlich	$1/n$	2,573
	K_F	55.92
	R^2	0,993
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	4.37
	K_L (l/mg)	0,054
	R_L	0,382
	R^2	0,994
Dubbin-Radushkevich	Q_{max} (mg/g)	775.11
	β (mol ² / kJ ²)	0,009
	E (kJ/mol)	7.453
	R^2	0,999
Temkin	ΔQ (J/mol)	2,22
	K_T (l/mg)	1.859
	R^2	0,905

D'après les valeurs des paramètres présentés dans le tableau, nous pouvons constater que :

1. pour le modèle de Freundlich la valeur $1/n$ est >1 ($1/n = 2,573$) ce qui montre que l'adsorption des ions du Co^{2+} sur notre adsorbant est favorable.
2. L'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption Q_{max} égal à 4,37 mg/g et le facteur K_L de l'ordre de 0,05 l/mg qui est relatif à l'énergie apparente d'adsorption. la valeur du facteur de séparation adimensionnel $R_L < 1$, égale à 0.382; confirme que l'adsorption du cobalt est favorable.
3. dans le modèle de D-R, la valeur de l'énergie d'adsorption E_a égal à 7.453 kJ/mol, elle est inférieure à 8 kJ/mol, donc la physisorption domine le mécanisme de sorption.
4. L'isotherme de Temkin, la chaleur d'adsorption ΔQ (2,22J/mol) et le facteur $K_T = 1,859$ l/mg. L'adsorption du cobalt sur notre solide MMT-Fe est endothermique (ΔQ étant positive).

Chapitre 03 : résultats et discussions

II.6.E. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour bien décrire le processus d'adsorption du cobalt sur les différents supports, le modèle du pseudo-second ordre a été appliqué :

- Ce modèle est basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption de type chimi-sorption l'expression intégrée du modèle du pseudo-second ordre est la suivante :

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$$

où k_2 la constante de la vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/g.min). Les résultats sont représentés sur la figure 28 :

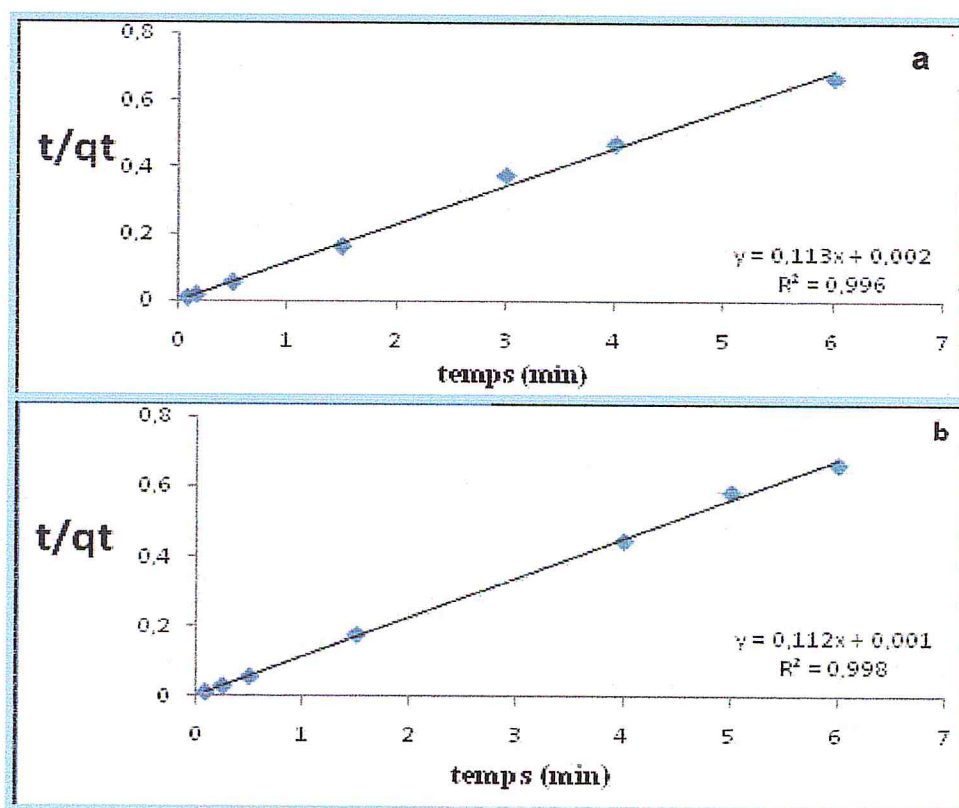


Figure 33: modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cobalt sur a) MMt-Fe, b) MMt-Al.

Chapitre 03 : résultats et discussions

Le tracé de t/q_t en fonction de t se présente sous forme de ligne droite (**Figure 34**) avec des coefficients de régression $R^2 > 0,99$, ce qui montre que les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par ce modèle. En effet, selon Ho et McKay [49] la cinétique d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes suit les hypothèses du modèle de pseudo second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux.

Les valeurs des constantes de vitesse k_2 et q_e calculées à partir de ce modèle sont portées également dans le tableau 09 ci-dessous.

Tableau 09: Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt.

Echantillon	Paramètre	Résultat
MMt-Fe	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	6.38
	q_e (mg g^{-1})	8.85
	R^2	0,996
MMt-Al	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	12.54
	q_e (mg g^{-1})	8.93
	R^2	0,998

CONCLUSION

Conclusion

Conclusion :

Le but de ce travail a consisté, à synthétiser un nouveau matériau à base d'argile pontée et de tester sa capacité d'adsorption vis-à-vis du cobalt.

Dans la première partie de ce travail, nous avons préparés deux supports adsorbants: (MMt-Al) et (MMt-Fe) selon des conditions bien déterminées. Ces matrices adsorbantes ont été caractérisées par la DRX, IRTF et l'essai du bleu de méthylène.

La deuxième est consacrée à l'étude du comportement des matrices synthétisées vis-à-vis des ions du Co^{2+} susceptibles de polluer les eaux.

Le pontage de l'argile par les polycations hydrox-métallique d'aluminium et de fer conduit à :

- l'augmentation de l'espace interfoliaire de 12 à 15.6 pour la MMt-Fe et à 18 la MMt-Al.
- le déplacement de la bande caractéristique de la montmorillonite (Si-O) de 1030 à environ 1050 cm^{-1} .

Quant aux tests d'adsorption, un certain nombre d'informations collecté à l'issue de cette étude nous permet de conclure que :

- ✓ L'adsorption du cobalt sur le support utilisé est un processus rapide
- ✓ L'adsorption du cobalt est dépend du pH du milieu, la concentration initiale, la température et la masse de l'adsorbant.

L'étude des différentes isothermes d'adsorption nous a permis de conclure que :

- ✓ Les deux adsorbants présentent une même allure d'isotherme de type S.
- ✓ Le choix des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich est approprié à cette isotherme.

Conclusion

- ✓ le mécanisme de rétention des ions du cobalt dominant est la physisorption.
- ✓ La cinétique d'adsorption est correctement décrite par le modèle pseudo-second-ordre pour les deux matrices préparées (MMt-Fe et MMt-Al).

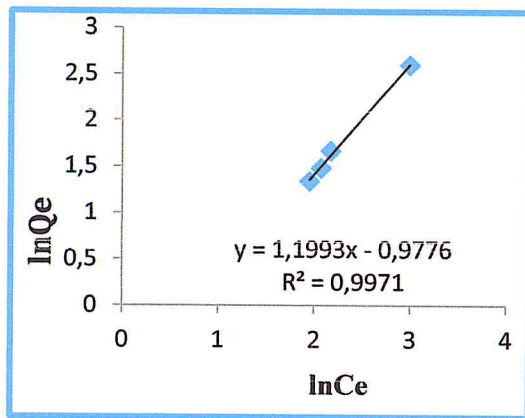
ANNEXES

Annexes

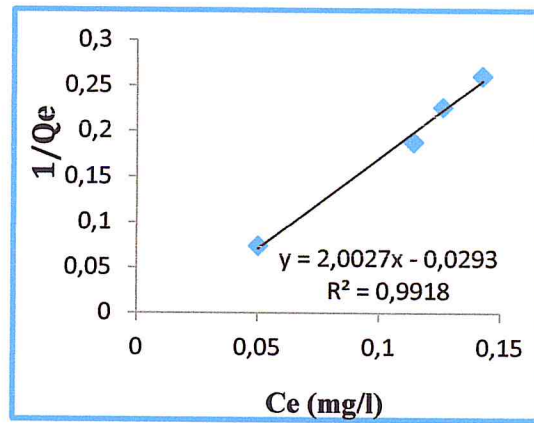
Annexe (2) :

Modélisation des isothermes :

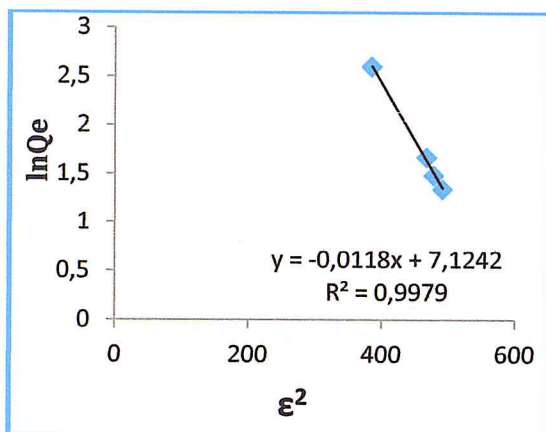
Modèles d'adsorption du cobalt sur le MMT-Fe:



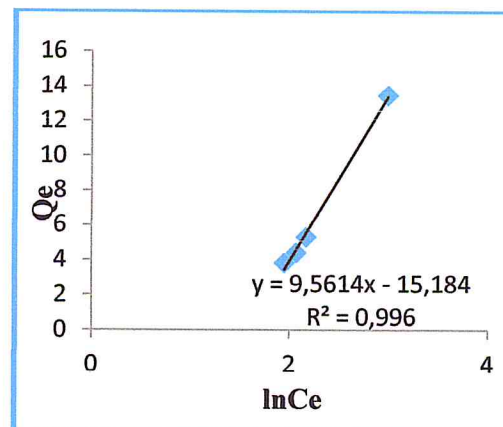
Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Fe.



Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Fe.



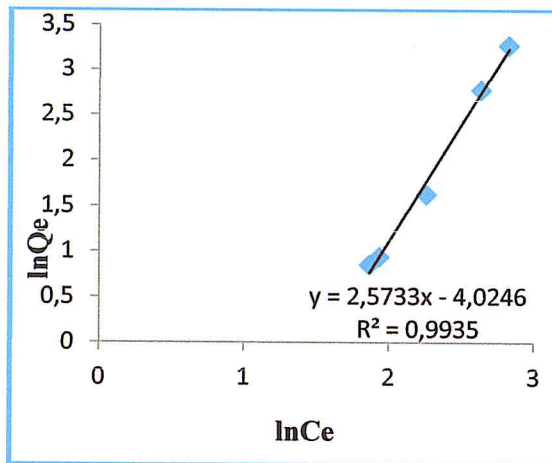
Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich de MMT-Fe.



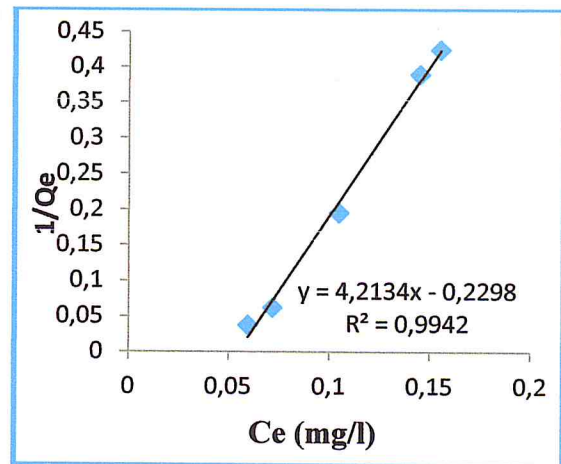
Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Fe.

Annexes

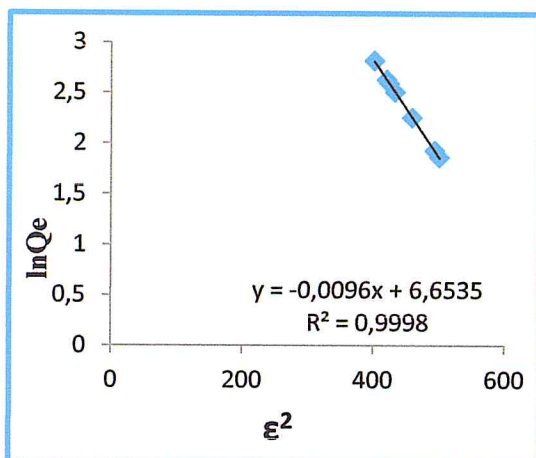
Modèles d'adsorption du cobalt sur le MMT-Al:



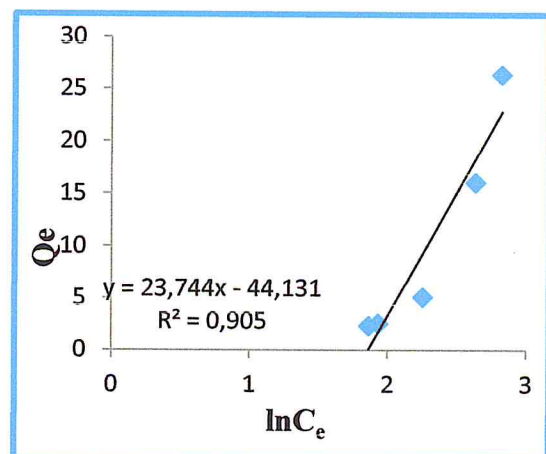
Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMT-Al.



Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMT-Al.



Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich de MMT-Al.



Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMT-Al.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] : Holzzappfeft, les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination, Soc. Géologique du Nor,1985,12.
- [2] : Khelidja Khider « Elaboration de supports membranaires à base d'argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration ». Thèse de doctorat Université M'hamed Bougara-Boumerdes 2005.
- [3] : S. Kouloughli "Etude expérimentale des mélanges sable bentonite" - Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET- Université Mentouri Constantine 2007.
- [4] : Z. D. Chemat "Etude du processus d'isomérisation du m-xylène : Réaction, catalyseurs et mode de chauffage conventionnel et micro-ondes, Université Boumerdes 2008.
- [5] : Jasmund K. & Lagaly G. (Edit.), «Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag, Darmstadt. (1992).
- [6] : Emna Errais thèse de doctorat Université de Strasbourg laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg (umr7517) mars 2011. P 40.
- [7] : Berkani Sabrina « traitement des eaux chargée en nickel pas la bentonite algérienne ». Mémoire de magister. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Département de Génie Chimique 2008.
- [08] : A. Assifaoui., «Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation», thèse de doctorat. Université Hassan II Ain-Chock Faculté des sciences. Casablanca, mars 2002.
- [09] : Dali Ahmed « Préparation et caractérisation des catalyseurs à base du Vanadium supporté sur la bentonite intercalée à l'Aluminium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation du cyclohexene » Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, mémoire du master 2011.
- [10] : Wiboon Lertwimolnun. Realisation de nanocomposites polypropylene / argile par extrusion bivis. Engineering Sciences. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. France. Pastel-00001873.

Bibliographie

- [11] : E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA., (1988)
- [12] : Talidi Abdellah thèse de doctorat Université Mohammed V Rabat N° d'ordre:2309 juin 2006.
- [13]: W.Y. Lee, R. H. Raythatha, and B. J. Tatarчук, <Pillared Clay Catalysts Cantaining mixed-metal Complexes, I. Preparation and Characterisation > J. Catal., vol. 115, 1989, pp.29.
- [14]: K.A. Carrado, A. kostapapas, S. L. Suib, and R.W Coughlin, (physical and chemical stabilitirs of pillared clays containing transition metal ion) solid state. Ionic, Vol, 22, n°1, 1986, pp. 117-125
- [15] : Z. Meçabih, S. Kacimi et B. Bouchikhi Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 19, n° 1, 2006, p. 23-31.
- [16] : J.G. Carriazo, E. Guellou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Moreno, «Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays» Applied Clay Science, vol. 22, 2003, pp.303– 308. 58.
- [17] : D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, «Preparation and characterization hydroxy-Fe-Al pillared clays» Clays Clay Miner, vol. 41, 1993, pp.317.
- [18]: Fatma Tomul (Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites) Chemical Engineering Journal 185– 186 (2012) 380– 390
- [19]: T. Bakas, A.Moukarika, V. Papaefthymiou, and A.Ladavos, clays clay Miner, Vol. 42,1994,pp 63.
- [20]: I. Kiricsi, A. Molnar, I. Palinko, and K. lazár in (catalysis by microporous materials, studies in surface science and catalysis) Vol.94, 1995, p 63. Amesterdam
- [21]: I. palinko, A. molnar, J, B. Nagy, J,C ; Bertrand. K. Lazar. J.Valyon, and I. Kiricsi, (mixed-metalpillared layer clays and their pillaring precursors reduction) J.Chem. Soc Faraday Trans, Vol 93, 1997, pp, 1591-1599.
- [22]: <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm>
- [23] : Nora Sedira. Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012-2013. P 17-20
- [24] : Feuille-info, Ontario. PIBS : 3793F 01-502 04 – 01. Avril 2001.
- [25] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cobalt>

Bibliographie

- [26] : Simonsen LO, Harbak H, Bennekou P (2012), Cobalt.
- [27] : M.Jelly, Lurgi «le charbon actif en grains dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa génération», information chimie N°166 mai 1997
- [28] : S.Arris, Chebira, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [29] : Boucifassia « Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine sur un charbon actif en poudre ». Mémoire de magister, USTHB, 2009, p 10
- [30] : C.Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.
- [31] : R. Hafidi, S. Mansour «Cinétiques d'adsorption sur charbon actif de quelques composés organiques présent dans l'eau», PFE, USTHB, 1990
- [32] : H .Chebahi, S.Siameur «Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures, traitement par charbon actif», PFE, USTHB, 1998
- [33] : F. Hamici, A. Boukhalouf «Récupération de l'indium par procédé d'adsorption sur charbon actifs», PFE, USTHB ; 2000
- [34] : Emna Errais thèse pour l'obtention de doctorat université de Strasbourg laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg (umr7517), mars 2011, P 61.
- [35]: C. L. Mantel et M. C. Graw Hill., Adsorption, New York (1951).
- [36]: Neha Gupta, Atul K. Kushwaha and M.C. Chattopadhyaya* Adv. Mat. Lett. 2011, 2(4), 309-312
- [37]: Huang-Shen Chiu and Jeng-Jong Wang, journal of environmental protection science (2009), vol. 3, pp. 102 – 106.
- [38]: C. Caramalău, L. Bulgariu, M. Macoveanu Chem. Bull. "politehnica" Univ. (Timisoara) Volume 54(68), 1, 2009.
- [39] : S. H. Khazaal et al, Eng. & Tech. Journal, Vol. 29, No.9, 2011.
- [40]: M. Kara et al Water Research 37 (2003) 224–232.
- [41] : O. Bouras, thèse de doctorat, université de Limoge, France, 2003.
- [42]: Yang, R. T. "Adsorbents: fundamentals and applications". John Wiley & Sons, Inc., (2003).
- [43] : D. Chellal. Messad, «Thèse de doctorat 3e cycle» Alger, 1977.

Bibliographie

- [44]: Kara kassides. 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.
- [45] : Mingelgrin. U, Kliger. L, Gal. M et Saltzman. S, «the effect of grinding on the structure and behavior of bentonite, clays and clay mineral », 26,1978, p. 299-307.
- [46]: J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods», *J. Clays and Clay minerals*, Vol. 49, 5, 2001, p. 410.
- [47]: Bhattacharyya K.G et Sen Gupta S, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 2006, p. 191 – 200.
- [48]: R.R. Sheha, E. Metwally “Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials” *Hazardous Materials* 143 (2007) 354-361
- [49]: Ho.Y.S, Mckay G, “Competitive sorption of copper and nickel ions from solution using peat “, *Adsorption* 5, 1999, 409-417.