

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية التكنولوجيا  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
قسم هندسة الطرائق  
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

## ***Mémoire de MASTER***

**Domaine :** Sciences et Technologies  
**Filière :** Génies des procédés  
**Option :** Génie Chimique

**Par :**

**FERROUDJ Aicha**

### **THEME**

---

# **Etude comparative des performances de sorption de deux argiles locales de la région de Laghouat**

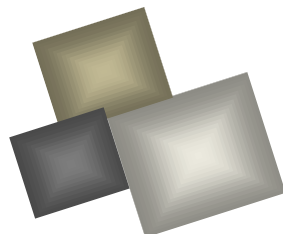
---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de:*

Mr.HARRAT Mohamed	<b>M.A.A</b>	Président
Mr.KRIKA Fouad	<b>M.C.B</b>	Examinateur
Mr.BAHAH Saleh	<b>M.A.A</b>	Examinateur
Mr.CHAHBOUB Abdelaziz	<b>M.A.A</b>	Rapporteur

**Année Universitaire 2013/2014**

# Sommaire



*Dédicace*

*Remerciements*

*Listes des figures*

*Liste des tableaux*

*Introduction générale*

## ***PARTIE THEORIQUE***

### ***< Chapitre I : Les argiles >***

<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2 Définition .....</b>	<b>2</b>
<b>I.3 Structure cristalline des minéraux argileux.....</b>	<b>2</b>
<b>I.4 Critères de classification .....</b>	<b>6</b>
<b>I.5 Classification des minéraux argileux simples .....</b>	<b>7</b>
<b>I.5.1. Minéraux 1/1 .....</b>	<b>7</b>
<b>I.5.2. Minéraux 2/1 .....</b>	<b>7</b>
<b>I.6. Principaux types d'argile.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.1. Kaolinite.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.2. Illite.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3. Montmorillonite.....</b>	<b>9</b>

<b>I.7. Propriétés des argiles.....</b>	<b>13</b>
<b>I.7.1 Hydratation interne ou gonflement.....</b>	<b>14</b>
<b>I.7.2 Cations échangeables et adsorption.....</b>	<b>14</b>
<b>I.8 Argiles et environnement</b>	<b>15</b>

*Bibliographie*

**◀ Chapitre II : Rétention des métaux par les argiles ▶**

<b>II.1 Pollution par les métaux lourds.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1.1 Introduction .....</b>	<b>18</b>
<b>II.1.2 Définition .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Impact de la pollution par les métaux lourds.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1 Origine des métaux lourds.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.2 Les sources d'émission .....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.3 Forme des métaux lourds dans les eaux .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2.4 Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide</b>	<b>20</b>
<b>II.3 Affinité des métaux lourds .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.1 Adsorption de sphère externe .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.2 Adsorption de sphère interne .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.3 Cinétique de fixation .....</b>	<b>22</b>
<b>II.3.4 Influence du pH .....</b>	<b>22</b>
<b>II.4 Théorie d'adsorption en phase liquide .....</b>	<b>23</b>
<b>II.5 Le cuivre .....</b>	<b>23</b>
<b>II.6 Le fer .....</b>	<b>24</b>

*Bibliographie*

**◀ Chapitre III : L'adsorption ▶**

<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2 Définition de l'adsorption.....</b>	<b>26</b>
<b>III.3 Calcul des quantités adsorbées.....</b>	<b>26</b>
<b>III.4 Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>27</b>

<b>III.5 Thermodynamique d'adsorption.....</b>	<b>27</b>
<b>III.6 Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>28</b>
<b>III.7 Modélisation de l'adsorption.....</b>	<b>30</b>
<b>III.7.1. Modèle de Freundlich.....</b>	<b>30</b>
<b>III.7.2. Modèle de Langmuir.....</b>	<b>30</b>
<b>III.8. L'adsorption par les argiles.....</b>	<b>33</b>
<b>III.8.1. Les différents mécanismes d'adsorption.....</b>	<b>33</b>
<b>III.8.2. Sélectivité de l'adsorption.....</b>	<b>34</b>
<b>III.8.3. Théorie des échangeurs d'ions.....</b>	<b>34</b>

## *Bibliographie*

### *PARTIE EXPERIMENTALE*

#### *< Chapitre IV : matériels et méthodes >*

<b>Introduction.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1 Méthodes d'analyses.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1.1. Spectroscopie d'absorption atomique « SAA ».....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1.2 La spectrométrie infrarouge « IR ».....</b>	<b>40</b>
<b>IV.2 Appareillage et réactifs.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.2.1. Appareillage.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.2.2. Réactifs.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.3 Méthodes expérimentales .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.1. Effets des paramètres.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.2. Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.3. Influence de la masse d'adsorbant.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.4. Influence du pH .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.3.5. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>44</b>

#### *< Chapitre V: Résultats et discussions >*

<b>Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>V.1 Caractérisation des argiles.....</b>	<b>45</b>
<b>V.1.1 Analyse par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>45</b>

<b>V.2 Etude de l'adsorption .....</b>	<b>49</b>
<b>V.2.1 Adsorption du fer sur les argiles .....</b>	<b>49</b>
<b>V.2.2 Adsorption du cuivre sur les argiles .....</b>	<b>68</b>
<b><i>Conclusion générale .....</i></b>	<b>83</b>



## *Dédicace*



*A vous mon très cher papa, je dédie ce mémoire qui traduit un travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui papa, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans les études. Oui papa, vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal.*

*Grâce à Dieu et à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.*

*Merci papa pour tout*

- *A ma chère mère qui a porté avec moi le poids des difficultés avec tout ce qu'elle pouvait, tout en pensant à moi.*
- *A ma cousine Aouali*
- *A mes sœurs Imen ,Fatfouta et BEDOUI Imen*
- *A mes frères Bouhafess et Bilal*
- *A Amani ZEBAR ma jolie fille*
- *A Tous mes proches de près ou de loin.*
- *Tous les enseignants de mon cursus scolaire.*
- *A Tous mes amis.*



# REMERCIEMENT

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie des procédés, sous la direction du Monsieur CHAHBOUB Abdelaziz.*

*Je tiens à notifier un remerciement spécial à tous mes professeurs qui ont contribué à ma formation de Master.*

*Je tiens vivement à remercier Monsieur CHAHBOUB Abdelaziz, qui a accepté de m'encadrer. Pour tout le soutien qu'il m'a accordé pendant mon travail. Je l'en remercie sincèrement.*

*Je tiens à remercier les honorables membres de jury pour leurs travail de lecture et leurs remarques qui viendront sur enrichir ce travail.*

*Je tiens également à remercier TAOUTI Mohamed, le chef département de Génie des procédés.*

*Merci aussi à tous mes collègues et amis de date du laboratoire. Je leur exprime ma profonde sympathie AD*



# Liste des figures

<b>Figure N°</b>	<b>Nom de figure</b>	<b>Page</b>
<b>PARTIE THEORIQUE</b>		
<b>Chapitre I : Les argiles</b>		
<b>Fig I.1</b>	Structure générale des phyllosilicates	<b>2</b>
<b>Fig I.2</b>	Couche tétraédrique	<b>3</b>
<b>Fig I.3</b>	Couche octaédrique	<b>3</b>
<b>Fig I.4</b>	Agencements des tétraèdres et des octaèdres	<b>4</b>
<b>Fig I.5</b>	Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1	<b>4</b>
<b>Fig I.6</b>	Schema du feuillet 1/1	<b>5</b>
<b>Fig I.7</b>	Schema du feuillet 2/1	<b>5</b>
<b>Fig I.8</b>	Texture des argiles	<b>5</b>
<b>Fig I.9</b>	Exemple de minéral à structure 2/1 : muscovite	<b>7</b>
<b>Fig I.10</b>	Classification des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques	<b>8</b>

<b>Fig I.11</b>	Schéma représentatif de la structure de la pyrophyllite vue le long de l'axe X	<b>9</b>
<b>Fig I.12</b>	Structure de Kaolinite	<b>11</b>
<b>Fig I.13</b>	Structure de l'Illite	<b>12</b>
<b>Fig I.14</b>	Structure de la montmorillonite	<b>13</b>
<b>Fig I.15</b>	Rôle des argiles dans l'environnement	<b>15</b>
<b>Fig I.16</b>	Adsorption et absorption	<b>16</b>
<b>Fig I.17</b>	Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption	<b>16</b>
<b>Fig I.18</b>	Transport des éléments traces par les colloïdes	<b>17</b>
<b>Chapitre II : Rétention des métaux par les argiles</b>		
<b>Fig II.1</b>	Les différentes sphères de coordination d'un cation métallique	<b>22</b>
<b>Chapitre III : l'adsorption</b>		
<b>Fig III.1</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al</i>	<b>28</b>
<b>Fig III.2</b>	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	<b>31</b>
<b>Fig II.3</b>	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	<b>33</b>
<b>PARTIE PRATIQUE</b>		
<b>Chapitre VI : matériels et méthodes</b>		
<b>Fig VI.1</b>	Echantillon de SAA	<b>38</b>

<b>Fig VI.2</b>	Analyseur de SAA	<b>39</b>
<b>Fig VI.3</b>	Détecteur de SAA	<b>39</b>
<b>Fig VI.4</b>	Schéma simplifiée principe d'IR	<b>41</b>

## **Chapitre V : résultats et discussions**

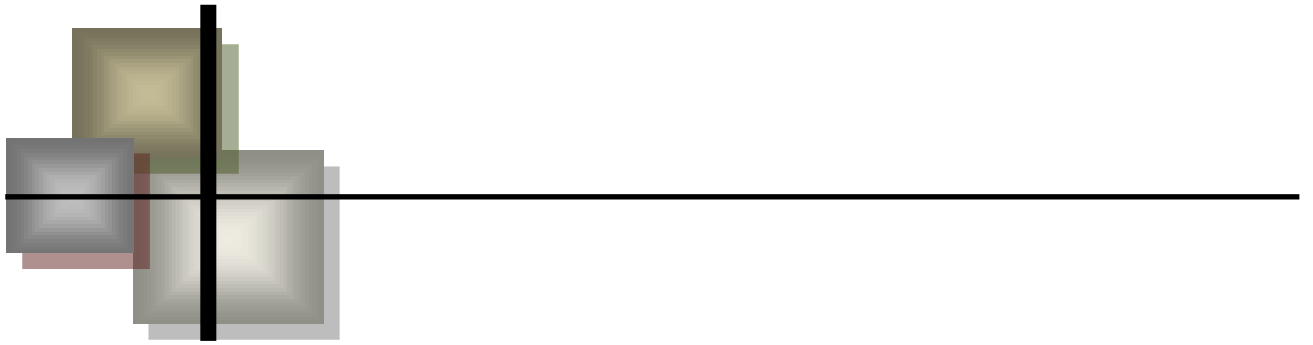
<b>Fig V.1</b>	Spectre Infrarouge d'argile verte	<b>46</b>
<b>Fig V.2</b>	Spectre Infrarouge d'argile jaune	<b>47</b>
<b>Fig V.3</b>	Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Fe(II) sur les argiles a l'état brut	<b>51</b>
<b>Fig V.4</b>	Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Fe(II) sur les argiles traitées	<b>52</b>
<b>Fig V.5</b>	Influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination du fer	<b>55</b>
<b>Fig V.6</b>	effet du pH sur l'adsorption du Fe(II)	<b>57</b>
<b>Fig V.7</b>	Variation de la quantité de Fe II adsorbée sur l'argile en fonction de la concentration initiale en fer	<b>60</b>
<b>Fig V.7.a</b>	Droite de Langmuir pour l'adsorption du Fe(II) sur les argiles	<b>61</b>
<b>Fig V.7.b</b>	Droite de Freundlich pour l'adsorption du Fe(II) sur les argiles	<b>62</b>
<b>Fig V.8.a</b>	Pseudo premier ordre du fer	<b>64</b>

<b>Fig V.8.b</b>	Pseudo deuxième ordre du fer	<b>66</b>
<b>Fig V.9</b>	Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur les argiles à l'état brut	<b>69</b>
<b>Fig V.10</b>	Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur les argiles traitées	<b>71</b>
<b>Fig V.11</b>	Influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination du cuivre	<b>73</b>
<b>Fig V.12</b>	effet du pH sur l'adsorption du Cu(II)	<b>75</b>
<b>Fig V.13</b>	Variation de la quantité de Cu II adsorbée sur l'argile en fonction de la concentration initiale en cuivre	<b>78</b>
<b>Fig V.13.a</b>	Droite de Langmuir pour l'adsorption du Cu(II) sur les argiles	<b>79</b>
<b>Fig V.13.b</b>	Droite de Freundlich pour l'adsorption du Cu(II) sur les argiles	<b>81</b>
<b>Fig V.14.a</b>	Pseudo premier ordre du cuivre	<b>83</b>
<b>Fig V.14.b</b>	Pseudo deuxième ordre du Cuivre	<b>85</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau N°</b>	<b>Nom du tableau</b>	<b>Page</b>
<b>PARTIE THEORIQUE</b>		
<b>Chapitre I : les argiles</b>		
<b>Tableau I.1</b>	Classification des phyllosilicates	<b>6</b>
<b>Tableau I.2</b>	Composition des smectites	<b>10</b>
<b>Tableau I.3</b>	synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles	<b>14</b>
<b>Chapitre II : Rétention des métaux par les argiles</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Origine des métaux lourds	<b>19</b>
<b>Tableau II.2</b>	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds	<b>20</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>		
<b>Chapitre V : résultats et discussions</b>		
<b>Tableau V.1</b>	Les fréquences IR des vibrations des liaisons de l'argile	<b>48</b>
<b>Tableau V.2</b>	Les conditions expérimentales réalisées pendant les expériences d'adsorption de fer à une température ambiante	<b>50</b>
<b>Tableau V.3</b>	Les résultats de la cinétique d'adsorption de fer	<b>54</b>
<b>Tableau V.4</b>	L'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de Fer	<b>56</b>
<b>Tableau V.5</b>	Les constantes de Langmuir pour l'adsorption par les argiles	<b>60</b>

<b>Tableau V.6</b>	Les constantes de Freundlich pour l'adsorption par les argiles	<b>63</b>
<b>Tableau V.7</b>	Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles	<b>65</b>
<b>Tableau V.8</b>	Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles	<b>67</b>
<b>Tableau V.9</b>	Les conditions expérimentales réalisées pendant les expériences d'adsorption de cuivre à une température ambiante	<b>68</b>
<b>Tableau V.10</b>	Les résultats de la cinétique d'adsorption de cuivre	<b>72</b>
<b>Tableau V.11</b>	L'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de Cuivre	<b>74</b>
<b>Tableau V.12</b>	Les constantes de Langmuir pour l'adsorption par les argiles	<b>80</b>
<b>Tableau V.13</b>	Les constantes de Freundlich pour l'adsorption par les argiles	<b>82</b>
<b>Tableau V.14</b>	Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	<b>84</b>
<b>Tableau V.15</b>	Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	<b>86</b>



# **INTRODUCTION GENERAL**

## Introduction

Les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit alors que les métaux lourds sont présents en traces.

Ainsi, la plupart des scientifiques appellent les métaux lourds : éléments en traces métalliques (ETM).

L'activité humaine a renforcé cette présence en effet, nombre d'ETM jouent un rôle important dans la vie quotidienne.

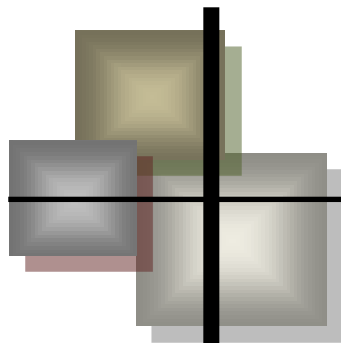
Dans le cas de rejets dans le milieu naturel, c'est aux écosystèmes naturels (plantes et animaux aquatiques) de se charger de dépolluer les eaux usées. Plus le milieu naturel ne sera sensible, plus la pollution aura un effet néfaste et parfois mortel sur la faune et la flore. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'élimination des micropolluants organiques et inorganique, en mettant en jeu des interactions solide-liquide.

Les argiles ont montré une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux usées polluées par des rejets industriels.

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination des métaux lourds par deux argiles locales de LAGHOUAT et faire comparaison des performances de sorption entre eux.

Ce travail est présenté sous forme de trois parties principales :

- ➡ Une première partie sera consacrée à une synthèse bibliographique sur les matériaux argileux : classification, propriétés de surface, organisations texturales. En plus d'une présentation sur la rétention des métaux par les argiles et théorie d'adsorption.
- ➡ Dans la deuxième partie, sont présentés les matériels et méthodes. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont détaillées.
- ➡ La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.



# **CHAPITRE I : LES ARGILES**



## **I.1 Introduction**

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

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2 $\mu$ m) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [1].

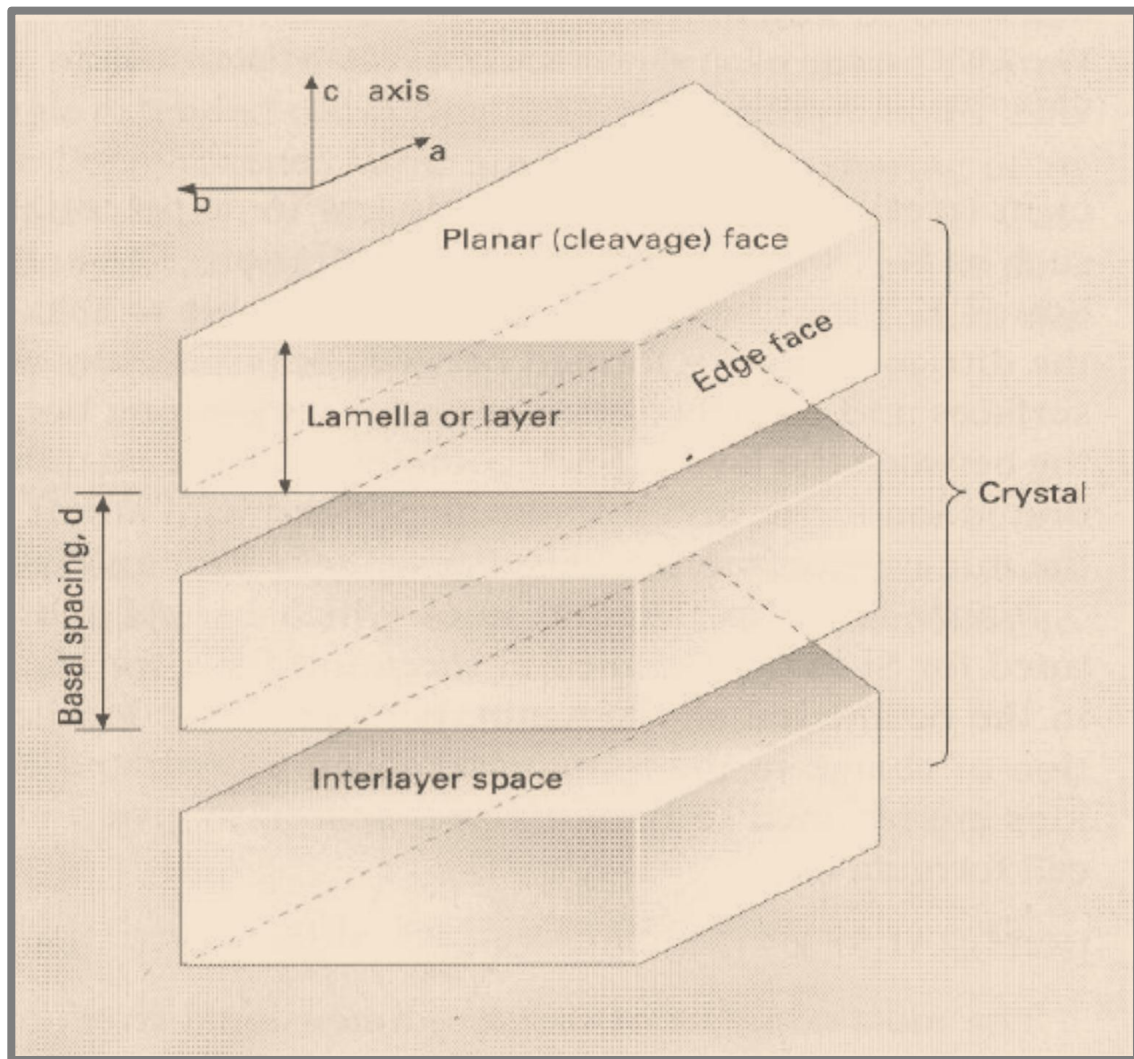
## **I.2 Définition**

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quel que soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [2].

Tous les minéraux argileux ne sont pas des phyllosilicates (quartz, feldspath), ni même des silicates (oxydes) [3]. Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols). Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, Weaver (1989) [4] regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions.

## **I.3 Structure cristalline des minéraux argileux**

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates (un empilement de feuillets), comme indiqué sur la **figure I.1**. Chaque plan est constitué par les atomes, les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans, les couches correspondent à des combinaisons de feuillets et le cristal est un empilement de plusieurs couches.



**Fig I.1:** Structure générale des phyllosilicates [5].

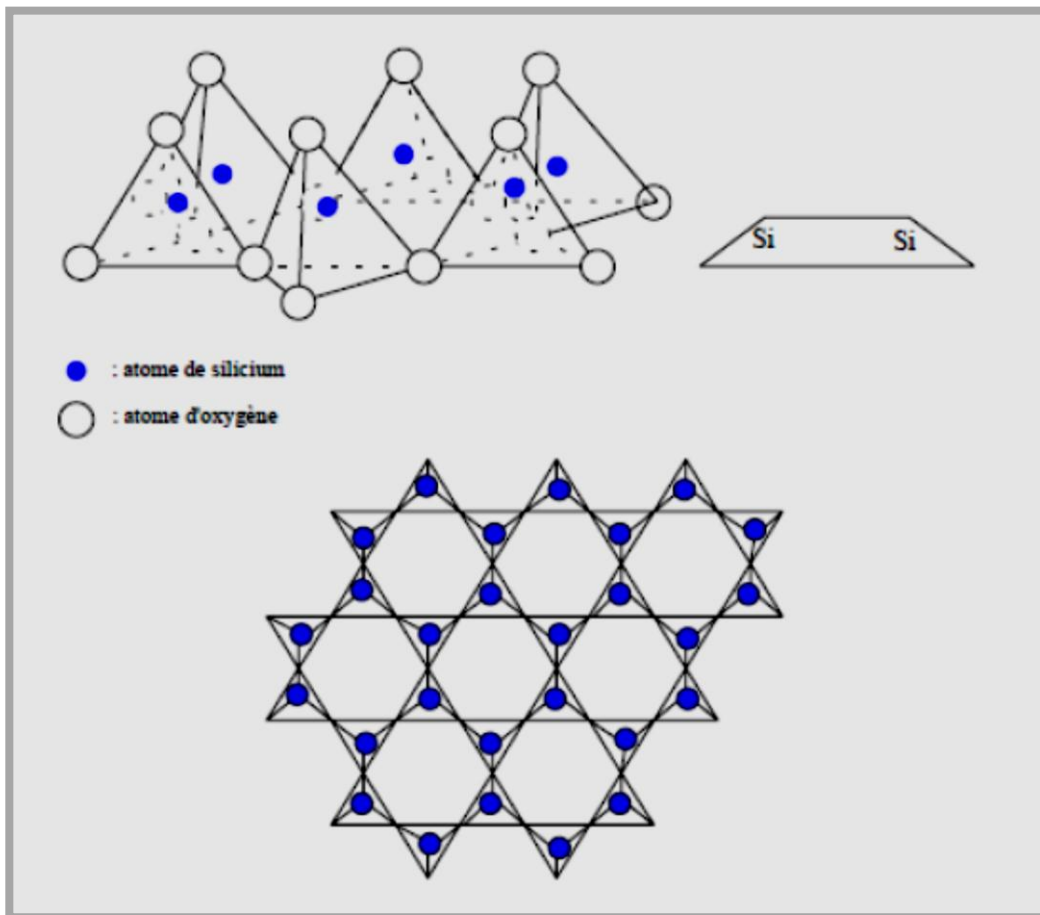
Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- Couches
- Feuilletés
- Particules élémentaires
- Cristallites

### I.3.1. Les couche d'éléments

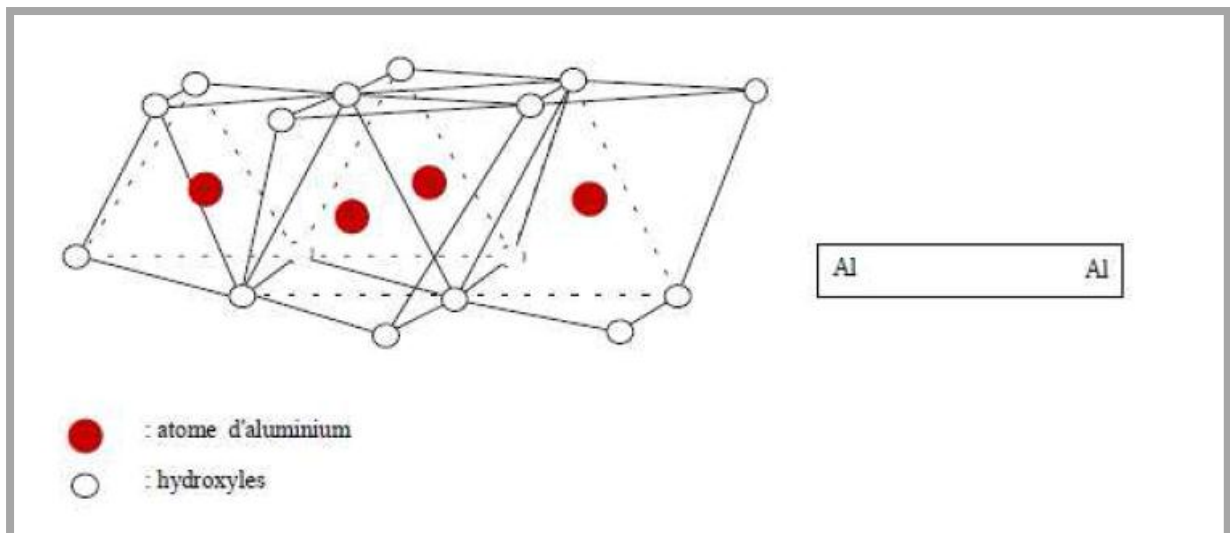
Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (**Fig I.2**) ou d'octaèdres (**Fig I.3**).

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres  $\text{Si}^{4+}$  entourés de quatre anions  $\text{O}^{-2}$  aux sommets (**Fig I.2**).



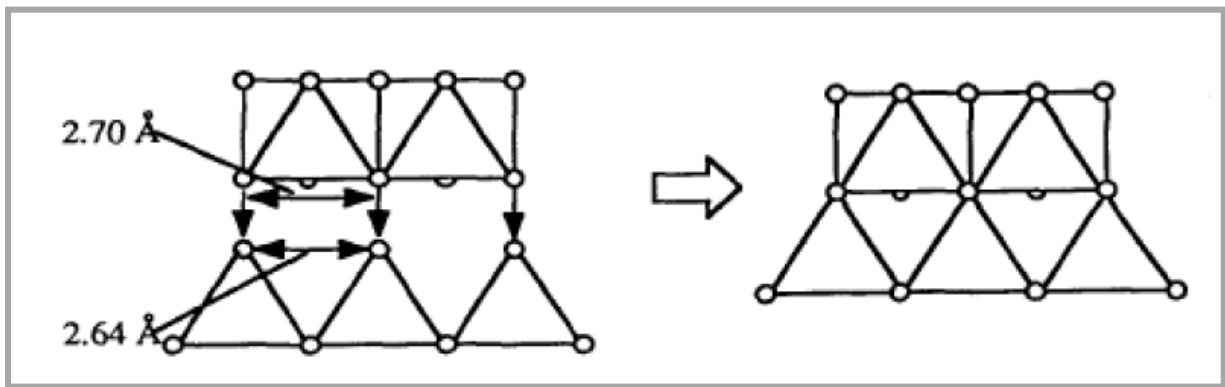
**Fig I.2 : Couche tétraédrique**

La couche octaédrique est constituée d' $Al^{3+}$ , généralement, entourés de six hydroxyles OH (**Fig I.3**).

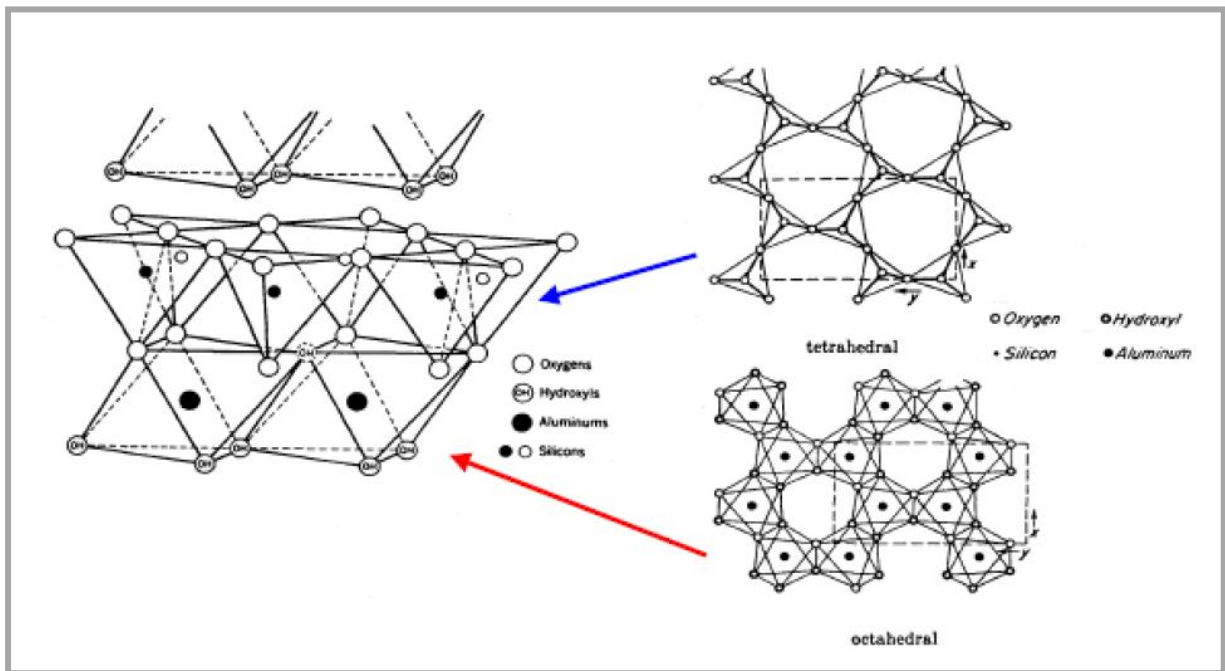


**Fig I.3 : Couche octaédrique**

Les tétraèdres seront liés aux octaèdres pour former des couches (**Fig I.4**). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire) (**Fig I.5**).



**Fig I.4 :** Agencements des tétraèdres et des octaèdres [6].



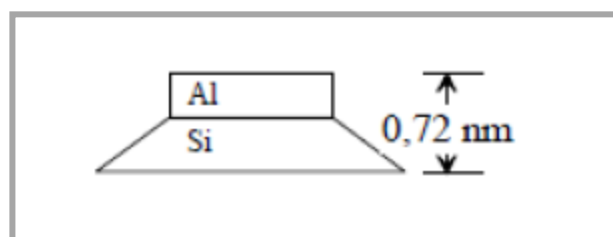
**Fig I.5 :** Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [4-7].

### I.3.2. Les feuillets élémentaires

On distingue 2 types de feuillets élémentaires

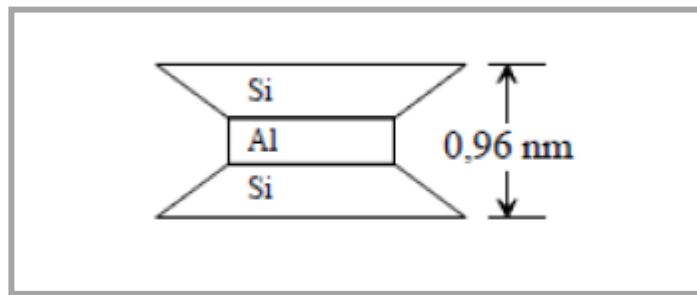
- Les minéraux argileux sont classés en deux familles [8] :

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (**Fig I.6**) (kaolinite).



**Fig I.6 :** Schema du feuillet 1/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (**Fig I.7**). Illites, smectites, interstratifiés, chlorite



**Fig I.7 :** Schema du feuillet 2/1

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

### **I.3.3 Particules élémentaires**

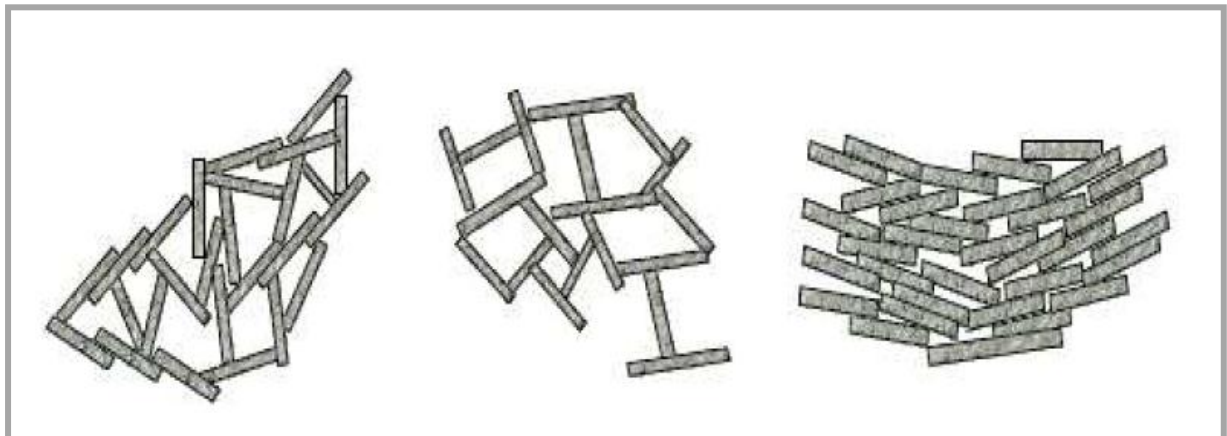
Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

### **I.3.4 Cristallite ou tactoïde**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

### **I.3.5 Texture**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. (**Fig I.8**).



**Fig I.8 :** Texture des argiles

## **I.4 Critères de classification**

La classification des minéraux argileux est basée sur plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1), le type de cations dans l'octaèdre, la charge de la couche et le type d'éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...). En ce qui concerne les argiles interstratifiées, il existe d'autres critères tels que le mode d'empilement, la composition chimique et le type d'espèces argileuses.

**Tableau I.1:** Classification des phyllosilicates [9].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	kaolinite	kaolinites	dickite nacrite kaolinite métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
2:1	talc	serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
		pyrophyllite	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		talc	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Vermi-culites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
micas trioctaédrique		phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2:1:1	chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$Al_4Si_3Al_2O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique	espècesdifférentes	$(Mg,Fe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

## I.5 Classification des minéraux argileux simples

### I.5.1. Minéraux 1/1

#### I.5.1.1. Groupe des kaolinite-serpentine

Ce groupe de minéraux combinant un feuillet T et un feuillet O (minéraux T/O ou 1/1) se caractérise par peu de substitutions cationiques, à l'exception de  $Fe^{3+}$ .

Dans ce groupe, dickite et nacrite constituent un cas particulier. Ces minéraux sont des polytypes de la kaolinite. Ils se caractérisent par un mode d'empilement d'une même couche différent, fonction la position de la charge vacante. Leur stabilité dépend de la température. La dickite remplace la kaolinite à une profondeur d'enfouissement de l'ordre de 3100-3200 m et pour de températures > 110-130°C.

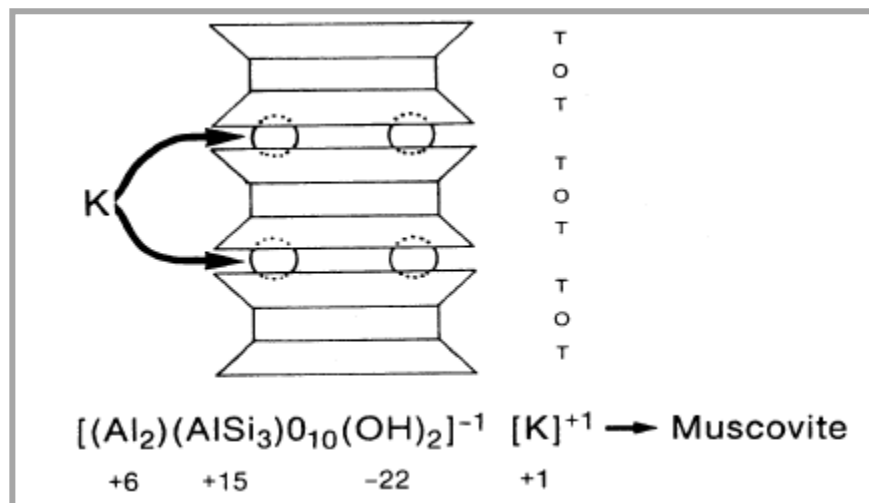
#### I.5.1.2. Halloysite

Ce minéral se forme par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets. L'espace basal augmente en conséquence. Ce minéral se présente sous forme de spirale. Après chauffage, l'halloysite se déshydrate irréversiblement en kaolinite.

### I.5.2. Minéraux 2/1

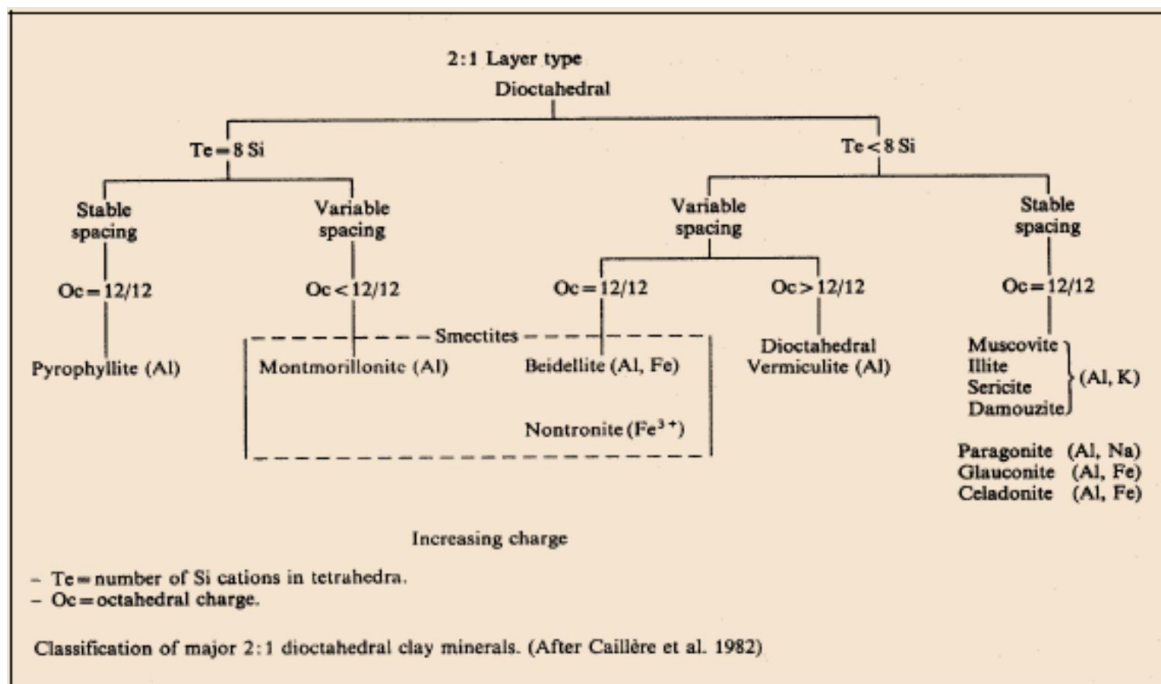
Ce type de minéraux est composé de 2 couches tétraédriques et une couche octaédrique avec un espace basal de 10Å, la seconde couche T étant renversée par rapport à la première.

La muscovite est le minéral représentatif de ce groupe. Il présente des substitutions tétraédriques et le déficit de charge est compensé par l'introduction de  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.



**Fig I.9 :** Exemple de minéral à structure 2/1 : muscovite [7].

Comme indiqué sur la **figure I.10**, ce type de minéraux regroupe les micas dioctaédriques, les vermiculites et les smectites.



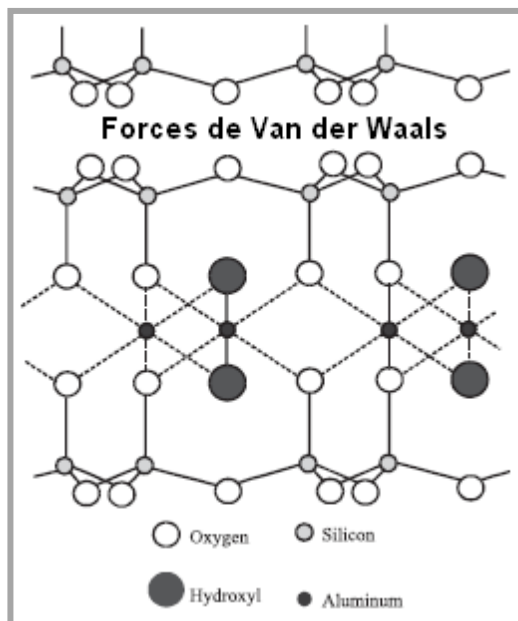
**Fig I.10 :** Classification des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques [10].

### I.5.2.1 Groupe du talc et de la pyrophyllite

Ils sont formés par un empilement de feuillets et chaque feuillet constitué par une couche d'octaèdres prise en sandwich entre 2 couches de tétraèdres et, comme les tétraèdres sont décalés, l'empilement ne sera pas parfait et au lieu d'avoir une structure hexagonale, on aura une structure Monoclinique. Dans le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{2+}$ ,

alors que dans la Pyrophyllite deux sur trois seulement le sont par  $Al^{3+}$ . Talc et pyrophyllite se rencontrent dans les roches de type "schistes", donc dans les roches métamorphiques.

La pyrophyllite a la formule chimique  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  et une structure tetra-octa tétraédrique (TOT) qui est électriquement neutre. Les couches de cette structure, comme il est illustré dans la **figure I.11**, sont maintenues ensemble par les forces de Van Der Waals qui la rendent stable [11].



**Fig I.11** : Schéma représentatif de la structure de la pyrophyllite vue le long de l'axe X.

### I.5.2.2 Groupe des chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite. L'espace basal caractéristique atteint  $14\text{\AA}$ . Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles.

Les chlorites présentent une chimie complexe suite aux nombreuses substitutions. Leur composition ressemble à celle des serpentines mais leur structure est complètement différente. Leurs origines sont variées (héritées de roches métamorphiques, altération hydrothermale,...). Les variétés dioctaédriques (sудоites) sont assez rares.

### I.5.2.3 Groupe des vermiculites

Les vermiculites se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Ils ont une charge (x) comprise entre 0.6 et 0.9, plus faible que les micas ( $x = 1$ ) mais plus élevée que les smectites ( $x = 0.2-0.6$ ). Le complexe interfoliaire comprend généralement des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau. Les vermiculites dioctaédriques résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite) et sont

abondantes dans les sols. Les vermiculites trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites ou néoformées.

#### I.5.2.4 Groupe des micas

Le groupe des micas dioctaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire entre pyrophyllites (pas de substitution), céladonites (substitutions octaédriques) et muscovites (substitutions tétraédriques). Les micas trioctaédriques sont reliés de part leur structure au talc. Ils incluent des minéraux comme la phlogopite et la biotite et quelques espèces plus exotiques comprennent du Mn, Zn, Ni, Li dans l'octaèdre. Il s'agit de minéraux peu importants en tant que minéraux argileux.

#### I.5.2.5 Groupe des smectites

Il s'agit du groupe le plus diversifié des minéraux 2/1, le seul à être uniquement présent dans la fraction fine des roches. Comme les vermiculites, les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire mais avec une charge cationique plus faible ( $x = 0.2-0.6$ ). La variation de composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus étant donné la faible charge cationique (**Tableau I.2**). Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2 couches d'eau dans l'interfoliaire (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau ( $d = 12$ ).

**Tableau I.2** : Composition des smectites [12].

Compositional variation in the smectite family of minerals			
<i>Mineral</i>	<i>Z tetrahedral</i>	<i>Y octahedral</i>	<i>X interlayer</i>
<b>Diocahedral</b>			
Pyrophyllite	Si <sub>8</sub>	Al <sub>4</sub>	–
Montmorillonite	Si <sub>8</sub>	Al <sub>3.3</sub> Mg <sub>0.7</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.7</sub>
Beidellite	Si <sub>7.3</sub> Al <sub>0.7</sub>	Al <sub>4</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.7</sub>
Nontronite	Si <sub>7.3</sub> Al <sub>0.7</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.7</sub>
<b>Triocahedral</b>			
Talc	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>6</sub>	
Saponite	Si <sub>7.2</sub> Al <sub>0.8</sub>	Mg <sub>6</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.8</sub>
Hectorite	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>5.3</sub> Li <sub>0.7</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.7</sub>
Sauconite	Si <sub>6.7</sub> Al <sub>1.3</sub>	Zn <sub>4-6</sub> (Mg,Al,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2-0</sub>	(½Ca,Na) <sub>0.7</sub>

## I.6. Principaux types d'argile

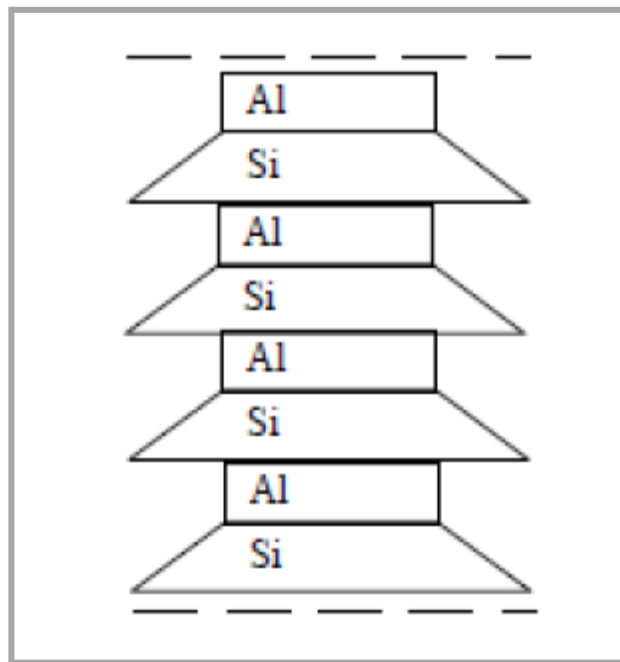
Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [8].

### I.6.1. Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$

Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets (**Fig I.12**).

N'ayant pas de substitution isomorphique les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**.



**Fig I.12** : Structure de Kaolinite

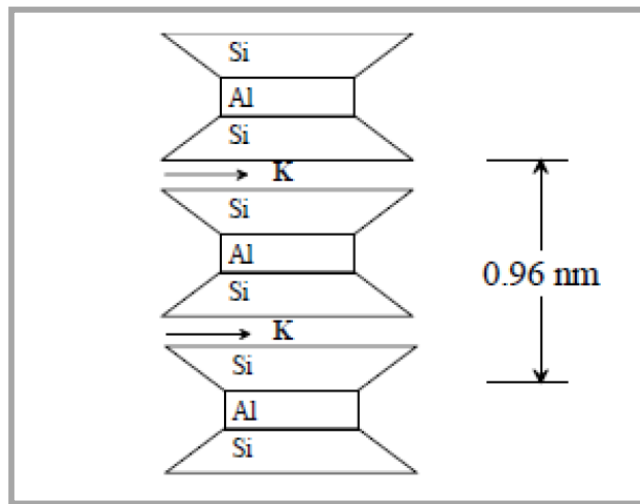
### I.6.2. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums  $\text{K}^+$  anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (**Fig I.13**).

La **particule primaire** d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de  $0,3\mu\text{m}$  et une épaisseur de  $10\text{nm}$ .



**Fig I.13** : Structure de l' Illite

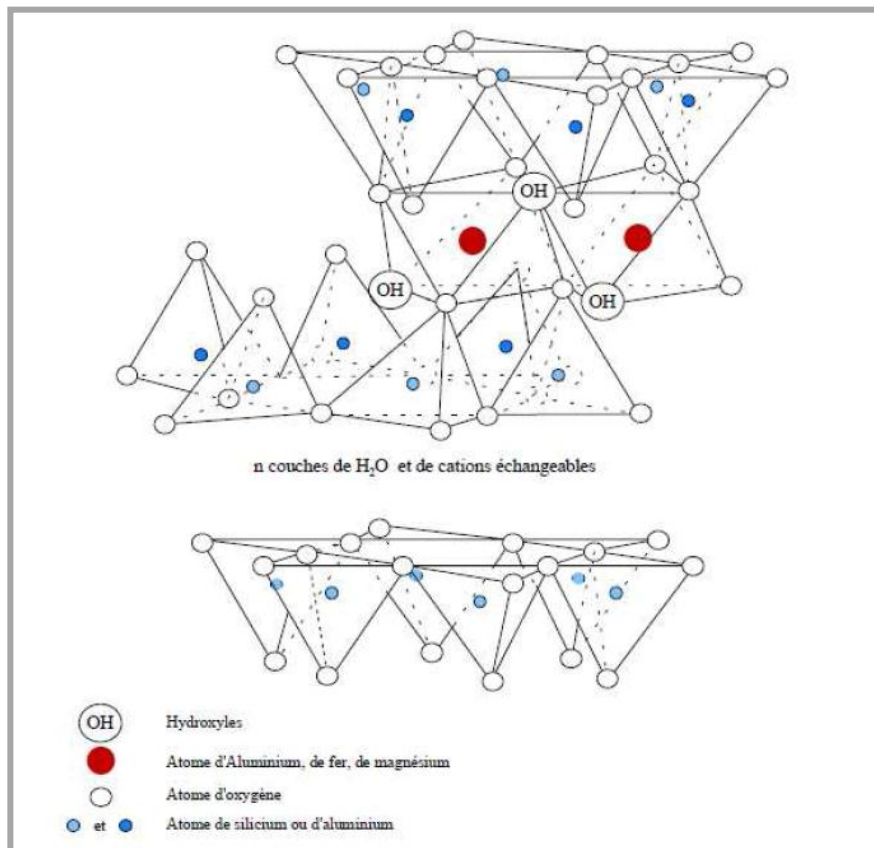
### I.6.3. Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations  $\text{Al}^{+3}$  en couche octaédrique par des cations  $\text{Mg}^{+2}$ . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (**Fig I.14**). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés.

Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interparticulaire (**Fig I.14**).






**Fig I.14 :** Structure de la montmorillonite

## I.7. Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (**Tableau I.3**). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

**Tableau I.3 :** synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles [8].

Type d'argile	Feuillets Elémentaires	Nombre de feuillets par particule	Dimensions d'une particule	
			largueur en $\mu\text{m}$	épaisseur en $\mu\text{m}$
<i>Kaolinite</i>		100-150	1	0,1
<i>Illite</i>		10	0,3	0,01
<i>Montmorillonite (Na)</i>		1	0,1	0,001

### I.7.1 Hydratation interne ou gonflement

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

### I.7.2 Cations échangeables et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ .

Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique.

Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

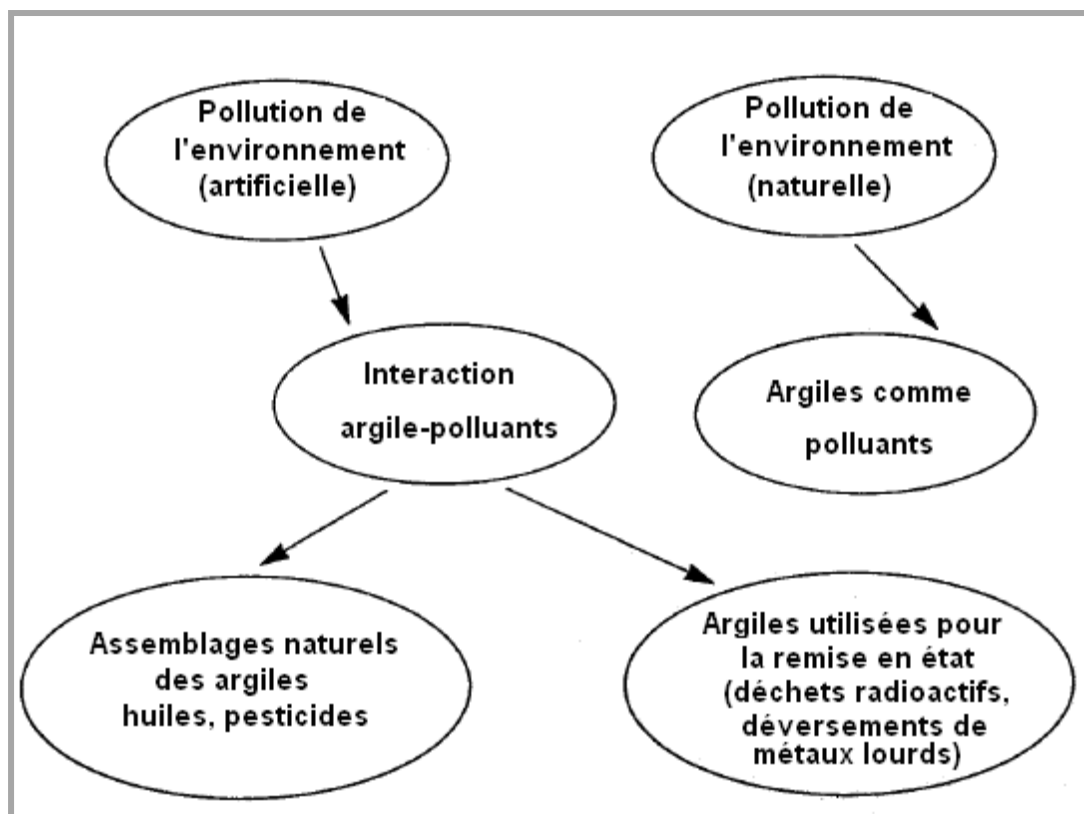
Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne.

## I.8 Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (**figure I.15**):

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci.
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols .
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.
- Rôle dans la santé.

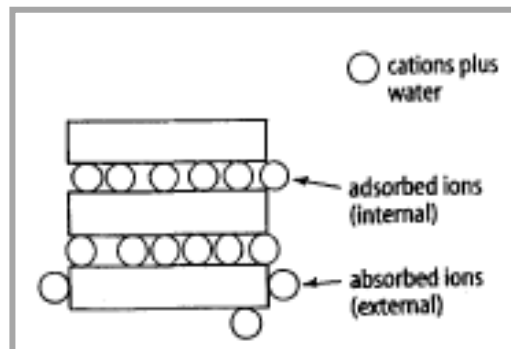


**Fig I.15** : Rôle des argiles dans l'environnement [13]

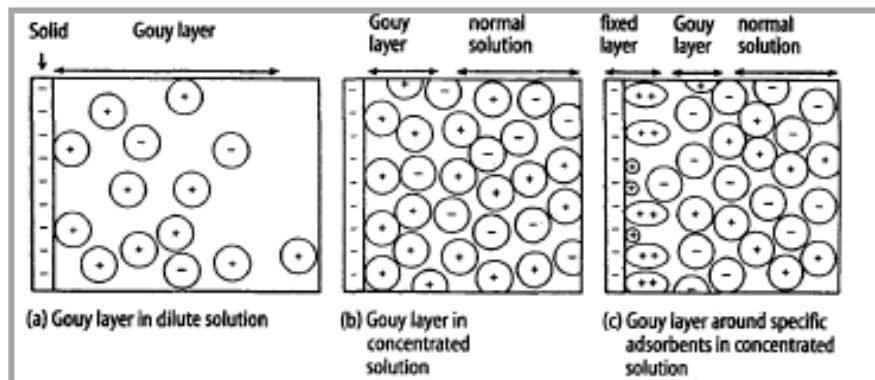
Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (**figure I.16**), ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'absorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'adsorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée

négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

S'il s'agit d'une adsorption spécifique, cas où les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles, la couche de Gouy devient chargée négativement puisque la couche incorpore des ions. (**Figure I.17**)

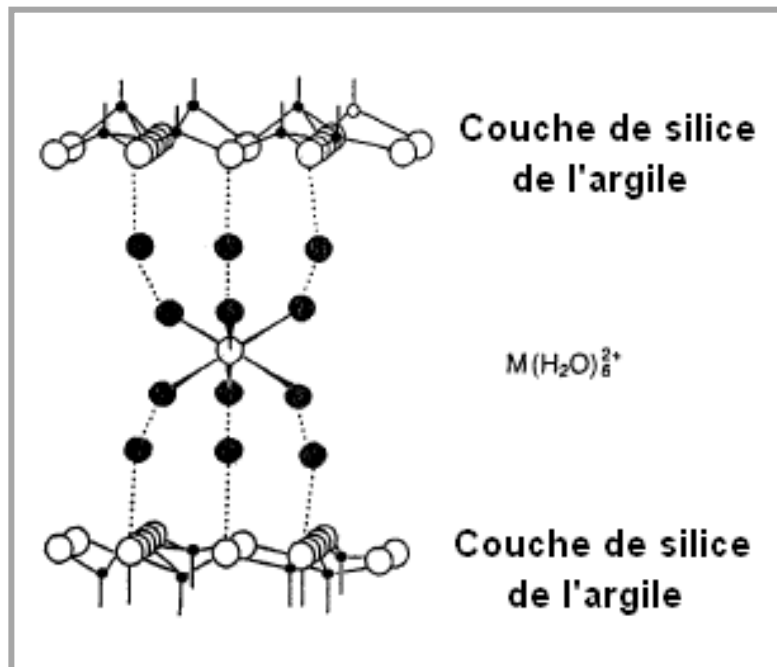


**Fig I.16** : Adsorption et absorption [13]

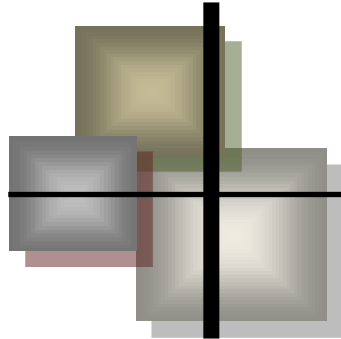


**Fig I.17**: Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption [13]

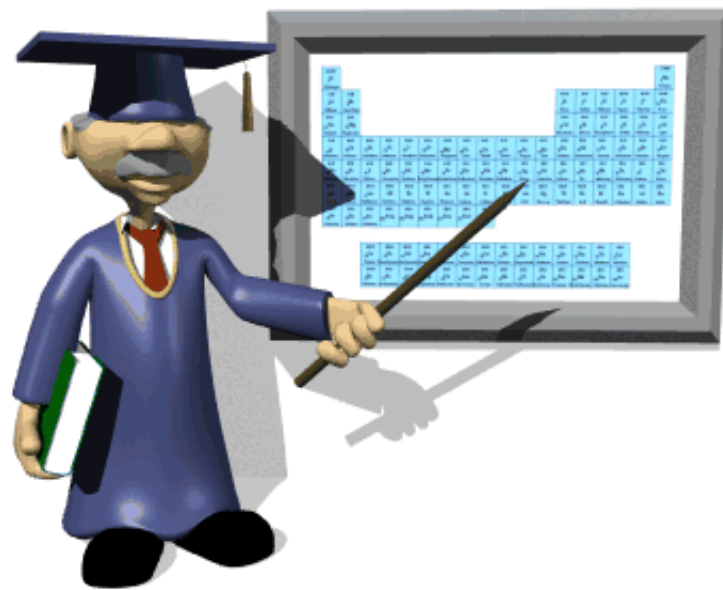
Comme indique sur la **figure I.18**, le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact direct avec la surface de l'argile puisque les molécules d'eau et les groupements hydroxyles ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes de la surface de l'argile. Le cation métallique se rapproche donc 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.



**Fig I.18** : Transport des éléments traces par les colloïdes [13]



## **Chapitre II : RETENTION DES METEAUX PAR LES ARGILES**



## II.1 Pollution par les métaux lourds

### II.1.1 Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds [1]. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement. [2]

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée. [3]

### II.1.2 Définition

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm<sup>3</sup>), d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : le Vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Mercure,...etc.

Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides [4].

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [5].

## II.2. Impact de la pollution par les métaux lourds

### II.2.1 Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques, etc. Le **tableau II.1** récapitule l'origine de quelques métaux [6].

**Tableau II. 1 : Origine des métaux lourds [6]**

<b>Métaux</b>	<b>Leurs provenances</b>
<b>Chrome (Cr)</b>	Tannerie, Fabrication d'alliages spéciaux, Industries de traitements de surface
<b>Cadmium (Cd)</b>	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, Fabrication de caoutchouc, Colorants
<b>Cuivre (Cu)</b>	Canalisation d'eau, Fabrication de fils électriques, Radiateurs d'automobiles
<b>Zinc (Zn)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, Conduites d'eau, Fabrication de piles
<b>Nickel (Ni)</b>	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, Fabrication des peintures.
<b>Mercure (Hg)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, Fabrication d'appareils électriques, Fabrication de chlorure de vinyle
<b>Plomb (Pb)</b>	Canalisation d'eau, Fabrication de bacs de batteries, Peintures, Additifs pour essence, Stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)

### **II.2.2 Les sources d'émission**

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales :

#### **II.2.2.1 Sources d'origine naturelle**

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement.

Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels ; deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes:

- ✓ L'exploitation des mines ;
- ✓ L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments ;
- ✓ Des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

#### **II.2.2.2 Sources d'origine artificielle**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes des métaux lourds existants. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux lourds. [7]

### II.2.2.3 Sources d'origine anthropique

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (Piles au cadmium, batteries au Plomb, Cuivre et Zinc des pesticides,...etc.).

Ils sont nombreux et variés. [8]

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) sont représentées dans le **tableau II.2**.

**Tableau II.2** : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds. [8]

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
<b>Chrome (Cr)</b>	44.000	30.70
<b>Cuivre (Cu)</b>	28.000	38.189
<b>Nickel (Ni)</b>	30.000	55.642
<b>Plomb (Pb)</b>	12.000	331.854
<b>Zinc (Zn)</b>	45.000	131.866

### II.2.3 Forme des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes [9] :

- Colloïdale
- Soluble
- En suspension

### II.2.4 Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide [10]

Les processus physico – chimiques à l'interface solide / liquide, qui peuvent permettre le Piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

#### II.2.4.1 La précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures.

#### **II.2.4.2 La substitution dans le réseau cristallin**

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin : sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

#### **II.2.4.3 L'inclusion**

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [11].

#### **II.2.4.4 L'adsorption**

Nous allons détailler ce procédé ultérieurement, en présentant sommairement les techniques du mécanisme d'adsorption.

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- Adsorption physique (ou physisorption)
- Adsorption chimique (ou chimisorption)

### **II.3 Affinité des métaux lourds**

#### **II.3.1 Adsorption de sphère externe**

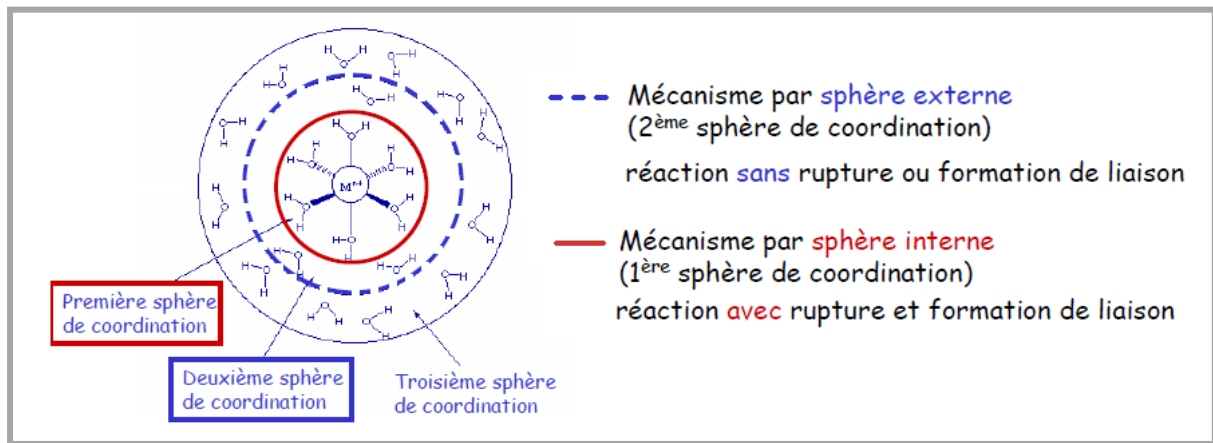
Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. A valence égale se sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Il existe une corrélation entre la tendance d'un cation à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

#### **II.3.2 Adsorption de sphère interne**

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH [12]. Aussi la constante d'équilibre KH de la réaction en solution (réaction 1) détermine-t-elle le comportement d'adsorption de chaque métal [13].





**Fig II.1** : Les différentes sphères de coordination d'un cation métallique [14].

### II.3.3 Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. D'après Les résultats de certains travaux concernant la cinétique de fixation, cette dernière va de temps courts (quelques minutes à 2 heures) [15-16], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [17-18].

La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases :

La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux. La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur du matériau [19]. Le métal forme de façon quasi irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport liquide/solide déterminé, il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous.

### II.3.4 Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux traces coexistent avec certains agents complexants comme la matière organique dissoute [20]. En dehors de ces cas de figure particuliers et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine [21], alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin [22]. Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite [11]. Et Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

## II.4 Théorie d'adsorption en phase liquide

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat.

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans spéculation aucune quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption.

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées [23-24].

## II.5 Le cuivre

Le **cuivre** est un élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie.

Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Le cuivre pur est un des seuls métaux colorés. Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon et est aussi appelé le « métal rouge » ; à l'état « pur », on parle parfois de **cuivre rouge** pour le distinguer de ses formes alliées, dites « cuivre jaune ». Métal ductile, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

### II.5.1 Présence dans l'environnement

Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, sous deux états d'oxydation : le cuivre(I) et le cuivre(II). Il existe également une forme instable du cuivre(III). En solution aqueuse, le

cuiivre se trouve surtout sous la forme de l'ion cuiivre(II), selon le pH, la température, la présence de bicarbonate et de sulfure et la possibilité de former des ligands avec des espèces organiques comme les acides humiques, fulviques et aminés, certains polypeptides et des détergents. L'ion cuiivre(I) à l'état libre peut exister en solution aqueuse seulement en concentrations extrêmement faibles et les seuls autres composés du cuiivre(I) qui sont stables dans l'eau sont ceux qui sont très insolubles comme le chlorure ou le cyanure. Certains sels de cuiivre(II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate, sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes. Le carbonate, l'hydroxyde, l'oxyde et le sulfure sont moins solubles, en particulier à un pH égal ou supérieur à 7. Dans les eaux alcalines à forte teneur en gaz carbonique, le cuiivre peut précipiter sous forme de carbonate de cuiivre.

Le cuiivre et ses composés sont largement répandus dans la nature et l'on retrouve fréquemment du cuiivre dans les eaux superficielles et dans certaines eaux souterraines. D'après les données NAQUADAT sur les concentrations de cuiivre dans les eaux superficielles et lacustres canadiennes relevées entre 1980 et 1983, les concentrations de cuiivre extractibles variaient de 0,001 à 0,080 mg/L et elles dépassaient rarement 0,005 mg/L. Des enquêtes réalisées en 1976 et en 1977 sur les réserves d'eau potable canadiennes ont fourni de l'information sur les concentrations de cuiivre dans les réserves d'eaux brutes que constituent les cours d'eau, les lacs et les puits, dans l'eau potable traitée, à l'installation de traitement, et dans l'eau du robinet distribuée au consommateur. Dans le cadre d'une autre enquête nationale, on a déterminé que la concentration de cuiivre médiane dans l'eau distribuée s'élevait à 271 µg/L (étendue de <10 à 900 µg/L) pour 27 sources d'approvisionnement de pH acide ou neutre (pH de 5,3 à 7,5 dans 90 pour cent des cas). En général, le rapport des concentrations de cuiivre dans l'eau distribuée et dans l'eau traitée était d'environ 10 sur 1 mais il varie de 1,6 à plus de 100 sur 1.

## **II.5.2 Effets sur la santé**

### **II.5.2.1 Besoins essentiels**

Le cuiivre est un élément essentiel de l'alimentation des mammifères et il est nécessaire à de nombreuses réactions enzymatiques. Il est essentiel à l'utilisation normale du fer parce que la ferroxidase (céruloplasmine) est requise pour le transport du fer. La carence en cuiivre (moins de 2 mg/jour) s'accompagne d'anémie résultant de l'incapacité des réticulocytes à obtenir le fer de la transferrine et à synthétiser l'hème à partir du fer(III) et de la protoporphyrine à un rythme normal. Parmi les autres systèmes enzymatiques nécessitant du cuiivre, citons les monoamine-oxydases, nécessaires à la pigmentation et à la régulation des

neurotransmetteurs et des neuropeptides; la lysyle-oxydase, essentielle à l'entretien du tissu conjonctif dans les poumons, les os et l'élastine de l'appareil cardio-vasculaire; la cytochrome c-oxydase, qui intervient dans le métabolisme oxydatif, le fonctionnement du cerveau, la synthèse de l'hème et la synthèse des phospholipides; et la superoxyde-dismutase, nécessaire à la destruction des radicaux superoxydes.

Le rapport du cuivre aux autres constituants alimentaires (p. ex. zinc, fer, sulfate et molybdène) peut être aussi important que la teneur en cuivre elle-même dans l'alimentation. Les rapports cuivre-zinc peuvent influencer sur le métabolisme du cholestérol, les faibles rapports se traduisant par une hypercholestérolémie.

Des cas graves de carence en cuivre ont été observés chez des enfants souffrant de malnutrition au Pérou. Parmi les symptômes observés, citons l'anémie, la neutropénie et des perturbations de la formation des os, qui répondent bien à l'administration d'un supplément de cuivre. On a observé chez des patients soumis à une alimentation parentérale pour diverses raisons médicales des signes de carence en cuivre. Une carence en cuivre induite expérimentalement chez un homme de 29 ans par une alimentation ne renfermant que 0,8 mg de cuivre par jour pendant 105 jours a donné lieu à des valeurs anormales de l'électrocardiogramme (battements ventriculaires prématurés). De même, une alimentation ne renfermant que 1 mg de cuivre par jour (0,35 mg/régime de 1 000 kcal) administrée à 29 hommes volontaires a provoqué des perturbations cardio-vasculaires, y compris une crise cardiaque, une grave tachycardie et des battements extrasystoliques. Chez les adultes, ces résultats indiquent que les signes de dysfonctionnement de type cardio-vasculaire observés peuvent constituer des indicateurs plus sensibles d'une carence en cuivre que l'anémie.

### **II.5.2.2 Effets nocifs**

Les cas d'intoxication aiguë par le cuivre sont rares chez les mammifères supérieurs, car le cuivre est un émétique puissant. Chez les humains, la toxicité aiguë du cuivre se manifeste surtout dans des cas d'ingestion accidentelle; ses symptômes sont les suivants : goût métallique dans la bouche, nausée, vomissement, douleur épigastrique, diarrhée, jaunisse, hémolyse, hémoglobinurie, hématurie et oligurie. Dans les cas graves, les selles et la salive peuvent prendre une couleur verte ou bleue; dans la phase terminale, il y a anurie, hypotension et coma précédant la mort.

L'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains. Dans le cadre d'une étude des cas cliniques observés chez les humains, on a constaté que la plus faible

dose orale qui provoquait une irritation gastro-intestinale s'élevait à 5,3 mg/jour. Des quantités de sulfate de cuivre de l'ordre du gramme ont entraîné la mort par suicide, alors que des effets moins graves ont été signalés après l'ingestion de doses se situant entre 40 et 50 mg dans des boissons gazéifiées en contact avec des contenants de cuivre.

Il existe peu de données sur la toxicité chronique du cuivre. Un apport quotidien allant jusqu'à 5 mg/jour semble présenter peu de danger. Il existe deux groupes qui sont davantage menacés par les effets toxiques d'une ingestion chronique de doses élevées : les personnes présentant des carences de glucose-6-phosphate (G-6P) déshydrogénase et les personnes touchées par la maladie de Wilson, une erreur innée du métabolisme du cuivre qui provoque l'accumulation de cuivre dans le cerveau, le foie et les reins. On a signalé un cas où un nourrisson est mort après avoir ingéré de l'eau renfermant du cuivre à raison de 6,8 mg/L pendant quatorze mois, mais on ne sait pas s'il était atteint de l'une des maladies génétiques susmentionnées.

La sensibilité des différentes espèces animales à l'égard du cuivre serait très variable. Il semble que le mouton soit l'une des espèces les plus sensibles en raison d'une carence en G-6P-déshydrogénase; et que le rat soit l'une des espèces les moins sensibles. Des porcs recevant 750 µg/g de cuivre dans leurs aliments présentaient une anémie microcytique hypochromique, de la jaunisse et une augmentation marquée de la teneur en cuivre dans le foie et dans le sérum. Une concentration de cuivre de 250 µg/g dans le régime alimentaire s'est révélée toxique chez le porc en l'absence de zinc et de fer supplémentaires. Aucun signe de toxicité n'a été observé chez les animaux dont l'alimentation contenait 750 µg/g de cuivre lorsqu'ils recevaient des suppléments de zinc et de fer de 500 à 750 µg/g par voie alimentaire.

Des signes comparables à ceux de l'hémossidérose hépatique apparaissaient chez des porcs et des rats dont l'alimentation contenait des excès chroniques de cuivre. L'applicabilité de ces données aux humains a été mise en doute puisque l'ingestion d'un excès de cuivre est rarement associée chez les humains à une hémossidérose hépatique.

Le Centre international de recherche sur le cancer n'a pas évalué le pouvoir cancérogène du cuivre, ni des composés du cuivre. Une incidence accrue des granulomes dans le foie et des tumeurs malignes des poumons a été signalée chez des personnes travaillant dans des vignobles en France, au Portugal et en Italie, qui avaient été exposées à des jets pulvérisés de sulfate de cuivre mélangé à de la chaux pour limiter le mildiou. Il n'a pas été possible

d'obtenir des estimations quantitatives de l'exposition au cuivre à partir de ces données. L'EPA des États-Unis a classifié les composés du cuivre dans le groupe D--données insuffisantes pour les humains et les animaux.

On a indiqué que des composés du cuivre ont donné des résultats négatifs lors d'essais de mutation microbiens. On n'a pu se procurer aucune autre donnée sur les résultats de tests de génotoxicité à court terme.

On ne dispose pas de données sur les effets tératogènes du cuivre. Une carence en cuivre pendant la grossesse se traduit par une faible fertilité chez le mouton et les bovins.



### II.5.3 Le sulfate de cuivre

Le **sulfate de cuivre** est formé par la combinaison d'un ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et d'un ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Il a donc pour formule  **$\text{CuSO}_4$** . Il est commercialisé soit anhydre, avec cette formule, soit pentahydraté et a alors la formule  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Il existe également avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation

#### Utilisation

Une des principales utilisations actuelle du sulfate de cuivre est la préparation (industrielle ou non) de fongicides pour l'agriculture y compris biologique. La forme la plus courante est la bouillie bordelaise constituée de sulfate de cuivre neutralisé par la chaux. Celle-ci permet en effet de neutraliser l'acidité créée par la mise en solution du sulfate de cuivre. Les végétaux traités par une préparation à base de sulfate de cuivre présentent des traînées bleu-pâle constituées de sels mixtes d'hydroxyde et de sulfate de cuivre.

### II.6 Le fer

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** et de numéro atomique **26**. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié

au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau.

### **III.6.1 Présence dans l'environnement**

On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles et sont précipités ou adsorbés sur différentes surfaces. Par conséquent, la concentration de fer dans les eaux bien aérées est rarement élevée. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, certains lacs ou certains réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée. La présence du fer dans des sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition de la roche et des minéraux, aux eaux acides de drainage des mines, aux eaux de lessivage de décharges contrôlées, aux effluents d'égouts ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer.

Au Canada, la concentration de fer dans les eaux de surface est généralement inférieure à 10 mg/L. Les données obtenues aux stations NAQUADAT entre 1980 et 1985 indiquent que la concentration varie entre moins de 0,001 mg/L et 90,0 mg/L. Dans le « secteur des lacs expérimentaux », dans le Nord-Ouest de l'Ontario, une concentration moyenne en fer de 0,081 mg/L a été enregistrée en septembre 1973, alors qu'elle était de 0,035 mg/L dans un petit lac acide situé à proximité de Sudbury, en Ontario. On rapporte une concentration moyenne de 0,12 mg/L en 1976 dans les Grands Lacs; près d'effluents industriels, la concentration variait entre 0,3 et 0,7 mg/L. En septembre 1985, on a enregistré des concentrations de fer de 0,723 mg/L et de 0,055 mg/L dans le lac Huron (à hauteur de Goderich, Ontario) et dans le lac Supérieur (à hauteur de Thunder Bay, Ontario), respectivement.

Des données provenant d'un nombre limité de stations d'eau potable au Canada montrent que la concentration de fer dans l'eau potable est ordinairement inférieure à 1 mg/L et est souvent de moins de 0,3 mg/L. La plupart des procédés de traitement de l'eau permettent d'éliminer le fer insoluble, c'est-à-dire la forme principale de fer trouvée dans les systèmes aquatiques. C'est ainsi qu'en Ontario la concentration moyenne de fer dans l'eau brute, échantillonnée à 17 stations au cours de 1985, a été

établie à 0,339 mg/L, alors que la concentration moyenne dans l'eau traitée tait de 0,046 mg/L.

Le fer trouvé en suspension dans l'atmosphère y est généralement entraîné avec les émissions des installations de l'industrie du fer et de l'acier, des centrales thermiques et des incinérateurs. Au cours d'une étude sur la qualité de l'air à travers l'Ontario, on a vérifié en 1982 la répartition géographique des métaux à l'état de traces, y compris le fer, dans les précipitations et dans l'air. On a observé, du Sud au Nord de la province, une tendance générale à la baisse de la concentration de fer dans l'air et dans les précipitations ainsi que dans les dépôts secs et humides. La concentration moyenne dans l'air variait entre 0,110  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dans le Sud et 0,091  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dans le Nord. De façon similaire, la moyenne annuelle des dépôts secs de fer variait entre 36,22  $\text{mg}/\text{m}^2$  dans le Sud et 29,91  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  dans le Nord. La moyenne annuelle des dépôts humides (associés aux précipitations) a varié entre 44,8  $\text{mg}/\text{m}^2$  dans le Sud et 28,1  $\text{mg}/\text{m}^2$  dans le Nord. Aux termes d'un relevé étalé sur dix ans, on a observé que la concentration moyenne de fer dans l'air de l'Ontario est restée stable, entre 1981 et 1985, à 0,7 ou 0,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . L'analyse des particules totales en suspension dans l'air au-dessus d'Edmonton a montré que la concentration moyenne dans l'air avait varié, de novembre 1978 à juillet-août 1979, de 1,66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  à 4,10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La teneur en fer des aliments varie considérablement. Les céréales (moyenne : 0,0295 mg/g) et la viande (moyenne : 0,0262 mg/g) sont les principales sources alimentaires de cet élément. La teneur en fer de la plupart des autres aliments naturels est inférieure à 0,020 mg/g. Elle peut être quelque peu supérieure dans les aliments enrichis de fer ou dans ceux qui sont cuits dans des ustensiles en fer. Il semble que la teneur en fer des produits alimentaires diminue à l'ébullition.

## **II.6.2 Effets sur la santé**

### **II.6.2.1 Besoins essentiels**

Le fer est un élément essentiel à la nutrition; il entre dans la composition des cytochromes, des porphyrines et des métalloenzymes. Les besoins nutritionnels en fer varient selon le sexe et l'âge des personnes; les enfants en bas âge ou plus âgés et les femmes en âge de procréer sont les plus exposés à des carences en fer. Les apports nutritionnels recommandés pour les

Canadiens indiquent que, chez les adultes, les hommes ont besoin de huit mg de fer par jour, les femmes en âge de procréer, de quatorze et les femmes post-ménopausées, de sept.

Les carences en fer peuvent avoir certains effets, notamment une insuffisance du développement mental et de l'activité chez l'enfant, un taux élevé de catécholamines et une tendance à l'agitation chez l'enfant, une perte de rendement au travail chez l'adulte et, dans les cas graves, l'anémie et une oxygénation compromise

### **II.6.2.2 Effets toxiques**

L'ingestion de grandes quantités de fer produit une hématochromatose; dans cette affection, les mécanismes normaux de régulation n'agissent plus efficacement et il se produit des lésions de tissus par suite de l'accumulation du fer. Cette affection apparaît rarement par suite d'une simple surcharge alimentaire. On a toutefois observé, dans certains cas d'alcoolisme, des lésions tissulaires associées à des apports excessifs de fer provenant des boissons alcoolisées. La consommation soutenue d'aliments acides cuits dans des plats en fer a aussi causé, dans certains cas, des lésions tissulaires.

L'ingestion de grandes quantités de comprimés de fer a déjà provoqué des intoxications chez de jeunes enfants. Puisque les comprimés de fer pour adultes contiennent parfois beaucoup plus de fer élémentaire que les comprimés pour enfants, l'ingestion accidentelle, par des enfants, de suppléments de fer destinés aux adultes peut provoquer une intoxication. On considère que trois grammes de sulfate de Fe(II) constituent la dose létale pour un enfant de deux ans. La dose létale pour un homme adulte est comprise entre 14 et 17,5 g. Il se fait une bonne consommation de suppléments de fer (une étude cite le chiffre de 14 % des femmes préméno pausées) sans qu'on rapporte d'effets toxiques, sinon des troubles gastro-intestinaux.

Il semble que l'on n'a observé aucun signe de toxicité par le fer d'origine alimentaire dans la population en général. Puisque l'absorption est régulée, les organes ne sont généralement pas exposés au fer en forte concentration. Les sources pharmaceutiques de fer et certains états pathologiques tels que l'hématochromatose essentielle ainsi que la thalassémie majeure (laquelle nécessite bon nombre de transfusions sanguines) conduisent à des concentrations élevées en fer. On a signalé que les personnes souffrant d'une surcharge en fer sont davantage exposées à des néoplasmes.



## II.6.1 Le sulfate ferreux

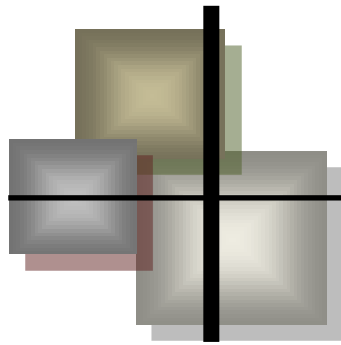
Anhydre se présente sous la forme de cristaux blancs orthorhombiques. Le monohydrate : cristaux blanc-jaune monocliniques.

L'heptahydrate : cristaux bleu-vert monocliniques. Exposé à l'air, il se couvre d'oxyde de fer orangé.

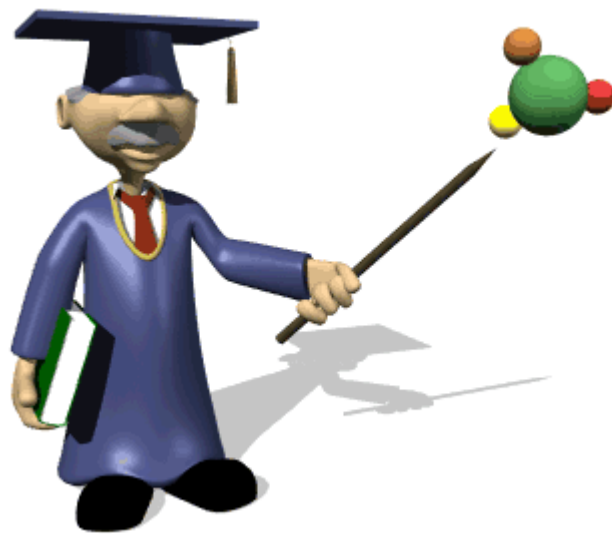
### Utilisations

Anti-mousse, traitement du bois, supplément alimentaire, prévention de la carence des plantes en fer (chlorose), placage au fer.

L'encre des moines du Moyen Âge était fabriquée à base de sulfate ferreux et de noix de galle . Cette encre est noire à la préparation et brunit avec le temps.



# **Chapitre III : L'ADSORPTION**



### III.1 Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [2].

### III.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [3]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

L'adsorption peut être physique ou chimique.

### III.3 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq III.1}$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1)

$C_0$  : concentration initiale (mg.L-1)

$C_e$  : concentrations à l'équilibre (mg.L-1)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (Ce).

### III.4 Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [4].

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_V$ ) est donnée par la relation suivante:

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_V \cdot t/2.3 \quad \text{Eq III.2}$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K'$  est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq III.3}$$

Avec,  $q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

$K_V$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

$K'$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t : temps de contact (min)

#### Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo -deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq III.4}$$

Où :

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

q : La capacité d'adsorption à l'instant t

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En intégrant l'équation (III.4) et en appliquant les conditions aux limites,  $t q = 0$  à

$t = 0$  et  $t q = t q$  à  $t = t$ , l'équation devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_c q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq III.5}$$

### III.5 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [5], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq III.6}$$

Avec :  $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$ ,  $K_c$  : constante d'équilibre,

$\Delta H$  : variation de l'Enthalpie (cal/mole),

$\Delta S$  : variation de l'Entropie (cal/mole K-1)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât,

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

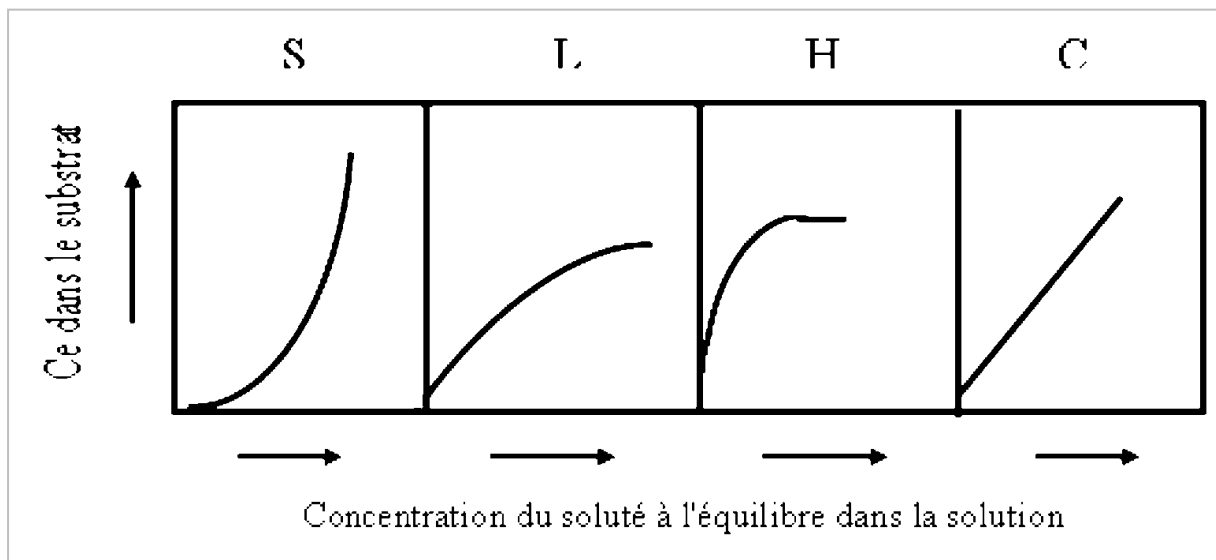
$T$  : température absolue (K).

### III.6 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (Fig. 11) illustre la forme de chaque type d'isothermes



**Fig III.1 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [6]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [6]:

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

#### III.6.1.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

#### III.6.1.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [7].

#### **III.6.1.3 Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [7].

#### **III.6.1.4 Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [7].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

### **III.7 Modélisation de l'adsorption**

#### **III.7.1. Modèle de Freundlich**

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration  $C$  peut s'exprimer par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 - a C_e^{1/n} \quad \text{Eq III.7}$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient:

$$\Gamma = K \cdot (C_e / RT) \cdot a \cdot C_e^{(1/n)-1} \quad \text{Eq III.8}$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{Eq III.9}$$

Où :

$\sigma$ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);

$\Gamma$ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

$q_e$ : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

$C_e$ : concentration à l'équilibre en (mg/l);

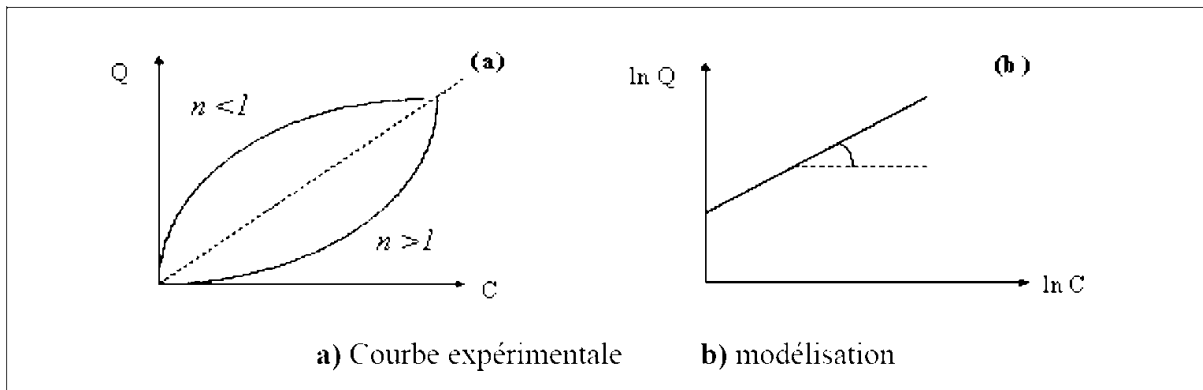
$K_F$  et  $n$ : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n$  toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad \text{Eq III.10}$$

En portant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\log K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .



**Figure III.2 :** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

### III.7.2. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [Weber *et coll* ,1991] :

- ❖ l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- ❖ l'adsorption se produit en monocouche;
- ❖ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- ❖ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ❖ le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll* . 2002 ; Avom *et coll.*, 2001]:

$$q_e = q_m \times \left[ \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad \text{Eq III.11}$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme (K.Ce) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad \text{Eq III.12}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme (K.Ce) devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

La linéarisation de l'équation conduit à l'équation suivante [Demirbas *et coll* .2006 ; Gilles *et coll* .1960]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{Eq III.13}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa et coll ., 2002 ; Avom et coll., 2001]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Eq III.14}$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g-1) ;

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L-1) ;

$a$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g-1) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$b$  : coefficient d'adsorption (L.mg-1), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

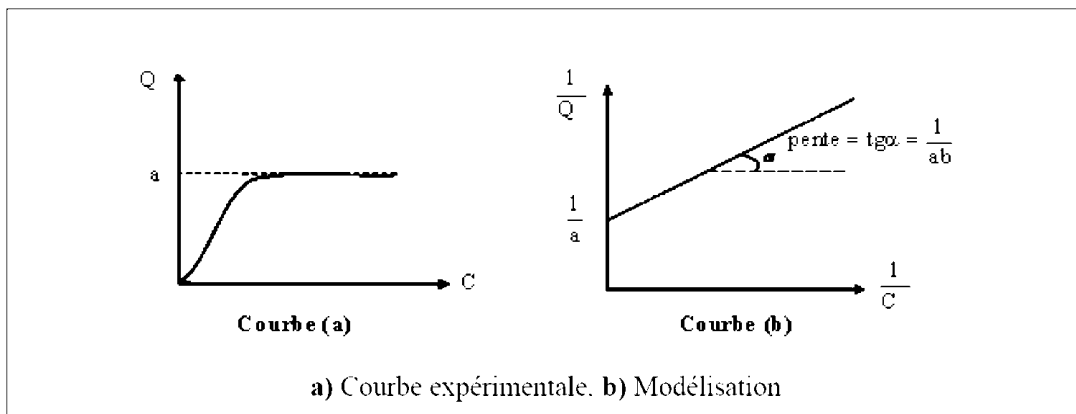
$a \cdot b = KL$  : constante d'équilibre de Langmuir (L.g-1) ;

La linéarisation de l'équation conduit à l'équation suivante [Demirbas et coll ., 2006 ; Gilles et coll ., 1960] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad \text{Eq III.15}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (**figure III.3**). Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de  $a$  peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).



**Figure III.3** : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

## **III.8. L'adsorption par les argiles**

### **III.8.1. Les différents mécanismes d'adsorption**

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.

Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations [8].

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion de la surface est de même signe; et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [9].

### **III.8.2. Sélectivité de l'adsorption**

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le Lithium, le Sodium ou le calcium) adsorbés par l'argile est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont des petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par la fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile [8].

### III.8.3. Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- ✓ La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.
- ✓ Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux) [10].

#### III.8.3.1 Capacité d'échange

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogène). Le nombre de site par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbé (effet de saturation) et régle dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites [11].

#### III.8.3.2 Interaction des cations avec l'argile

D'après la structure des argiles, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations : la surface externe des particules d'argile qui se compose de la surface basale négativement chargée, les bordures des particules constitués de sites acidobasiques et un troisième site accessible aux cations (il s'agit de l'espace interfoliaire sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante).

##### ➤ Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si–OH) ou aluminol (Al–OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [11].

##### ➤ Echange d'ions dans l'interfeuillet

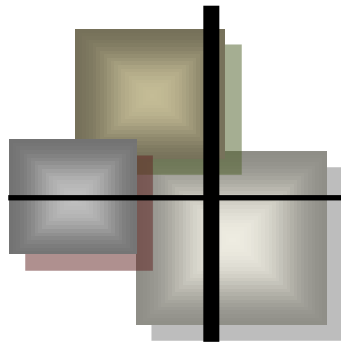
Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes

d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' $\text{Al}^{3+}$  par ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation [11].



# **Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES**



## Introduction

Dans cette partie nous présenteront les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Notamment, la technique de dosage des métaux lourds (fer et cuivre) qui est la spectroscopie d'absorption atomique « **SAA** ». Ainsi que les techniques des caractérisations des solides : spectrométrie infrarouge « **IR** ».

Nous détaillerons ensuite les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du fer(II) et du cuivre(II) sur les argiles brute (verte et rouge) et les argiles traitées (verte et rouge).

### IV.1 Méthodes d'analyses

#### IV.1.1. Spectroscopie d'absorption atomique « **SAA** »

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple.

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs car elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire et facilité de préparation des solutions étalons.

##### • La loi d'absorption en absorption atomique

La loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique  $a$ , au trajet optique  $b$  et à la concentration  $c$ , peut être représentée par la relation suivante :

$$A = a.b.c \text{ et } A = \log I_0/I$$

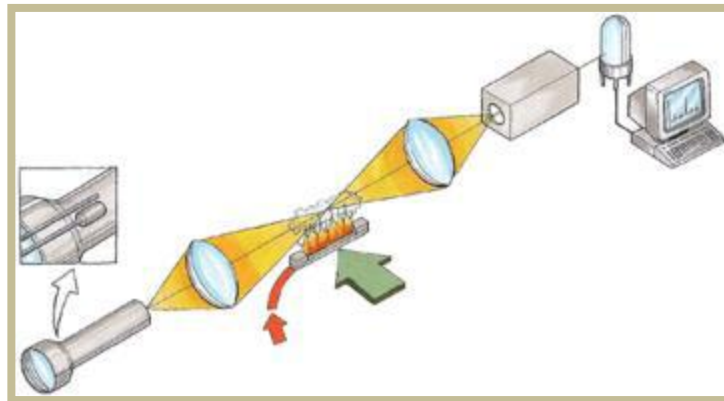
- ✓  $I$  : intensité après absorption par les atomes.
- ✓  $I_0$  : intensité initiale de la source lumineuse.

## ◉ Instrumentation

La source de mesures pour l'absorption atomique la plus courante est la lampe à cathode creuse. Elle consiste en une anode de tungstène et une cathode cylindrique sise dans un tube en verre contenant un gaz inerte, comme l'argon. La cathode est composée de l'élément à analyser

## ◉ Echantillon

Il faut de la chaleur pour faire passer l'échantillon à l'état gazeux. La chaleur est générée par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide. Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote.

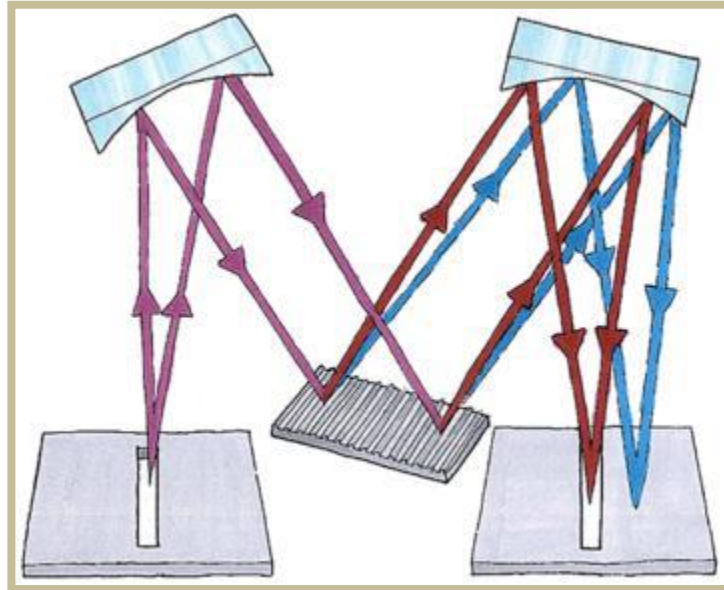


**Fig VI.1 : Echantillon de SAA**

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce-qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon.

## ◉ Analyseur

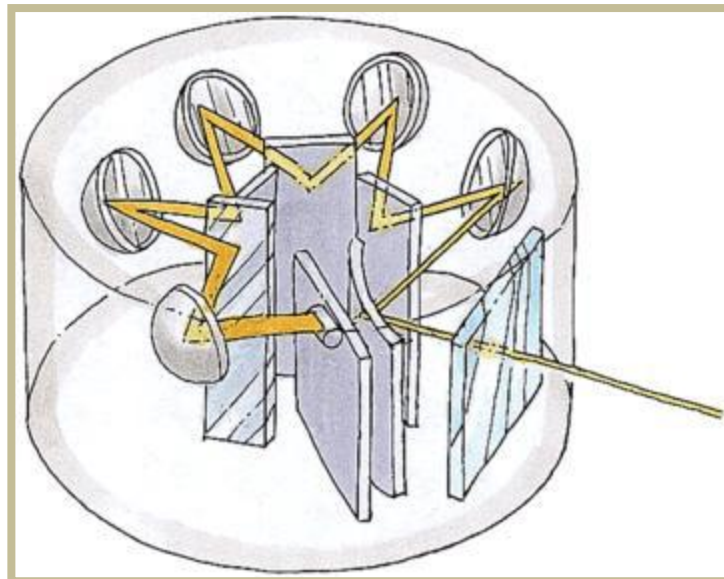
Pour isoler une bande étroite de longueurs d'ondes on utilise un monochromateur



**Fig VI.2 :** Analyseur de SAA

## ◉ Détecteur

Un photomultiplicateur convertit la lumière en signaux électriques.



**Fig VI.3 :** Détecteur de SAA

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique au sein de notre laboratoire est du type **Analytique Jena, AAS Nova A 350**.

## IV.1.2 La spectrométrie infrarouge « IR »

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.

Le spectromètre infrarouge est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche.

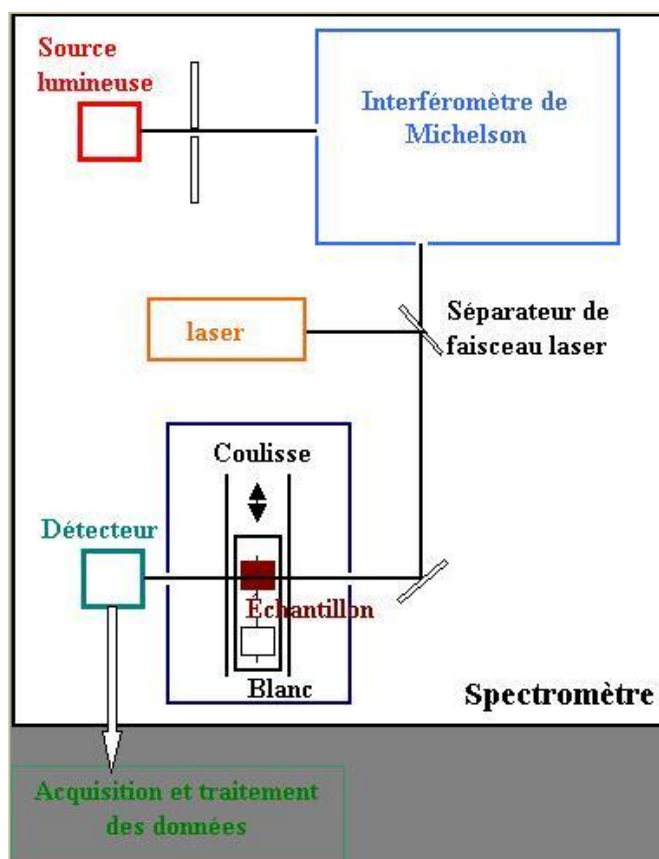


Fig VI.4 : Schéma simplifiée principe d'IR

## IV.2 Appareillage et réactifs

### IV.2.1. Appareillage

- Le pH-mètre utilisé menu d'une électrode combinée en verre. L'électrode est remplie avec une solution de KCl. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampon Orion de pH 4, 7.
- L'agitation est effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique IKA.
- Une étuve
- Balance analytique de précision

### IV.2.2. Réactifs

- Les solutions de Fe(II) et de Cu(II) sont préparées respectivement à partir du  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Pour ajuster le pH, NaOH et  $\text{HNO}_3$  sont utilisés.
- L'hydroxyde de sodium NaOH utilisé pour le traitement d'argile.

## IV.3 Méthodes expérimentales

### IV.3.1. Effets des paramètres

Toutes les expériences ont été effectuées sous agitation. Le réacteur contenant une masse de 1g/l d'argile avec une concentration d'ions métallique de Fer et de Cuivre de 100 ppm.

Les concentrations en ions métalliques sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme : air/acétylène.

La capacité de fixation est calculée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad \text{Eq IV.1}$$

Ou :

- ✗  $q_e$  : Capacité d'adsorption (fixation) (mg/g)
- ✗  $C_0$  : Concentration initiale du métal (mg/l) à  $t=0$
- ✗  $C_e$  : C concentration résiduelle du métal (mg/l)
- ✗  $V$  : Volume de la solution (l)
- ✗  $m$  : La masse de l'adsorbant (g)

### IV.3.2. Cinétique d'adsorption

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Le but de cette étude est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le fer ou le cuivre) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Les concentrations en métaux lourds.

Tandis que les prélèvements des échantillons sont réalisés avec des intervalles de temps variables. Et ceci dans les conditions opératoires suivantes

◆ Masse d'adsorbant	m=0,1g
◆ Concentration initiale du (Fer, Cuivre)	C <sub>0</sub> =100 ppm(mg/l)
◆ Vitesse d'agitation	w=250 tr/min
◆ Durée	t= 3 heures
◆ Température	T=25°C

Lors de cette expérience, les solutions prélevées ont été filtrées et diluées .Cette étape est faite avec les argiles brutes et les argiles traitées

### IV.3.3. Influence de la masse d'adsorbant

Cette étude consiste à déterminer la quantité d'argile requise pour une adsorption maximale du Fer ou Cuivre en faisant varier la masse de notre adsorbant de 1 g /l jusqu'à 10 g/l .

Elle a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

◆ Masse d'adsorbant	<b>Variable (1g/l à 10g/l)</b>
◆ Concentration initiale du (Fer, Cuivre)	C <sub>0</sub> =100 ppm(mg/l)
◆ Vitesse d'agitation	w=250 tr/min
◆ Durée	<b>t= Temps d'équilibre</b>
◆ Température	T=25°C

#### IV.3.4. Influence du pH

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux

Ainsi, les études de l'adsorption des trois métaux lourds étudiés (Fe et Cu) sur les argiles sont effectuées pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 12. Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté, si besoin, en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide nitrique. Et ceci dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Masse d'adsorbant	<b>m=masse optimale</b>
◆ Concentration initiale du (Fer, Cuivre)	$C_0=100$ ppm(mg/l)
◆ Vitesse d'agitation	$w=250$ tr/min
◆ Durée	<b>t= Temps d'équilibre</b>
◆ Température	$T=25^\circ\text{C}$
<b>pH</b>	<b>Variable (1 a 12)</b>

#### IV.3.5. Isothermes d'adsorption

Cette étude se déroule à température ambiante et en présence d'oxygène. Auparavant, nous introduisons des solutions de fer ou de cuivre de concentrations, variant de 5 à 300 ppm, auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant (1g/l). Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur désirée par  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . La solution obtenue est analysée par la spectrométrie d'absorption atomique après séparation de la phase solide et la phase liquide par filtration.

Elle a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

◆ Masse d'adsorbant	<b>m=masse optimale</b>
◆ Concentration initiale du (Fer, Cuivre)	<b>Variable (5 à 300ppm)</b>
◆ Vitesse d'agitation	w=250 tr/min
◆ Durée	<b>t= Temps d'équilibre</b>
◆ Température	T=25°C
<b>pH</b>	<b>pH=Ph optimale</b>

#### IV.3.6. Le traitement d'argile

C'est un traitement classique par hydroxyde de sodium

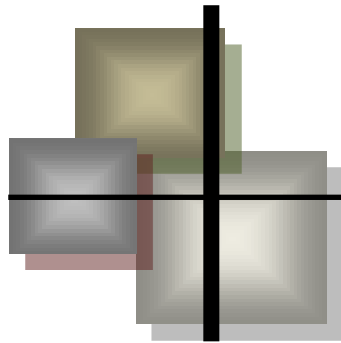
On prend 4,08g de NaOH dans un bécher de 1L puis on verse l'eau distillé



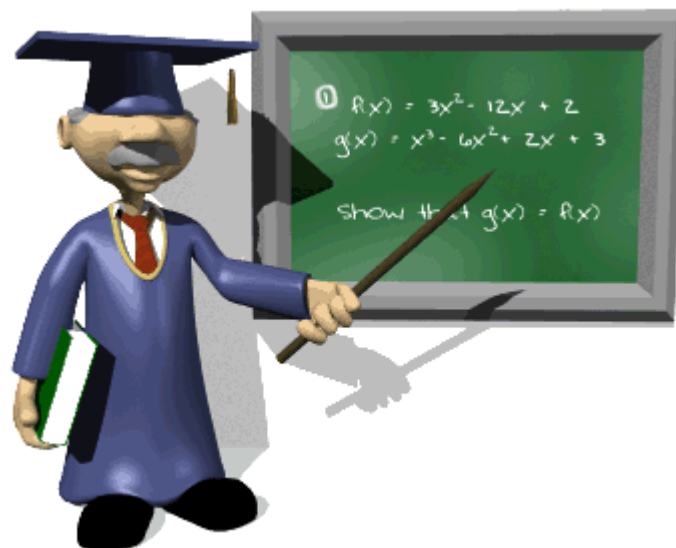
On ajoute 10 g d'argile et on laisse le mélange agité pendant 1 heure

On filtre l'argile on les sécher dans une étuve à 50°C





## **Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**



## Introduction

Ce chapitre représentera essentiellement les résultats de la caractérisation des argiles. Cette caractérisation nous a dévoilé les propriétés et les caractéristiques de nos matériaux tel que :

- Nous nous sommes proposés d'utiliser les argiles a l'état brute et traitée pour analyser leurs comportements vis à vis des métaux lourds Fe(II) et Cu(II) en solution en fonction des différents paramètres : concentration initiale en métal, pH de la suspension et le temps d'agitation, dans le but d'évaluer leurs capacités d'adsorption respectives et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

- La cinétique d'adsorption
- L'influence de la masse d'adsorbant
- L'influence du **pH**
- L'isotherme d'adsorption



**Spectroscopie  
d'absorption atomique  
SAA**

## V.1 Etude de l'adsorption

### V.1.1 Adsorption du fer sur les argiles

Dans cette partie nous avons utilisé l'argile verte et l'argile jaune dans l'adsorption du Fe(II) en solution en étudiant l'effet des différents paramètres : concentration initiale en fer, la masse de l'adsorbant, pH et le temps d'agitation.

Les conditions expérimentales élaborées pendant l'étude de chaque paramètre sont regroupées dans le **Tableau V.1**:

**Tableau V.1 :** Les conditions expérimentales réalisées pendant les expériences d'adsorption de fer à une température ambiante

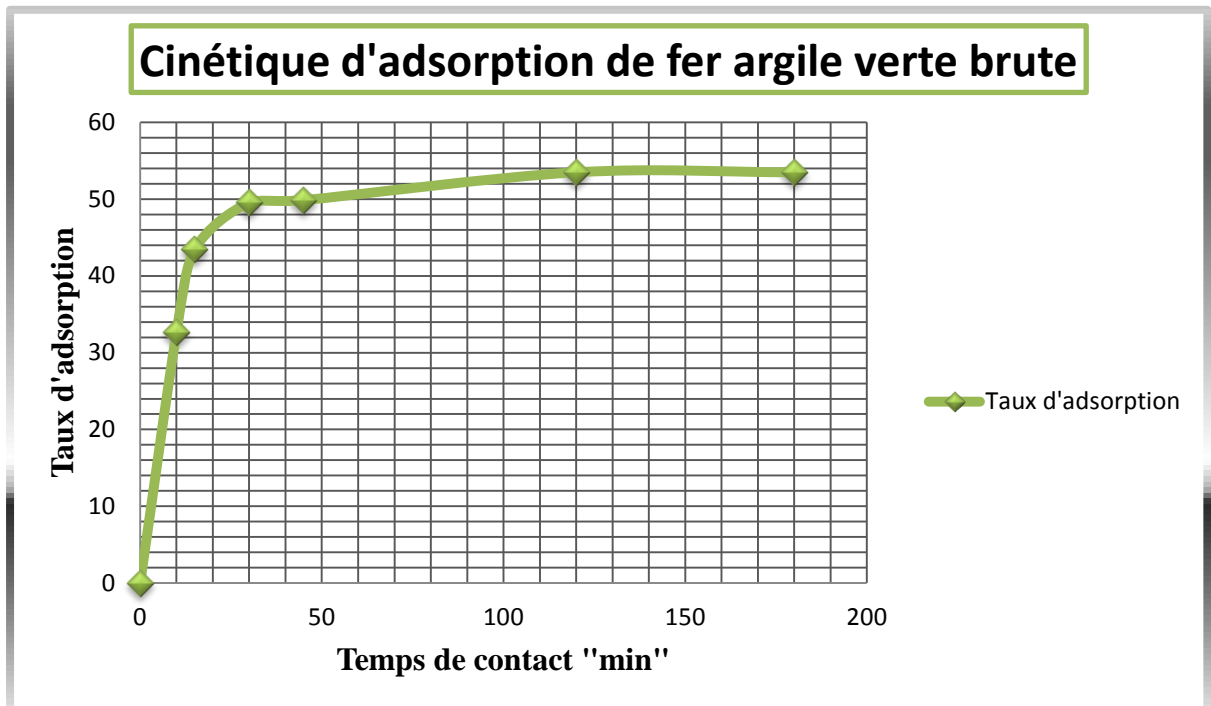
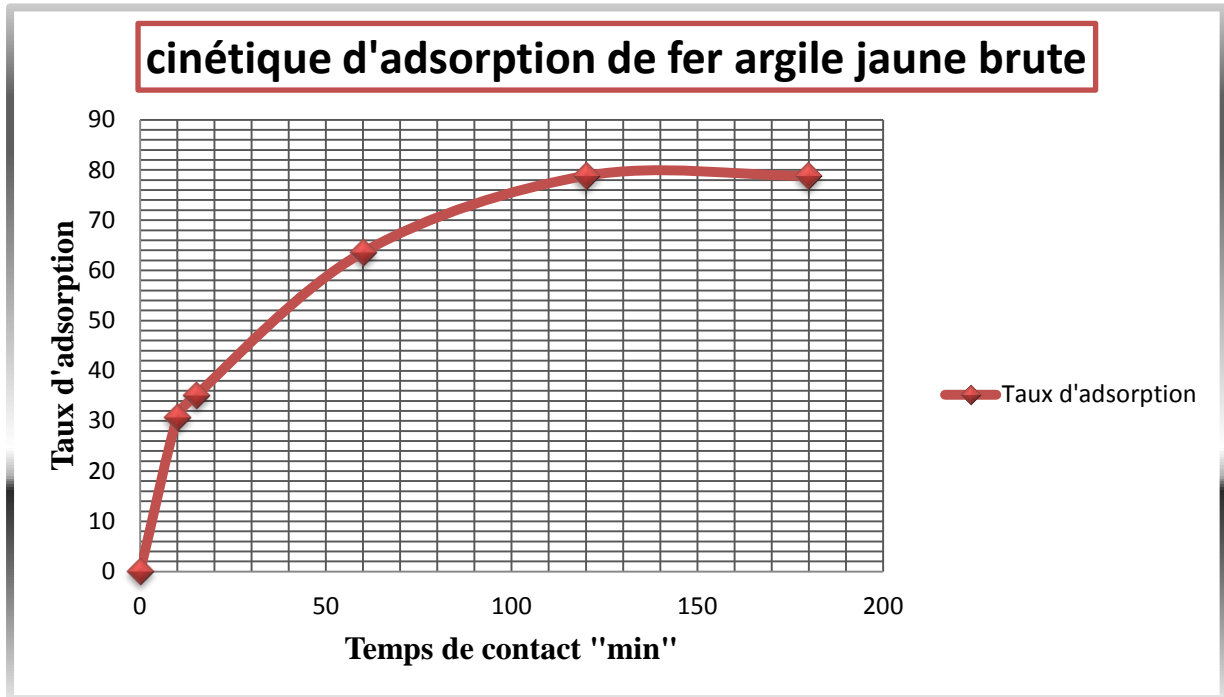
Paramètres	Concentration initiale en Fe(II)	Temps de contact	pH	La masse de l'adsorbant
Temps de contact, « minutes »	100	Variable De 1 à 180	5,5	0,1
La masse d'adsorbant « g/l »	100	90	5,5	Variable De 1 à 10 g
pH	100	90	Variable De 1 à 12	0,1
Conc. initiale Fe(II) « ppm ,mg/l »	Variable De 5 à 300	90	5 et 6	0,1

#### ■ L'étude de la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé par le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités de Fe(II) fixées, depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

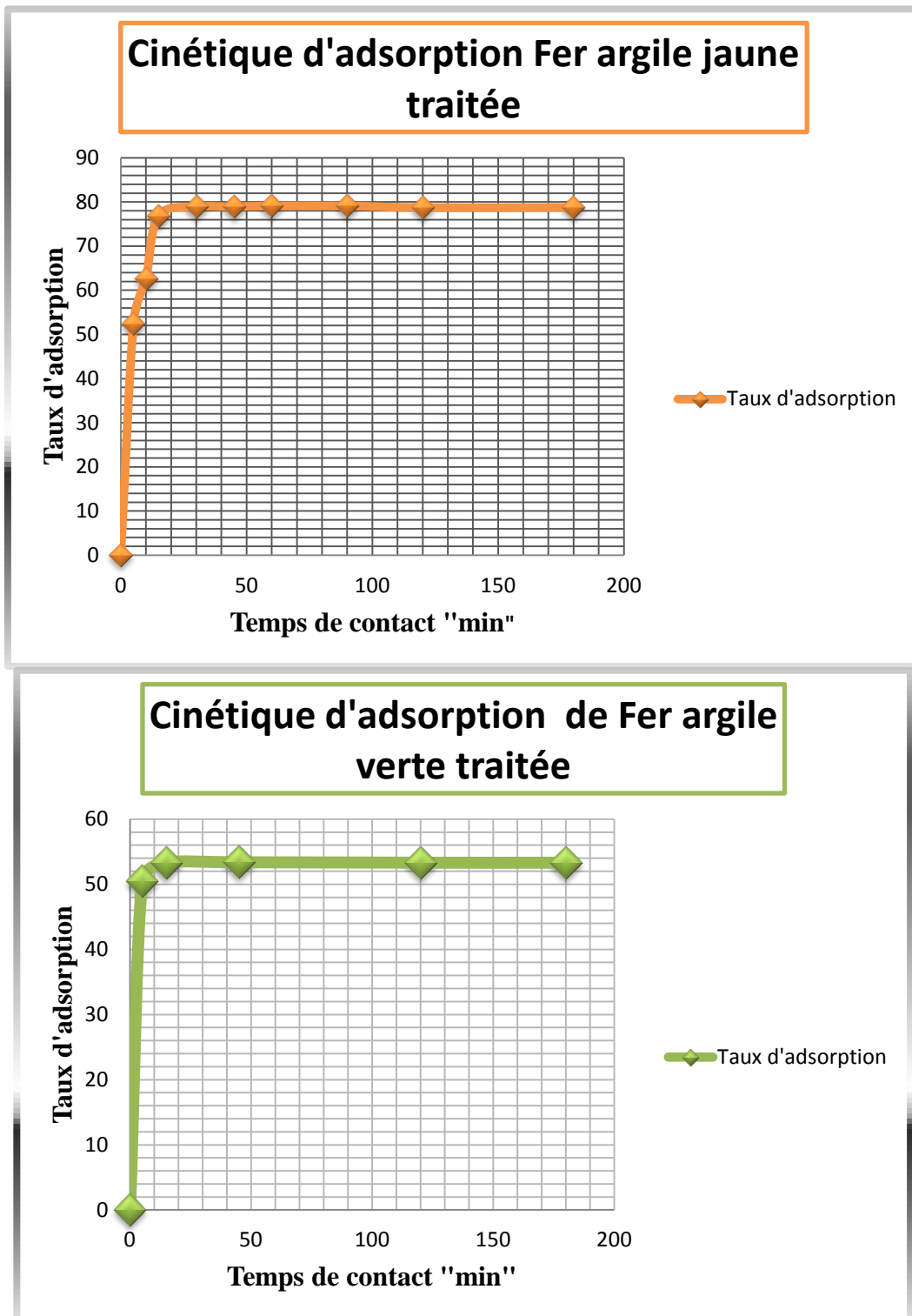
## ✘ Argile brute



**Fig V.1** : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Fe(II) sur les argiles à l'état brut

La figure ci-dessus montre que la quantité de Fer adsorbée par l'argile jaune est plus grande que celle adsorbée par l'argile verte. Une adsorption maximale (80 %) est atteinte au bout de 120 minutes de contact dans le cas de l'argile jaune alors que dans le cas de l'argile verte le maximum d'adsorption (55 %) est atteint après 90 minutes de contact.

✘ Argile traitée



**Fig V.2 :** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Fe(II) sur les argiles traitées

La figure ci-dessus montre que la quantité de Fer adsorbée par l'argile jaune est plus grande que celle adsorbée par l'argile verte après traitement aussi. Une adsorption maximale (80 %) est atteinte au bout de 15 minutes de contact dans le cas de l'argile jaune alors que dans le cas de l'argile verte le maximum d'adsorption (55 %) est atteint après 15 minutes de contact.

On observe que le taux d'adsorption reste le même après traitement.

Les résultats élaborés pendant l'étude de la cinétique d'adsorption de Fer sont regroupées dans le **Tableau V.2**:

**Tableau V.2** : Les résultats de la cinétique d'adsorption de fer

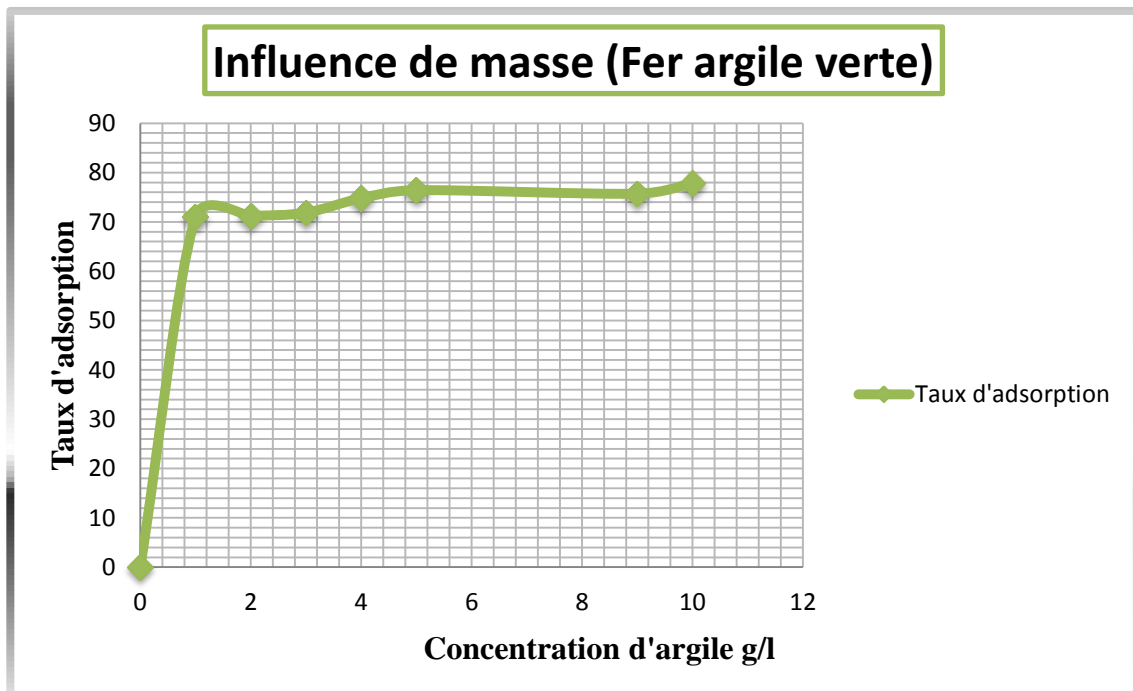
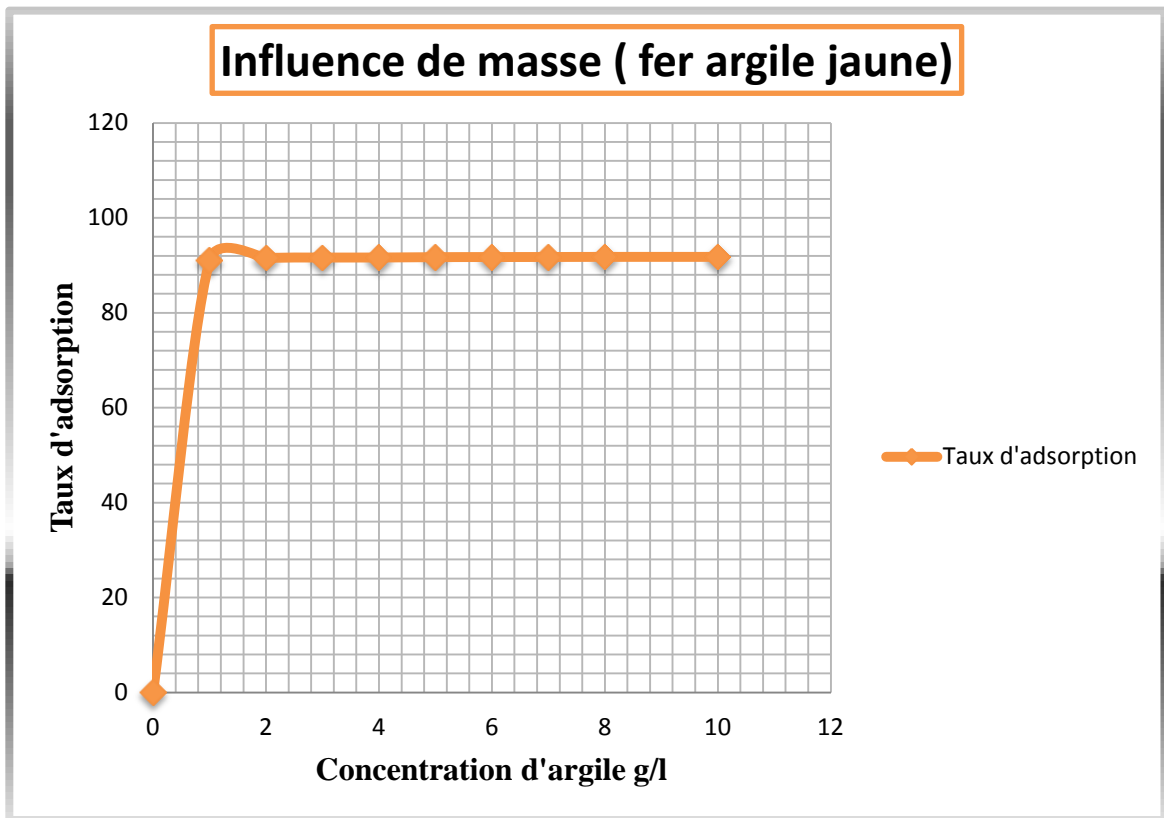
<b>Cinétique d'adsorption</b>				
	Taux d'adsorption (%)		Temps de contact (min)	
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
<b>Argile jaune</b>	80	80	<b>120</b>	15
<b>Argile verte</b>	55	55	<b>90</b>	15

Nous remarquons que les argiles brutes étudiées antérieurement ont donnés des résultats identiques à celles traitées pour la quantité adsorbée .Mais différentes pour le temps de contact en voie une diminution

Notre objectif de traitement est d'augmenté la quantité adsorbée mais dans notre cas le traitement nous a donne pas des résultats mieux alors on va continuer notre étude avec argile brute.

#### ■ L'étude de l'influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Fer a été étudiée à travers des essais d'adsorption, en utilisant une concentration en fer égale à 100 ppm , un temps d'agitation de 90 min pour l'argile verte et 120 min pour l'argile jaune et des masses variant de 1 à 10 g/l, les résultats sont illustrés dans la figure V.3.



**Fig V.3 : Influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination du fer**

A partir de cette figure nous pouvons nettement observer que :

- L'élimination de Fe (II) s'est amplifiée en augmentant la quantité de l'adsorbant.
- Lorsque la masse d'adsorbant devient supérieure à 1 g/l la courbe présente un palier correspondant à la fixation d'une quantité de fer présent en solution.

Cette étude a montré que la quantité de fer adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité d'argile utilisée est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement, du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de fer.

Le taux d'élimination des ions de Fe (II) a été beaucoup plus élevé dans le cas de l'argile jaune. L'élimination de Fe (II) a fortement augmenté pour atteindre 91% pour une masse d'argile jaune de 1 g / l. alors que le taux d'adsorption (70%) est atteint avec l'argile verte avec une densité de pulpe de 1 g/l.

Les résultats élaborés pendant l'étude de l'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de Fer sont regroupées dans le **Tableau V. 3**:

**Tableau V.3 : L'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de Fer**

	<b>L'influence de la concentration d'argile</b>	
	Taux d'élimination (%)	La masse optimale (g/l)
<b>Argile jaune</b>	91	<b>1</b>
<b>Argile verte</b>	70	<b>1</b>

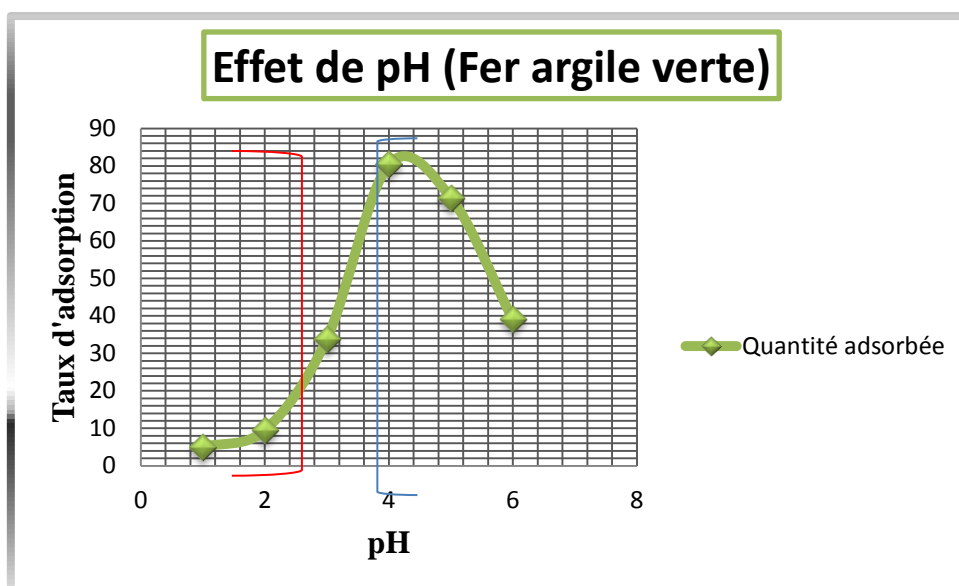
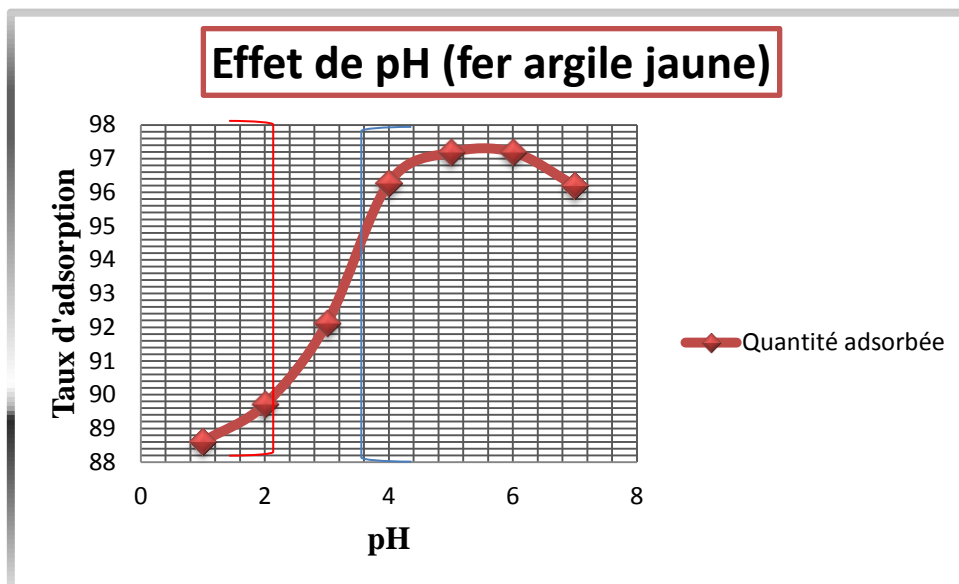
Au-delà de 1 g/l d'argile nous constatons l'apparition d'un palier. Cela indique le maximum d'adsorbant requis pour cette opération

Nous recommandons de travailler avec cette concentration pour les travaux à venir.

#### ■ L'étude de l'influence de pH

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du métal sur la surface du matériau. Par conséquent, l'effet du pH sur l'adsorption du Fe (II) par l'argile verte et jaune a été suivi dans la gamme de pH 1-12 pour une concentration en fer de 100 ppm , une masse de 1 g/l et un temps d'agitation de 90 mn et 120mn .

Il est commode de fractionner les courbes obtenues en trois régions comme la montre la Figure V.4.



**Fig V.4 : effet du pH sur l'adsorption du Fe(II)**

A travers ces courbes nous remarquons que :

- Dans la région I, où les ions  $Fe^{2+}$  sont considérés comme étant la forme prédominante [2], les ions de Fe (II) ne sont pratiquement pas adsorbés à la surface de l'argile verte ni à celle de l'argile jaune.
- Dans la région II, quand le pH passe de 3 à 4, l'adsorption passe de 90% à 97% pour l'argile jaune et de 20 % à 80% pour l'argile verte.

L'absence d'adsorption dans la région I est attribuée à la présence de  $H^+$  qui entre en compétition avec les cations  $Fe^{2+}$  ce qui entrave leur adsorption. Par conséquent, plus le pH augmente, l'adsorption de Fe (II) croît dans la région II. Il a été montré que  $Fe^{2+}$  est toujours l'espèce prédominante au pH 6 pour l'argile jaune et pH 5 pour l'argile verte

Dans la région III où le pH dépasse 5 et 6, la quantité de fer éliminé de la solution croît rapidement et atteint un maximum correspondant à un pourcentage d'élimination de l'ordre de Cet accroissement brusque d'élimination du fer est du à sa précipitation sous la forme de polymère hydroxocomplexe  $Fe(OH)_2$  qui est prédominant en raison des réactions d'hydrolyse. Toutefois, les espèces à charge positive sont également présentes à de faibles concentrations en solution aqueuse [4]

Toutefois, il est clair que l'adsorption est le processus dominant dans la région II. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale de pH qui a été choisi, où l'adsorption est maximale, est à environ 5 et 6 pour toute autre expérience.

### ■ L'isotherme d'adsorption

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes les plus utilisées parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations [6].

L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [7].

Le modèle de Langmuir qui peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Q^\circ b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

$C_e$  : concentration du plomb à l'équilibre (mg/l),

$q_e$  : quantité de plomb adsorbé par gramme de sorbant (mg/g),

$Q^\circ$  : capacité maximum d'adsorption (mg/g)

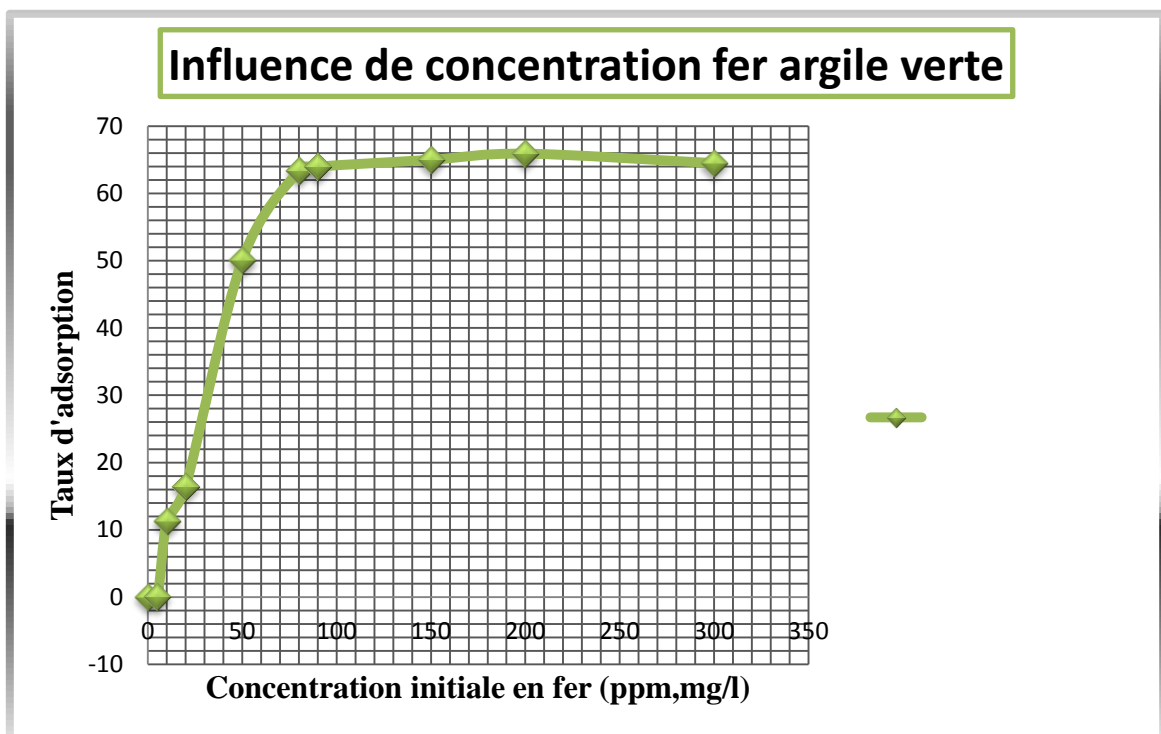
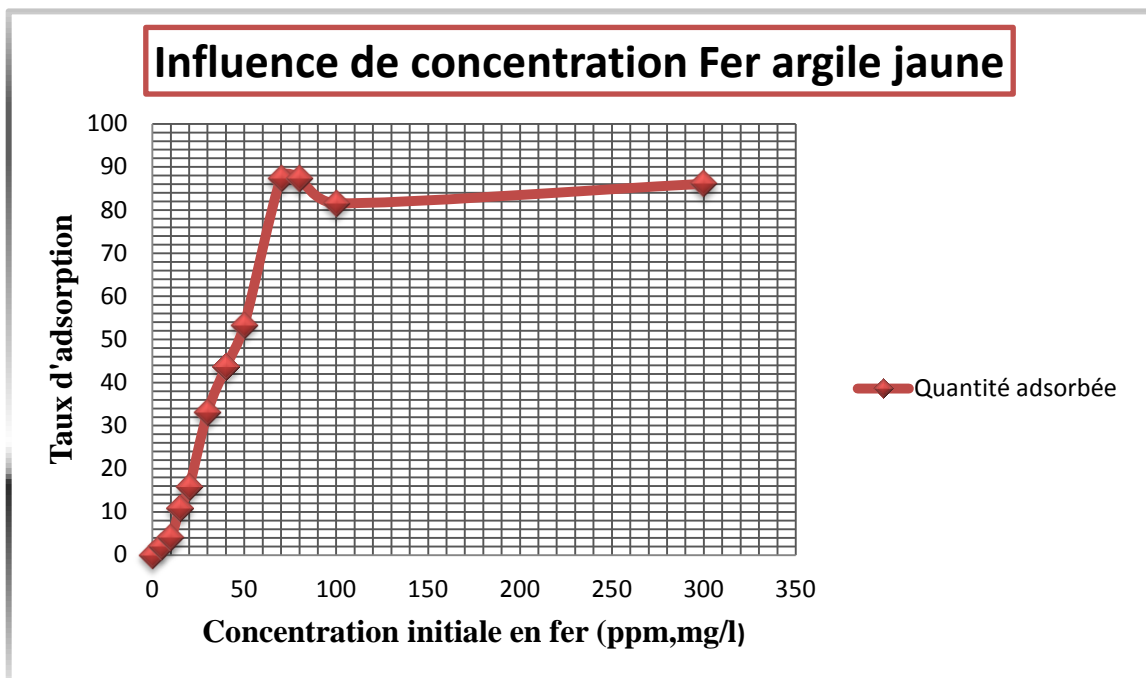
$b$  : constante d'équilibre relative à l'intensité d'adsorption (l/mg)

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$C_e / q_e = (C_e / Q^\circ) + (1 / b Q^\circ)$$

L'étude de l'effet de la concentration initiale en Fe(II) sur son adsorption a été réalisée, d'agitateurs magnétiques, en faisant varier la concentration initiale en métal dans la gamme 5 à 300 ppm a pH 5 et 6 à une masse d'argile de 1g/l.

La figure V.5 représente les résultats obtenus à l'issue de ces expériences



**Fig V.5 : Variation de la quantité de Fe II adsorbée sur l'argile en fonction de la concentration initiale en fer**

Ces graphiques montrent que la plus importante quantité de fer adsorbée est observée avec l'argile jaune environ de (86%) alors que pour l'argile verte environ de (64%)

Le type d'isotherme d'adsorption obtenu pour les deux argiles est Type I

Les formes linéaires des isothermes de Langumir d'adsorption du fer (II) sur les argiles verte et jaune à différentes concentrations sont données dans la figure V.5.a

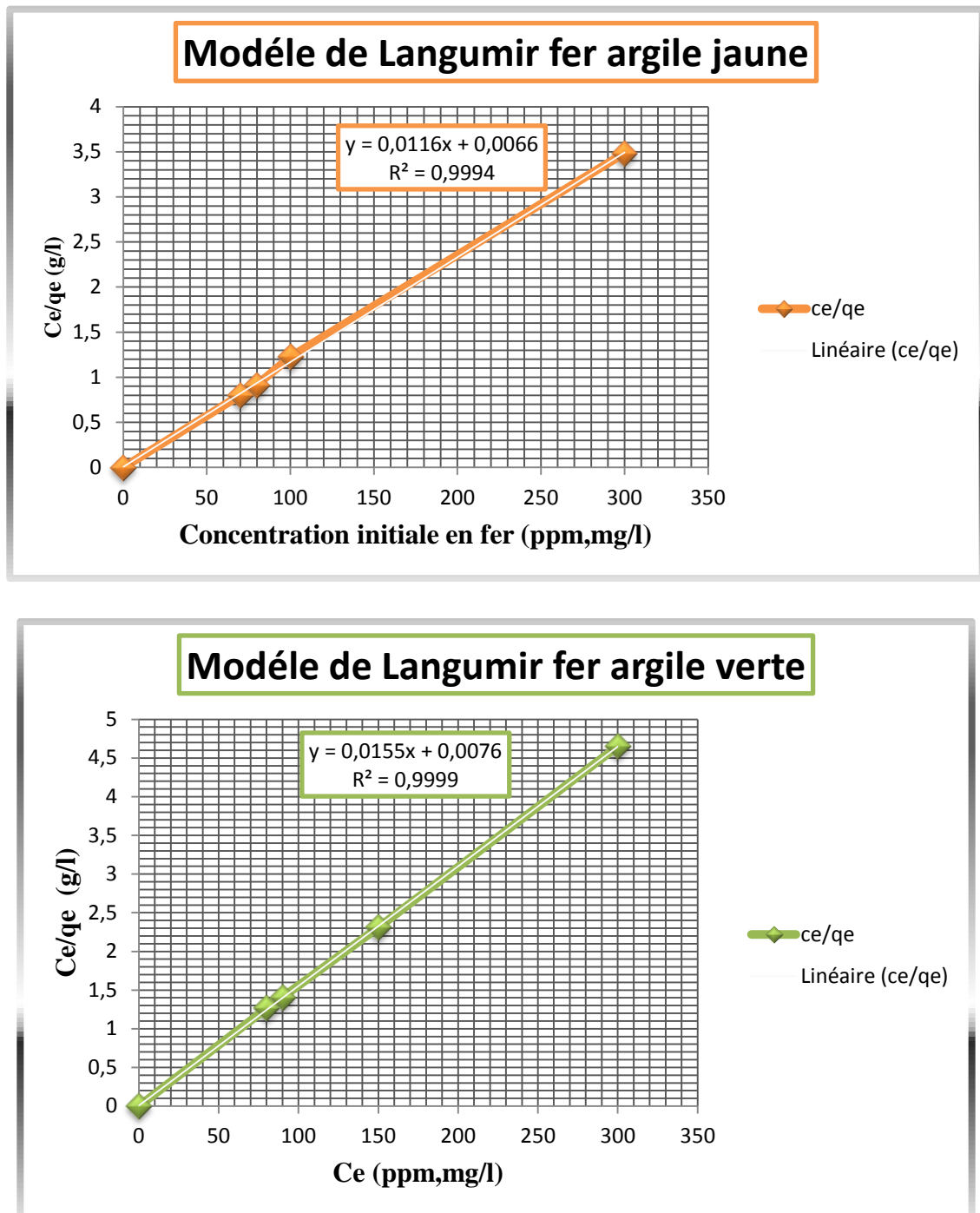
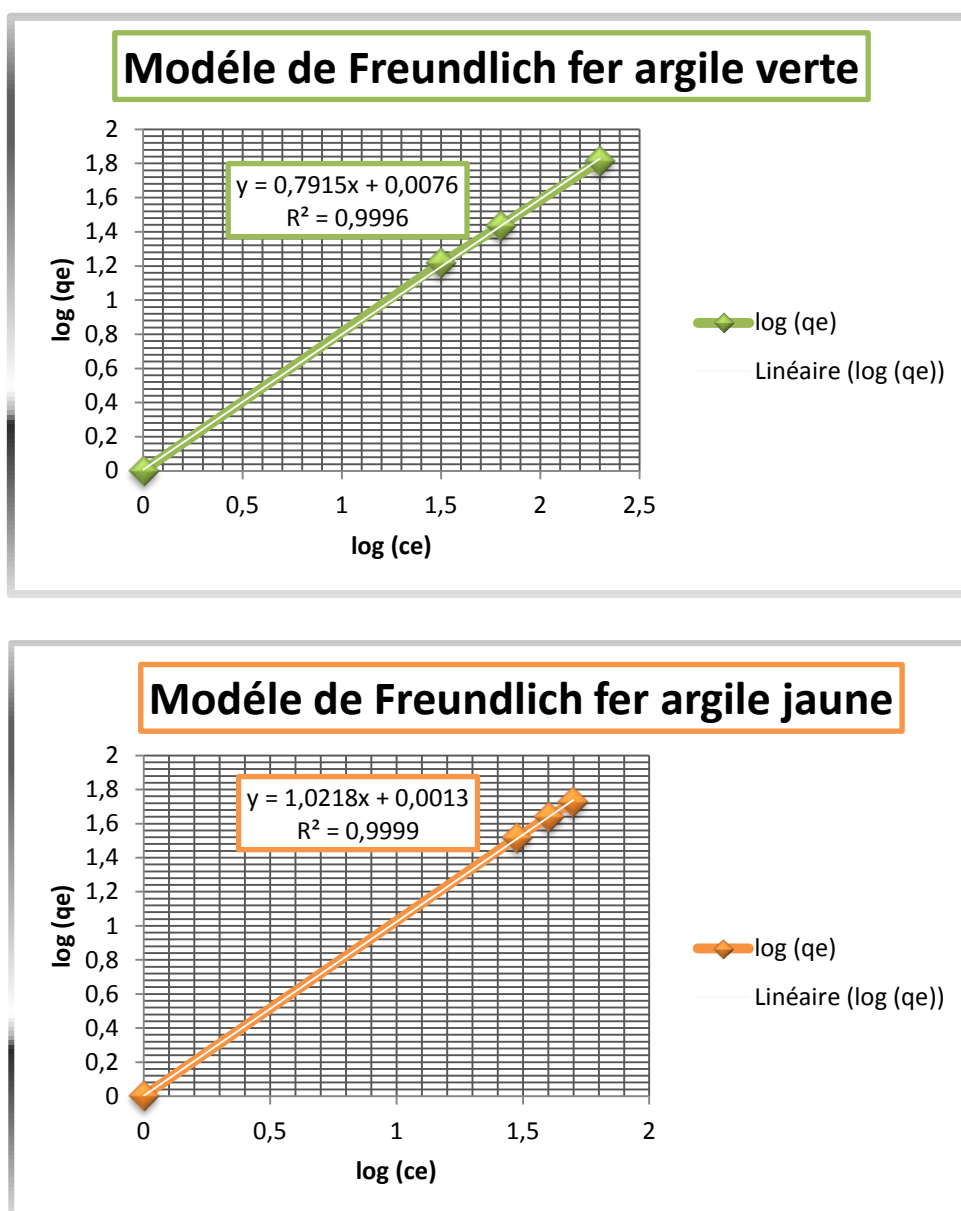


Fig V.5.a : Droite de Langumir pour l'adsorption du Fe(II) sur les argiles

**Tableau V.4: Les constantes de Langmuir pour l'adsorption par les argiles**

Argile jaune			Argile verte		
$Q_m$ (mg/g)	b (L/g)	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	b (L/g)	$R^2$
86,20	1,75	0,9994	64,51	2,03	0,9999

Les formes linéaires des isothermes de Freundlich d'adsorption du fer (II) sur les argiles verte et jaune à différentes concentrations sont données dans la figure V.5.b



**Fig V.5.b: Droite de Freundlich pour l'adsorption du Fe(II) sur les argiles**

**Tableau V.5 : Les constantes de Freundlich pour l'adsorption par les argiles**

Argile jaune			Argile verte		
n	K	R <sup>2</sup>	n	K	R <sup>2</sup>
0,978	1,002	0,9999	1,2634	1,017	0,9996

Tous les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> dépassent 0,99 ce qui montre que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir et Freundlich.

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous déduisons que les modèles de Freundlich et Langmuir peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du métaux sur les argiles dans le domaine des concentrations étudié.

#### **Modèle de Lagergen et pseudo second ordre :**

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (qt) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen (**Eq III.2**) et (**Eq III.5**) pour pseudo second ordre.

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants

Pseudo premier ordre :

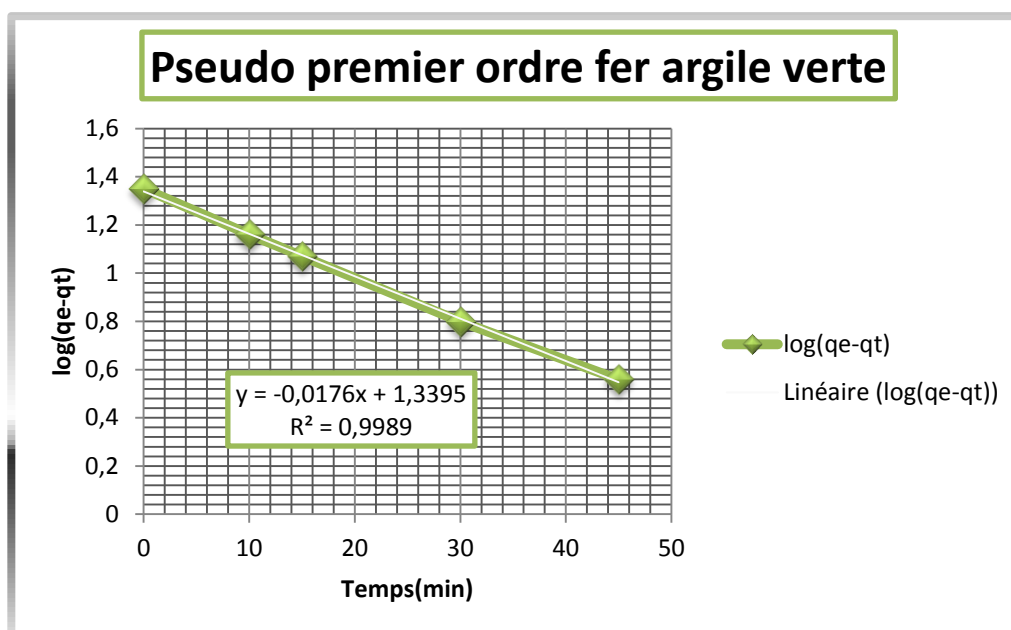
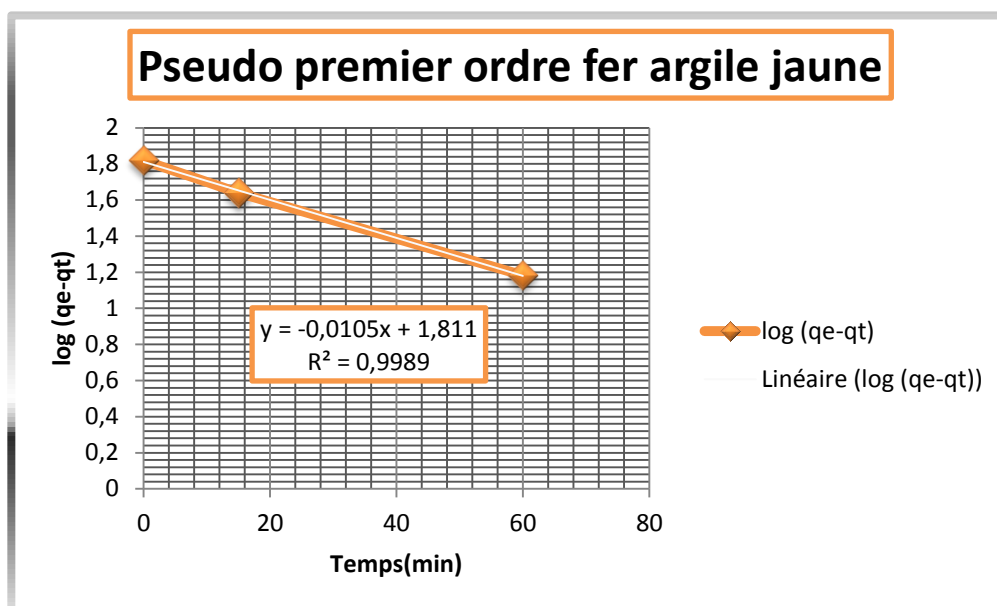


Fig V.6.a : Pseudo premier ordre du fer

Tableau V.6 : Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles

Argile jaune			Argile verte		
$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$
64,71	0,0241	0,9989	21,85	0,0405	0,9989

Pseudo deuxième ordre :

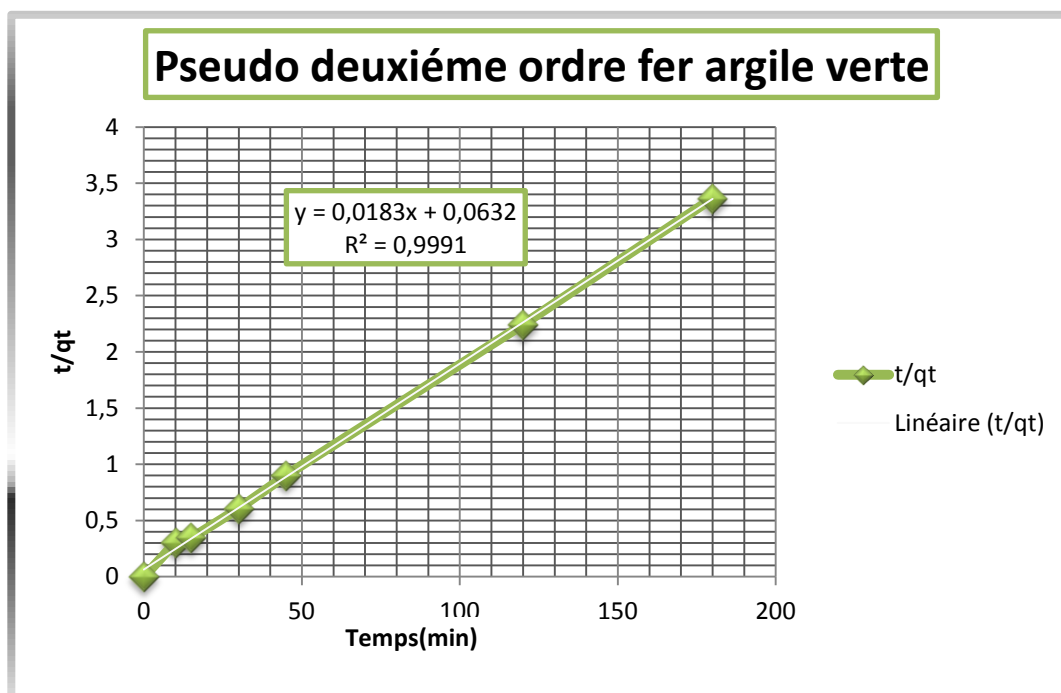
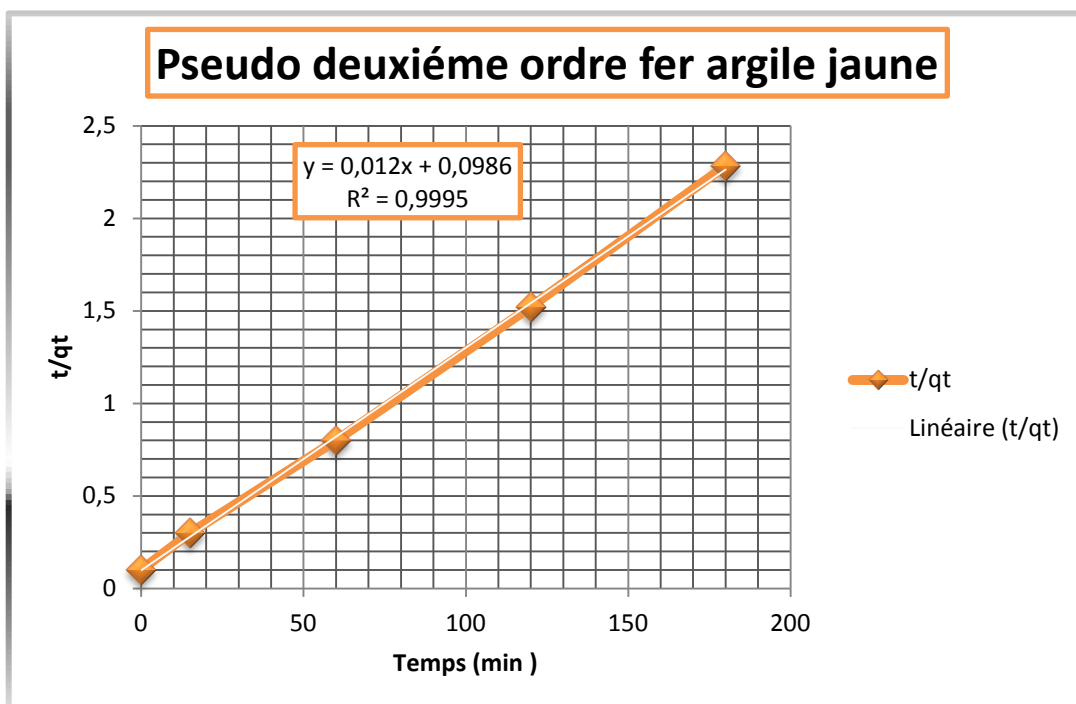


Fig V.6 .b : Pseudo deuxième ordre du fer

**Tableau V.7** : Les constantes de Pseudo second ordre pour l'adsorption par les argiles

Argile jaune			Argile verte		
$q_e(\text{mg/g})$	$K(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e(\text{mg/g})$	$K(\text{min}^{-1})$	$R^2$
83,33	0,0014	0,9995	54,64	0,0052	0,9991

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, ainsi les valeurs de quantité adsorbée équivalente il s'avère que le modèle du 2<sup>ème</sup> ordre est le plus fiable. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption d'argile verte et jaune est du deuxième ordre.

### V.2.2 Adsorption du cuivre sur les argiles

Dans cette partie nous avons utilisé l'argile verte et l'argile jaune dans l'adsorption du Cu(II) en solution en étudiant l'effet des différents paramètres : concentration initiale en cuivre, la masse de l'adsorbant, pH et le temps d'agitation.

Les conditions expérimentales élaborées pendant l'étude de chaque paramètre sont regroupées dans le **Tableau V.7**:

**Tableau V.7** : Les conditions expérimentales réalisées pendant les expériences d'adsorption de cuivre à une température ambiante

Paramètres	Concentration initiale en Cu(II)	Temps de contact	pH	La masse de l'adsorbant
Temps de contact, « minutes »	100	Variable De 1 à 180	6	0,1
La masse d'adsorbant « g »	100	120	6	Variable De 0,1 à 1 g
pH	100	120	Variable De 1 à 12	0,1
Conc. initiale Cu(II) « ppm ,mg/l »	Variable De 5 à 300	120		0,1

### ■ L'étude de la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé par le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités de Cu(II) fixées, depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

✘ Argile brute

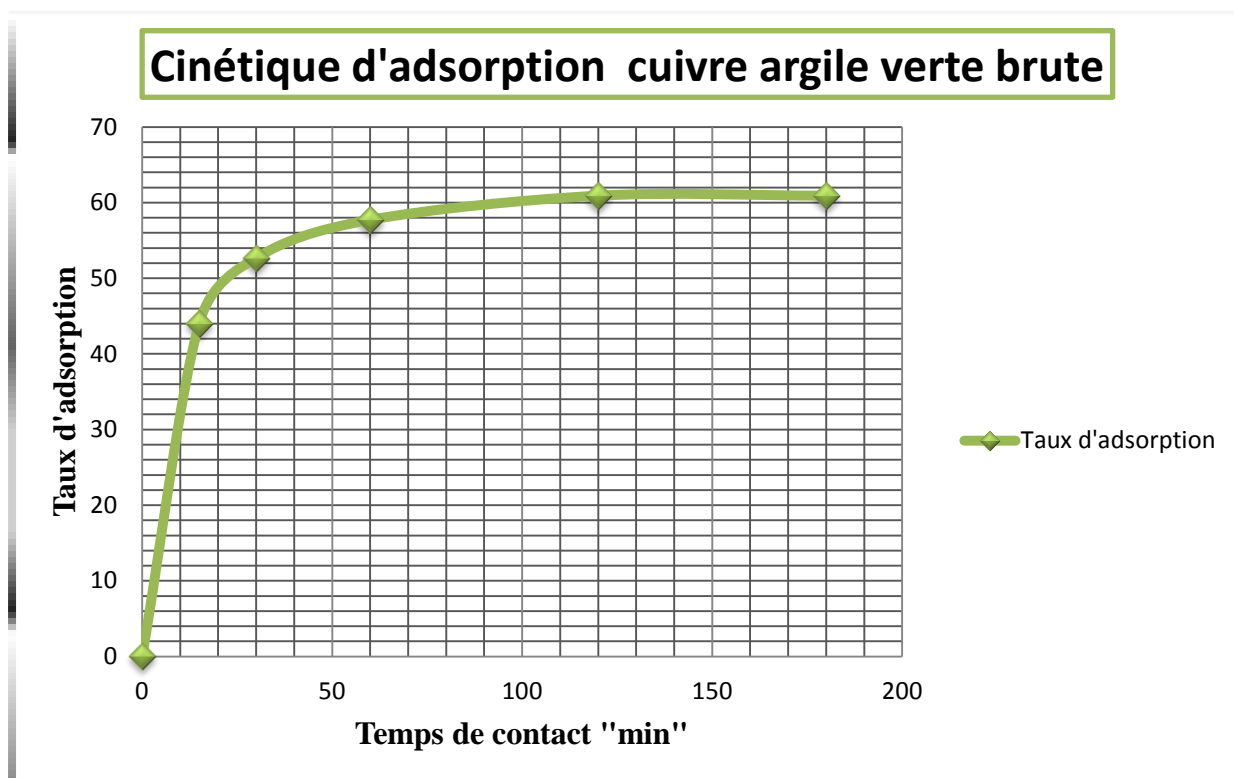
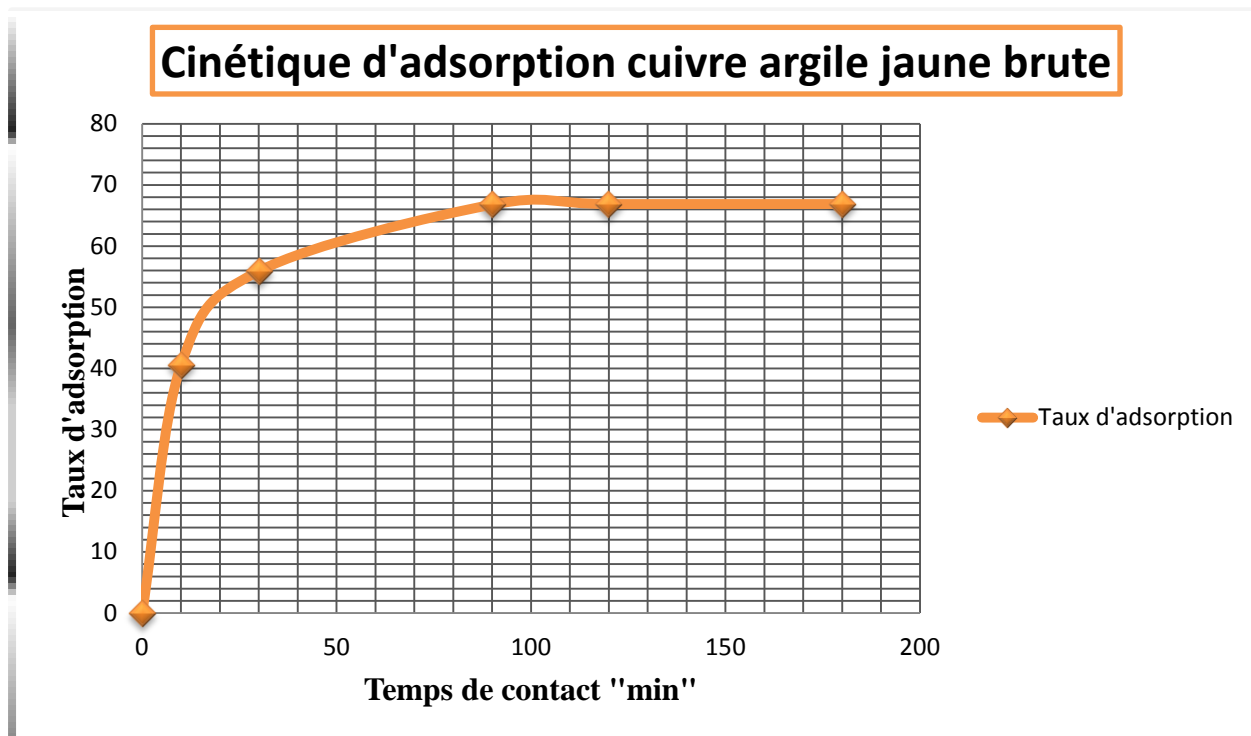


Fig V.7 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur les argiles à l'état brut

La figure ci-dessus montre que la quantité de Cuivre adsorbée par l'argile jaune est plus grande que celle adsorbée par l'argile verte. Une adsorption maximale (69%) est atteinte au bout de 90 minutes de contact dans le cas de l'argile jaune alors que dans le cas de l'argile verte le maximum d'adsorption (60%) est atteint après 120 minutes de contact.

### ✕ Argile traitée

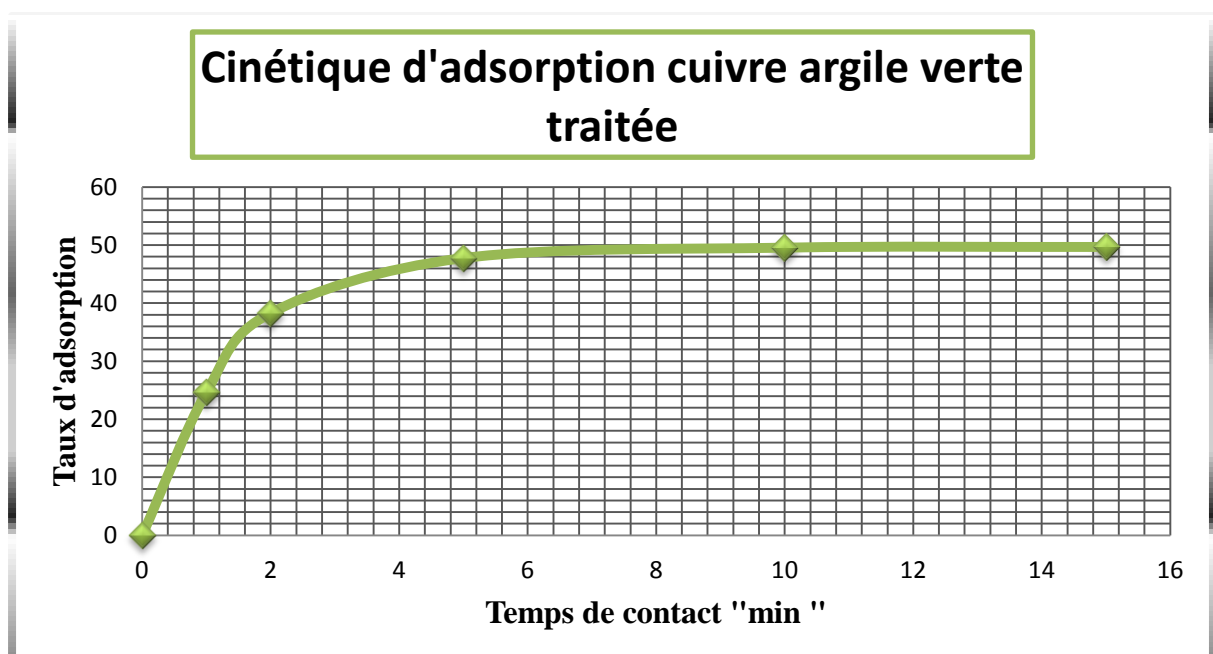
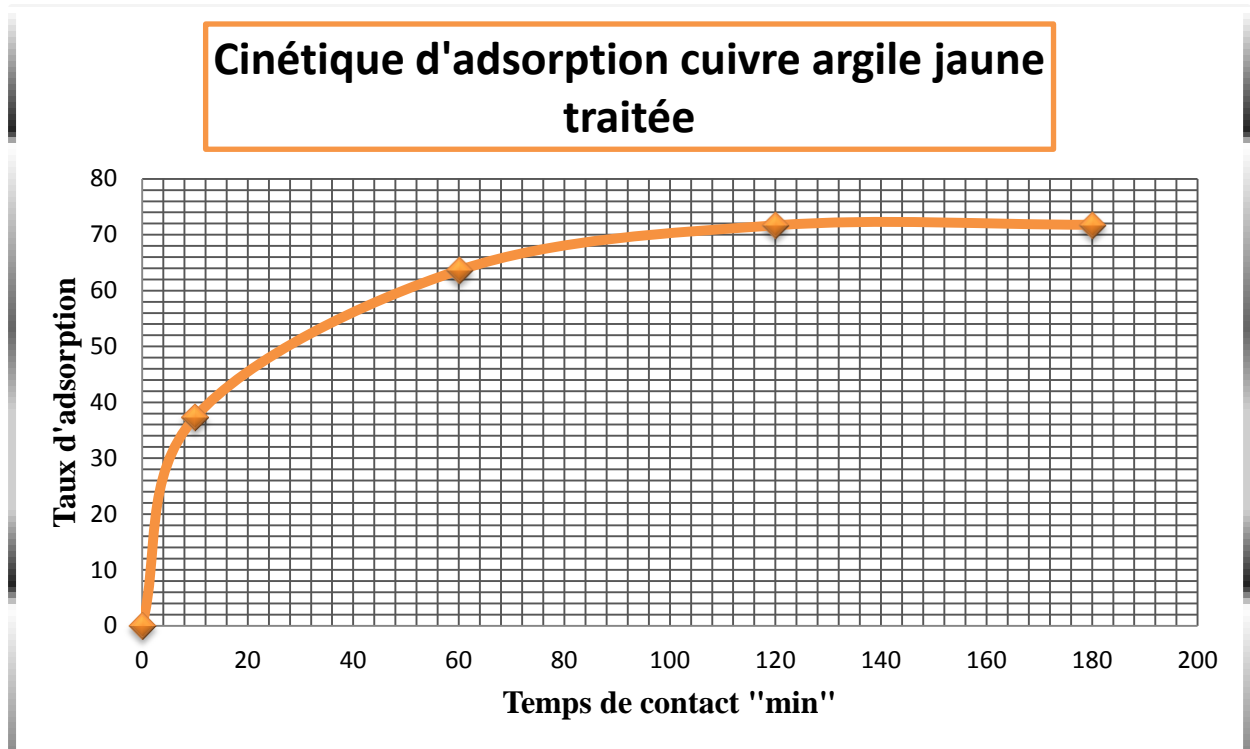


Fig V.8 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur les argiles traitées

La figure ci-dessus montre que la quantité de Cuivre adsorbée par l'argile jaune est plus grande que celle adsorbée par l'argile verte après traitement aussi. Une adsorption maximale (70 %) est atteinte au bout de 120 minutes de contact dans le cas de l'argile jaune alors que dans le cas de l'argile verte le maximum d'adsorption (50%) est atteint après 10 minutes de contact.

On observe que le taux d'adsorption reste presque le même après traitement dans le cas de l'argile jaune par contre on observe une diminution dans le cas de l'argile verte.

Les résultats élaborés pendant l'étude de la cinétique d'adsorption de Cuivre sont regroupées dans le **Tableau V.8**:

**Tableau V.8** : Les résultats de la cinétique d'adsorption de cuivre

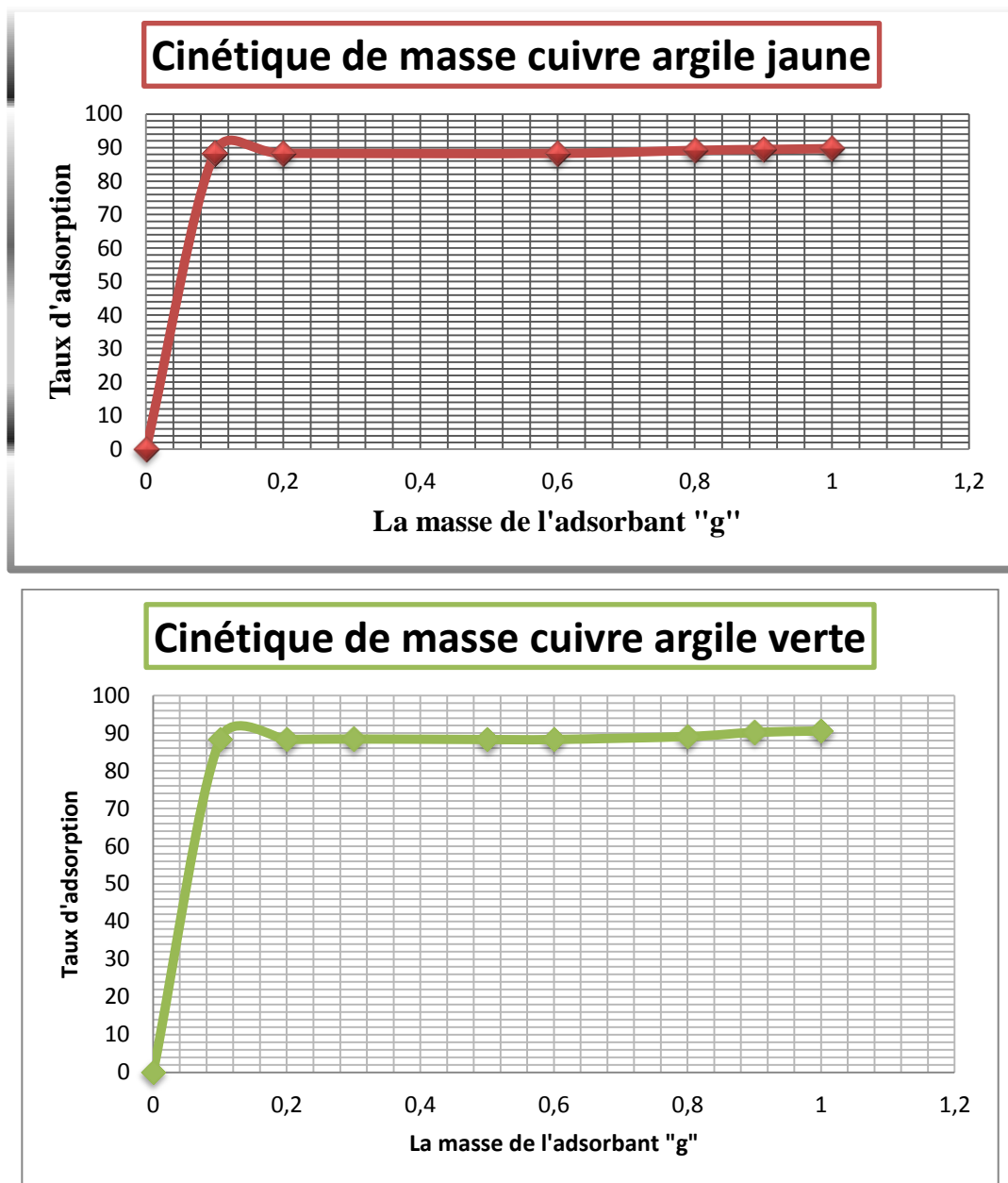
<b>Cinétique d'adsorption</b>				
	Taux d'adsorption (%)		Temps de contact (min)	
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
<b>Argile jaune</b>	69	70	<b>120</b>	120
<b>Argile verte</b>	60	50	<b>120</b>	10

Nous remarquons que les argiles brutes étudiées antérieurement ont donnés des résultats identiques à celles traitées Mais différentes pour le temps de contact en voie une diminution

Notre objectif de traitement est d'augmenté la quantité adsorbée mais dans notre cas le traitement nous a donne pas des résultats mieux alors on va continuer notre étude avec argile brute.

#### ■ L'étude de l'influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Cuivre a été étudiée à travers des essais d'adsorption, en utilisant une concentration en cuivre égale à 100 ppm, un temps d'agitation de 120 min pour l'argile verte et l'argile jaune et des masses variant de 0,1 à 1 g , les résultats sont illustrés dans la figure V.9.



**Fig V.9 :** Influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination du cuivre

A partir de cette figure nous pouvons nettement observer que :

- L'élimination de Cu (II) s'est amplifiée en augmentant la quantité de l'adsorbant.
- Pour l'argile jaune, il y a eu une augmentation substantielle de l'adsorption lorsque la dose d'adsorbant a été portée de 1 à 10 g/l.
- De même, dans le cas de l'argile verte, une augmentation significative de l'adsorption a été observée lorsque la quantité du matériau est passée de 1 à 10 g/l.

Cette étude a montré que la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité d'argile utilisée est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement, du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau

adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de cuivre.

Le taux d'élimination des ions de Cu (II) a été élevé dans le cas de l'argile jaune. L'élimination de Cu (II) a fortement augmenté pour atteindre 90% pour une masse d'argile jaune de 1 g / l. alors que le taux d'adsorption (90%) est atteint avec l'argile verte avec une densité de pulpe de 1 g/l.

Les résultats élaborés pendant l'étude de l'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de cuivre sont regroupées dans le **Tableau V.9**:

**Tableau V.9** : L'influence de la concentration d'argile sur le taux d'élimination de Cuivre

	<b>L'influence de la concentration d'argile</b>	
	Taux d'élimination (%)	La masse optimale (g)
<b>Argile jaune</b>	90	<b>0,1</b>
<b>Argile verte</b>	90	<b>0,1</b>

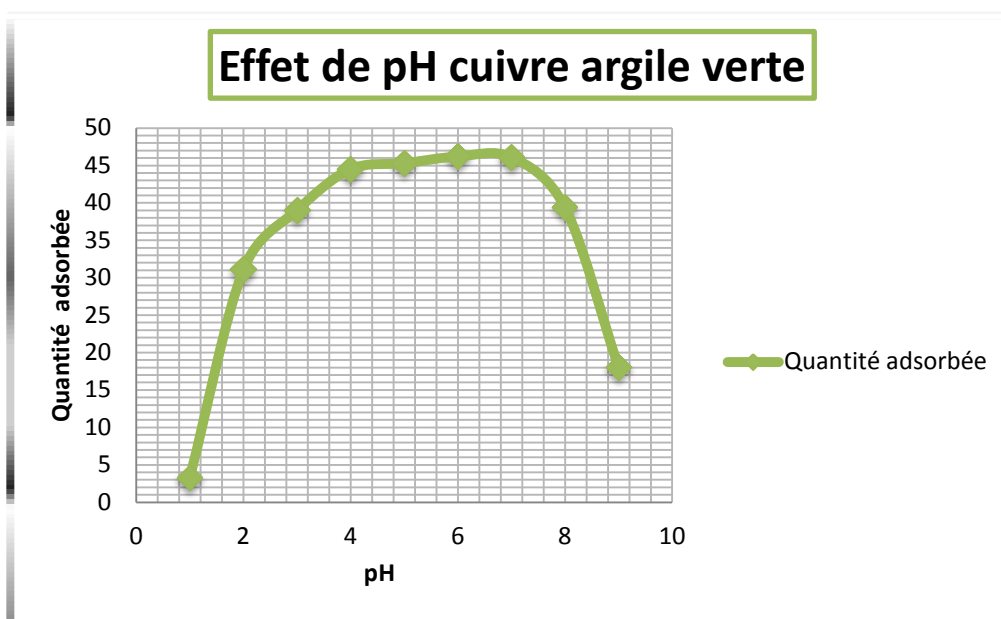
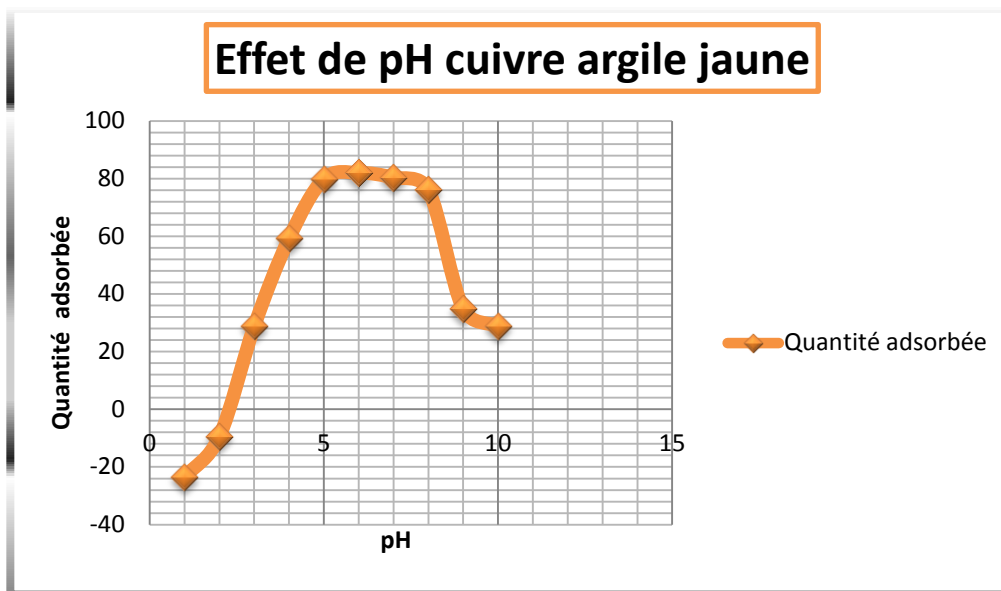
Au-delà de 0,1 g d'argile nous constatons l'apparition d'un palier. Cela indique le maximum d'adsorbant requis pour cette opération

Nous recommandons de travailler avec cette concentration pour les travaux à venir.

### ■ L'étude de l'influence de pH

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du métal sur la surface du matériau. Par conséquent, l'effet du pH sur l'adsorption du Cu (II) par l'argile verte et jaune a été suivi dans la gamme de pH 1-12 pour une concentration en cuivre de 100 ppm , une masse de 1 g/l et un temps d'agitation de 120mn .

Il est commandé de fractionner les courbes obtenues en trois régions comme montre la Figure V.10 .



**Fig V.10 : effet du pH sur l'adsorption du Cu(II)**

A travers ces courbes nous remarquons que :

- Dans la région I, où les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont considérés comme étant la forme prédominante, les ions de Cu (II) ne sont pratiquement pas adsorbés à la surface de l'argile verte ni à celle de l'argile jaune.
- Dans la région II, quand le pH passe de 3 à 6, l'adsorption passe de 28% à 82% pour l'argile jaune et de 39 % à 46% pour l'argile verte.

L'absence d'adsorption dans la région I est attribuée à la présence de  $\text{H}^+$  qui entre en compétition avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  ce qui entrave leur adsorption. Par conséquent, plus le pH augmente, l'adsorption de Cu (II) croît dans la région II. Il a été montré que  $\text{Cu}^{2+}$  est toujours l'espèce prédominante au pH 6 pour l'argile jaune et l'argile verte

Dans la région III où le pH dépasse 6, la quantité de cuivre éliminé de la solution croît rapidement et atteint un maximum correspondant à un pourcentage d'élimination de l'ordre de Cet accroissement brusque d'élimination du cuivre est du à sa précipitation sous la forme de polymère hydroxocomplexe  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  qui est prédominant en raison des réactions d'hydrolyse. Toutefois, les espèces à charge positive sont également présentes à de faibles concentrations en solution aqueuse

Toutefois, il est clair que l'adsorption est le processus dominant dans la région II. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale de pH qui a été choisi, où l'adsorption est maximale, est à environ 6 pour toute autre expérience.

### ■ L'isotherme d'adsorption

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes les plus utilisées parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations.

L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir qui peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Q^\circ b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

$C_e$  : concentration du plomb à l'équilibre (mg/l),

$q_e$  : quantité de plomb adsorbé par gramme de sorbant (mg/g),

$Q^\circ$  : capacité maximum d'adsorption (mg/g)

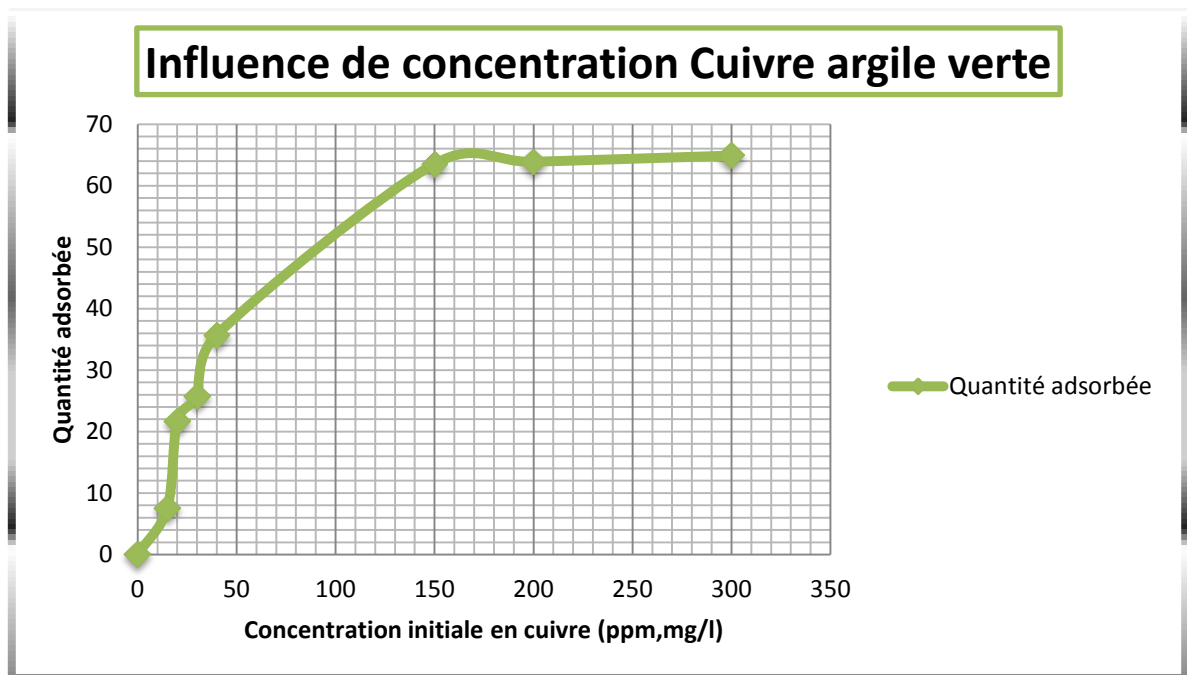
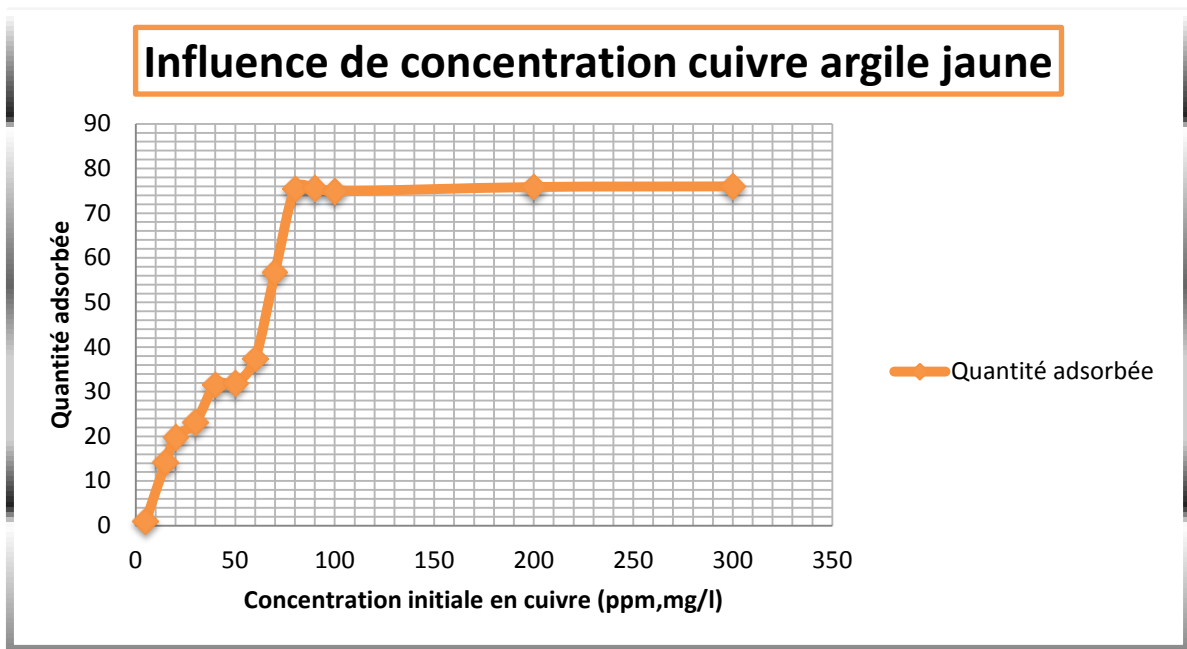
$b$  : constante d'équilibre relative à l'intensité d'adsorption (l/mg)

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$C_e / q_e = (C_e / Q^\circ) + (1 / b Q^\circ)$$

L'étude de l'effet de la concentration initiale en Cu(II) sur son adsorption a été réalisée, d'agitateurs magnétiques, en faisant varier la concentration initiale en métal dans la gamme 5 à 300 ppm a pH 6 à une masse d'argile de 1g/l.

La figure V.11 représente les résultats obtenus à l'issue de ces expériences



**Fig V.11 : Variation de la quantité de Cu II adsorbée sur l'argile en fonction de la concentration initiale en cuivre**

Ces graphiques montrent que la plus importante quantité de cuivre adsorbée est observée avec l'argile jaune environ de (76%) alors que pour l'argile verte environ de (64%)

Le type d'isotherme d'adsorption obtenu pour les deux argiles est Type I

Les formes linéaires des isothermes de Langumir d'adsorption du cuivre (II) sur les argiles verte et jaune à différentes concentrations sont données dans la figure V.11.a

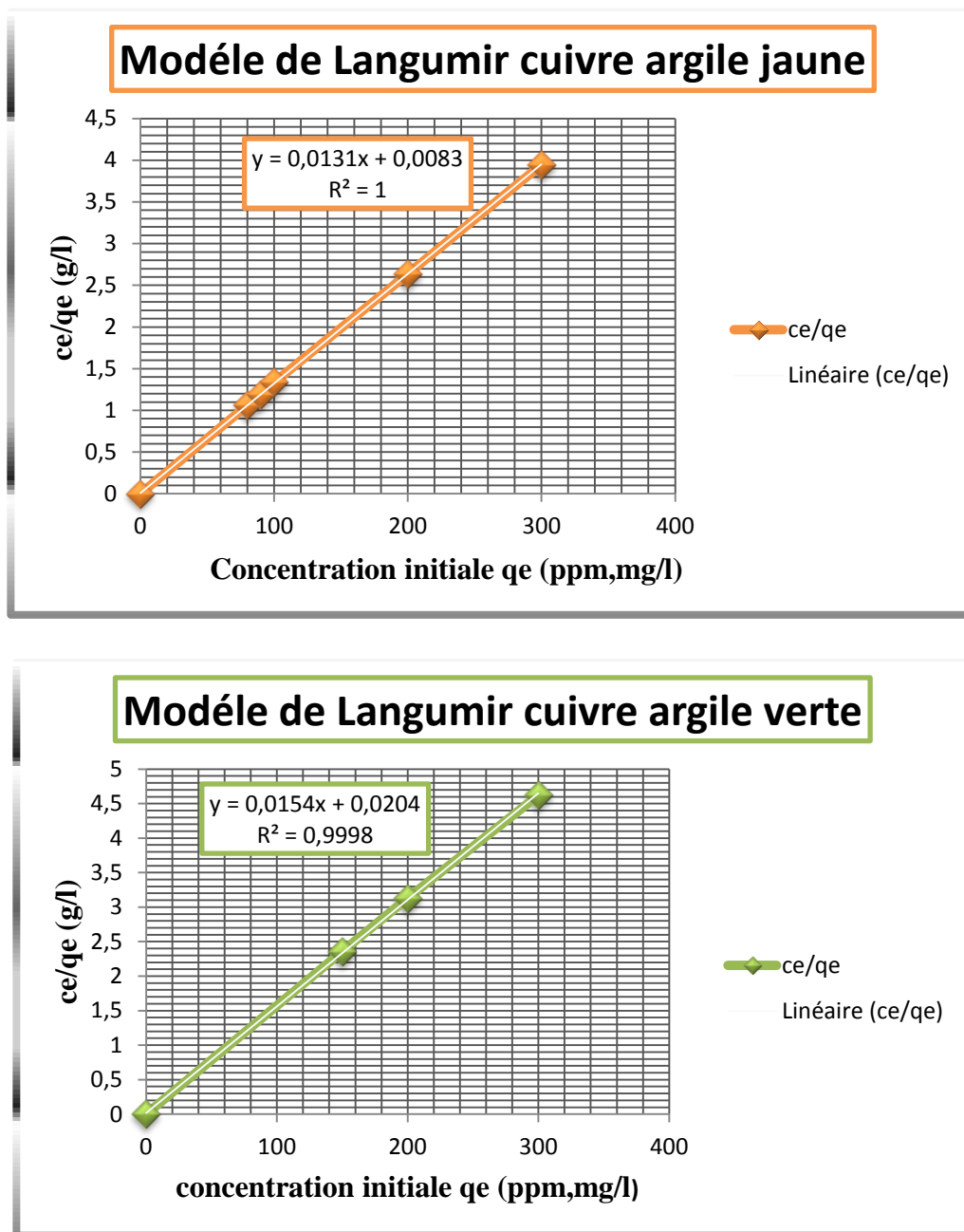
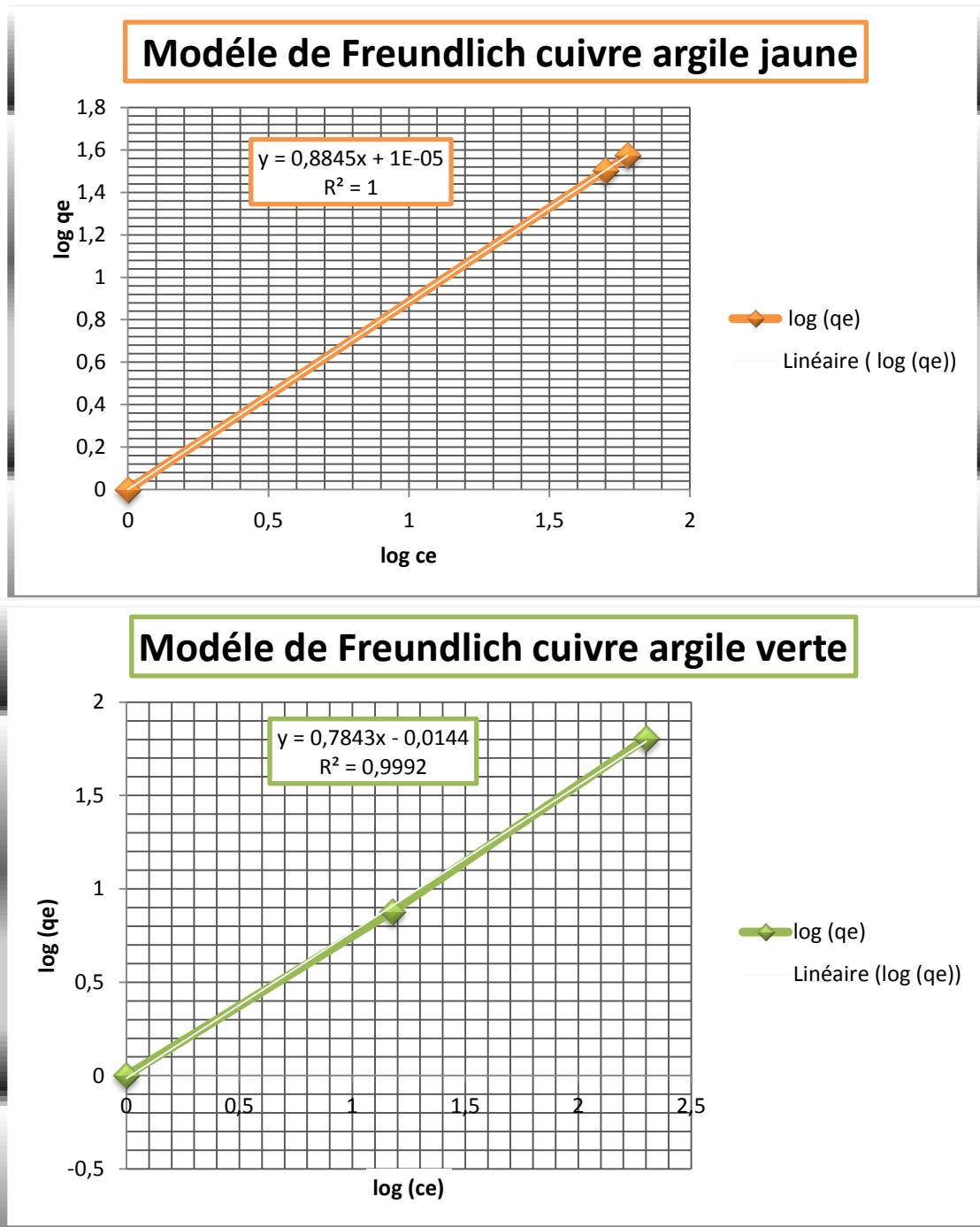


Fig V.11.a : Droite de Langumir pour l'adsorption du Cu(II) sur les argiles

**Tableau V.10: Les constantes de Langmuir pour l'adsorption par les argiles**

Argile jaune			Argile verte		
$Q_m$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R^2$
76,33	1,57	1	64,93	0,755	0,9998

Les formes linéaires des isothermes de Freundlich d'adsorption du cuivre (II) sur les argiles verte et jaune à différentes concentrations sont données dans la figure V.11.b.



**Fig V.11.b: Droite de Freundlich pour l'adsorption du Cu(II) sur les argiles**

**TableauV.11** : Les constantes de Freundlich pour l'adsorption par les argiles

Argile jaune			Argile verte		
n	K	R <sup>2</sup>	n	K	R <sup>2</sup>
1,13	1	1	1,275	1,033	0,9992

Tous les coefficients de corrélation  $R^2$  dépassent 0,99 ce qui montre que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir et Freundlich.

### **Modèle de Lagergen et pseudo second ordre :**

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen .

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants

Pseudo premier ordre :

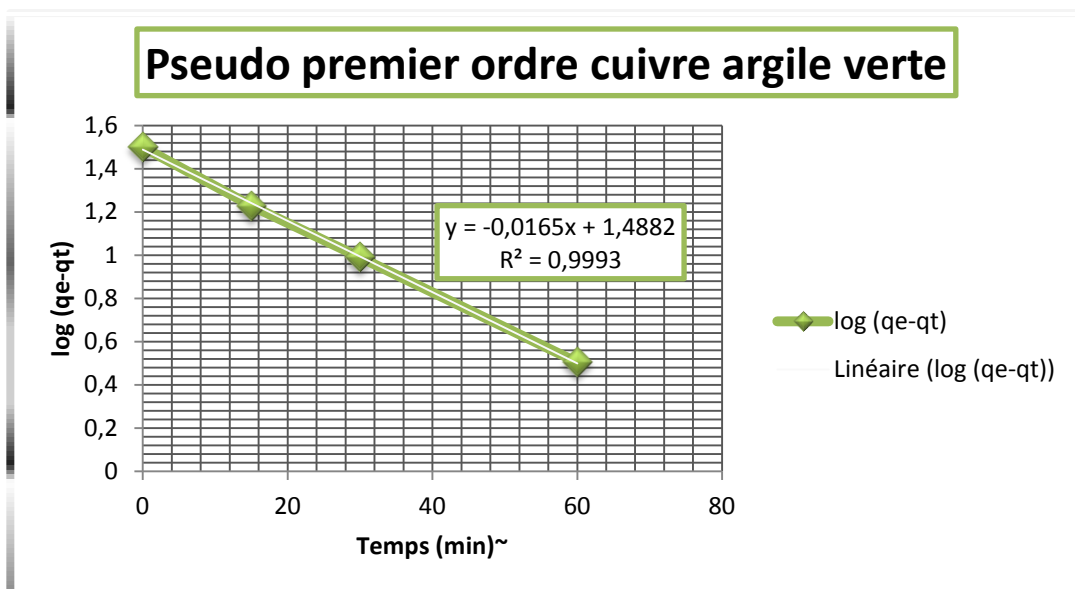
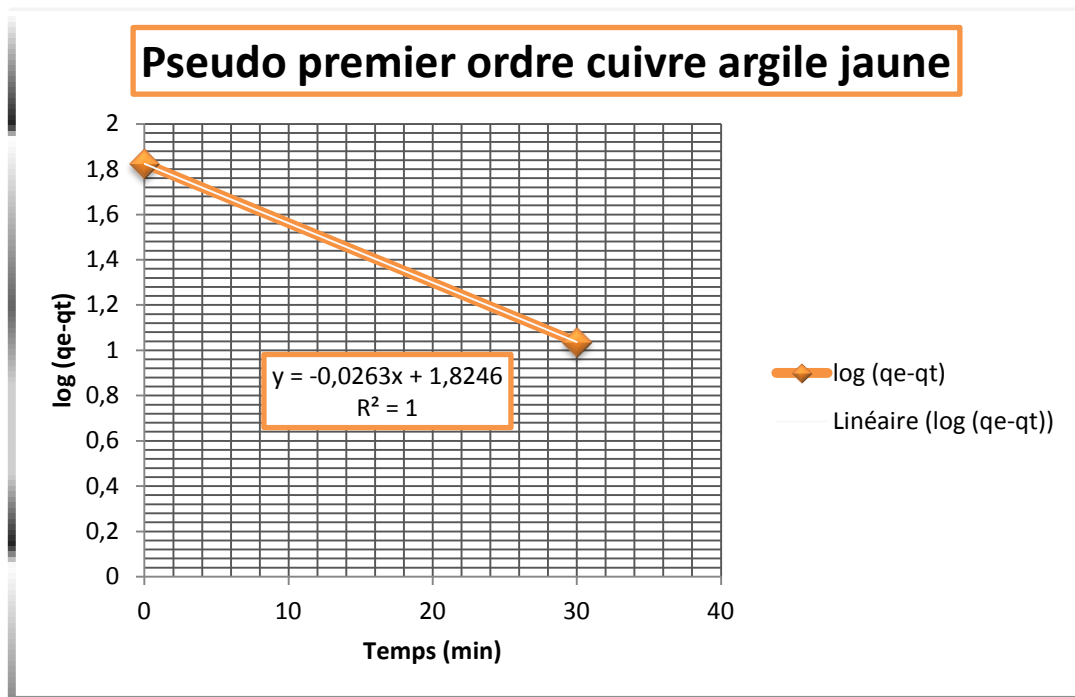
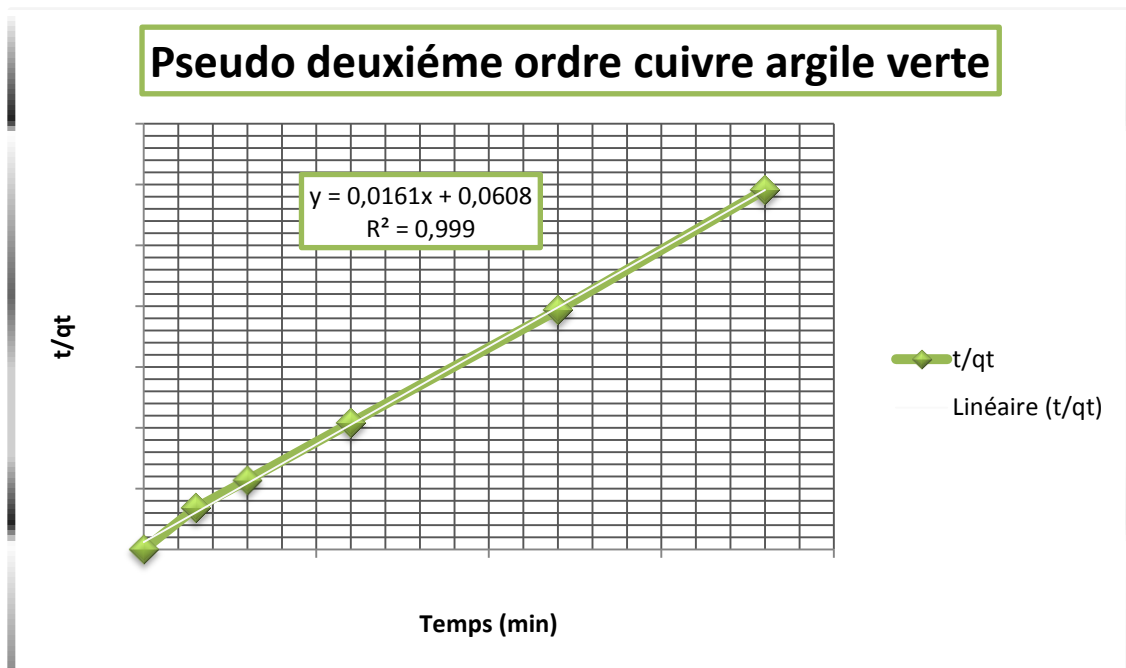
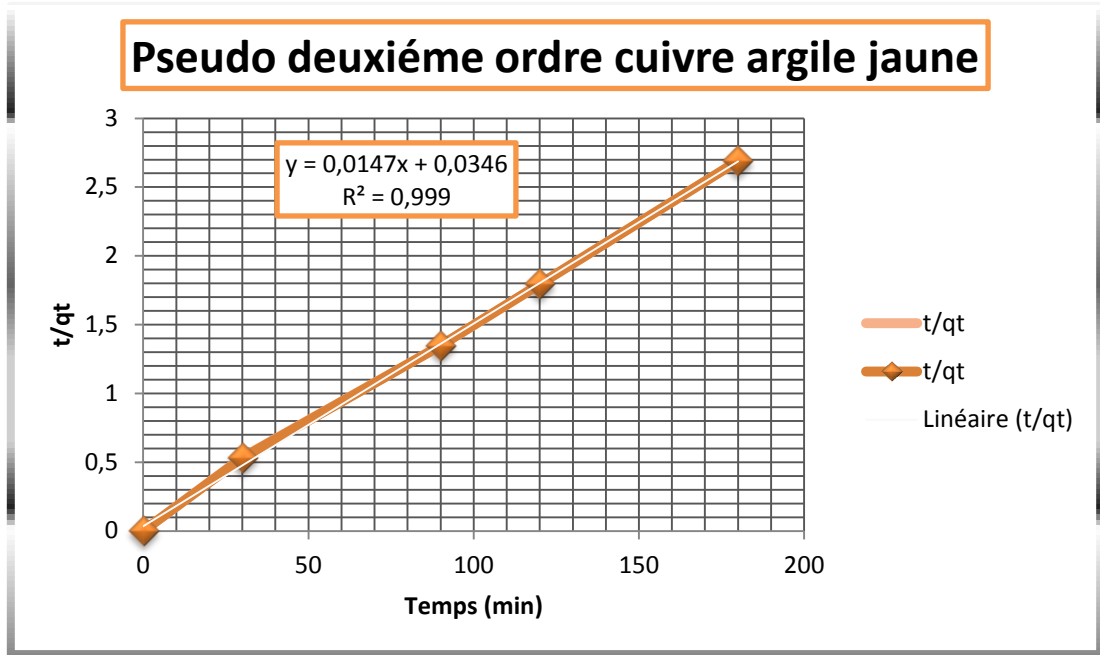


Fig V.12 .a : Pseudo premier ordre du cuivre

**Tableau V.12** : Les constantes de Lagergen pour l'adsorption par les argiles pseudo 1<sup>er</sup> ordre

Argile jaune			Argile verte		
$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$
66,77	0,06	1	30,77	0,037	0,9993

Pseudo deuxième ordre :

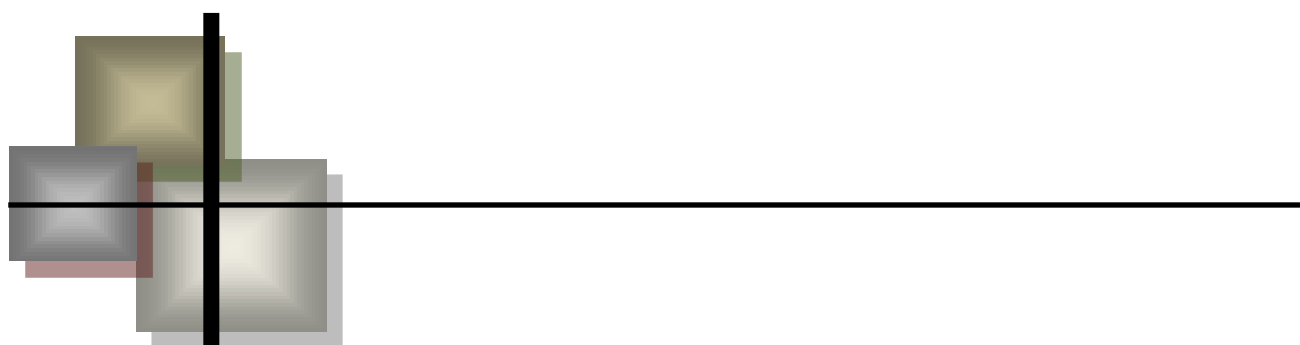


**Fig V.12.b** : Pseudo deuxième ordre du Cuivre

**TableauV.13 : Les constantes de Pseudo second ordre pour l'adsorption par les argiles**

<b>Argile jaune</b>			<b>Argile verte</b>		
<b>q<sub>e</sub>(mg/g)</b>	<b>K(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub>(mg/g)</b>	<b>K(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>68,02</b>	<b>0,0062</b>	<b>0,999</b>	<b>62,11</b>	<b>0,0042</b>	<b>0,999</b>

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, ainsi les valeurs de quantité adsorbée équivalente il s'avère que le modèle du 2<sup>ème</sup> ordre est le plus fiable avec l'argile jaune et l'argile verte. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption d'argile jaune est du deuxième ordre et d'argile verte est du 2<sup>ème</sup> ordre aussi.



## **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Les argiles sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques, et de leur intérêt dans le domaine de l'adsorption.

Etant donné le vif intérêt porté à ces matériaux ces dernières années, nous avons voulu tester ce concept sur deux argiles locales de la wilaya de LAGHOUAT.

De ce fait nous avons réalisé un traitement grâce à l'hydroxyde de sodium.

Au cours de ce travail, nous avons d'abord caractérisé les argiles par technique d'analyse IR avant d'aborder leur application dans l'élimination des métaux lourds en solution.

Relativement à l'adsorption de FER (II), il a été constaté qu'elle dépendait principalement du pH de la solution. Ainsi un maximum d'adsorption des ions FER (II) sur l'argile jaune a été réalisé à pH 6 pour une concentration initiale en fer de 100 ppm. Pour l'argile verte réalisé à pH 5 pour une concentration initiale en fer de 100 ppm.

Concernant le CUIVRE (II), il a été constaté qu'elle dépendait principalement du pH de la solution. Ainsi un maximum d'adsorption des ions Cuivre (II) sur l'argile jaune a été réalisé à pH 6 pour une concentration initiale en fer de 100 ppm. Et pour l'argile verte réalisé à pH 6 pour une concentration initiale en fer de 100 ppm.

L'influence de la masse d'argile sur l'élimination du FER (II) et CUIVRE (II) a été également mise en évidence. Pour une concentration en FER de 100 ppm, le taux d'élimination des ions de Fe (II) a été beaucoup plus important dans le cas de l'argile jaune en comparaison avec l'argile verte.

Même pour le cuivre, le taux d'élimination des ions de Cu (II) a été beaucoup plus important dans le cas de l'argile jaune en comparaison avec l'argile verte.

L'étude cinétique de l'adsorption du fer et cuivre indique que l'équilibre pourrait être atteint dans les 90 – 120 minutes.

L'étude de l'effet de la concentration initiale en fer et en cuivre sur les argiles montre que la plus importante quantité de fer et cuivre adsorbé est observée par l'argile jaune.

Les données expérimentales coïncident parfaitement avec le modèle de Langmuir et Freundlich de sorte que les coefficients de corrélation de toutes les isothermes d'adsorption se sont avérés très favorables.

Les études d'adsorption de Fe(II) et de Cu(II) sur nos argiles ont montré que le fer a été fortement adsorbé en comparaison avec le Cu(II).

Les argiles se sont avérées être des matériaux promoteurs pour l'adsorption des métaux présents dans les solutions aqueuses.

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Lagergen pour l'adsorption des métaux (Fer et Cuivre) sur les argiles (verte et jaune) est satisfaisante avec des bonnes valeurs de ( $q_m$ ). Cela confirme l'affinité d'adsorption de nos métaux sur les argiles.

Une différence est remarquée entre les capacités d'adsorption des métaux par les deux argiles locales, la capacité d'adsorption est meilleure avec l'argile jaune par rapport à l'argile verte.

La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements inter feuillettes des argiles. Il faut penser à un traitement plus efficace.

Voilà un tableau qui résume tous les résultats :

	Fer		Cuivre	
	Argile jaune	Argile verte	Argile jaune	Argile verte
<b>Temps de fixation (min)</b>	120	90	120	120
<b>Quantité adsorbée maximale (mg/g)</b>	<b>80</b>	55	<b>69</b>	60
<b>Le pH</b>	6	5	6	6
<b>Concentration d'argile optimale (g/l)</b>	1	1	1	1

Ce travail n'est qu'une contribution à l'étude de la valorisation des argiles locales de LAGHOUAT et mérite d'être approfondie à d'autres métaux mais en apportant des traitements chimiques à nos argiles pour les rendre plus adsorbants.

## Résumé

Le développement technologique a engendré une multitude de produits de synthèse utilisés dans plusieurs domaines. Néanmoins, ces produits ne sont pas tous biodégradables et peuvent se retrouver à la fin de leur utilisation dans les eaux de surfaces et souterraines, réserves d'eaux destinées à la consommation.

L'adsorption de ces micropolluants sur les argiles locales de la wilaya de LAGHOUAT, a donné des résultats prometteurs. Le premier objectif des études présentées dans cette thèse est d'abord d'améliorer les propriétés de surface des argiles au traitement réalisé. Les argiles ont été caractérisées par Infrarouge. Les argiles ont été traitées par une solution d'hydroxyde de sodium. L'objectif de cette étude est l'application de ces argiles dans l'élimination de quelques métaux lourds (Fe(II) et Cu(II)) en solutions aqueuses, et la mise en évidence de l'efficacité d'argile jaune par rapport à l'argile verte de l'adsorption de ces ions métalliques. L'étude de l'adsorption consiste à discuter les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'argile et de la concentration initiale du soluté et de faire une comparaison entre les argiles (jaune et verte). Ces expériences ont abouti au fait que les capacités d'adsorption d'argile jaune considérablement évoluées de 80 mg/g pour l'argile verte 55 mg/g concernant l'adsorption du fer, et de 69 mg/g pour l'argile jaune 60 pour l'argile verte concernant l'adsorption de cuivre, et que nos argiles ont plus d'affinité avec le fer qu'avec le cuivre qui est un acide moins fort que le fer.

**Mots clés: Argile jaune, Argile verte, Argile traitée, adsorption, fer, cuivre.**

---

## Abstract

Technological development has resulted in a multitude of synthetic products used in many areas. However, these products are not biodegradable and can all be found at the end of their use in surface water and groundwater reserves of water intended for human consumption. The adsorption of micropollutants on local clays wilaya LAGHOUAT, gave promising results.

The primary objective of the studies presented in this thesis is first to improve the surface properties of clays treatment done. The clays were characterized by IR. Clays have been treated by a solution of sodium hydroxide. The objective of this study is the application of these clays in the removal of some heavy metals Fe (II) and Cu (II) in aqueous solutions, and the detection efficiency with respect to yellow clay green clay adsorption of metal ions. The study of adsorption is to discuss the effects of contact time, pH, pulp density and the initial concentration of solute and a comparison between the clay (yellow and green). These experiments resulted in the fact that the adsorption capacities of yellow clay evolved considerably from 80 mg / g for green clay 55 mg / g for the adsorption of iron, and 69 mg / g for yellow clay for 60 green clay on the adsorption of copper, and our clays have more affinity with iron with copper, which is a weaker acid than iron.

**Keywords: yellow clay, green clay, clay-treated, adsorption, iron, copper.**

## ملخص

قد أدى التطور التكنولوجي في العديد من المنتجات الصناعية المستخدمة في العديد من المجالات .ومع ذلك، فإن هذه المنتجات ليست قابلة للتحلل ويمكن أن توجد جميعا في نهاية استخدامها في احتياطات المياه السطحية والجوفية من المياه المخصصة للاستهلاك البشري.امتزاز الملوثات المجهرية على الطين ولاية الأغواط المحلية، وأعطى نتائج واعدة .الهدف الأساسي من الدراسات المقدمة في هذه الأطروحة هو أول من تحسين الخواص السطحية للعلاج الطين القيام به .وتميزت الطين بواسطة الأشعة تحت الحمراء .وقد تمت معالجة الطين بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم . الهدف من هذه الدراسة هو تطبيق هذه الطين في إزالة بعض المعادن الثقيلة الحديد (II) والنحاس (II) في المحاليل المائية، وكفاءة الكشف فيما يتعلق الطين الأصفر امتزاز الطين الأخضر من ايونات المعادن .دراسة الامتزاز هو لمناقشة الآثار المترتبة على وقت الاتصال، ودرجة الحموضة، وكثافة اللب والتركيز الأولي من المذاب ومقارنة بين الطين (الأصفر والأخضر). هذه التجارب أدى في حقيقة أن قدرات امتصاص من الطين الأصفر تطورت بشكل كبير من 80 ملغ / غ الطين الأخضر لل55 ملغ / غ لامتصاص الحديد، و 69 ملغ / غ عن الطين الأصفر لمدة 60 الطين الأخضر على امتصاص النحاس، والطين لدينا أكثر تقارب مع الحديد مع النحاس، وهو حمض أضعف من الحديد.

**الكلمات المفتاحية : الطين الأصفر، والطين الأخضر والطين المعالجة، الامتزاز، والحديد، والنحاس.**