République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF

Faculté de chimie
Département de Génie chimique

***Spécialité** : chimie*

***Option** : traitement des eaux par procédés de séparation et photodégradation*

MEMOIRE

Présenté par

M^{me} **:Chinoune Kheira**

Pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie

Thème

Elimination des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle

Soutenue le : 23/06/2013. Devant la commission d'examen composée de :

Qualité	Nom et Prénoms	Grade	Etb d'origine
Président	Mme.Mokhtari Fatiha	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mme.Bouberka Zohra	Professeur	USTO-MB
Examinateur	Mme. Abdelmalek Fatiha	Professeur	Mostaganem
Examinateur	Mr.Benabbou Abdelhamid Khalil	MCA	U.S.T.O -MB
Examinateur	Mr.Maschke Ulrich	Directeur de recherche CNRS Lille	

Année Universitaire 2013/2014

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

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

Mon cher mari qui m'a soutenu tout au long de ce travail

Mes chers frère et sœurs.

Mes adorables petits neveux et nièces.

Mes beaux parents que j'aime.

Toute ma famille.

Mes collègues.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de physico-Chimie des matériaux, Environnement et catalyse (LPCM-CE) de l'Université de sciences et technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.

Je tiens d'abord à remercier Madame ***Bouberka Zohra***, ma directrice de thèse qui a su diriger cette thèse pendant une année avec un grand enthousiasme, en m'offrant les moyens de travailler dans de très bonnes conditions, et avec une grande autonomie. Je souhaite également la remercier pour le temps qu'elle a consacré à la correction du manuscrit, pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur ***Ulrich Maschke***, directeur de recherche CNRS Lille1, pour sa collaboration en nous fournissant le matériau et en contribuant à sa caractérisation et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait d'être examinateur de ce travail.

Je tiens également à remercier :

Madame ***Mokhtari Fatiha,*** Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Madame ***Abdelmalek Fatiha,*** Professeur à l'université de Mostaganem et Monsieur ***Bennabou abdelhamid Khalil***, Maitre de Conférence A à l'université des sciences et de la technologie d'Oran qui ont accepté d'examiner et d'évaluer ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être les examinateurs de ce travail.

Je remercie très profondément Monsieur ***Charef Houcine***, de m'avoir permis d'effectuer les analyses d'absorption atomique au sein de laboratoire GNL1/Z.

Mes sincères remerciements vont aux différents chercheurs du Laboratoire LPCM-CE avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à communiquer et pour les bons moments passés ensemble.

Mes remerciements vont à Mademoiselle ***Hamida*** ingénieure, et mademoiselle ***Houaria*** technicienne, du laboratoire pour leurs aides.

Je n'oublierai surtout pas mon mari ***M. Nekrouf*** pour son soutien et l'intérêt qu'il a porté pour mon travail. Je profite donc de l'occasion pour t'adresser un grand Merci.

Pour terminer je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, mes sœurs, mes frères, et tout ma famille qui tout au long de ces années d'études n'ont cessé de m'encourager et je n'oublierai surtout pas ma belle mère pour sa gentillesse. C'est à eux que je dédie ce mémoire.

Pour n'oublier personne : ***Merciiiiiiiiii*** *à tous ceux qui ont partagé avec moi un moment de travail ou de détente ces trois dernières années.*

SOMMAIRE

Remerciement

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction 3
I.1-Définition des argiles 3
I.2- La structure des minéraux argileux 3
I.3-Les types des minéraux argileux 4
I.3.1. Les minéraux phylliteux, ...6
I.3.1.1. Famille du Kaolin ou série 1.1 (T.O) : minéraux à 7A° 6
I.3.2. Les minéraux interstratifiés 9
I.3.3. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux. 10
I.4. La sépiolite 11
I.5. L'utilisation de la sépiolite. 14
I.6-Propriétés physico-chimiques des sépiolites 15
I.6.1. Substitutions isomorphiques dans les sépiolites 16
I.6.2. Les charges de bordure de feuillet des sépiolites 16
I.6.3. Gonflement de la sépiolite 17
I.6.4. Surface spécifique de la sépiolite 18
I.6.5.Rétention des métaux lourds par les argiles 18
I.7-Pollution par les métaux lourds 21
I.7.1. Cadmium.....22
I.7.2.Cuivre 23
I.8. Forme des métaux lourds dans les eaux 24
I.9. Techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds 25

Chapitre II : Echantillons et Réactifs

II. Echantillons etRéactifs.....27

II.1. Les réactifs 27
II.1.1. Les produits employés 27
II.1.2. L'argile 27
II.2. Techniques de caractérisation.....28
II.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X 28

II.2.2. Analyse par diffractions des rayons X (DRX) 29
II.2.3. Spectroscopie infrarouge 30
II.2.4 .Mesure la surface spécifique (Méthode BET). 30
II.2.5. Analyses thermiques (ATG) 31
II.6. Caractère intrinsèque de l'argile 32
II.6.1. Mesure de l'acidité 32
II.6.2. Mesure de la capacité d'échange cationique 33
II.3. Les techniques d'étude de sorption 33

II.3.1. Etude de la sorption en mode statique : expériences en Batch 33
II.3.2. Influence du pH sur la sorption 34
II.3.3. Les études cinétiques. 34
II.3.4. Influence de la température sur la sorption 35
II.3.5. Méthode d'analyse. 36
II.3.5.1. Principe de la méthode 36
II.3.5.2. Appareillage 37
II.4. Modélisation des interactions physico-chimiques 38

Chapitre III: Caractérisation de la Sépiolite

III. Caractérisation de la sépiolite 42
III.1. Composition chimique 42
III.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX) 43
III.3. Spectroscopie infrarouge 45
III.4. Propriétés texturales 46
III.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG) 48
III.6 .Caractère intrinsèque de l'argile 49
III.6.1. Mesure de l'acidité 49
III.6.2. Capacité d'échange cationique 49

III.6.2.1. méthode au bleu méthylène.....49
Conclusion.....51

Chapitre IV: Résultats et discussion

Introduction 52
IV.1. Etalonnage des solutions 52
IV.2. L'étude de la cinétique d'adsorption 53
IV.2.1.Modélisation des cinétiques 55
IV.3. Influence du pH 58
IV.4. Evolution du pH des solutions au cours de l'adsorption 60
IV.5. Isotherme d'adsorption des ions monométalliques en solution aqueuses. 61
IV.5.1. Modèle de Langmuir 63
IV.5.2. Modèle de Freundlich 69
IV.5.3.Modèle de Temkin 72
IV.5.4. Modèle de Redlich et Peterson 74
IV.6. Influence de la force ionique 76
IV.7. Influence de la température 78
IV. 8. Adsorption compétitive sur la sépiolite..... 80

Liste des figures

Figures du Chapitre I

Figure.1 : Constituants élémentaires du feuillet argileux **4**

Figure.2 : Représentation schématique d'une argile de type 1/1 **6**

Figure.3 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques **7**

Figure.4 : Représentation schématique d'une argile de type 2:1 **8**

Figure.5 : Représentation schématique d'une argile de type 2/1/1 **9**

Figure.6 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter stratifiée **10**

Figure.7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès **12**

Figure.8 : Schéma représentatif des canaux de la sépiolite **13**

Figure.9 : Schéma représentatif de l'agrégation des fibres de sépiolite **14**

Figure.10 : Facteurs influençant l'adsorption **19**

Figure.11 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe **20**

Figure.12 : Procédés de traitement du traitement des eaux chargées par les métaux lourds **26**

Figures du Chapitre II

Figure.1: Dispositif expérimentale des essais en batch **34**

Figure.2: Schéma de principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique **38**

Figure.3 : Principaux type d'adsorption **40**

Figures du Chapitre III

Figure.1 : Diffractogrammes des rayons X de la sépiolite utilisée **44**

Figure .2 : Spectre infra rouge de la sépiolite utilisée **46**

Figure .3 : Isotherme d'adsorption N_2 par la sépiolite **47**

Figure. 4 : Transformée de BET de la sépiolite utilisée **47**

Figure. 5 : Thermogramme ATG de la sépiolite utilisée **48**

Figure .6 : Adsorption du bleu de méthylène par la sépiolite **51**

Figures du Chapitre IV

Figure.1 : Courbe d'étalonnage du cadmium dans une solution aqueuse **52**

Figure.2 : Courbe d'étalonnage du cuivre dans une solution aqueuse **53**

Figure.3 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cd(II) sur la sépiolite ; T=20°C, pH = 5±0.1; Concentration argileuse = 10g/L, [Cd(II)]=5ppm **54**

Figure.4 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur la sépiolite; T=20°C, pH = 5±0.1; Concentration argileuse = 10g/L, [Cu(II)]=65ppm **54**

Figure.5 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du Cd (II) par la sépiolite **57**

Figure.6 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du Cu (II) par la sépiolite **58**

Figure.7 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cd et du Cu sur la sépiolite, Conditions opératoires : t=4h, Ca=65ppm 10g/L **59**

Figure.8 : Suivi du pH durant le processus d'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite (C_0 = 65 mg/L, dose de la sépiolite = 10 g/L) **60**

Figure.9 : Effet de la concentration initiale des solutions aqueuses des ions métalliques Cd^{2+} et Cu^{2+} sur leur adsorption par la sépiolite. (pH_0 =5±0.1, temps = 4 h,T = 20 °C **62**

Figure.10 :	Isotherme de Langmuir de forme linéaire I	**65**
Figure .11 :	Isotherme de Langmuir de forme linéaire II	**65**
Figure.12 :	Adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur sépiolite : température=20°C ; concentration de sépiolite 10g/etpH=5	**66**
Figure.13 :	La valeur de R_L pour l'adsorption du Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la Sépiolite	**68**
Figure.14 :	Forme linaire de l'isotherme de Freundlich	**70**
Figure 15 :	Modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite par l'équation de Freundlich	**70**
Figure16:	Forme linéaire de l'isotherme de Temkin	**73**
Figure 17:	Modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite par l'équation de Temkin(mode non linaire)	**73**
Figure .18:	Modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite par l'équation de Temkin Redlich et Peterson	**76**
Figure.19 :	L'effet de la force ionique sur l'adsorption de Cd^{2+} sur la sépiolite	**77**
Figure. 20 :	L'effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu^{2+} sur la sépiolite	**78**
Figure.21 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cd^{2+} et du Cu^{2+} sur la sépiolite**.**	**79**
Figure.22 :	La quantité de Cd (II) par la sépiolite en système mono et multi composé**.**	**81**
Figure.23 :	La quantité de Cu (II) par la sépiolite en système mono et multi composé**.**	**81**
Figure.24 :	Isotherme d'adsorption du Cd (II) en système binaire et ternaire sur la sépiolite.	**83**
Figure.25 :	Isotherme d'adsorption du Cu (II) en système binaire et ternaire sur la sépiolite.	**86**

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	**5**
Tableau I-2 :	Concentrations limites des métaux dans l'eau minérale.....	**22**
Tableau I.3 :	Formes de quelques métaux dans les eaux.....	**24**
Tableau I.4 :	Effets nocifs de cuivre, Nickel, cadmium sur la santé humaine et l'environnement.....	**25**
Tableau III.1 :	Composition chimique de la sépiolite (A-Sep) utilisée en % poids.....	**42**
Tableau III.2 :	Détermination la structure chimique de la sépiolite.....	**43**
Tableau III.3 :	Résultats de l'analyse par Diffraction des Rayons X de la Sépiolite utilisée.....	**45**
Tableau IV.1 :	Constantes cinétiques de fixation des ions sur la sépiolite, selon le modèle du pseudo-second ordre : température =20°C, 10g/L de sépiolite et pH_{eq}=5± 0.1.....	**57**
Tableau IV.2 :	Capacité d'adsorption maximale des ions Cu^{2+}, Cd^{2+} sur la sépiolite.....	**62**
Tableau IV.3 :	Formes linéaires du modèle de Langmuir.....	**64**
Tableau IV.4 :	Paramètres du modèle de Langmuir I et Langmuir II ainsi Langmuir non linéaire.....	**68**
Tableau IV.5 :	Paramètres du modèle de Freundlich.....	**71**
Tableau IV.6 :	Paramètres du modèle de Temkin.....	**74**
Tableau IV.7 :	Paramètres du modèle de Redlich et Person	**76**
Tableau IV.8 :	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite.....	**79**
Tableau IV.9 :	Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich non linéaire en système unique, binaire et ternaire.....	**84**
Tableau IV.10:	Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich non linéaire en système unique, binaire et ternaire.....	**87**

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés est devenu de plus en plus préoccupant.

Les métaux lourds sont dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années, telles que procédés de précipitation chimique, échange d'ions, électrolyse, procédés membranaires et adsorption.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la catalyse.

L'objectif essentiel de notre travail consiste à expérimenter de nouvelles conditions d'adsorption de certains cations métalliques (Cuivre et Cadmium) sur une sépiolite naturelle.

Nous allons étudier les effets de diverses conditions opératoires sur le pouvoir d'adsorption du Cu^{2+} et Cd^{2+} par la sépiolite

Le manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne une synthèse bibliographique essentiellement sur les argiles en général et la sépiolite en particulier ainsi un aperçu sur la pollution par les métaux lourds.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés dans l'ensemble des expériences effectuées.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation de la sépiolite par l'analyse chimique, l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge et la mesure de la surface spécifique.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats et discussions relatifs à l'adsorption des métaux sélectionnés sur la sépiolite en conditions statiques (en batch).

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter des notions de base sur la structure des minéraux argileux, comment elle détermine les propriétés physico-chimiques et aussi comment elle donne des particularités qui permettent de définir les familles et les espèces et encore des variétés d'argiles.

I.1-Définition des argiles

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

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes **[2]**.

I.2- La structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1:1) **(Figure I.1)**. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^- **[3]**. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{-2} et OH^-) et tétraédrique O^{-2}. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire **(Figure I.1)**

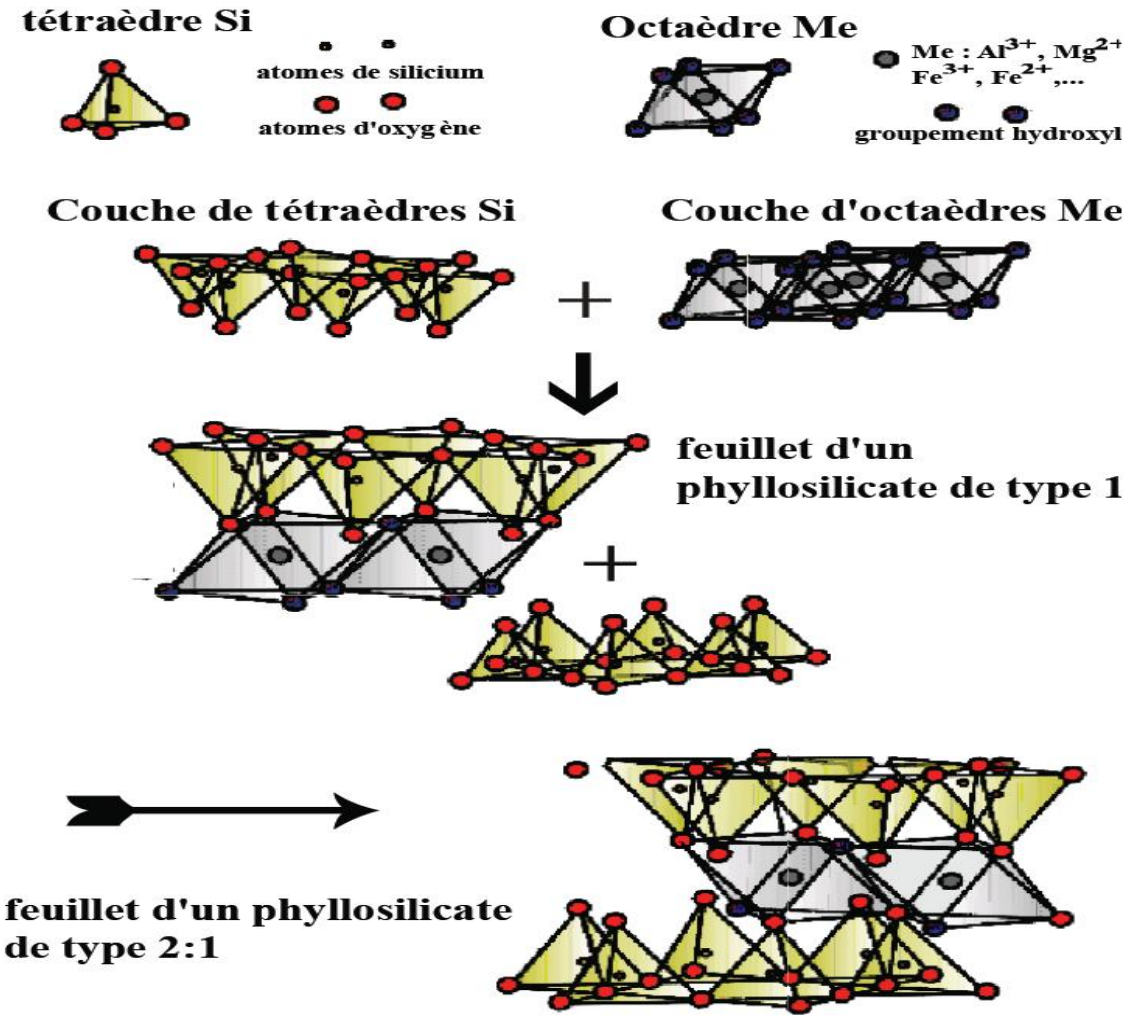


Figure I-1 : Constituants élémentaires du feuillet argileux

I.3-Les types des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA **[4]** et plus tard, ceux de Pédro **[5]**, ont permis d'aboutir à une classification (**Tableau I-1**) qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations inferfoliaires.

Tableau I-1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Feuillet	Groupe	Charge du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$	Couche octaédrique	Exemples
TO	Kaolins	x≈0	Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite
	Serpentines		Trioctaédrique	Chrysotile, antigorite, berthiérine
TOT	Pyrophillites	x≈0	Dioctaédrique	Pyrophillite
	Talcs		Trioctaédrique	Talc, willemséite
	Smectites	x de 0.2 à 0.6	Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite,nontronite
			Trioctaédrique	Saponite, stevensite
	Vermiculites	x de 0.6 à 0.9	Dioctaédrique	
			Trioctaédrique	
	Micas	x de 0.5 à 1.0	Dioctaédrique	Muscovite, illite
			Trioctaédrique	Phlogopite, biotite
	Micas durs	x≈2.0	Dioctaédrique	Margarite
			Trioctaédrique	Anandite
TOT O	Chlorites	x variable	Dioctaédrique	Dombassite
			Di- Tri	Cookéite, sudoite
			Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite
TOT	Fibreuse	x variable	Dioctaédrique Trioctaédrique	Sépiolite Palygorkites

X : représente la charge du feuillet par unité structurale

T= couche de tétraèdre, O= couche d'octaèdre

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

I.3.1. Les minéraux phylliteux,

I.3.1.1. Famille du Kaolin ou série 1.1 (T.O) : minéraux à 7A°

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique **(Figure I-2) [6].**

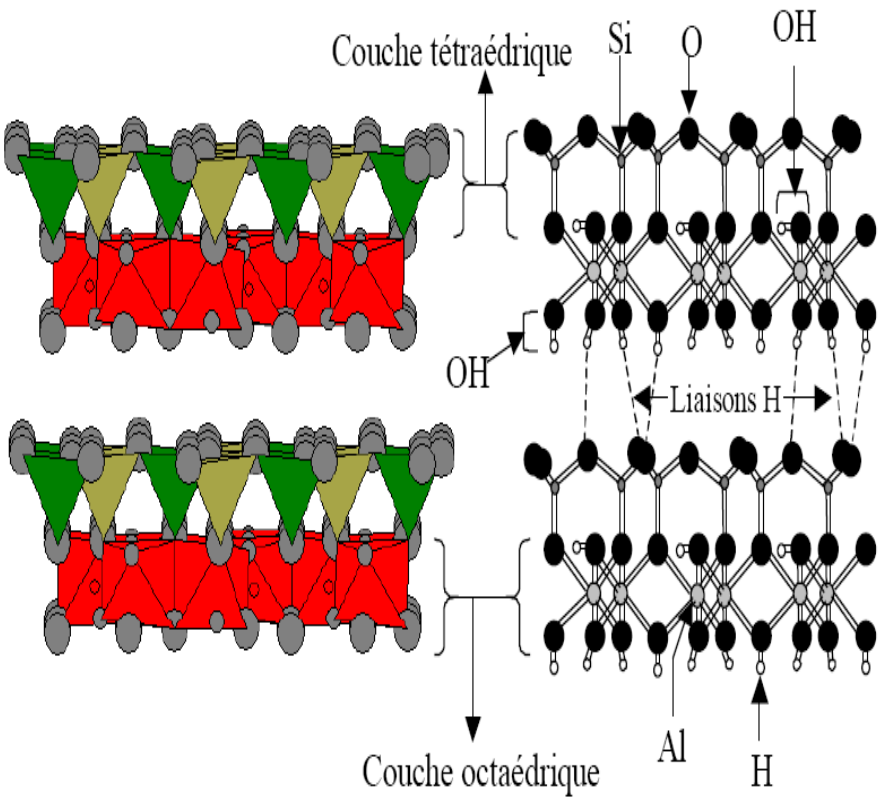


Figure I-2 : représentation schématique d'une argile de type 1/1

Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors

que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés **(Figure I-3)**.

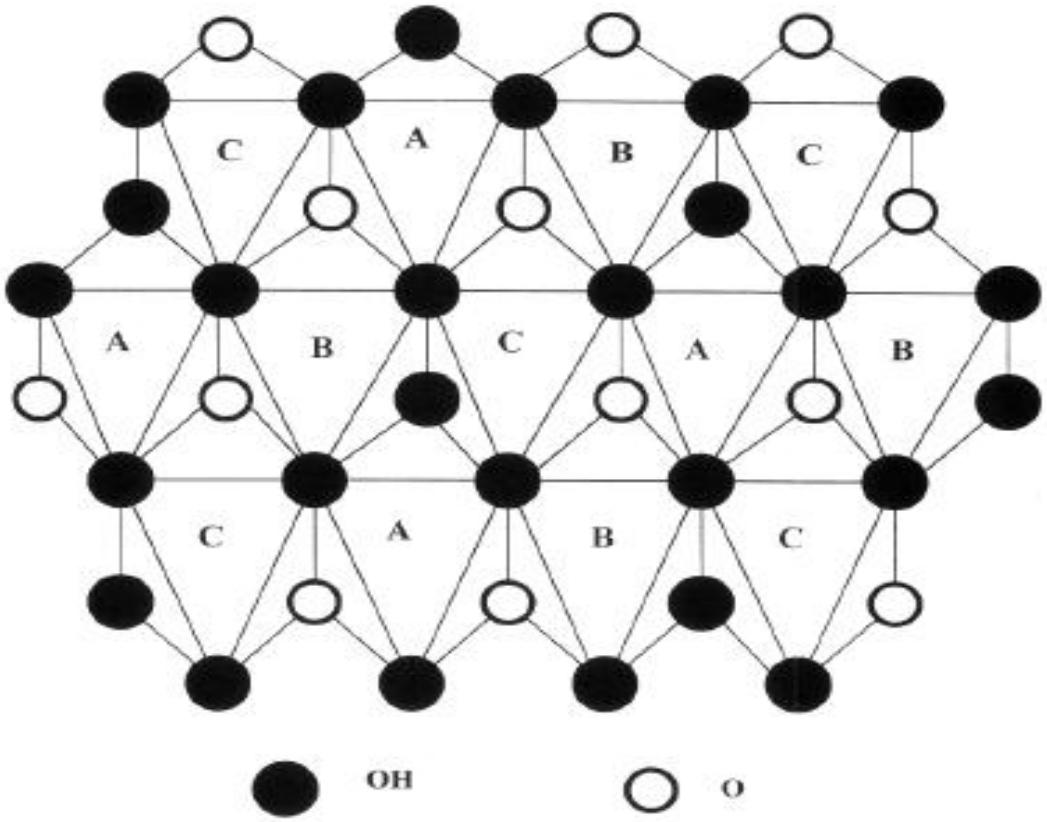


Figure I-3 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques **[7].**

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillets.

I.3.1.2. Famille des Smectites et des Micas ou série 2.1 (T.O.T): minéraux à 10A°

Le feuillet élémentaire de cette famille comprend une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (**Figure. I-4**).

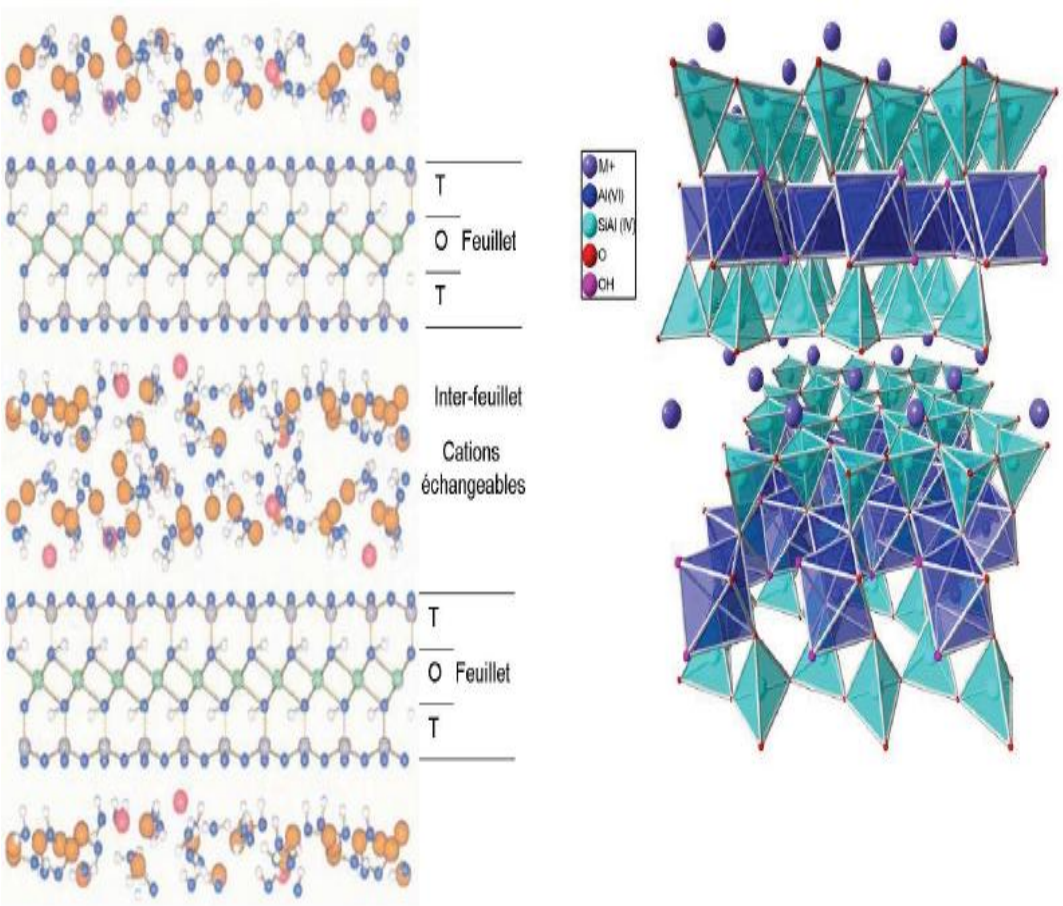


Figure I-4 : représentation schématique d'une argile de type 2:1

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9Å. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+}. Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li+. Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet. Les cations compensateurs que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel principalement Na^{+}, Ca^{2+}, K^{+} et Mg^{2+} sont échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre de la cavité hexagonale (ou di-trigonale) de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet. Cette sphère d'hydratation peut résulter en la présence de zéro, une ou deux couches d'eau entre les feuillets. La distance basale est ainsi de 10Å pour K^{+} (caractéristique de sa faible hydratation), de 12.5Å

environ pour le Na+ (une couche d'eau) et de 15Å environ pour Ca^{2+} (deux couches d'eau). Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 17.Å environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire.

I.3.1.3. Famille des Chlorites ou série 2.1.1 (T.O.T.O) : minéraux à 14A°

Elle comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2.1, une couche octaédrique de type brucite qui s'insère dans l'espace interfolier. La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14A° (**Figure I-5**).

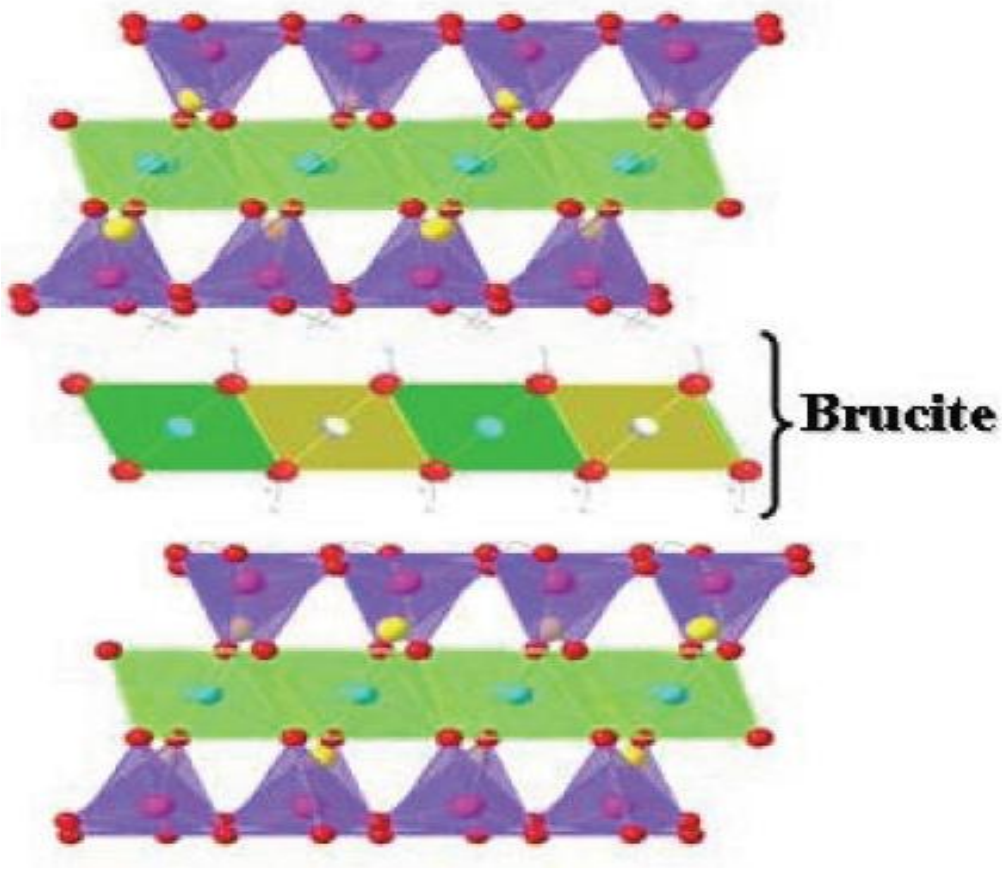


Figure I-5 : représentation schématique d'une argile de type 2/1/1

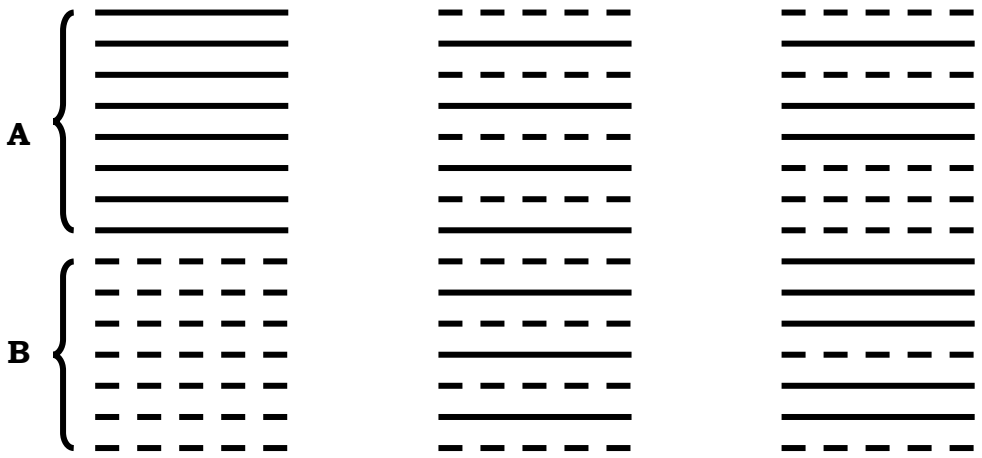
I.3.2. Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

i) ségrégés : une particule donnée présente des séquences AAABBB (**Figure I- 6.a**). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

ii) réguliers : une particule donnée comporte alors des séquences ABABABAB (**Figure I-6.b**).Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît (dT=dA+dB). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à dT.

iii) aléatoires : c'est-à-dire tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (**Figure I-6.c**). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions *(00l)* irrationnelles **[5,8]**, et leur interprétation est très délicate.



a Ségrégué **b** Régulier **c** Aléatoire

Figure I-6 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

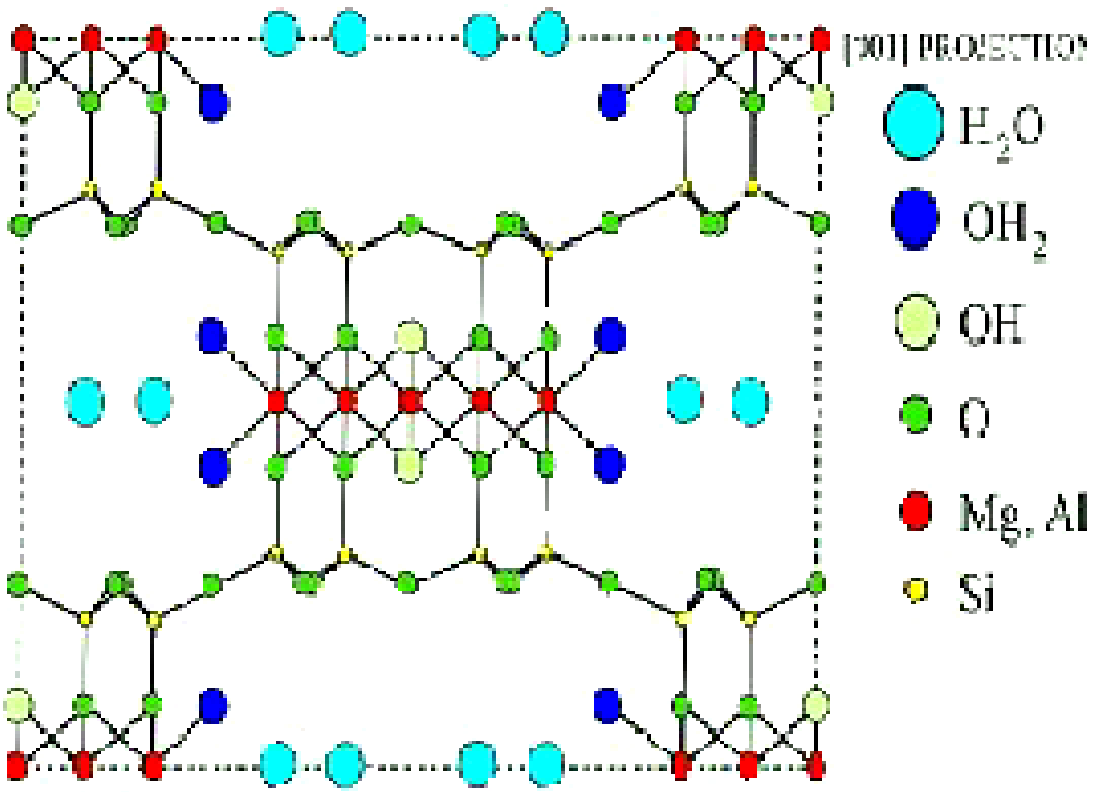
I.3.3. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.

Les argiles fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus **(Figure I-7)**. Elles présentent une structure de base en ruban de type 2 :1, proche du talc en composition mais avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou le bat dans

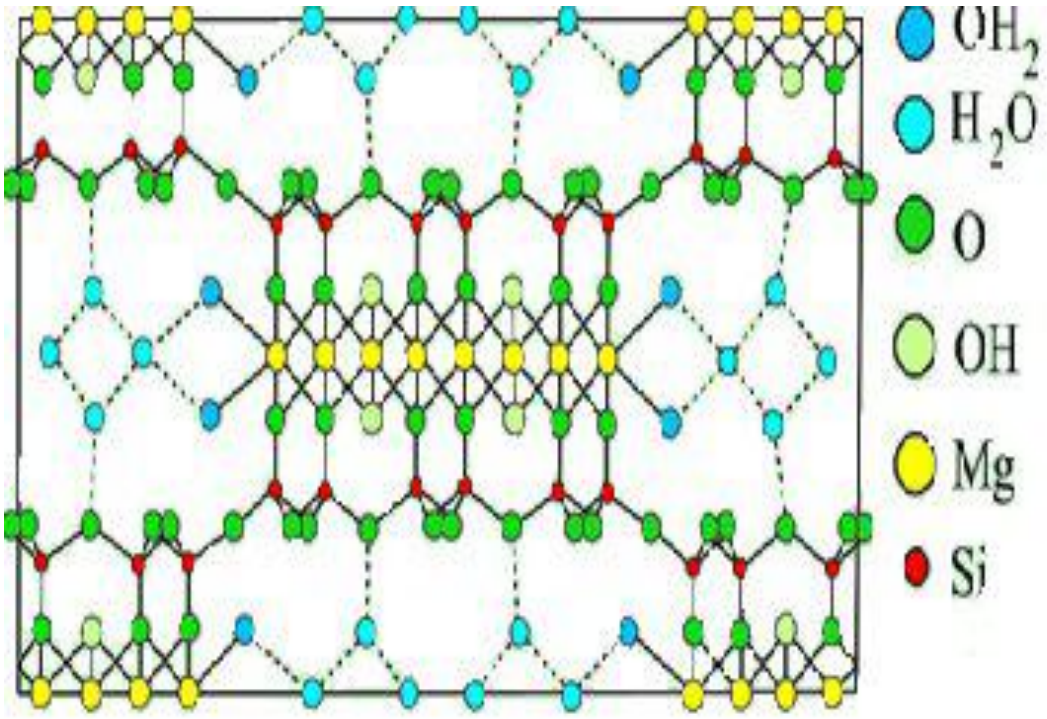
les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liée ou non (eau zéolitique) et de cation échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Suivant la longueur du ruban, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux : Les sépiolites qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui comporte essentiellement le Mg comme cation échangeable, rarement le Na et Les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres (ou attapulgite) et plus riche en Al que la sépiolite.

I.4. La sépiolite

La sépiolite peut être considérée comme étant un minéral 2 :1 quoique avec une structure qui diffère totalement du reste des minéraux lamellaires car la couche tétraédrique de silice est continue mais avec les extrémités apicales du tétraèdre de silicium inversées toutes les six unités tétraédriques, ce qui crée des lacunes dans la couche de magnésium octaédrique. Cette structure est similaire à un mur de briques dans lequel on enlève une brique en alternance **(Figure I.8).** Le résultat de ce réseau cristallin particulier est que la forme des particules de sépiolite, au lieu d'être lamellaire comme dans le reste des phyllosilicates, est aciculaire avec des canaux dirigés parallèlement à l'axe longitudinal de la particule. Ces canaux dont dit zéolitiques par analogie avec les canaux présents dans les zéolites.



(a)



(b)

Figure I-7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygortskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite

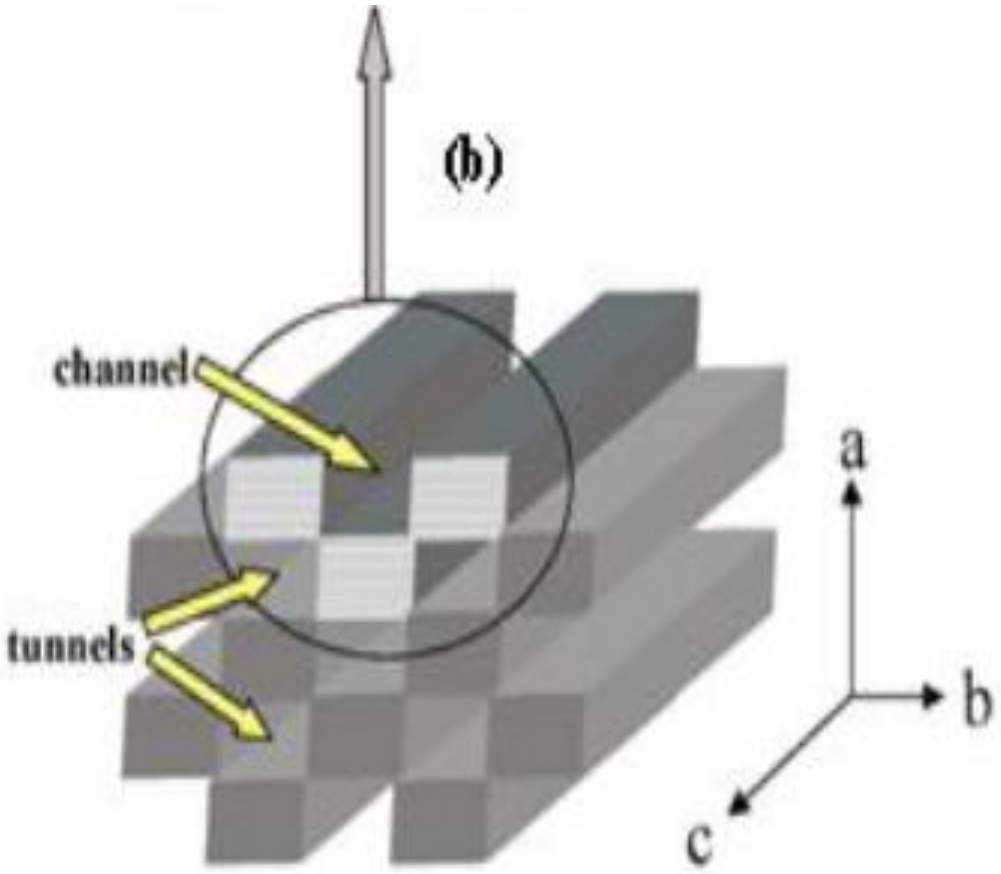


Figure I-8 : Schéma représentatif des canaux de la sépiolite

Le composé d'éléments de feuillets est de type talc avec une structure en chaîne et dont la formule structurale idéale serait : 8MgO. 12 SiO_2. nH_2O **[9,10].** La maille élémentaire est monoclinique caractérisée par les paramètres de maille : a =13.4Å ; b= 26.8Å; c=5.28 Å, α≈90° **[11]**.

Le feuillet T-O-T tri octaédrique résulte de la superposition d'une couche octaédrique (Oc) entre deux couches tétraédriques (Te). La couche médiane est constituée d'octaèdres dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux hydroxyles.

L'association des feuillets se fait de manière à assurer la continuité de la couche hexagonale de sorte que les tétraèdres de silice se trouvent inversés toutes les six unités tétraédriques quand on passe d'un ruban à l'autre. Cette disposition alternée des rubans crée une discontinuité dans la couche octaédrique. A l'état naturel, les sépiolites se présentent sous forme de

particules agglomérées (**Figure I.9**). Le plus souvent sous forme d'un amas de fibres disposés de manière aléatoire. Les dimensions des cristaux varient sensiblement, une longueur de quelques dizaines de micromètres, une largeur et une épaisseur pouvant atteindre 500 nm.

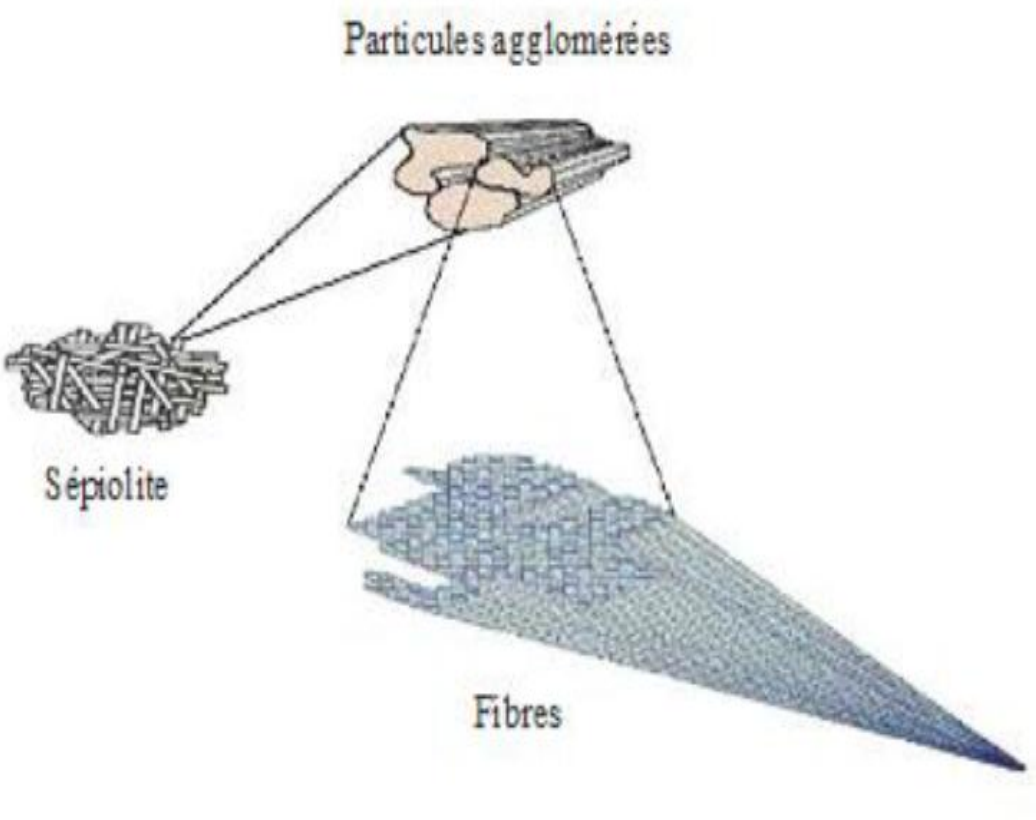


Figure I-9 : Schéma représentatif de l'agrégation des fibres de sépiolite **[12]**

I.5. L'utilisation de la sépiolite.

L'importance économique des argiles fibreuses réside dans le fait qu'elles couvrent plusieurs branches de l'industrie. Elles sont utilisées pour la fabrication des granules absorbants, comme laitières pour animaux et comme nettoyants de sol des usines etc. En agriculture, elles augmentent la porosité du sol et améliorent la rétention d'eau et l'assimilation d'éléments nutritifs par le sol lui-même afin qu'il soit plus fertile. Elles sont utilisées comme éléments de croissance en favorisant une meilleure assimilation des protéines en ajoutant la sépiolite dans la nourriture ; En pharmacie, elles

présentent une grande capacité d'absorber les toxines et bactéries (absorbants gastro-intestinal) et comme traitement en cosmétique (anti-acné). Les argiles fibreuses sont également utilisées comme décolorant des huiles avec leur surface spécifique importante et en relation étroite avec la porosité qui sert à absorber les huiles minérales seulement et non les végétales car ces dernières présentent de grosses molécules qui ne peuvent pas pénétrer dans les pores des argiles fibreuses ; Elles sont également utilisées dans la fabrication du papier car elles absorbent l'encre et le catalysent en produit coloré lors de l'écriture.

Les argiles fibreuses peuvent être également utilisées comme liant de nourriture, comme ajout thixotropique dans les peintures afin d'obtenir une viscosité souhaitable, comme boue de forage. Grâce à leur thixotropie, elles refroidissement les outils de forage, permettent leur lubrification de telle manière que la foreuse pénètre aisément dans le sol, remontent les cuttings, empêchent leur sédimentation et imperméabilisent les parois du forage afin d'éviter l'échappement du produit pompé. Elles peuvent être également utilisées comme filtres à cigarettes, associées au charbon actif, les argiles fibreuses (sépiolite) assurent une absorption des gaz nocifs.

I.6-Propriétés physico-chimiques des sépiolites

Trois types de centres actifs peuvent être distingués dans la structure de la sépiolite :

- Les atomes d'oxygène de la couche de tétraèdres de silice ;
- Les molécules d'eau coordonnées avec les ions de magnésium des bords de la structure capables de former des ponts hydrogéne avec l'espece adsorbée ;
- Les groupes silanol (Si-OH) résultant de la rupture des liaisons Si-O-Si sur la surface extérieure de la couche tétraédrique. Ces groupes se situent à des intervalles de 5Å le long de l'axe de la fibre et peuvent interagir avec des molécules adsorbées sur la surface extérieure de la sépiolite, étant capables de former des liaisons covalentes avec certains solvants organiques.

I.6.1. Substitutions isomorphiques dans les sépiolites

La présence de substitutions isomorphiques qui se produisent à l'intérieure des feuillets dans les positions octaédriques, par remplacement d'une partie des ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} dans les minéraux dioctaédriques **[13]** ou celles qui peuvent se produire également en position tétraédrique par remplacement d'une partie des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} a pour conséquence soit d'entrainée une distorsion du réseau cristallin plus ou moins importante suivant le rayon atomique du cation substituant, soit de créer un déficit de charge positive **[14]**. Les multiples possibilités de substitution provoquent une gamme de composition chimique très variée. Nous trouvons ainsi, la Xylotile dans laquelle le magnésium est remplacé partiellement par le fer ferrique **[15]**. Il existe aussi des sépiolites Nickélifères **[16]** ou le nickèle remplace le magnésium cette variété a reçu le non de Falcondoîte ainsi que des sépiolites alumineuses comportant une substitution de Si^{4+} par Al^{3+} compensée par une substitution de Mg^{2+} par Al^{3+} en position octaédrique **[17]**. Enfin la sépiolite sodique a été désignée sous le non de Loughnelite **[18]**.

Pour assurer leur neutralité électronique, les sépiolites fixent de façon réversible des cations contenus dans l'électrolyte environnant. L'ampleur de la présence de ces ions dépend du nombre de sites de fixation et de leur disponibilité. Ainsi, la Capacité d'échange cationique interne correspond au déficit de charges positives des feuillets dû aux substitutions isomorphiques. Elle dépend des charges permanentes et concerne uniquement l'espace interfoliaire. Suite à la faible quantité de substitutions isomorphiques, la CEC des sépiolites est faible par rapport à celle des autres argiles, en général elle est de 15 à 40 meq/100g **[19]**.

I.6.2. Les charges de bordure de feuillet des sépiolites

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 silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter

ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène

$$\equiv Si-OH+OH^{-} \Leftrightarrow \equiv Si-O^{-}+H_2O \qquad (I.1)$$

En couche octaédrique : Capture d'un ion hydrogène

$$\equiv Al-OH+H^{+} \Leftrightarrow \equiv Al-OH_2^{+} \qquad (I.2)$$

Libération d'un ion hydrogène

$$\equiv Al-OH+OH^{-} \Leftrightarrow \equiv Al-O^{-}+H_2O \qquad (I.3)$$

Ces groupes superficiels (–Si-OH) sont responsables de la capacité d'échange et de la stabilité des suspensions aux valeurs de pH neutre ou basique. La présence de ces sites de bordures, leur nature font que les fibres de la sépiolite présentent un point de charge nulle à pH égale à 6 **[20]**.

I.6.3. Gonflement de la sépiolite

Une autre caractéristique importante est que la structure tridimensionnelle de la sépiolite est rigide et il ne peut pas se produire de gonflement ni de modification structurelle par suite de l'adsorption de molécules dans le réseau cristallin, au contraire de ce qui se passe avec des phyllosilicates lamellaires tels que les smectites, dans lesquelles la pénétration de molécules dans l'espace interlamellaire provoque la séparation des feuillets et le gonflement des particules. . Il a pu être établi que pour le système eau-sépiolite existe :

- L'eau absorbée à la surface ou dans les tunnels (eau zéolitique).
- L'eau qui complète la coordination des cations octaédriques situés en bordure des éléments des feuillets (eau de cristallisation).
- Des groupements hydroxyles appartenant aux éléments des feuillets (eau de constitution).

Du fait de leur réseau cristallin rigide qui rend impossible le gonflement des particules et de la force d'attraction élevée qui les maintient ensemble en

formant des faisceaux, les particules de la sépiolite conservent leur résistance mécanique même lorsqu'elle est saturée de liquides.

I.6.4. Surface spécifique de la sépiolite

La structure cristalline spéciale est responsable des propriétés de base de la sépiolite.

Ces propriétés résultent de la grande aire de surface du matériau (environ 310m²/g), due à la présence des canaux zéolitiques et à l'existence de centres d'adsorption actifs.

A l'état naturel, on trouve les particules de sépiolite agglomérées, formant de gros faisceaux de particules aciculaires disposées de manière aléatoire. La structure formée est très poreuse, avec un grand volume de mésopores et de macropores. Les canaux de la sépiolite ont des dimensions des 3,6× 10,6 Å et ils fournissent une grande surface spécifique, ce qui leur permet d'agir comme des tamis moléculaires adsorbants. La surface spécifique théorique totale de la sépiolite, calculée à partir de modèles structurels, est de 900Å m²/g, dont 400 correspondent à la surface externe et 500 à la surface interne.

I.6.5.Rétention des métaux lourds par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années **[21-23]**. Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide :

Ces mécanismes sont :

- La précipitation est définie comme le passage à l'état solide d'un des solutés d'une solution (un produit dissous se transforme en état solide). Les métaux précipitent principalement sous la forme d'hydroxydes. La précipitation est généralement favorisée par des pH élevés, car la concentration en solution des ions d'hydroxyde augmente avec le pH
- L'échange d'ions, est la substitution d'une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique d'une solution aqueuse en contact avec le solide. Les ions doivent être de même signe. Comme

il a été noté dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre, la surface de la sépiolite est chargée négativement, dans ce cas, les cations de la solution se fixent sur ces sites négatifs et ils peuvent être échangés par la suite avec des cations qui ont une affinité pour le solide. On parle d'échange cationique

- La sorption est définie comme étant la rétention de substances à la surface des solides : mécanisme d'échange d'ions, complexation de surface et précipitation de surface **[24]**.

L'adsorption d'un soluté sur un solide correspond à un phénomène d'accumulation du soluté à l'interface solide/liquide. L'adsorption se caractérise ainsi par une compétition entre les molécules de soluté mais également entre ces molécules et celles du solvant. Des interactions physiques et/ou chimiques adsorbant/adsorbat entrent en jeu sans modification de composition chimique de l'adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution. L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la **Figure I-10**.

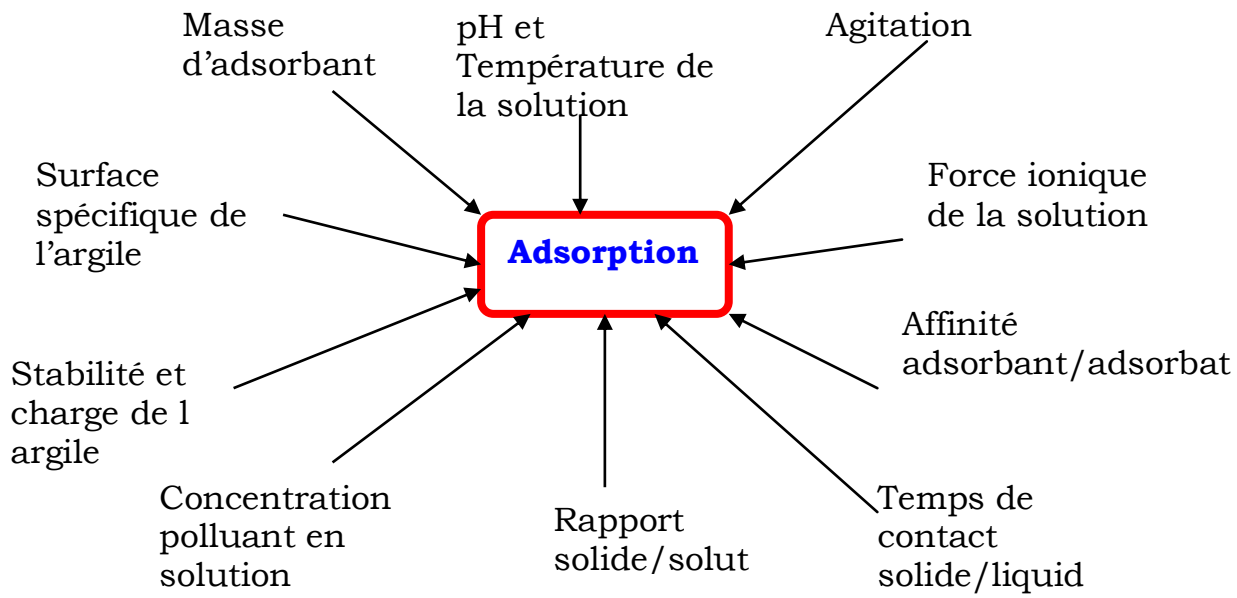


Figure I-10 : Facteurs influençant l'adsorption.

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés **[22]**

Des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié (**Figure I.11)**

Les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations. Les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes internes, qui en mettent des liaisons ioniques, voire covalentes **[23,25]**

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 forme alors 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.

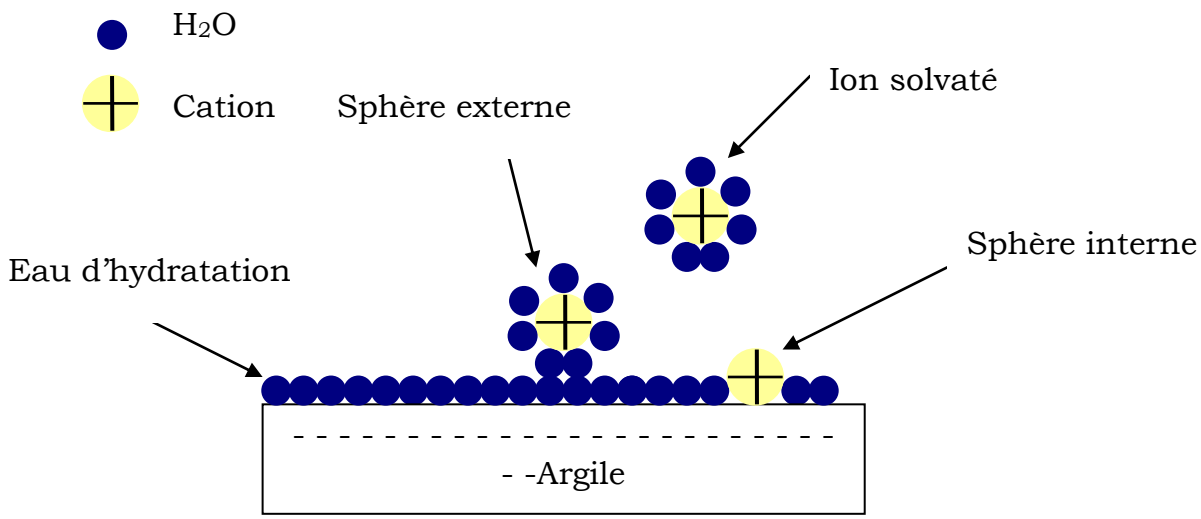


Figure I.11 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe"

I.7-Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds, toujours présents au sein de l'environnement, à l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants, à concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte.

La présence de métaux dans l'environnement résulte en partie de causes naturelles, en particulier l'érosion des sols et de la roche mère ainsi que le volcanisme, mais le lessivage de terrains miniers ou les feux de forêt peuvent participer à des apports supplémentaires importants. Elle résulte également des activités humaines conduisant à des apports localisés (sites industriels, déchets,…) ou diffus (activité agricole,…).

Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que, certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn)

Ces métaux sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours de transferts de matière dans les chaines trophiques **[26].**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions

atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge en décharge…

Les métaux lourds sont des micro-polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles car les petites quantités (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par bio-accumulation et concentration dans un faible volume.

Limites à ne pas dépasser pour les éléments trace suivant les normes CODEX (Norme codex-standard 108-1981, juillet 2001 et février 2008. les eaux minérales Naturelles.

Tableau I-2. Concentrations limites des métaux dans l'eau minérale

Elément	Limite
Le Chrome Cr	0.05 mg/L exprimé en Cr total
Le Cuivre Cu	1 mg/L
L'Antimoine Sb	0.005 mg/L
L'arsenic As	0.01 mg/L
Le Baryum Ba	0,7 mg/L
Le Borate (Bore-B)	5 mg/L exprimé en b
Le Cadmium Cd	0.03 mg/L
Le Plomb Pb	0.01 mg/L
Le Manganèse Mn	0.4 mg/L
Le Mercure Hg	0.001 mg/L
Le Nickel Ni	0.02 mg/L
Le Sélénium Se	0.01 mg/L

I.7.1. Cadmium

Le cadmium est très utilisé en électronique : sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc. Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans les diverses industries : plastiques, céramique, peintures et textiles. Le Cd est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions

électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'auto-décharge et sa récupération facile à partir des batteries usées.

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir des :

- Les sources naturelles : par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.
- Les sources anthropiques peuvent être :
  - les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, etc.
  - l'élimination des déchets solides
  - le transport

I.7.2.Cuivre

Le cuivre est présent dans la nature dans un large éventail de gisements de minerai. Il entre dans la fabrication des tissus, des peintures marines, des conducteurs et fils électriques, des appareils et tuyaux de plomberie, des pièces de monnaie et des ustensiles de cuisine. Le cuivre est très toxique pour les champignons et les algues. C'est d'ailleurs pourquoi des composés à base de cuivre sont largement utilisés comme agent de préservation du bois et comme fongicide

Le cuivre est introduit dans l'environnement à partir des :

- Les sources naturelles : érosion, volcanisme, végétation
- Les sources anthropiques peuvent être :

- les rejets des industries de la métallurgie et du bois
- Incinération des ordures ménagères
- Combustion de charbon et fabrication de fertilisants.

C'est l'un des métaux les plus utilisés par l'Homme du fait de ses propriétés physiques. Dans les eaux, le cuivre provient majoritairement de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées **[27].**

I.8. Forme des métaux lourds dans les eaux

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

Le tableau qui suit indique des différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux étudiés dans les eaux. Le Cadmium, Le Cuivre dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes **[28]:**

- Colloïdale.
- Soluble.
- En suspension

Tableau I.3 : Formes de quelques métaux dans les eaux

<table>
<tr><th>Métaux lourds</th><th>Symbole Chimique</th><th colspan="2">Forme des métaux dans les eaux</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Cadmium</td><td rowspan="3">Cd</td><td colspan="2">Cadmium en suspension</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Cadmium dissous</td><td>Sous forme ionique</td></tr>
<tr><td>Sous forme complexe</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Cuivre</td><td rowspan="3">Cu</td><td colspan="2">Cuivre en suspension</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Cuivre dissous</td><td>Sous forme ionique Cu2+ essentiellement, mais possibilité Cu3+</td></tr>
<tr><td>Sous forme complexe</td></tr>
</table>

Tableaux I.4 : Effets nocifs de cuivre, Nickel, cadmium sur la santé humaine et l'environnement.

Métal	Mode d'atteindre	Effet toxique
Cuivre	Ingestion Inhalation	(Endommage les branchies, foie, reins, le système nerveux et changeant vie sexuelle de poissons **[29]** Intoxication graves : Vomissement, hélloses Cancer du poumon **[30-31]**
Cadmium	Par ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de cigarette (inhalation)	Problèmes de santé chronique : maladie de l'os, Œdème du poumon, dysfonctionnement rénal, anémie et hypertension **[32]**

I.9. Techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds

Les exigences actuelles de l'environnement obligent les industries génératrices de la pollution métallifère à prendre des mesures et effectuer des investissements en vue d'éliminer où d'atténuer les risques dues à cette pollution. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants.

Elles sont regroupées en quatre grands domaines **[33]** :

- Procédés de transfert liquide- solide
- Procédés de transfert liquide-liquide
- Procédés membranaires
- Procédés biologiques

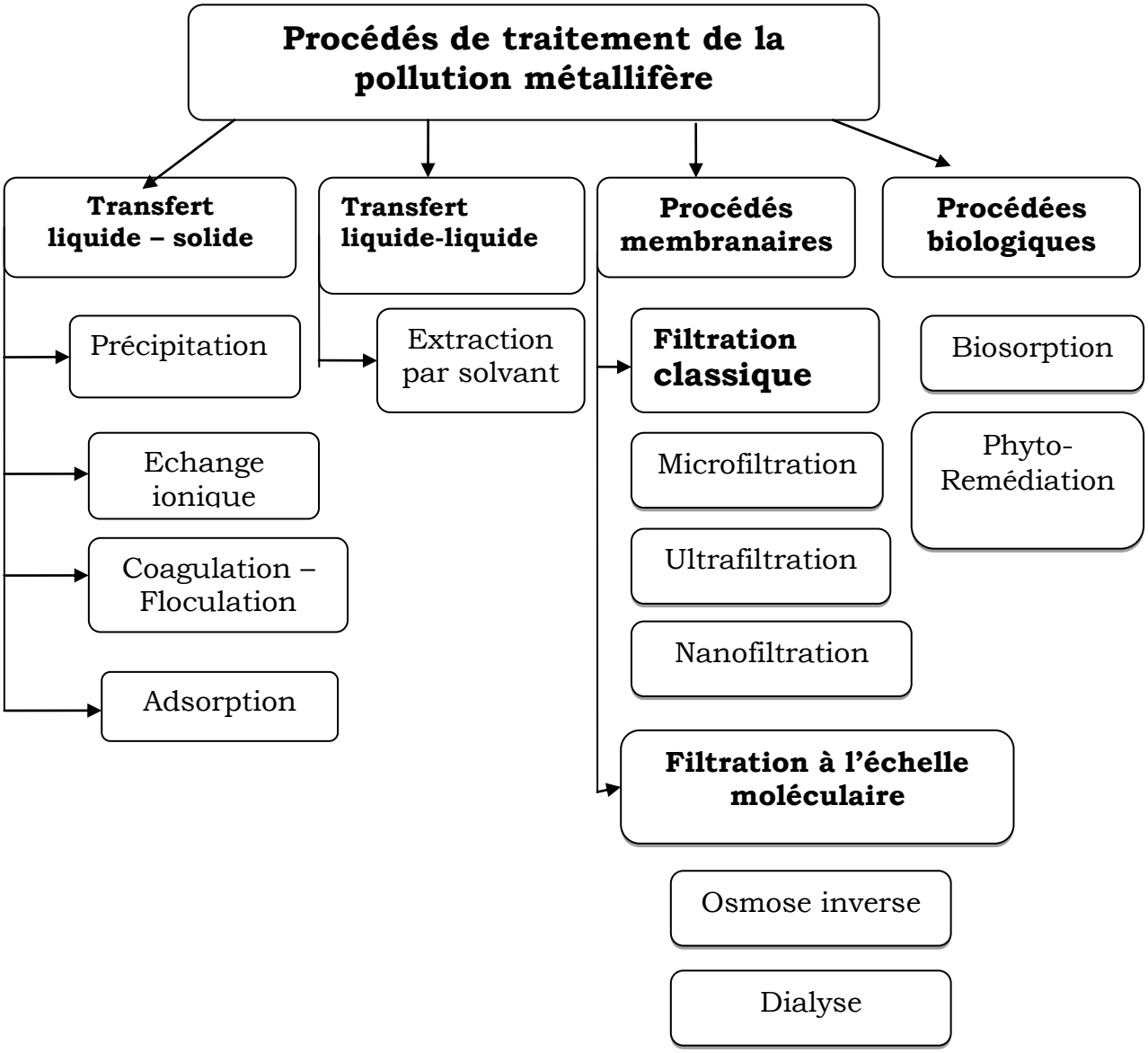


Figure I.12 : Procédés de traitement du traitement des eaux chargées par les métaux lourds

Chapitre II

Echantillons et Réactifs

II. Echantillons et Réactifs

II.1. Les réactifs

Une étude expérimentale concernant l'adsorption des métaux lourds Cu (II), Ni (II) et Cd (II) par sépiolite a été entreprise pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux, notamment le pH, la température et la concentration en solution métallique. Elle a permis également d'analyser la nature des liens qui participent à la fixation des cations métalliques sur la sépiolite et d'interpréter les capacités d'adsorption relativement variables suivant la nature du métal. La capacité d'adsorption a notamment pu être interprétée en termes d'isothermes d'adsorption en exploitant les modèles empiriques et leurs équations.

II.1.1. Les produits employés

Les métaux lourds sélectionnés pour ce travail sont sous la forme de $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ et $Cd(NO_3)_2.4H_2O$. Ils ont été utilisés sous la forme de nitrate de métal car les ions nitrates n'ont aucune affinité pour les métaux lourds **[34,35]**. Les solutions étudiées sont synthétisées par dilutions successives des solutions mères jusqu'à l'obtention des concentrations désirées.
Les solutions ont été préparées en dissolvant une quantité de produits chimiques dans une solution de nitrate de sodium à 0.05M.

II.1.2. L'argile

L'argile utilisée dans cette étude est une sépiolite commercialisée provenant de Sigma-Aldrich. Cette argile de couleur beige claire a subi un traitement préliminaire selon le protocole de d Tunç et al **[36]**.
Une masse de 100g de sépiolite sont placés dans un erlenmeyer et dispersée dans un litre d'eau distillée par agitation mécanique pendant 24h. Ensuite on laisse reposer 5min. La suspension est filtrée, le filtrat séché à 110°C

pendant 24h puis broyé et tamisé. Les particules de la sépiolite utilisée ont un diamètre de 100µm. la sépiolite obtenue est notée A-Sep.

II.2. Techniques de caractérisation

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des métaux par l'argile passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales de la sépiolite utilisée.

Pour cela, la sépiolite a été caractérisée par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la composition chimique, la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la mesure de surfaces spécifique, la thermo-différentielle et la mesure de la capacité d'échange cationique.

II.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants de la sépiolite en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité **[37].**

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut sécher à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue
dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique. L'analyse chimique quantitative de la sépiolite a été réalisée par la fluorescence X des rayons X à l'école de chimie à Lille 1.

II.2.2. Analyse par diffractions des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon (30 à 50 mg).

C'est une méthode d'étude des aluminosilicates. Elle met en évidence les équidistances des différents minéraux argileux et identifie les différents minéraux qui constituent chaque échantillon **[38].**

La diffraction aux rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1<\lambda<10$nm) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) vont engendrer un faisceau qui pourra être détecté **[39]**.

A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{(II-1)}$$

Où :

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ: longueur d'onde du rayonnement utilisé,

d: distance réticulaire,

θ : angle de diffraction.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux **[40].**

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de poudre Siemens D5000, utilisant la raie Cu Kα (1,5406 Å), couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 20 mA. La vitesse de

rotation est de 0.01°/s avec un pas de 0.02°. Les spectres sont en général enregistrés pour des angles 2θ de 5 à 70°.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux **[41,42]**.
Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.
Les spectres infrarouges obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN sur une gamme de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de $5cm^{-1}$. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/100 en poids). Cette technique permet de distinguer les cations entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

II.2.4 .Mesure la surface spécifique (Méthode BET).

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques.
La mesure de la surface spécifique de la sépiolite utilisée a été réalisée à l'aide d'un appareil « Micrométrics ASAP 2020 » qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77 K selon la théorie de Brunauer, Emett et Teller (BET) **[43]**. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié.
L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de CO_2, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon sous vide (à pression réduite < 10^{-4} Torr) et à une température de 200°C (en prenant soin de respecter les

propriétés physiques de l'échantillon). La masse de l'échantillon dégazé est notée afin d'en tenir compte lors du calcul final de la surface spécifique.

L'équation pour d'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P/V\,(P_0-P)=1/V_mC+[(C-1)/V_mC]P/P_0 \qquad (II.2)$$

P : pression d'équilibre (K Pas)

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à température de l'essai (K Pa).

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p(l).

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une mono couche moléculaire d'adsorbat(l).

C : constante caractéristique du système gaz solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (Vm), une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = V_m N_a \sigma / 22{,}414 \qquad (II\text{-}3)$$

S_{BET} : Surface totale de l'échantillon $m^2\ gr^{-1}$

N_a : nombre d'Avogadro ($6{,}023\ 10^{23}\ mol^{-1}$).

22,41 4: volume occupé pour une mole de gaz (l /mol)

σ : la surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K (m^2).

M : la masse d'échantillon (gr).

II.2.5. Analyses thermiques (ATG)

Généralement, une substance soumise à un traitement thermique peut subir une modification de ses propriétés physico-chimiques à savoir le changement de phase, la modification de structure et la décomposition.

L'analyse thermogravimétrique a pour objet d'enregistrer en continu la variation de la masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique

II.6. Caractère intrinsèque de l'argile

II.6.1. Mesure de l'acidité

La détermination du pH a été réalisée en utilisant un pH-mètre électronique avec une électrode combinée Tacussel. Le pH est mesuré sur une suspension d'argile de 1g d'argile brute dispersée dans 100ml d'eau distillée. Après agitation pendant 30 minutes à température ambiante, on laisse la suspension se reposer et ensuite on effectue la mesure

II.6.2. Mesure de la capacité d'échange cationique

Comme il a été signalé précédemment, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres cations et la quantité de ceux-ci définissent alors la capacité d'échange cationique (C.E.C) qui est exprimée en meq/100g d'argile.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour estimer la capacité d'échange cationique d'une argile. Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfolliaire par d'autres éléments, puis de doser les concentrations résiduelles de ces derniers. Parmi les procédés utilisés pour la mesure de la CEC, on peut citer la méthode d'échange par le chlorure d'ammonium dosé par la méthode de Kjeldhal **[44],** la méthode au Cobalt (II) **[45]**, la méthode conductimétrique **[46],** la méthode au bleu de méthylène **[47]**.

Dans notre travail nous avons évalué la CEC de notre argile par la méthode au bleu de méthylène.

II.6.2.1. La méthode au Bleu Méthylène

On prépare une solution mère de bleu de méthylène à 1g/l . Dans une série d'erlenmeyers, on introduit une quantité constante de 0,1gr d'argile et des solutions à concentrations variables de bleu de méthylène(50-100-200-300-

400-500-600-700-800 mg/L) à volume constant de 20ml. Les différents mélanges sont maintenus sous agitation normale pendant 1 heure et à température ambiante. Après équilibre les suspensions sont centrifugées et les solutions de bleu de méthylène résiduelles sont dosées par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 665 nm. L'isotherme est obtenue en traçant la quantité de bleu de méthylène fixée en fonction de la concentration en solution.

II.3. Les techniques d'étude de sorption

II.3.1. Etude de la sorption en mode statique : expériences en Batch

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc. Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Cout relativement faible

Les essais en batch, illustrés à la figure II.1 sont mises en œuvre, afin de déterminer la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat tout en faisant varier la quantité d'adsorbat **[48- 50].**

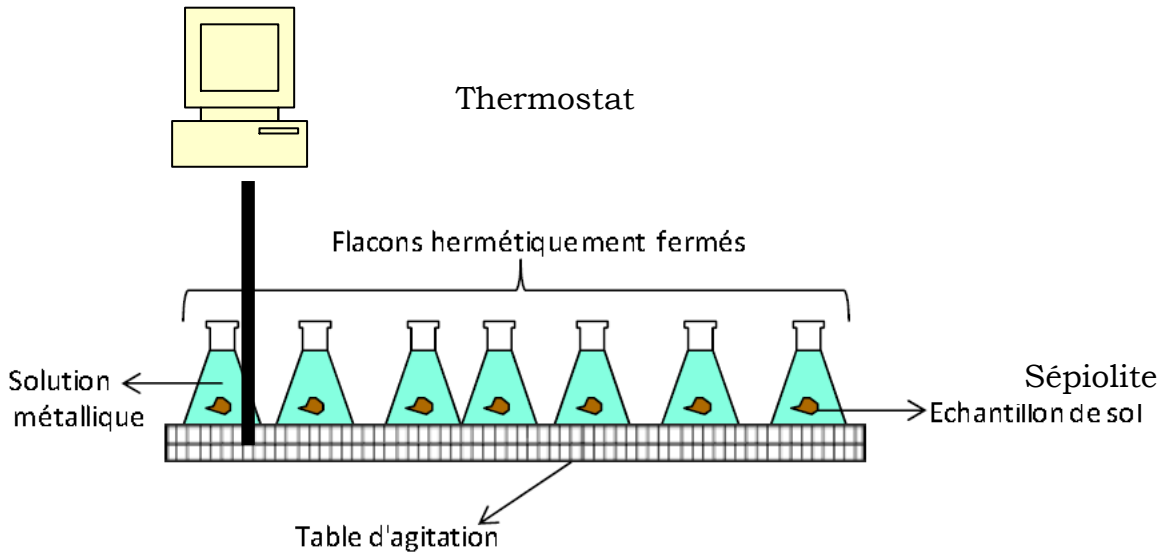


Figure II-1 : Dispositif expérimentale des essais en batch.

II.3.2. Influence du pH sur la sorption

Des essais en batch ont été préalablement effectués avec modification du pH de la suspension. Pour cela, 0.2 g de sépiolite sèche à 100µm ont été initialement mélangés à 20 ml solution métallique ($NaNO_3$ à 0.05M) à une concentration initiale 65 mg/L et les suspensions ont été ajustées aux pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 à l'aide de HCl et ou/NaOH à 0.1M. Les suspensions ont été agitées pendant 6h. Après équilibre, les échantillons sont centrifugés, puis analysés par absorption atomique.

II.3.3. Les études cinétiques.

La cinétique d'élimination des ions métalliques (Cadmium, Cuivre et le nickel) est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau et la solution à dépolluer, paramètre à connaître pour réaliser des isothermes de sorption à l'équilibre chimique. Pour cela, des études de cinétique ont été réalisées à température 20°C et les échantillons ont été prélevés après des temps de contact de 1,2, 3, 4, 5,10, 20, 30, 60, 120,180 min. La concentration métallique mise en équilibre avec la sépiolite a été 5 mg/L pour le Cadmium et 65mg/L pour le Nickel. Ces

essais ont été réalisés à pH= 5± 01 afin de minimiser la précipitation des métaux. La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément (correspondant à la différence des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) ou encore le pourcentage de l'élément éliminé (correspondant aux rapports des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) en fonction du temps. Les cinétiques après une phase d'élimination plus ou moins rapide selon les conditions expérimentales et le type de matériau montrent un plateau consécutif à la mise en place d'un équilibre chimique. Quelques fois, la phase d'élimination rapide est suivie d'un pseudo-plateau traduisant une élimination plus lente. Cette phase est souvent liée à un autre mécanisme d'élimination ou à la diffusion de l'élément dans les pores internes du matériau.

II.3.4. Influence de la température sur la sorption

Dans ce paragraphe, nous avons cherché néanmoins à évaluer l'effet de la température sur les paramètres d'adsorption. Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit pour les isothermes à température ambiante. Les températures de 10°C et 30°C sont maintenues à l'aide d'une armoire thermostatée.

La relation thermodynamique $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ associée à la relation obtenue par integration de l'équation de Vant'Hoff **[51].**

$$\Delta G° = -RT\ln K_d \qquad \text{(II-4)}$$

Ainsi on peut tirer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation

$$\text{Ln } K_d = \Delta S°/R - \Delta H°/RT \qquad \text{(II-5)}$$

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques $\Delta S°$ et $\Delta H°$ à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pentes.

II.3.5. Méthode d'analyse.

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

Eléments prédominants, tel que le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que l'on trouve dans les eaux à des concentrations largement supérieures aux limites de détection de la méthode par absorption atomique

Eléments à l'état de traces, tels que le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le strontium **[52].**

II.3.5.1. Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie adsorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents. Le nombre d'atomes excités est relié à toute température T au nombre d'atomes No à l'état fondamental par l'expression **[53]** suivante :

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp\left(\frac{-E_j}{K\,T}\right) \qquad \text{(II-6)}$$

Où P_j et P_0 désignent respectivement les poids statiques des états d'énergie E_j et E_0. La proportion d'atomes excités $\frac{N_j}{N_0}$ est donc fonction de la température et elle reste très faible même pour des éléments qui sont facilement excitées comme le Sodium et le Potassium ; d'autre part, cette proportion varie énormément avec la température. La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer- Lambert qui s'exprime sous la forme suivante **[52].**

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \qquad \text{(II-7)}$$

Avec :

A : Absorbance

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation émergente

L : Longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve)

C : Concentration massique de l'élément dosé (mg/l)

ε : Coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($cm^{-1}.g^{-1}$).

II.3.5.2. Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite **(Figure II.2):**

Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions ;

Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation), c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15 cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;

Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;

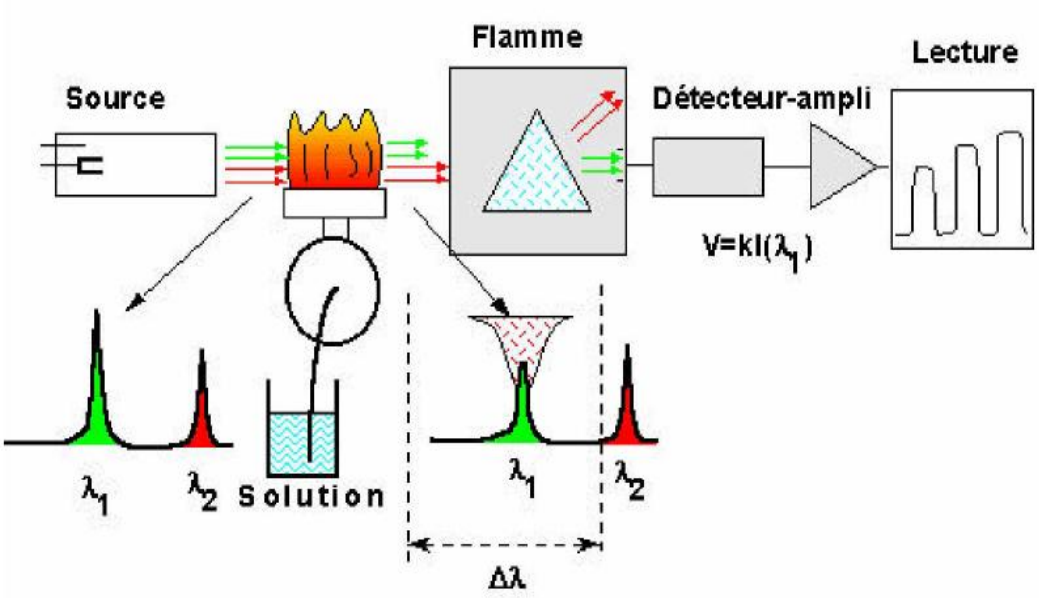


Figure II.2 : Schéma de principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique

II.4. Modélisation des interactions physico-chimiques

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en solution. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide.

Ainsi, pour un métal quelconque, la quantité adsorbée sur la phase solide est calculée à partir de (II.6), relation mathématique couramment utilisée

dans la littérature pour l'évaluation du comportement d'un polluant sur des matériaux naturels **[54-56].**

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{(II-8)}$$

Pour le taux d'élimination, il est défini par

$$P(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{(II-9)}$$

Où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbée à l'équilibre sur la phase solide exprimée en mg/g ; C_0 la concentration initiale d'ions métalliques en solution en mg/L ; C_e est la concentration d'ions métalliques à l'équilibre en mg/L; V est le volume de solution utilisé en ml ; m est la masse de sépiolite sec, en mg.

Toutefois, les isothermes d'adsorption n'ont de sens que si un état d'équilibre chimique entre phase aqueuse et phase solide est atteint. De ce fait, leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption.

L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Giles et Col **[57]** ont proposé les modèles d'adsorption dont les quatre formes particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2,3 et 4) **(Figure II.3)**

Chaque type obtenu permet de tirer des conclusions sur les interactions entre l'adsorbant et adsorbat, dont les importants sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de palier sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou multimoléculaire).

- L'orientation des molécules adsorbées

Les isothermes du type S 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

Les isothermes du type L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une saturation progressive de l'adsorbant. Ce phénomène est souvent observé quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

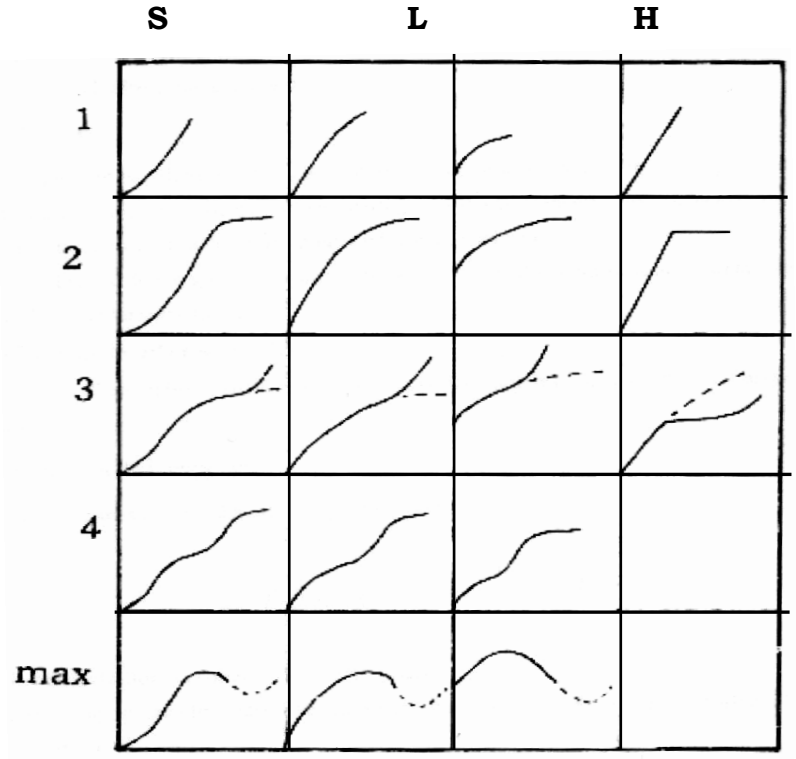


Figure II.3 : Principaux types d'adsorption

Les courbes du type H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Les courbes du type C 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.

Chapitre III

Caractérisation de la sépiolite

III. Caractérisation de la sépiolite

III.1. Composition chimique

La composition chimique de la sépiolite quantifiée sous formes d'oxydes est reportée sur le tableau III.1. De point de vue minéralogique, l'argile présente un taux élevé en silice et magnésite. La teneur en Al_2O_3 et Fe_2O_3 est due aux substitutions isomorphiques. Le rapport silice sur alumine SiO_2/Al_2O_3 confirme la variété sépiolite comme composant exclusif de notre argile. Le rapport SiO_2/MgO= 2.34 est le même rapport trouvé par Sevgi Kocaoba qui a fait l'adsorption des métaux Cd(II), Cr(III) et Mn(II) sur la sépiolite naturelle **[58].**

Les oxydes restants sont partagés en deux catégories, ceux qui ont un pourcentage massique faible (Fe_2O_3, Al_2O_3) et ceux qui sont à l'état de trace (K_2O, NaO_2). Une perte au feu de 15,57 %, ce qui reste proche du pur.

Nous savons que la perte au feu de la sépiolite pur peut s'estimer théoriquement à partir de la masse moléculaire de la sépiolite. La masse molaire de la sépiolite ($Mg_4\ Si_6\ O_{15}\ (OH)_2\ 6H_2O$) est de 639,733 et celle des six molécules d'eau est de 108 g/mole. La perte de masse d'une sépiolite pure est évaluée à 16.88 %.

Tableau III.1 : Composition chimique de la sépiolite (A-Sep) utilisée en % poids.

Composants	% massique
SiO_2	57.63
MgO	24.56
Al_2O_3	2.19
Fe_2O_3	1.27
Na_2O	0.02
K_2O	0.46
P.F*	15.57

P.F* : perte au feu

A partir de la composition chimique de la sépiolite, nous pouvons déduire la formule chimique **(Tableau III.2).**

Tableau III.2 : Détermination la structure chimique de la sépiolite

constituants	**% Oxyde**	**Masse molaire**	**Nombre de molécules dans100gr calcinée**	**Nombre d'atomes d'oxygène dans100gr calcinée**	**Nombre d'atomes d'oxygène par maille**	**Nombre de cations**
SiO_2	57,63	60,10	1,1357	2,2714	16,1046	8,05233
Al_2O_3	2,19	101,94	0,0254	0,0763	0,5412	0,3608
Fe_2O_3	1,27	159,70	0,0094	0,0282	0,2003	0,1335
MgO	24,56	40,36	0,7207	0,7207	5,1100	5,1100
K_2O	0,46	94,20	0,0057	0,0057	0,0410	0,0410
Na_2O	0,02	61,98	0,0003	0,0003	0,0027	0,0027
PF	15,57					

La sépiolite présente les caractéristiques suivantes :

La formule structurele:

$$(Si_{8.05})^{IV}(Mg_{5.110}Fe_{0.133}\ Al_{0.360})^{VI}(Na_{0.0027}K_{0.0410})O_{20}(OH)_2,\ nH_2O\ )$$

- Déficit de charge tétraédrique = équilibré
- Excès de charge octaédrique =0.133+0.360=0.493
- Charge du feuillet = 0.0027+0.0410=0.0437
- CEC= 6.830 meq/100g de sépiolite

III.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse réalisée pour la sépiolite par diffraction des rayons X sur poudre permet d'obtenir le diffractogramme présenté sur la figure.III.1.

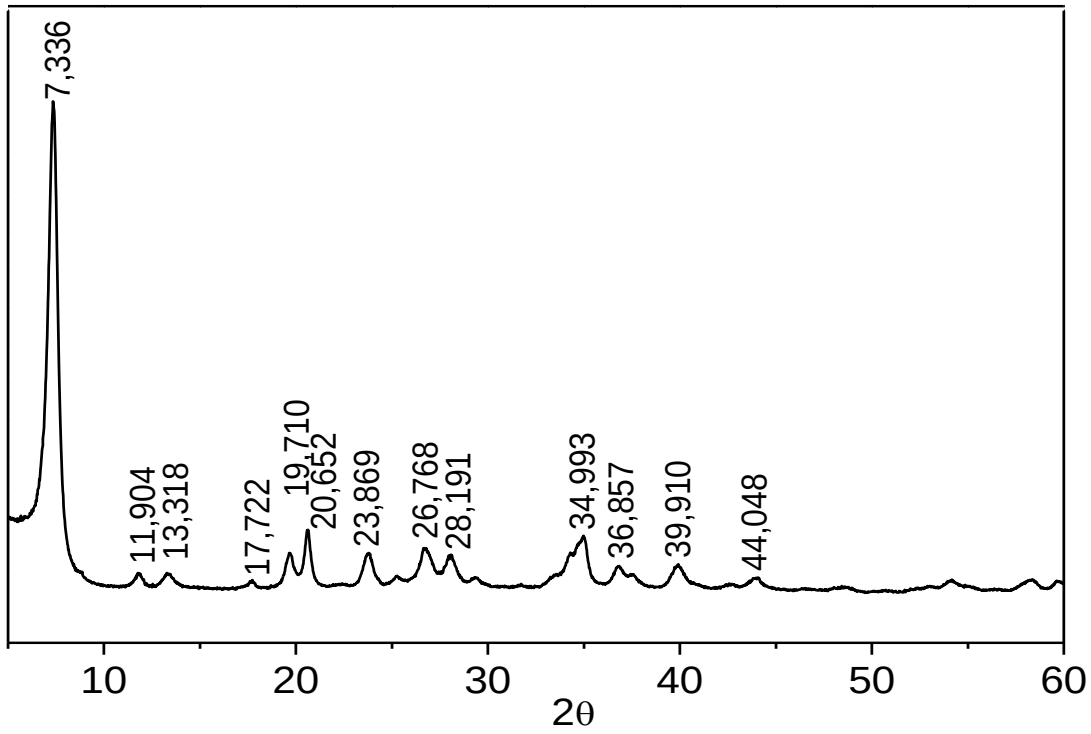


Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X de la sépiolite utilisée.

Dans une première étape, notre intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan [001] du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire.

Dans une seconde étape l'interprétation qualitative et quantitative du diagramme de DRX permet d'identifier la composition minéralogique par comparaison avec les données disponibles dans la littérature **[59,60].**

La valeur de la distance interfoliaire d001 d'échantillon étudiée est 12.03Å.

Les données de l'argile révèlent d'autres intensités moyennes correspondants à des distances d = 7.5, 5.0, 4.5 ,4.3 ,3.3 Å toutes attribuées à la sépiolite **[61-64]** et révélant ainsi une grande pureté du minérale **[63]**(Tableau III.2) .

Tableau III.3 : Résultats de l'analyse par Diffraction des Rayons X de la Sépiolite utilisée

Angle 2θ	**Distance d (Å)**	**(hkl)**	**Phase**
7,336	12 ,03	001	Sépiolite
11 ,904	7,42	130	
17,722	5,00	150	
19,710	4,50	031	
20,652	4,3	131	
23,869	3,72	231	
26,768	3,3	311	

III.3. Spectroscopie infrarouge

Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1}, présente les caractéristiques suivantes :

Deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 cm^{-1}. Une bande d'adsorption à 3625 cm^{-1} caractérisant les vibrations de valence des groupements OH (fonction hydroxyle) de l'eau de constitution, les groupements OH de la couche octaédrique (Mg-OH). Une autre bande se situe à 3568 cm^{-1} due aux groupements hydroxyles de l'eau de coordination **[65-66]**

Un épaulement situé à 3410 cm^{-1} caractérisant la bande d'élongation de l'eau d'hydratation,

Une bande d'adsorption située à 1663 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau d'hydratation.

La bande à 1210 cm^{-1} est caractéristique des minéraux à pseudo-feuillets **[67],** elle est attribuée à la liaison Si-O-Si.

La bande centrée à 1013 cm^{-1} caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O

A 966 cm^{-1}, on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al **[68]**. Cette vibration se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si-O-Al, on observe une bande à 789 cm^{-1}, attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.

Les bandes caractéristiques des vibrations de déformation des groupements OH de la couche octaédrique (Mg-OH) se situent à 695 et 655 cm^{-1} **[69,70].**
Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1}**[70].**

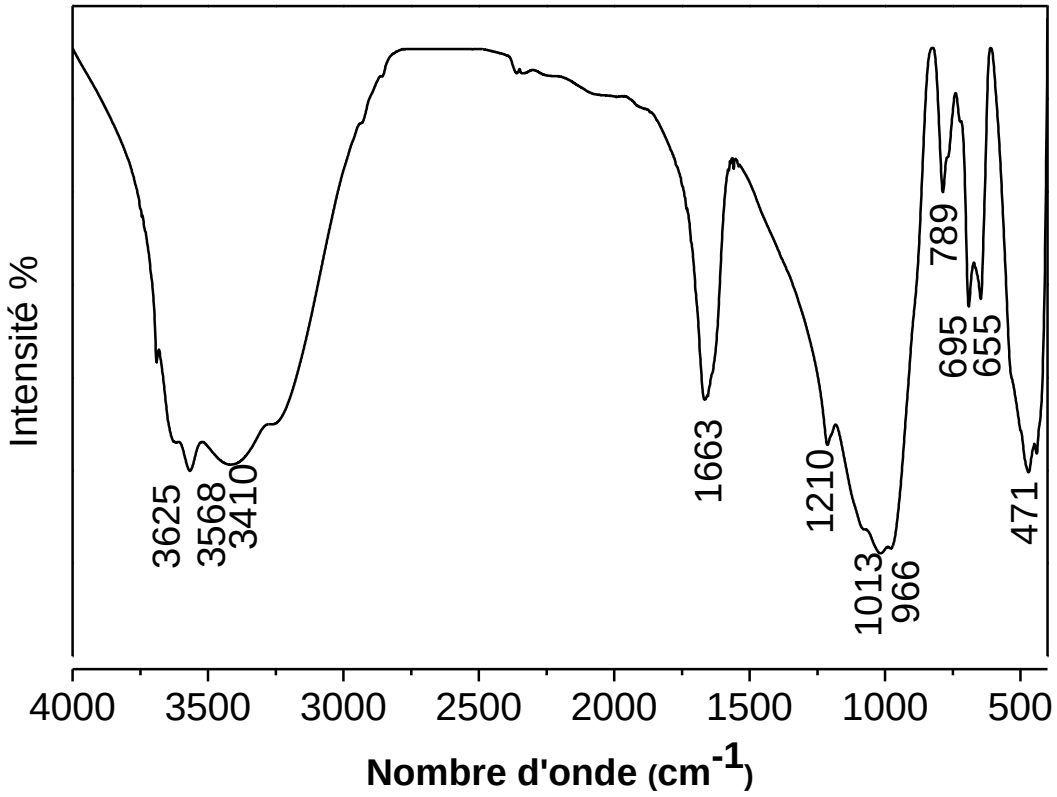


Figure III.2: Spectre infra rouge de la sépiolite utilisée

III.4. Propriétés texturales

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par la sépiolite utilisée est illustrée par la figure III.3 et qui est de type IV selon la classification de Brunauer.
Dans le domaine ($0.051< P/P_0 <0.35$), la représentation des données expérimentales dans le diagramme (p/p_0, $1/V ((P_0/P-1)]$ est une droite (FigureIII.4). La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder à la valeur de volume de la monocouche (V_m). La valeur de la

surface spécifique de la sépiolite est de l'ordre de 146,08 m^2/g, valeur très faible comparée à celle des sépiolites reportées dans la littérature **[72,73]**

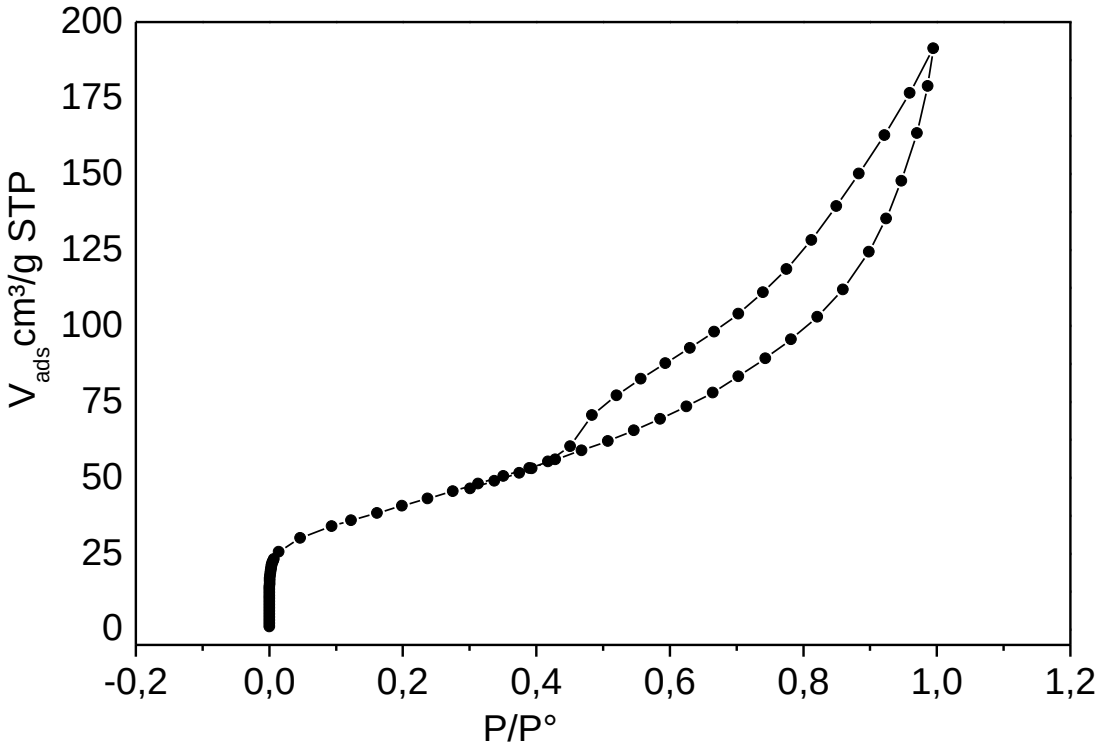


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption N_2 par la sépiolite

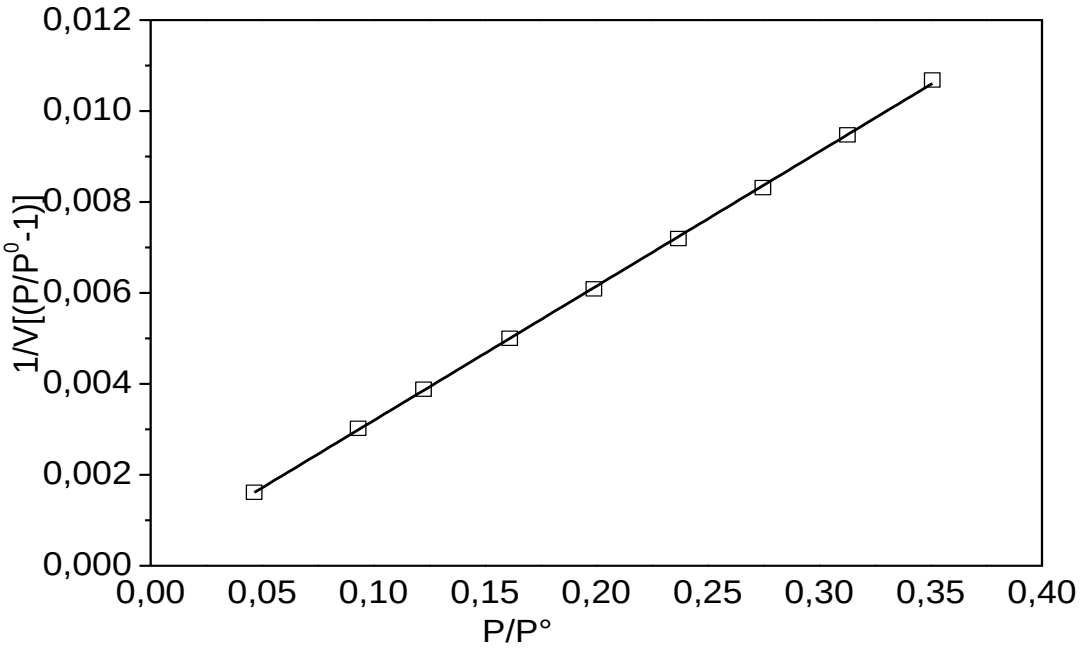


Figure III.4 : Transformée de BET de la Sépiolite

III.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Le comportement thermique de la sépiolite a été étudié par analyse thermo-gravimétrique ATG **(Figure III. 5)**. L'analyse du thermogramme montre trois principales pertes de masses :

La première perte de 9.94 % observée entre la température ambiante et 120°C correspond à la désorption physique de l'eau et l'eau zéolitique.

La seconde perte s'effectue en deux étapes bien distinctes est de 2.7-2.52%, située entre 315°C et 495°C respectivement attribuable à la désorption de l'eau de structure

La dernière et principale perte de masse de 1,62 % se situant entre 495°C et 800°C correspond principalement au départ des molécules d'eau lors des transformations structurales (déshydroxylation).

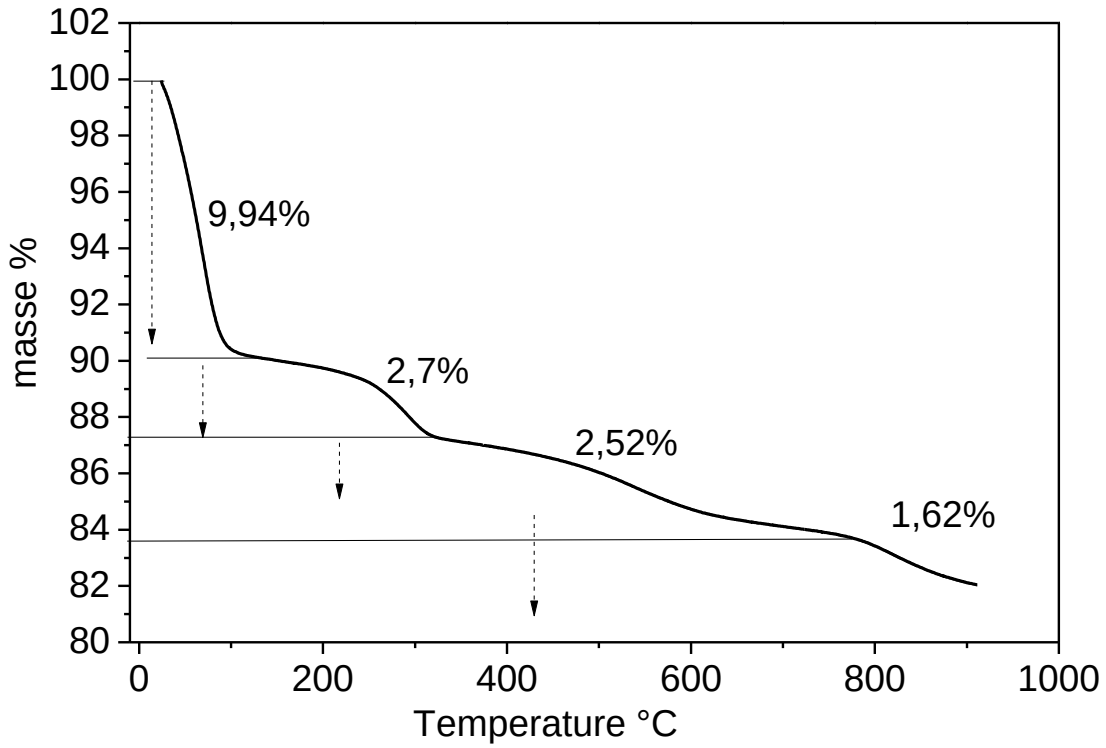


Figure III.5: Thermogramme ATG de la sépiolite utilisée

III.6 .Caractère intrinsèque de l'argile

III.6.1. Mesure de l'acidité

La valeur du pH mesuré est égale à 8.3. Cette valeur est en bon accord avec la littérature **[74].**

III.6.2. Capacité d'échange cationique

III.6.2.1. méthode au bleu méthylène

Les résultats d'adsorption du BM sur la sépiolite sont reportés sur la figure III-6**.** A partir du plateau de l'isotherme, nous déduisons la CEC de notre échantillon qui est de 42,8 meq-g/100 g d'argile. D'après Kahr et al **[75]**, la capacité d'échange cationique des argiles est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, et connaissant la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène on peut estimer la surface spécifique de l'adsorbant.

Soit :

q_m : Quantité en (meq) de bleu de méthylène adsorbé par 100 g d'argile.

σ_m : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène en $Å^2$

N : Nombre d'Avogadro.

La surface spécifique S s'écrit : $\mathbf{S = q_m \times \sigma_m \times N}$

S : est exprimée en m^2/g d'argile

Au point de floculation optimum, la quantité de bleu de méthylène nécessaire à la formation d'une monocouche est égale à 42,8 meq/100 g d'argile. La surface spécifique totale de notre argile est donc

$S=42,8 \times 130 \times 10^{-25} \times 6,023 \times 10^{23} = 335,12\ m^2/g$

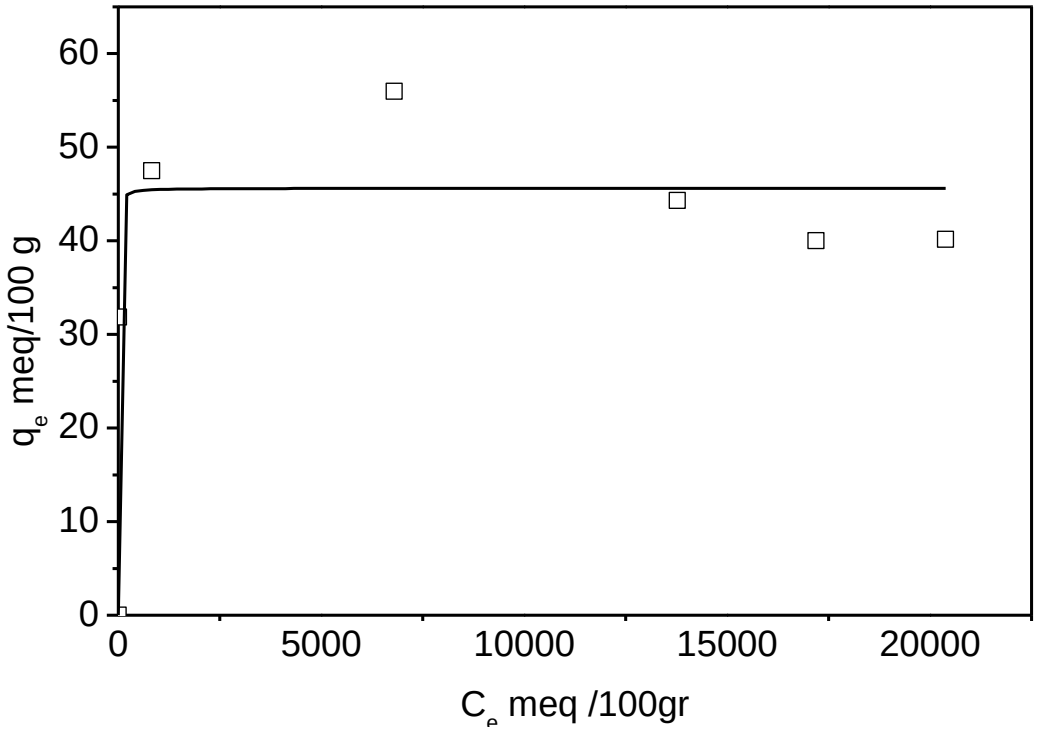


Figure III.6 : Adsorption du bleu de méthylène par la sépiolite

L'adsorption de l'azote a montré que le minéral a une surface de 146,08 m^2/g avec, une surface spécifique totale de 335,12 m^2/g déterminée par adsorption du bleu de méthylène.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Introduction

Dans le chapitre qui suit nous nous sommes proposés d'utiliser la sépiolite à l'état naturel pour analyser son comportement vis à vis des métaux lourds Cd (II) et Cu (II) en solution en fonction des différents paramètres : concentration initiale en métal, pH de la suspension, température et le temps d'agitation, dans le but d'évaluer sa capacité d'adsorption respective et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

IV.1. Etalonnage des solutions

Pour le cadmium comme pour le cuivre, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par Absorption Atomique. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert (Figures IV.1 et IV.2).

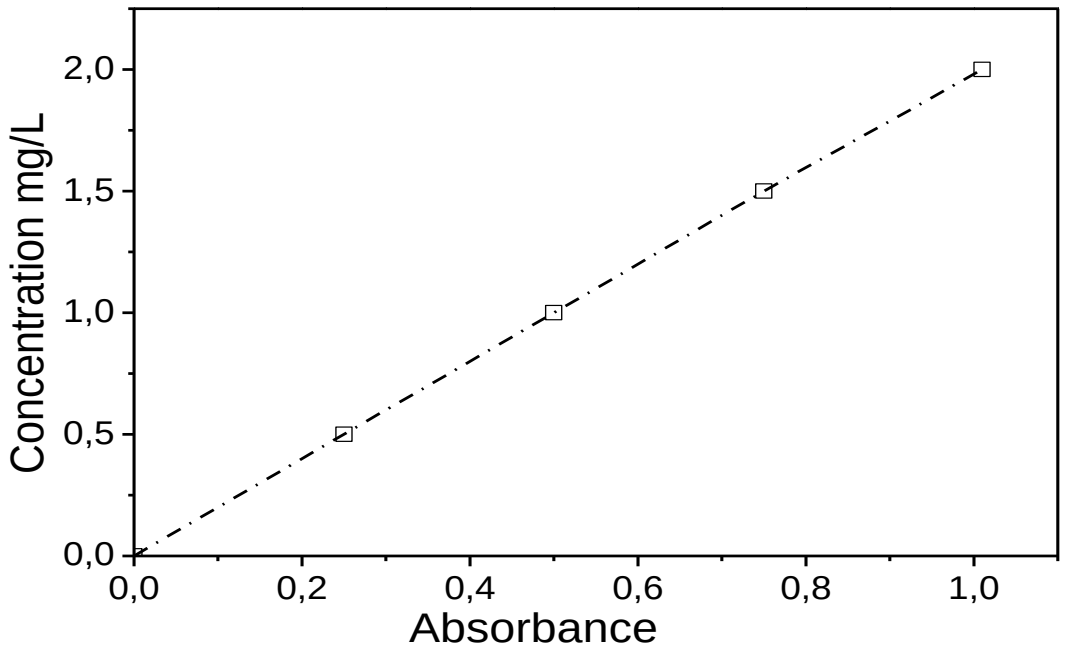


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du cadmium dans une solution aqueuse.

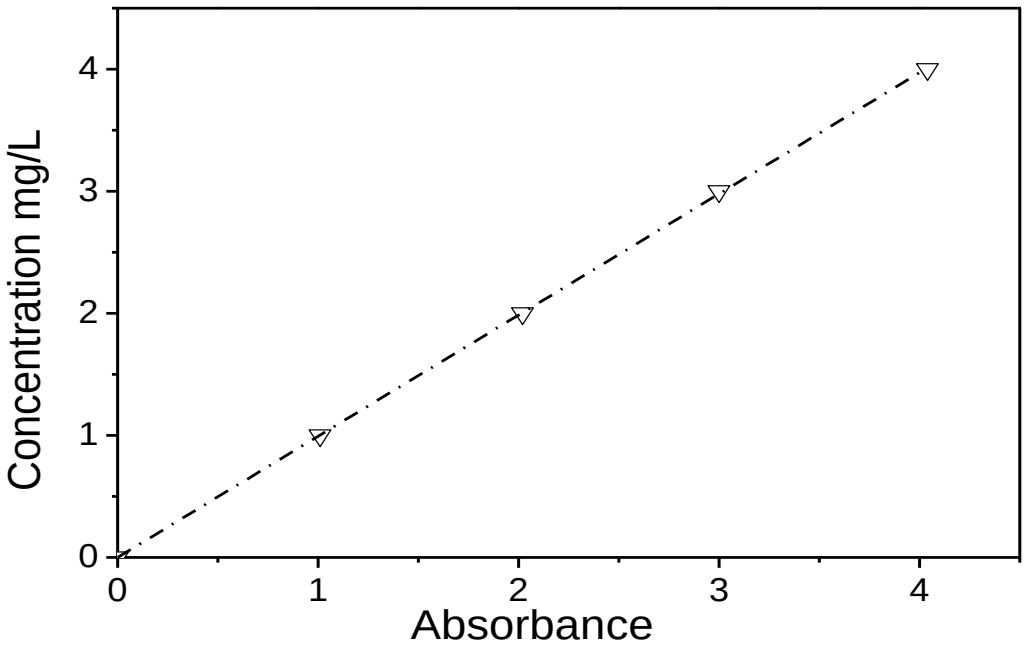


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du cuivre dans une solution aqueuse.

IV.2. 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 métal fixées, depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Ainsi, une solution de métal est mise en contact avec une densité de 10g/l de sépiolite. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur 5±0.1 et une température de 20°C. L'étude est réalisée en variant le temps de contact dans l'intervalle 10–180 min.

Comme illustrent les figures IV. 3 et IV.4 qui représentent l'évolution de la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite étudiée pour une concentration initiale de 5 et 65 mg/L respectivement en fonction du temps.

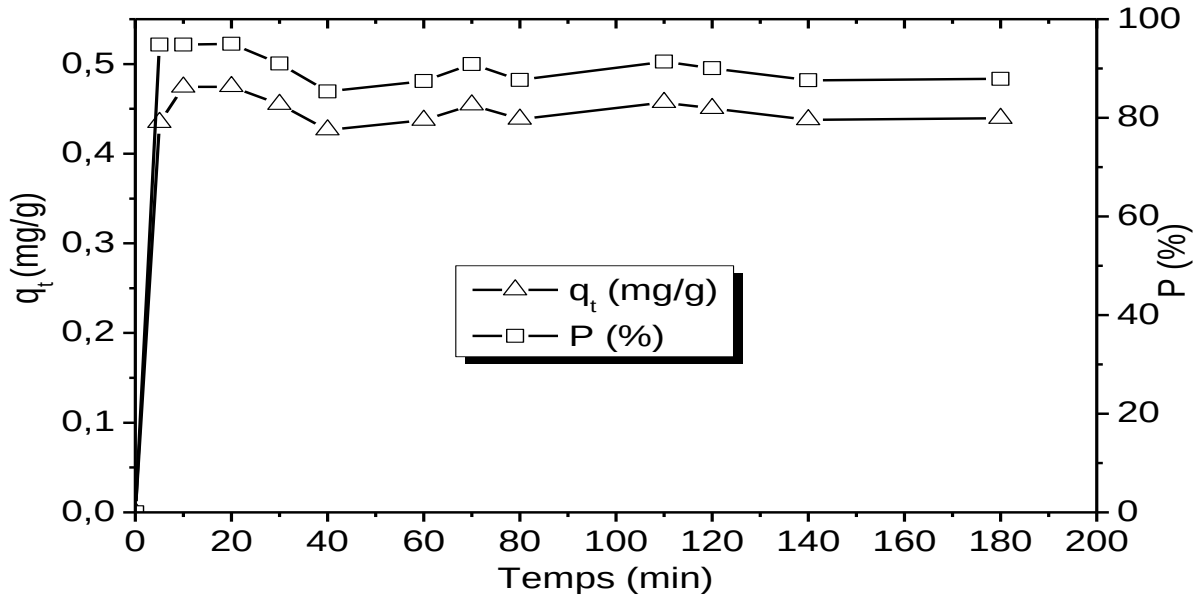


Figure IV.3 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cd(II) sur la sépiolite ; T=20°C, pH = 5±0.1; Concentration argileuse = 10g/L, [Cd(II)]=5ppm.

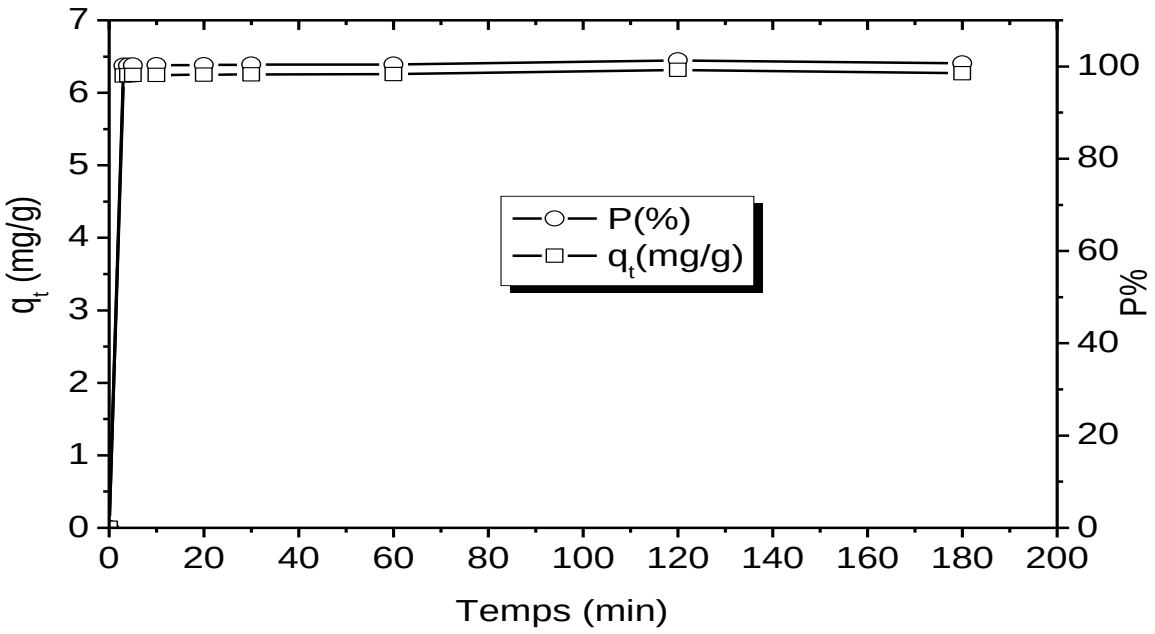


Figure IV.4 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu(II) sur la sépiolite; T=20°C, pH = 5±0.1; Concentration argileuse = 10g/L, [Cu(II)]=65ppm

On remarque que les cinétiques d'adsorption des métaux sur la sépiolite présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du

métal sur la sépiolite dés les premières minutes de contact métal-argile et qui se terminent par un palier.

Lors des expériences d'adsorption en fonction du pH et en fonction de la concentration en métal introduite, les temps de contact métal-sépiolite ont été fixés, pour des raisons pratiques, à quatre heures.

De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption des deux métaux sur la sépiolite se fait en deux étapes :

1-Adsorption instantanée des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de la sépiolite qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure 3 min pour les deux métaux.

2- stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre sur système : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée ceci du probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponible : l'établissement du palier traduit donc cette étape

IV.2.1.Modélisation des cinétiques

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et l'argile **[34].** Les modèles les plus couramment utilisés pour la modélisation des cinétiques sont le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre. L'équation du pseudo - premier ordre **[78-80]** est linéairement exprimée par:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \qquad \text{(IV-I)}$$

Où :

q_e : la quantité de métal fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g)

q_t : la quantité de métal fixée par l'adsorbant à l'instant t (mg/g)

k_1 est la constante de vitesse (min^{-1})

Plus récemment, une équation de pseudo second ordre a été suggérée par Ho et al **[81]** comme étant plus appropriée pour décrire un plus large ensemble de résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique. Cette équation se résume à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_é^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(IV-2)}$$

Où :

- k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

Dans cette équation, la vitesse d'adsorption initiale, h ($mg.g^{-1}.min^{-1}$), est défini par $h = k_2 q_e^2$ .Lorsque cette vitesse n'est pas directement proportionnelle à la concentration initiale, le processus de sorption ne serait pas l'étape limitante et quand il n'est pas proportionnel à la racine carrée de la concentration initiale, la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme impliqué.

Comme il a été indiqué dans les paragraphes précédents, les résultats expérimentaux obtenus à partir des cinétiques d'adsorption ont été modélisés à l'aide des équations de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle intra particulaire. Les faibles coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les modèles de premier ordre et intra particulaire indiquent la mauvaise description des cinétiques de fixation des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} par ces derniers, ou encore que l'adsorption des ions métalliques est faiblement influencée par la structure poreuse, en ce qui concerne le modèle intra particulaire. En revanche, de meilleures corrélations ont été obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, comme les figures IV.5 et IV.6 illustrent. L'équation de pseudo-second ordre a permis le calcul à la fois des constantes de vitesse (k), de la quantité maximale de métal fixée (q_e) sur la sépiolite à l'instant t et des coefficients de corrélation(R^2) pour chaque espèce métallique. Le tableau IV.1 résume les paramètres du modèle de cinétique Pseudo-second ordre obtenus en systèmes monométalliques.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre notamment les capacités d'adsorption à l'équilibre (qe (mg/g), suggère que la fixation des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} en mono système sur la sépiolite est en majeure partie imputable à la chimisorption. En effet, Ho et McKay **[82,83]**, indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des

ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. La fixation des ions métalliques Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite pourrait être due principalement aux groupements fonctionnels de surface.

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques de fixation des ions sur la sépiolite, selon le modèle du pseudo-second ordre : température =20°C, 10g/L de sépiolite et pH_{eq}=5± 0.1.

Métal	$C_0\,(mg/L)$	$q_e(mg/g)_{\exp}$	$q_e(mg/g)_{\mathrm{mod}}$	$k_2(g.mg^{-1}.\min)$	R_2^2
Cd^{2+}	5	0.448	0.457	1.459	1
Cu^{2+}	65	6.391	6.418	3.734	1

D'après les résultats de **tableau IV.1**, nous remarquons que la constante de vitesse d'adsorption des deux cations s'accorde avec l'évolution de leur capacité d'adsorption mentionnée dans les **figures IV.3 et IV.4**. La capacité d'adsorption théorique ($q_{e,cal}\ mg/g$) de chaque cation, est similaire à sa capacité expérimentale ($q_e\ mg/g$)

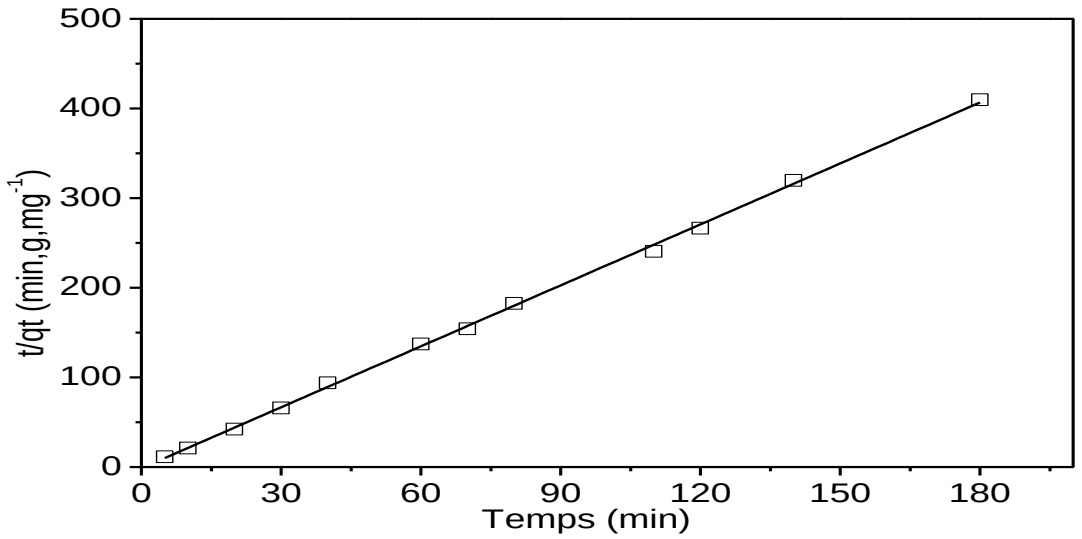


Figure IV. 5 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du Cd (II) par la sépiolite

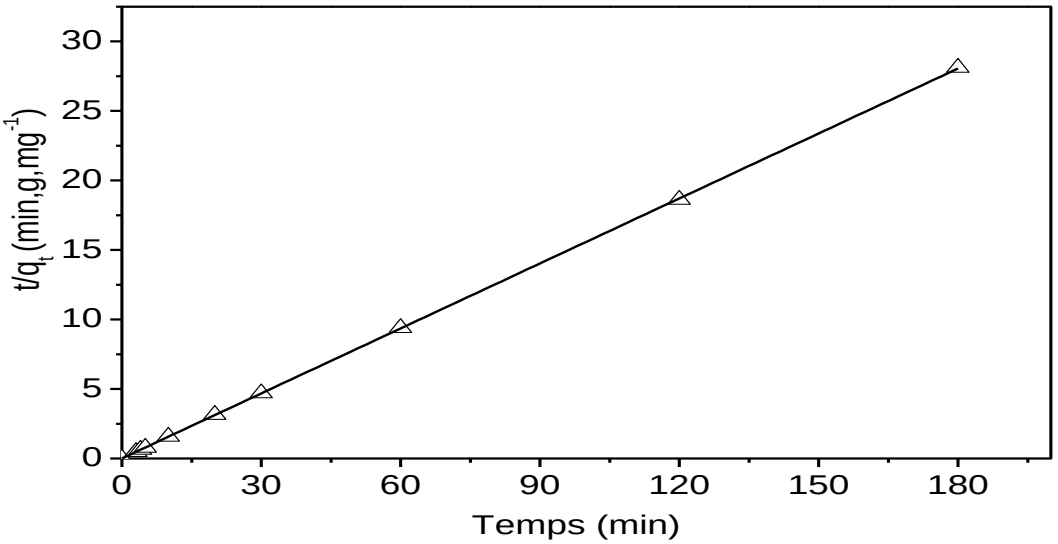


Figure IV.6 : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du Cu (II) par la sépiolite

IV.3. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude de sorption, Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbant ce qui peut impliquer de mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques **[84].**

C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à la sorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. L'étude de l'effet du pH (2-8) sur l'adsorption individuelle des deux métaux a été effectuée par la mise en contact de la sépiolite avec une solution métallique de 65ppm. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure IV.7** exprimant la quantité de métal fixée sur la sépiolite (qe) en fonction du pH.

Pour le Cd, les pourcentages d'adsorption sont élevés : ils varient entre 99,75% et 99,96% pour la gamme de pH étudié. Les taux d'adsorption sont élevés et varient entre 6,484 mg/g et 6,498 mg/g **(Figure IV.7).** Le pH n'a aucun effet significatif sur l'adsorption du Cd sur la sépiolite.

Dans les conditions expérimentales, la sépiolite a démontré une grande affinité pour le Cd. Ce résultat a été également retrouvé pour d'autres matériaux à base d'argiles, qui ont présenté également une affinité importante pour l'adsorption du Cd : 44,88 mg/g pour une concentration initiale de 186,25 mg /l de Cd **[85].** Dans les conditions expérimentales, les rendements d'adsorption du Cu varient entre 98,61 et 100%, les taux d'adsorption par la sépiolite sont de l'ordre de 6,41 mg/g à 6,5 mg/g **(Figure IV.7).** Les argiles présentent une grande affinité pour le Cu **[86]**.

Comme nous l'avons remarqué, à des valeurs de pH > 6, les métaux peuvent être sous d'autres formes chimiques par exemple $Cu(OH)^+$ et $Cu_2(OH)_2^{2+}$ **[87]** pour le cuivre et $Cd(OH)^+$ et $Cd(OH)_2$ **[88]** pour le cadmium, sont dominants en solution. Des études similaires ont montré que le Cu (II) **[89]** peuvent être adsorbées jusqu'au pH (≈6) tandis que l'adsorption du Cd(II) pourrait être réalisée jusqu'au pH 10 **[90]**.

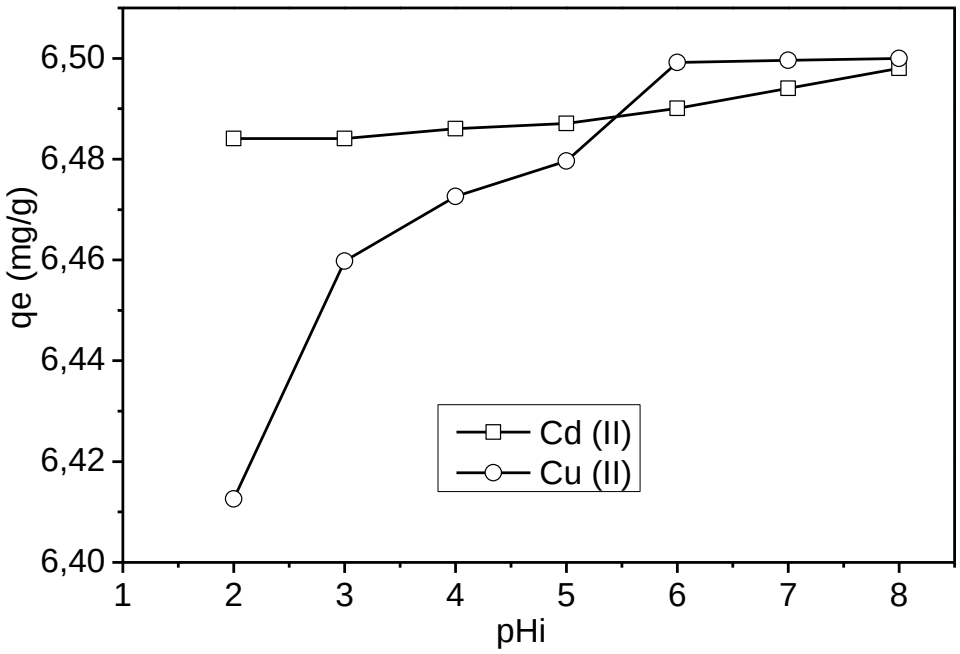


Figure IV.7 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cd et du Cu sur la sépiolite, Conditions opératoires : t=4h, Ci=65ppm 10g/L

IV.4. Evolution du pH des solutions au cours de l'adsorption

Le suivi de la variation du pH des deux solutions métalliques dans le temps nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des deux métaux. La figure IV.8 montre cette évolution pour les deux systèmes mono composés.

D'après cette figure, l'adsorption des ions métalliques étudiés en système monocomposés sur la sépiolite entraine généralement une légère élévation du pH_f de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse jusqu'à l'équilibre (un pH stable). Cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre ou aucun échange ne se produit. Ce pH à l'équilibre est toujours inférieur ou égale au pH_{PCN} de la sépiolite.

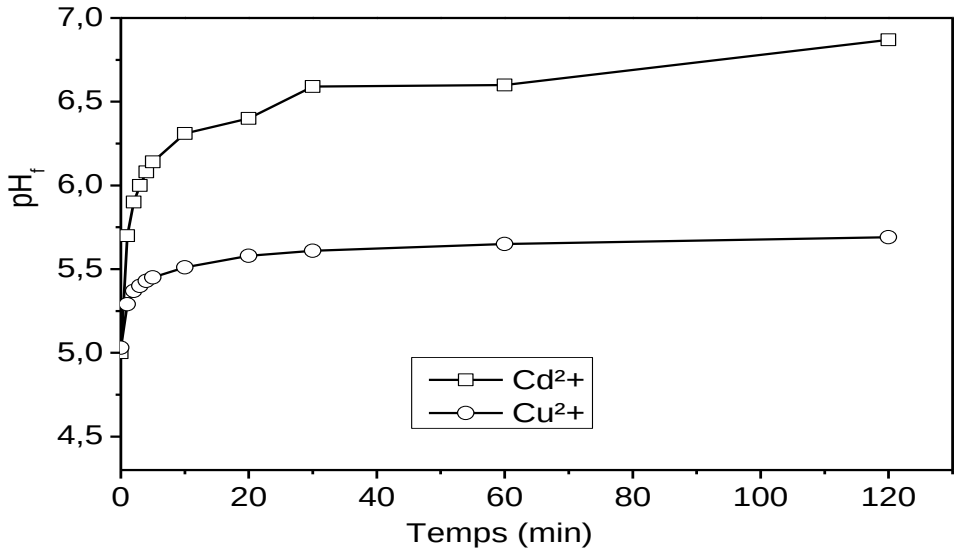


Figure VI.8 : Suivi du pH durant le processus d'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite (C_0 = 65 mg/L, dose de la sépiolite = 10 g/L).

Ces résultats peuvent êtres expliquées de deux façons :

- Le pouvoir tampon de la sépiolite tend à augmenter le pH de la solution à des valeurs proches de son pH_{PCN}=6.6 **[24]**
- Les mécanismes d'adsorption des ions métalliques par la sépiolite en question, impliqueraient un processus de complexation de surface qui se fait entre les sites silanol ($\equiv SiOH$) et aluminol ($\equiv AlOH$) et les ions métalliques par échange de proton H^+ selon les réactions suivantes **[91]** :

$$\equiv S-OH + M^{2+} \leftrightarrow \equiv S-OM^{+} + H^{+}$$

$$2 \equiv S-OH + M^{2+} \leftrightarrow (\equiv S-O)_2 M + 2H^{+}$$

Les ions H+ libérés tendent à abaisser le pH de la solution **[92]**

IV.5. Isotherme d'adsorption des ions monométalliques en solution aqueuses.

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique de l'adsorption des ions Cd^{2+}, Cu^{2+} sur la surface de la sépiolite, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique mise en contact avec une masse d'adsorbant de dose constante, égale à 10 g/L, pendant un temps de contact de 4 heures. Le pH est pris initialement constant de valeur 5±0.1. Cette valeur de pH d'équilibre garantit l'absence ou l'effet quasi-négligeable de la précipitation des hydroxydes dans les conditions expérimentales de nos essais.

La figure IV.9 illustre l'effet de la concentration initiale du métal sur l'élimination des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} en solutions aqueuses par la sépiolite.
Nous remarquons que les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du métal augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface d'argile. Ces isothermes d'adsorption sont de type L selon la classification de Gilles et al.[93]**,** qui est associé habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau. L'adsorption la plus importante est observée dans le cas des ions Cu^{2+} sur la sépiolite (**Tableau IV. 2**).

L'adsorption des monométalliques se fait dans l'ordre d'efficacité suivant : Cu > Cd. Ce classement est conforme aux données bibliographiques reportées dans de nombreux travaux de recherche concernant l'adsorption de ces ions métalliques sur les argiles.

Tableau IV.2 : Capacité d'adsorption maximale des ions Cu^{2+}, Cd^{2+} sur la sépiolite

Capacité d'adsorption maximale (mg/g)	Cd	Cu
Sépiolite	6,211	7,396

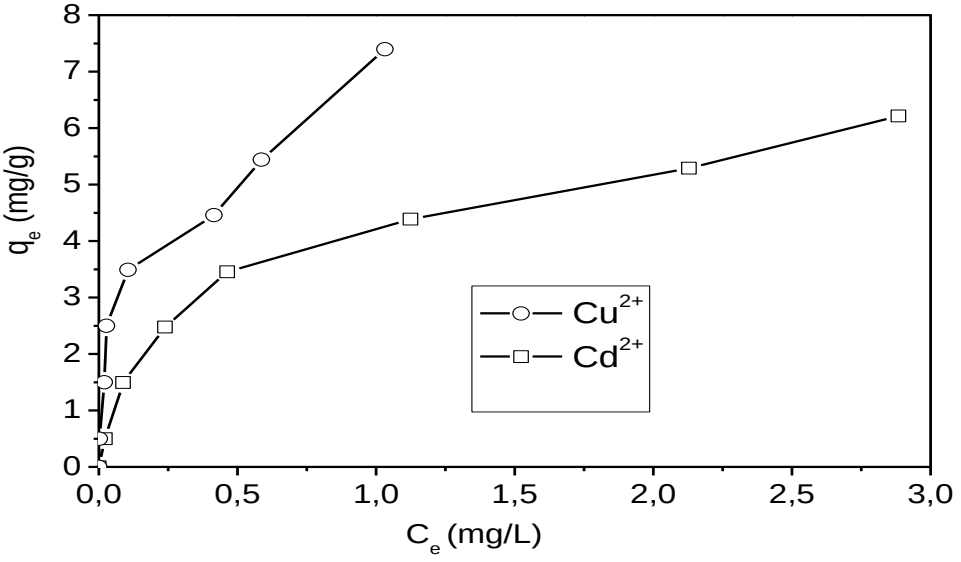


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale des solutions aqueuses des ions métalliques Cd^{2+} et Cu^{2+} sur leur adsorption par la sépiolite. (pH_0 =5±0.1, temps = 4 h, T = 20 °C).

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption peuvent être modélisés par différents modèles basés sur des principes thermodynamiques

Ainsi, différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre Ce (Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre mg/L) et qe (quantité du soluté adsorbée à l'équilibre mg/g). L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec

les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi deux types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans littérature **[94,95]**

- La somme des carrés des écarts (SSE)

$$SEE = \sum (q_{e,cal} - q_{e,\exp})^2 \quad \text{(IV-3)}$$

- Chi-square test (χ^2)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{(q_{e,\exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \right] \quad \text{(IV-4)}$$

En outre, un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de corrélation R^2. Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption.

IV.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites **[96].** Enfin, chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e} \quad \text{(IV-5)}$$

Où :

qe : est la quantité de l'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),
Ce : est la concentration résiduelle à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),
q_{max} *:* est la capacité maximale de saturation de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$),

k_L est la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption ($L.mg^{-1}$).

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires **[97-100],** elles sont représentées dans le tableau IV.3

Tableau IV.3 : Formes linéaires du modèle de Langmuir

	Equation non linéaire	Equation linéaire	tracé
Langmuir I	$q_e = \frac{q_{max}\ k_L\ C_e}{1 + k_L\ C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_{max}}\right)\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	$\frac{1}{q_e}\ vs\ \frac{1}{C_e}$
Langmuir II		$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_{max}}\right) + \frac{1}{q_{max}} C_e$	$\frac{C_e}{q_e} vs C_e$
Langmuir III		$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{k_L}\right)\frac{q_e}{C_e}$	$q_e\ vs\ \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir IV		$\frac{q_e}{C_e} = k_L\ q_{max} - k_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e}\ vs\ q_e$
Langmuir V		$\frac{1}{C_e} = (k_L q_{max})\frac{1}{q_e} - k_L$	$\frac{1}{C_e}\ vs\ \frac{1}{q_e}$

Bien que certains soient identiques. Seules les formes I et II sont pris en considération et illustrés sur les **figures IV.10, 11** respectivement.

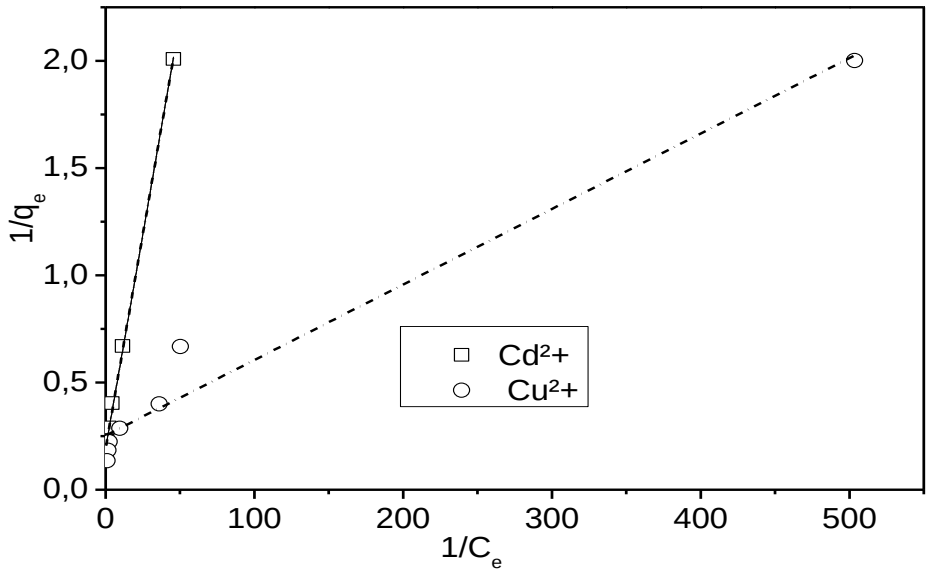


Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir de forme linéaire I

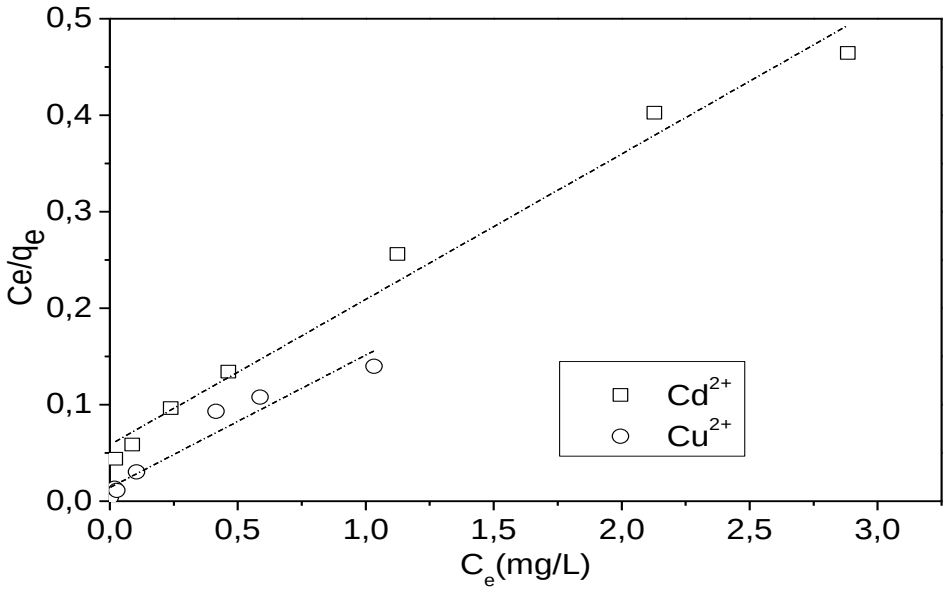


Figure IV.11 : Isotherme de Langmuir de forme linéaire II

Les valeurs de $q_{\max}$ et k_L , la capacité maximale d'adsorption et l'intensité d'adsorption (L mg^{-1}) respectivement, ont été obtenus **(Tableau IV.4)** par la linéarisation citée dans le tableau (IV.3) et selon l'équation IV-5.

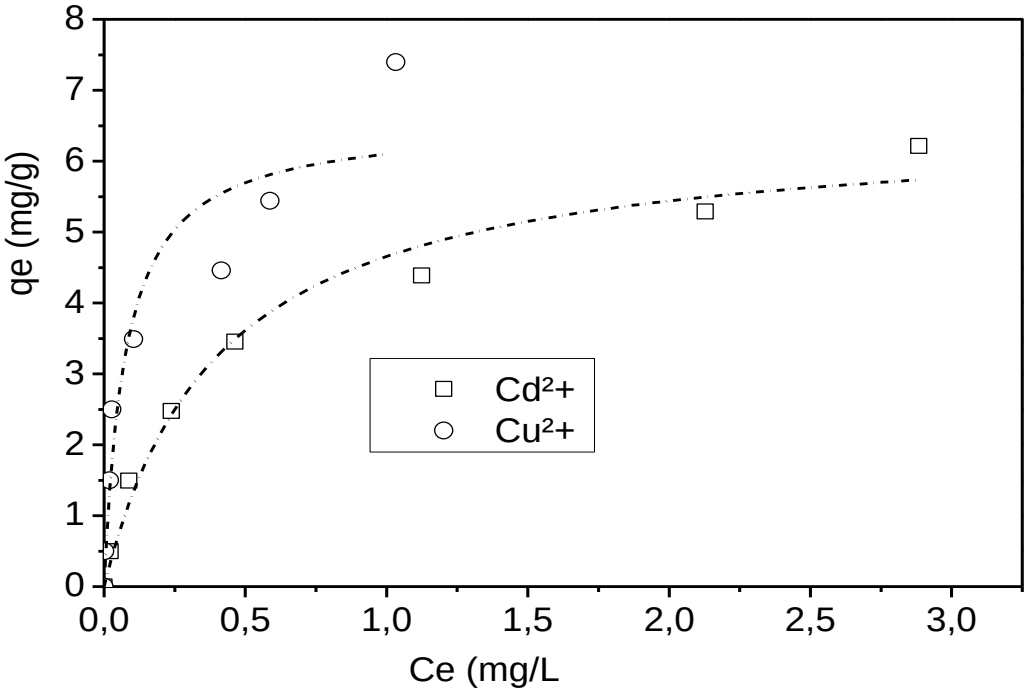


Figure IV.12 : Modélisation des équilibres d'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite par l'équation de Langmuir.

Les résultats obtenus montrent bien que les coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas (R^2>0.95) à l'exception du cuivre qui montrent des valeurs plus faibles (R^2=0.90) pour le modèle non linéaire de Langmuir.

Malgré que, les coefficients de corrélation soient très bons, le modèle de Langmuir I n'est pas adapté à nos résultats expérimentaux vu les valeurs très élevées des erreurs (Tableau IV.4).

Les valeurs de R^2 sont proches pour Langmuir I et Langmuir II, il reste à comparer les valeurs des deux types d'erreurs ; elles sont très faibles dans le cas de Langmuir II par rapport à celle de Langmuir I.

Langmuir II est la forme linéaire la plus adapté. Les valeurs de q_{max} sont en accord avec les résultats expérimentaux observés.

Les sites d'adsorption dont l'énergie est élevée sont caractérisés par une faible capacité d'adsorption maximale (q_{max}) et vis-versa **[101].** D'après les

valeurs du tableau IV.4 les adsorbats ayant une masse molaire élevé tels que le cadmium a une faible valeur de q_{max} donc l'adsorption de ces derniers se fait sur des sites d'adsorption d'énergie élevée, alors que les composés ayant une faible masse molaire tels que le cuivre a une capacité d'adsorption maximale q_{max} élevée et par conséquent nécessitent des sites d'adsorption de faible énergie.

Le mode de régression linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression non linéaire, vu les valeurs faibles des erreurs calculées et comparées à celle du mode linéaire.

En outre, pour les équilibres d'adsorption isothermes décrivent par l'équation du modèle de Langmuir, il convient bien d'utiliser la constante de facteur de séparation (R_L) (sans dimension) définie par Hall et coll **[102]** comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \qquad \text{(IV-6)}$$

D'ou C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat en (mg. L^{-1}) et k_L est la constante de Langmuir. Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption: il suppose que l'isotherme et irréversible lorsque (R_L = 0), favorable lorsque 0 < R_L< 1, linéaire quand R_L =1 ou défavorable pour R_L> 1. Dans notre cas, la valeur de R_L a été calculée à partir de l'isotherme.

La valeur de R_L pour l'adsorption du Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite confirme que l'adsorption de ces deux métaux sur ce matériau est favorable **(Figure IV.13).**

Dans toute la gamme de concentration étudiée, les valeurs R_L pour les données expérimentales tombent entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable. Les valeurs R_L prouvent que l'adsorption des deux métaux est plus favorable pour les concentrations plus élevées, ce qui est due à l'effet du phénomène des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat.

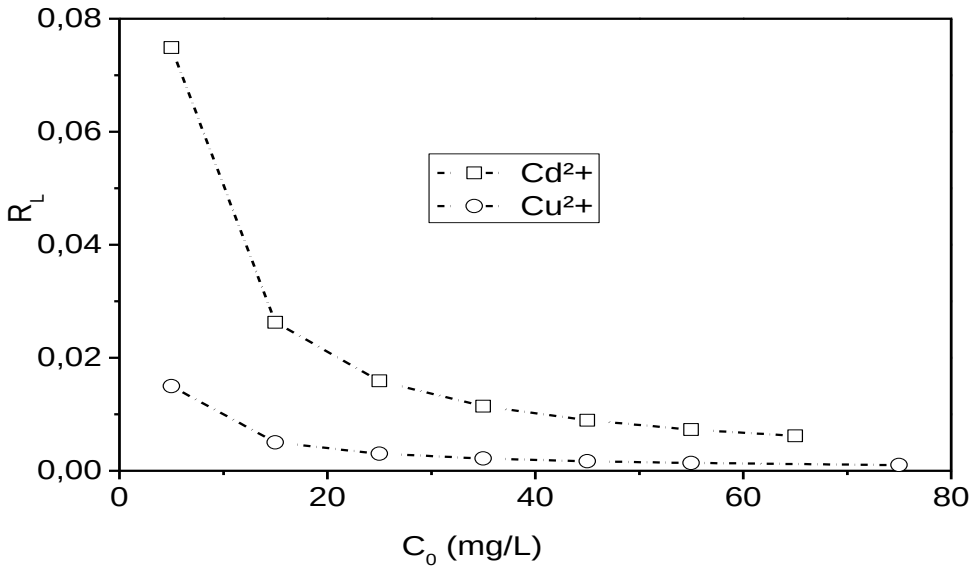


Figure IV.13 : Valeurs de R_L déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption

Tableaux III.4 : Paramètres du modèle de Langmuir I et Langmuir II ainsi Langmuir non linéaire.

	Adsorbats	Paramètres de Langmuir I			Erreurs	
		q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	SSE	χ^2
*RL	Cu²+	3.952	71.880	0.963	0.0790	0.0158
	Cd²+	5.196	4.871	0.997	0.0051	0.0010
	Adsorbats	Paramètres de Langmuir II			Erreurs	
		q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	SSE	χ^2
*RL	Cu²+	7.282	9.766	0.928	0.0010	$2.18.\ 10^{-4}$
	Cd²+	6.634	2.579	0.981	0.0027	$5.39.10^{-4}$
	Adsorbats	Paramètres de Langmuir non linéaire			Erreurs	
		q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	SSE	χ^2
*RNL	Cu²+	6.561	13.167	0.903	3.7493	0.6248
	Cd²+	6.539	2.471	0.980	0.5853	0.0975

*RL= Régression linéaire

**RNL= Régression non linéaire

IV.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet une représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerner plusieurs sites d'adsorption. La relation de Freundlich **[103]** est définie par :

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \qquad \text{(IV-7)}$$

Où :

qe est la quantité de l'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

Ce est la concentration résiduelle à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

k_f *et* $1/n$ sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine k_f.

$$\ln qe = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad \text{(IV.8)}$$

Ces deux paramètres définissent des termes reliés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant pour l'adsorbat.

Selon les valeurs de 1/n , on distingue :

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

Plus 1/n est important plus l'affinité de l'adsorbat pour le support est grande **[104].** La forme exploitée de Freundlich est le tracé en échelle logarithmique des variations de qe en fonction de Ce.

Les isothermes d'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+}, illustrées aux Figures IV.14 et 15, témoignent une bonne description des résultats expérimentaux à la fois avec le modèle de Freundlich linéaire et non linéaire. Les coefficients de corrélation (R^2) sont très bons.

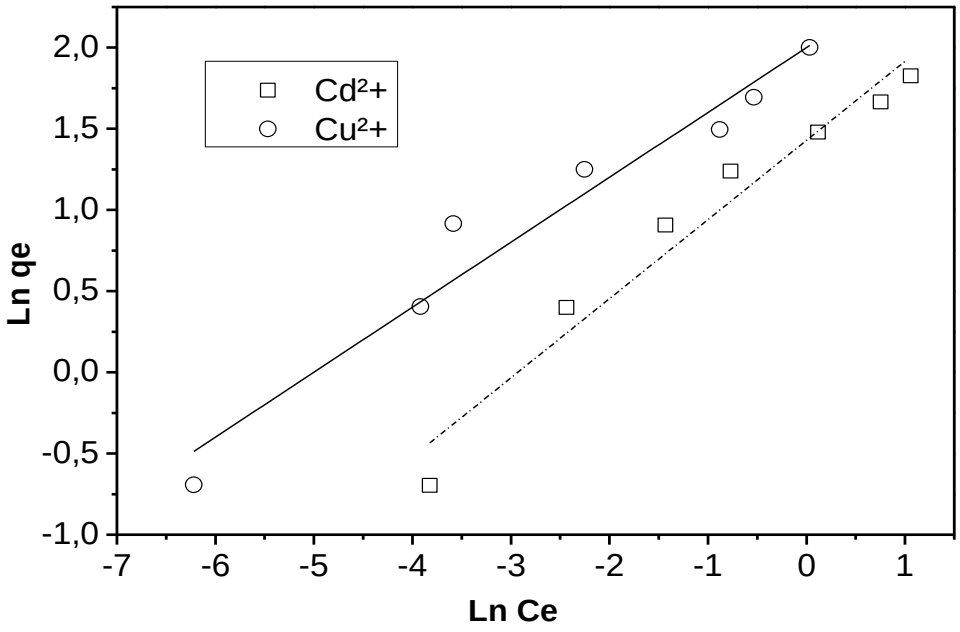


Figure VI.14 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

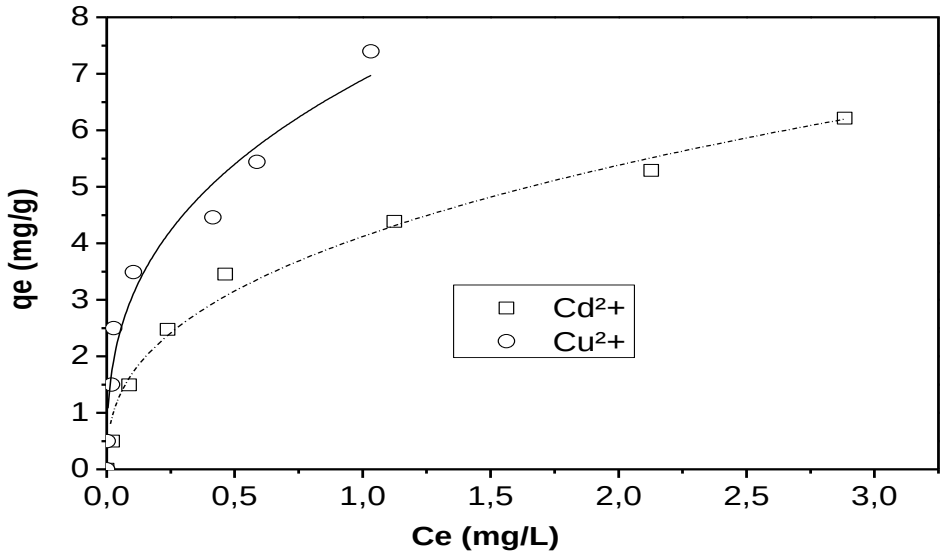


Figure VI.15: Modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite par l'équation de Freundlich

Pour le modèle de Freundlich, certaines études ont conclu qu'il fournit le plus souvent une bonne description des résultats expérimentaux obtenus à partir de l'adsorption des métaux sur les surfaces solides hétérogènes **[105,106]**. Les constantes de l'isotherme de Freundlich k_F (mg $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ g^{-1}),

1/n intègrent tous les facteurs décrivant l'adsorption. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau (IV.5).

Tableau IV.5 : Paramètres du modèle de Freundlich**.**

	Adsorbats	Paramètres de Freundlich			Erreurs	
		k_F $mg^{(1-1/n)}L^{1/n}g^{-1}$	$1/n$	R^2	SSE	χ^2
*RL	Cu^{2+}	0.6937	0.4001	0.9475	0.2192	0.0438
	Cd^{2+}	0.3566	0.4873	0.9507	0.1912	0.0382
*RNL	Cu^{2+}	6.8944	0.3526	0.9582	1.1769	0.9582
	Cd^{2+}	4.1200	0.385	0.9794	0.4340	0.0868

Le paramètre 1/n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour toutes les concentrations étudiées si 1/n < 1 **[107].** Comme il est remarqué dans le tableau IV.5, la valeur de 1/n pour les deux adsorbats est inferieur à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi, il confirme la conclusion des calculs de R_L à partir du modèle de Langmuir.

Selon Yong et al **[108]**, les métaux ayant un plus grand rayon ionique hydraté exercent de plus faibles forces d'attraction de Coulomb. Ce qui pourrait expliquer que la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) du cuivre est proche de celle du cadmium par le fait ces deux métaux présentent probablement des RIH très sensiblement égaux [Cu^{2+} (RIH = 0,96 Å) et Cd^{2+} (RIH = 0,97 Å)]. Ce résultat prouve qu'à valence égale, les cations volumineux ont tendance à s'adsorber préférentiellement sur la matrice solide. Cette adsorption peut être également réalisée en sphère externe, en comparaison aux conclusions faites par Marcos **[109]** dans ses travaux de recherche. Shu et al **[110]** ont attribué ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption est de type chimique.

IV.5.3.Modèle de Temkin

Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat **[111].**

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre Ce (mg/l) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ∇Q (KJ.mol^{-1}) et la constante de Temkin k_T (L.mg^{-1}).

$$\theta = \frac{qe}{qm} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln \left(k_T C_e\right) \qquad \text{(IV.9)}$$

R = 8,314 J. mol^{-1}.K^{-1} (constante des gaz parfait) et T en °K.

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1}.g.mg^{-1}).

k_T : constante de Temkin (en L.mg^{-1}).

$B_T = q_m RT/ \Delta Q$, $A_T = q_m RT/\Delta Q \ \ln k_T$.

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \qquad \text{(IV.10)}$$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption des deux cations métalliques (Cu^{2+}, et Cd^{2+}) sur sépiolite modélisés par l'équation de Temkin sont représentés dans la figure (IV.16 et 17).

Les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau **IV.6**. Selon les valeurs des coefficients de corrélation obtenues le modèle de Temkin s'adapte bien avec l'isotherme d'adsorption du cadmium (Figure IV.17).

Les valeurs de ΔQ sont dans la gamme 2-3 KJ.mol^{-1} pour le mode linéaire et non linéaire

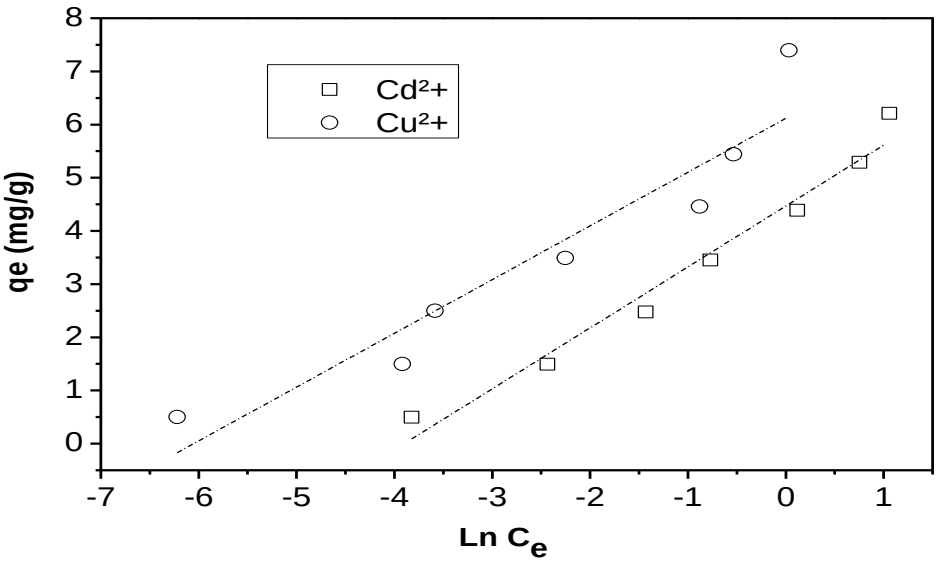


Figure IV.16 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin

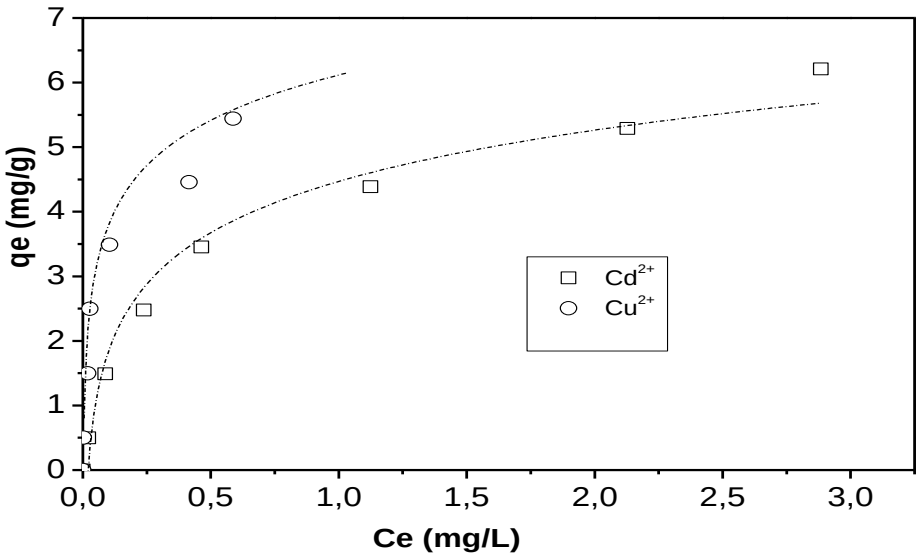


Figure IV.17 : modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur sépiolite par l'équation de Temkin (mode non linéaire)

.

Tableau IV.6 : Paramètres du modèle de Temkin.

	Adsorbats	Paramètres de Temkin.			Erreurs	
		k_T $(L.mol^{-1})$	ΔQ $(KJ.mol^{-1})$	R^2	SSE	χ^2
*RL	Cu^{2+}	425.2350	2.4104	0.887	3.1713	0.6342
	Cd^{2+}	49.414	2.1258	0.968	0.6713	0.1342
*RNL	Cu^{2+}	425.2203	2.4104	0.918	3.1713	0.5285
	Cd^{2+}	49.414	2.1258	0.977	0.67139	0.1119

D'après les valeurs du **tableau IV.6**, on voit bien que les valeurs des erreurs sont très élevées dans le cas du cuivre (3.17%), mis en évidence par une grande divergence entre les valeurs expérimentales et calculées. On peut conclure que le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption des polluants de capacité d'adsorption faible tels que le cadmium.

IV.5.4. Modèle de Redlich et Peterson

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration.

C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich **[99, 112].** Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations.

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{k_{RP}\, C_e}{1 + a_{RP} C_e} \quad \text{Avec } \beta \leq 1 \qquad \text{(IV.11)}$$

Ce modèle peut s'écrire encore sous la forme suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L C_e}{1 + (a_{RP} C_e)^{\beta}} \qquad \text{(IV.12)}$$

Avec :

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

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

k_L : constante d'équilibre de Langmuir (en $L.mg^{-1}$) correspondant à k_{RP}/q_m du modèle de Redlich-Peterson.

$k_{RP}, a_{RP}, et\ \beta$ Paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec β paramètres d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1.

β =1 l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($k_{RP} = k_L \times q_m$) et ($a_{RP} = k_L$).

β = 0, similaire à l'équation de Henry.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante **[113]** :

D'où $\frac{k_{RP}}{a_{RP}}$ et (1-β) représente respectivement les paramètres k_F et 1/n de l'équation de Freundlich.

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont représentés dans la figure (IV.18).

D'après les valeurs du tableau (IV.7), on voit bien que les valeurs des erreurs sont très élevées dans le cas du cuivre (1.027%), mis en évidence par une grande divergence entre les valeurs expérimentales et calculées. Les coefficients de corrélation sont très satisfaisant > 0.99 seulement les quantités adsorbées sont très faibles par rapport aux quantités d'adsorption expérimentales. On peut conclure que le modèle de Redlich-Peterson ne s'adapte pas aux isothermes d'adsorption de ces deux polluants.

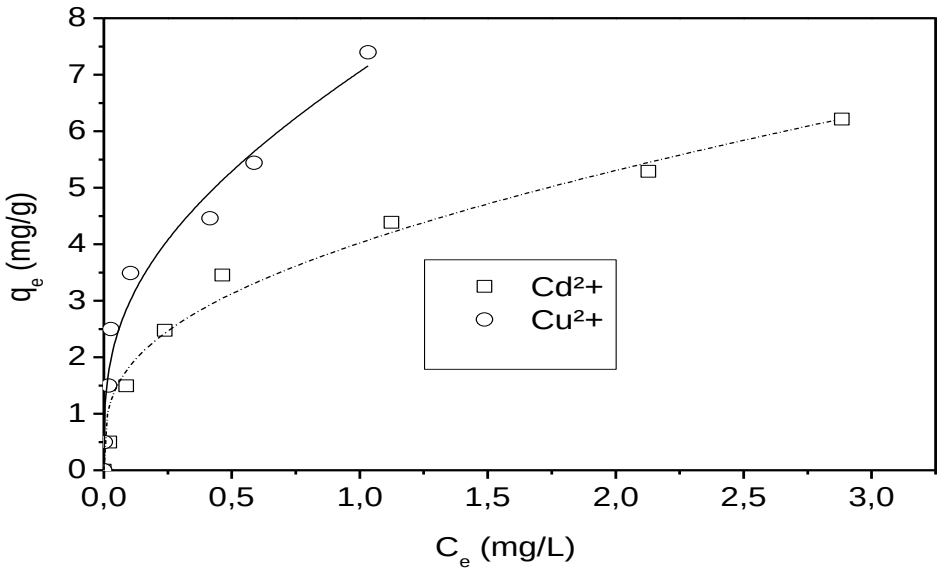


Figure IV.18 : modélisation des équilibres d'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur sépiolite par l'équation de Redlich et Peterson

Tableau IV.7 : Paramètres du modèle Redlich et Peterson.

	Adsorbats	Paramètres de Redlich-peterson				Erreurs	
		k_{RP} $(L.mol^{-1})$	qm_{RP} (mg/g)		β	SSE	χ^2
RNL	Cu^{2+}	5.641	0.250	0.7	0.973	1.0279	0.1713
	Cd^{2+}	3.5625	0.1290	0.7	0.976	0.67139	0.1119

IV.6. Influence de la force ionique

La force ionique est un paramètre de contrôle important dans la mobilité des métaux. Elle est conditionnée par la teneur en sels dissous: anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}).

Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique sur la quantité adsorbée, nous avons représenté sur les figures IV.19 et 20, la variation de la quantité adsorbée en fonction des concentrations croissantes en $NaNO_3$.

Les courbes montrent que, l'ajout de $NaNO_3$, diminuent nettement la

quantité adsorbée des deux cations métalliques (Cd^{2+} et Cu^{2+}). La diminution de la quantité adsorbée du cation métallique Cd^{2+} sur sépiolite est très significative par rapport au cation métallique Cu^{2+}.

Pour interpréter ces résultats nous devons faire appel à la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche de diffusion qui prévoit que l'épaisseur de cette couche serait faible avec la force ionique ce qui facilite le rapprochement des molécules d'adsorbât et les particules d'adsorbant **[114]**. Et par conséquent, l'augmentation de la quantité adsorbée.

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption du métal dans le sol, en favorisant la formation de complexes d'un part, et d'autre part la compétition entre eux pour les sites d'adsorption. Cette compétition peut toutefois inhiber l'adsorption ultérieure d'autres métaux.

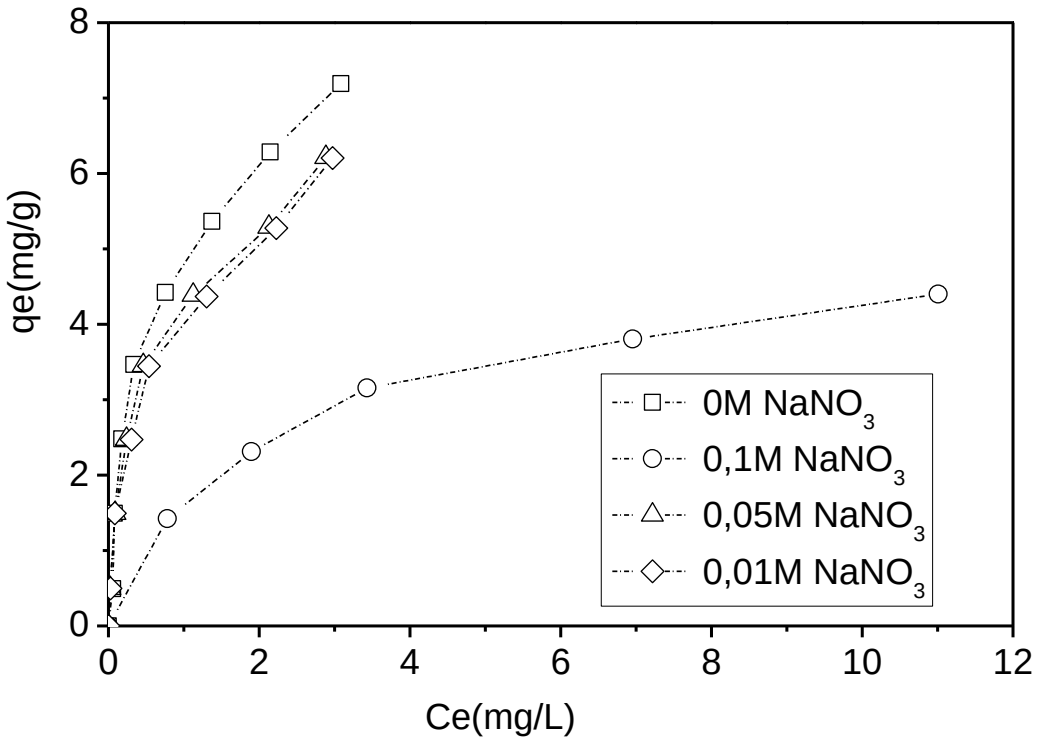


Figure IV.19 : L'effet de la force ionique sur l'adsorption de Cd^{2+} sur Sépiolite

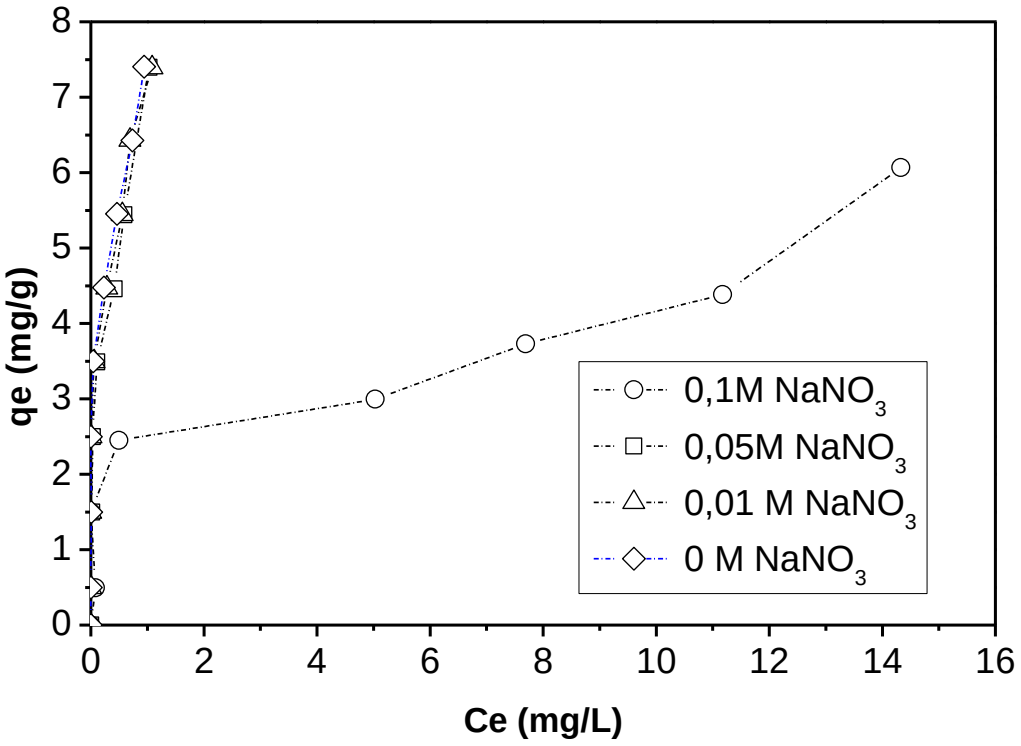


Figure IV.20 : L'effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu^{2+} sur Sépiolite

IV.7. Influence de la température

Les valeurs de ΔH^0 sont obtenues à partir des pentes des graphes ln k_d= f (1/T) et des valeurs de ΔS^0 à partir des ordonnées à l'origine (Figure IV.21) de l'équation II.5. Les valeurs de ΔG^0 sont déduites ensuite de la relation $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Le Tableau IV.8 renferme les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption sur la sépiolite. L'évaluation des paramètres thermodynamiques montre des valeurs négatives pour l'enthalpie d'adsorption ΔH^0, ce qui confirme la nature exothermique du processus d'adsorption. Les valeurs positives trouvées pour l'entropie d'adsorption ΔS^0 montrent que l'adsorption des deux cations métalliques sur la sépiolite est accompagnée par un désordre du milieu et que la réaction est irréversible. Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que l'adsorption est spontanée.

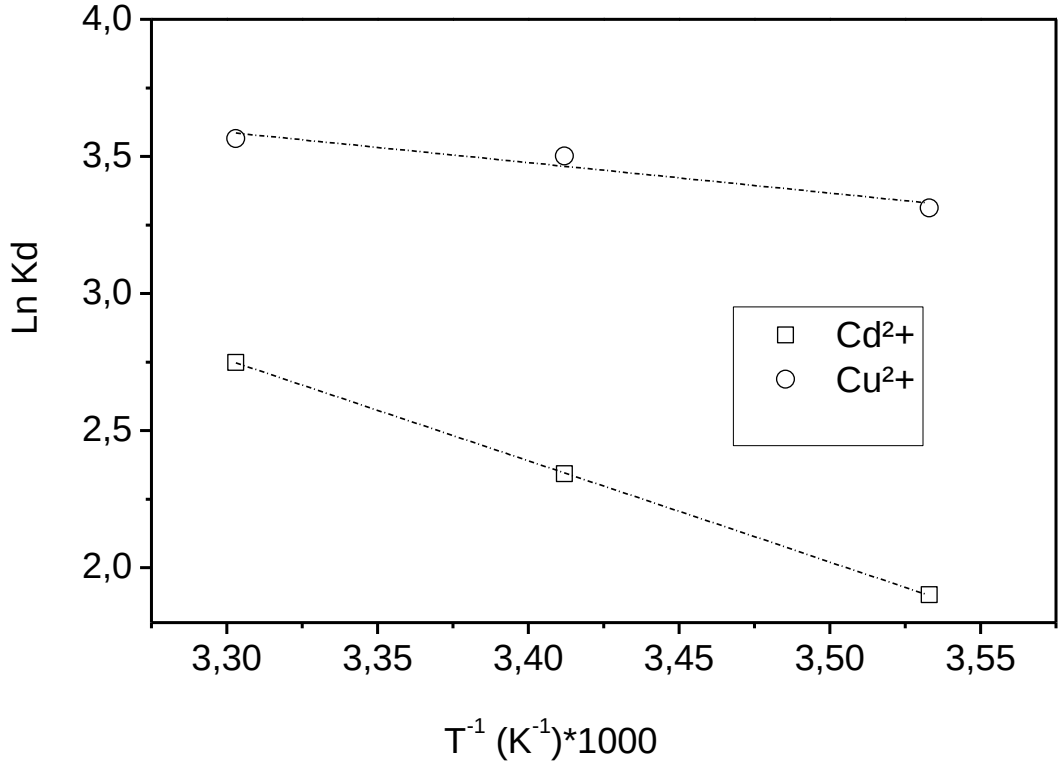


Figure IV.21 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cd^{2+} et du Cu^{2+} sur la sépiolite

Tableau IV.8 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite

T (K)	Cd^{2+}			Cu^{2+}		
	ΔH^0 (kJ mol-1)	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol-1)	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (kJ mol^{-1})
283	-30.621	123.971	$-3,501*10^4$	-9.229	-60.278	$-1,706*10^4$
293			$-3,635*10^4$			$-1,767*10^4$
303			$-3,759*10^4$			$-1,827*10^4$

IV. 8. Adsorption compétitive sur la sépiolite

Lorsque plusieurs composés chimiques (polluants) sont présents lors du processus d'adsorption, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques complexes des équilibres. Plusieurs isothermes ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption et l'adsorption compétitive de tels systèmes.

Les modèles existants sont basés pour la plupart sur les paramètres des équations des isothermes relatives aux solutés adsorbés à l'état pur avec des ajustements adéquats qui tiennent compte de la compétition.

Comme les deux ions métalliques nécessitent des sites d'adsorption à la surface de la sépiolite, aussi, il est pertinent d'étudier et de quantifier l'adsorption compétitive lorsque le cation métallique s'adsorbe en présence de chaque cation métallique et de la comparer à l'adsorption des corps purs étudiée précédemment.

Les graphes IV.22 et IV.2 3 montrent la variation des capacités d'adsorption à l'équilibre de la sépiolite en fonction de la concentration en Cd(II) et Cu (II) de (5 à 75 mg/L) dans différents systèmes de mélanges (binaire et ternaire)

D'après ces figures, la capacité d'adsorption à l'équilibre de la sépiolite pour les deux métaux en système mono composé, binaire et ternaire augmente avec l'augmentation de la concentration en métal. Toutefois, nous remarquons que l'augmentation de l'adsorption s'achève quand la sépiolite atteint sa capacité maximale illustrée par un palier

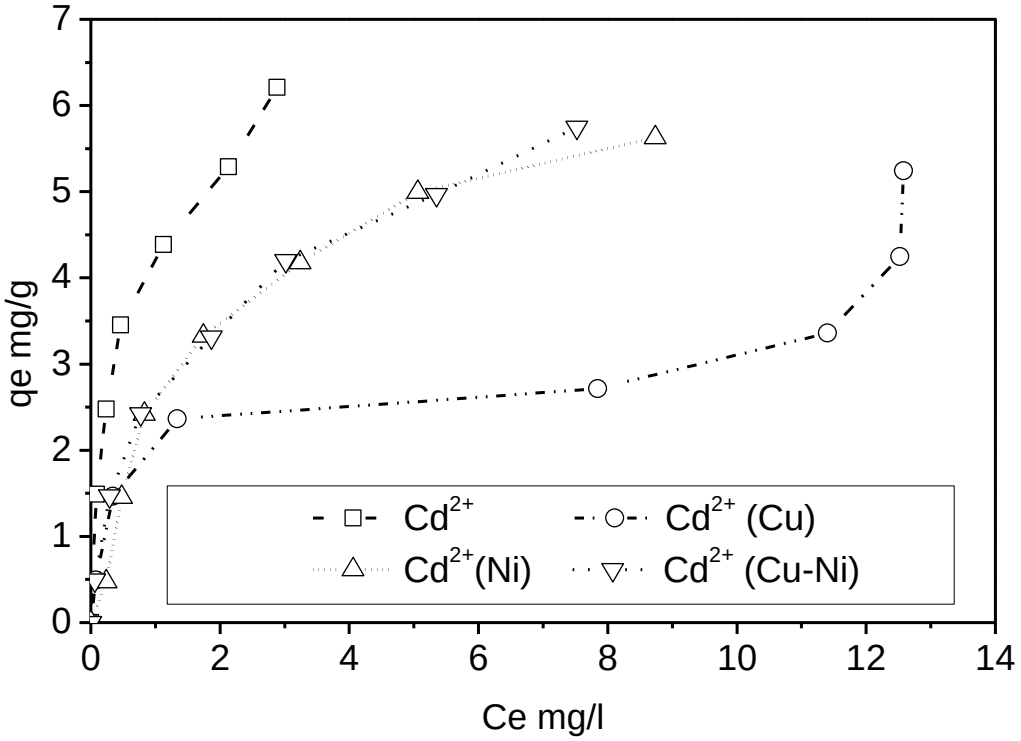


Figure IV.22 : La quantité de Cd (II) par la sépiolite en système mono et multi composé

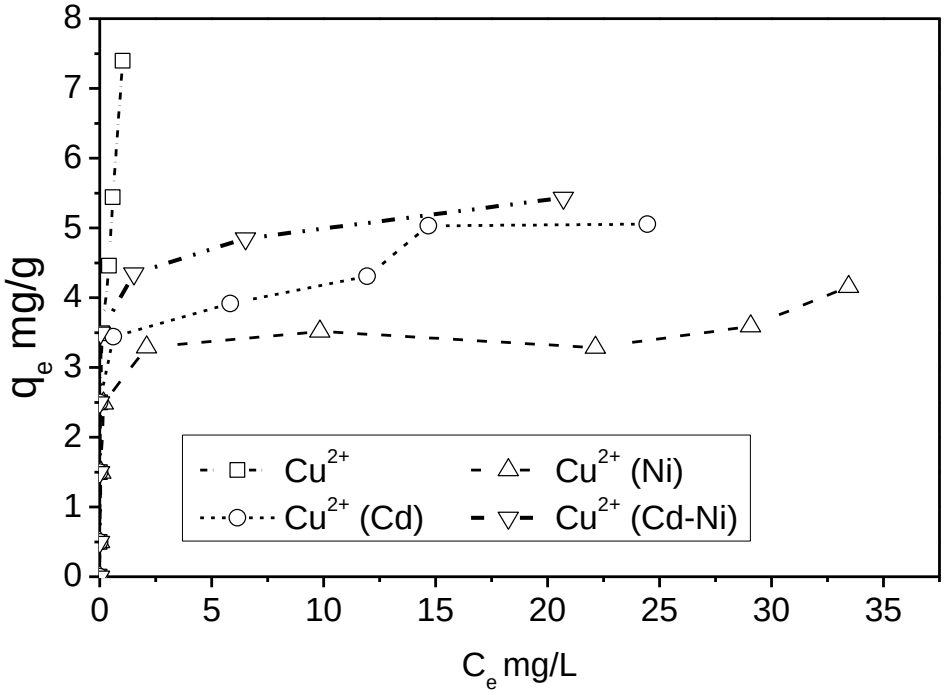
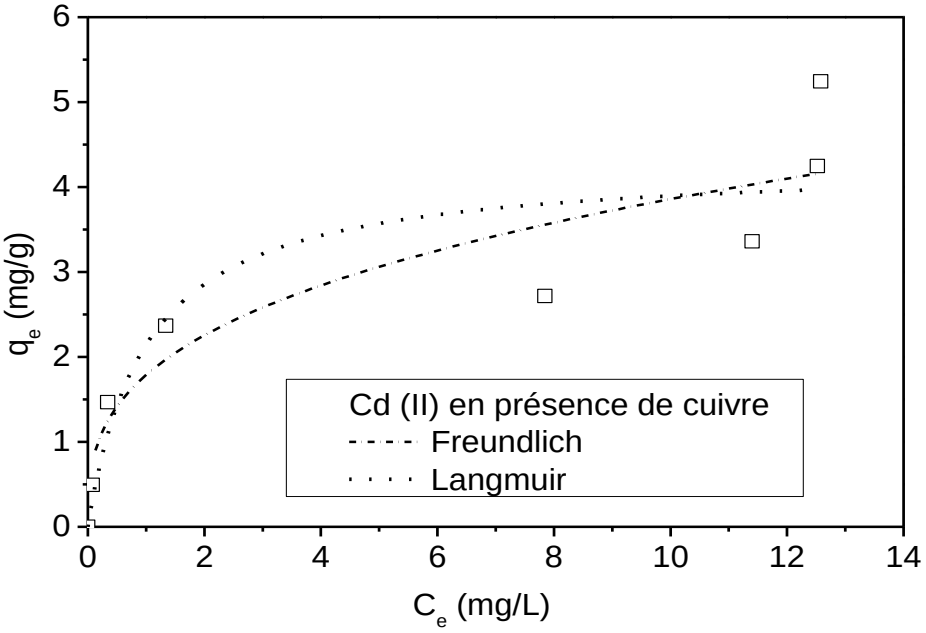
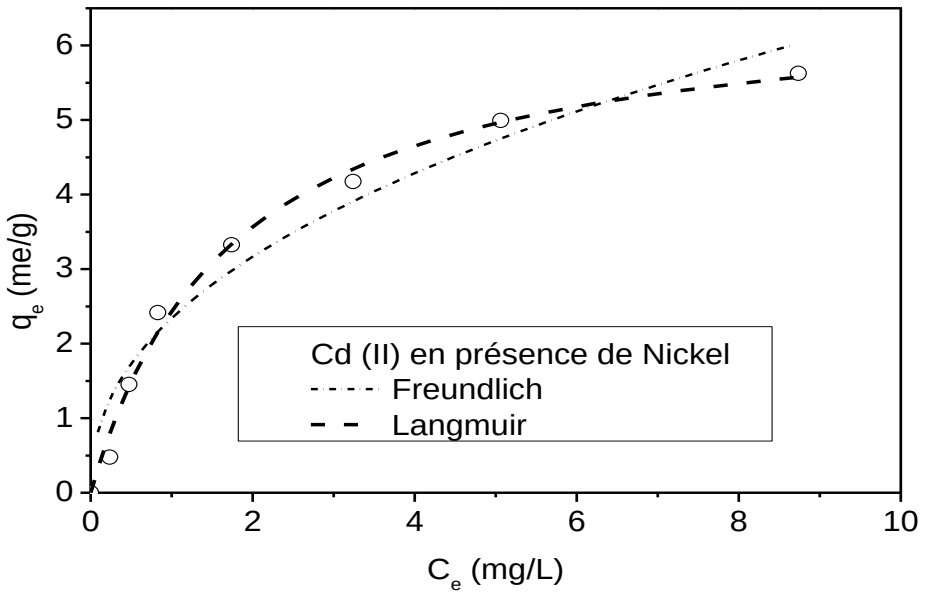


Figure IV.23 : La quantité de Cu (II) par la sépiolite en système mono et multi composé

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption des deux métaux testés (Cd, Cu) en système mono et multi composé sur la sépiolite, ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption du chaque métal dans différents systèmes de mélange (Figure IV.24-25).





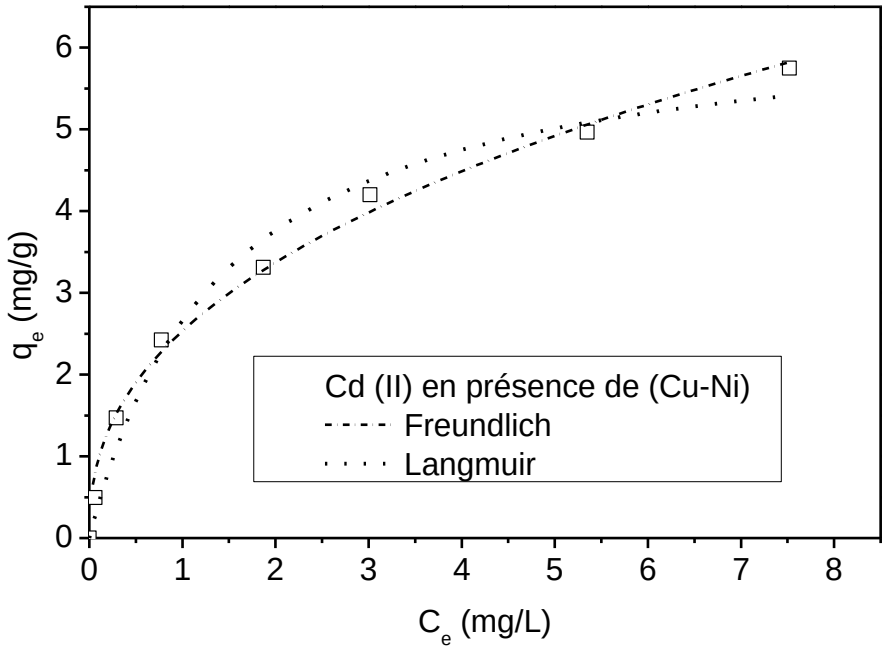


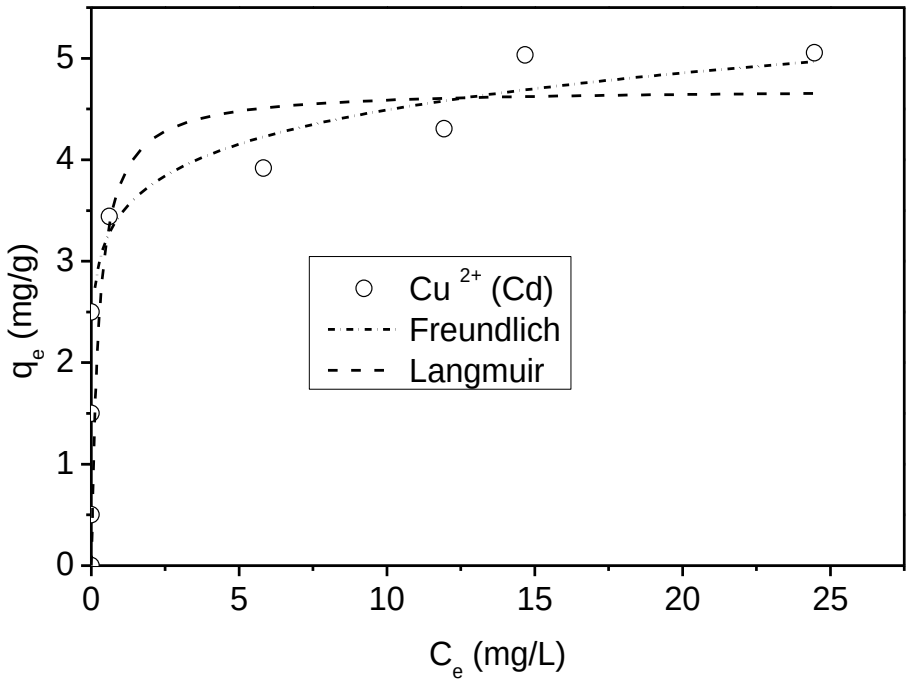
Figure IV.24 : Isotherme d'adsorption du Cd (II) en système binaire et ternaire sur la sépiolite

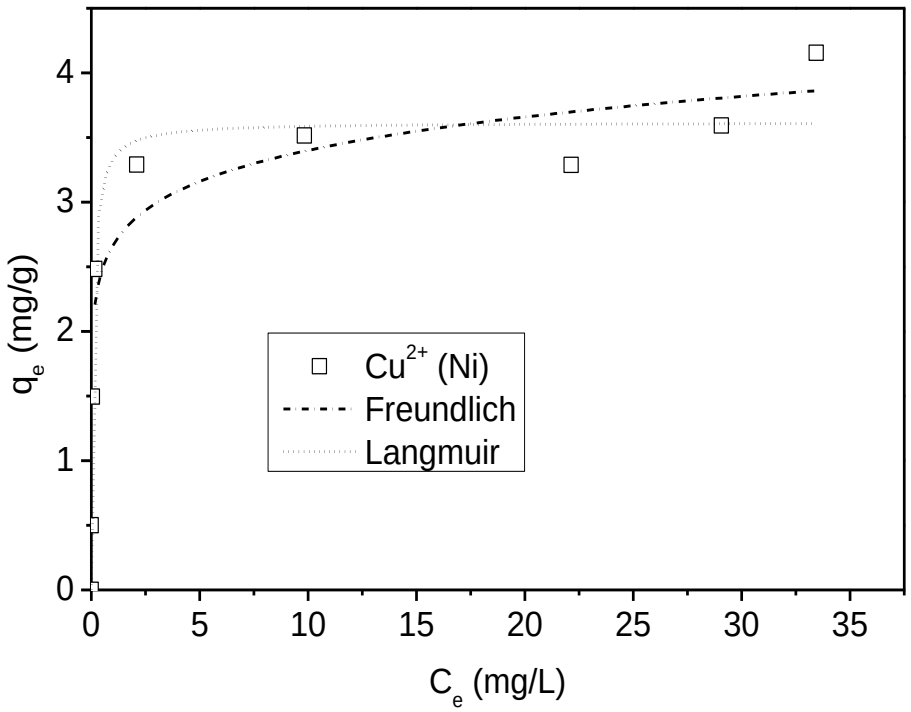
Les isothermes d'adsorption du Cadmium (Figure IV.24) montrent que le modèle de Langmuir surestime en partie les résultats expérimentaux, tel que dans le système Cd^{2+} (+Cu). En revanche dans le système Cd^{2+} (+Ni) et Cd^{2+} (+Ni+Cu), les courbes indiquent une bonne description des résultats expérimentaux par le modèle avec un coefficient de corrélation (R^2) équivalant à 0,99. En effet, les capacités d'adsorption (q_{max}) obtenues témoignent d'une plus forte affinité de la sépiolite vis - à - vis du Cadmium quand celui - ci est en mélange binaire avec le Nickel. L'effet de la compétition sur l'adsorption du Cadmium en système Cd (+Ni) n'est pas trop important en comparant les q_{max} obtenus en système monométallique avec ceux issus de ce système ou système ternaire. Ainsi, la capacité d'adsorption maximale du Cd (q_{max}) est passée de 6.539 mg/g à 6,692mg/g pour le système Cd (+Ni) et à 6,436 mg/g pour le système Cd^{2+} (+Ni+Cu) (Tableau .IV.9).

Toutefois, comparée aux résultats obtenus en système monométallique, la capacité d'adsorption maximale du Cadmium par la sépiolite est plus influencée dans le système Cd (+Cu). Elle est évaluée à 6.634 mg/g en système monométallique contre 4,285 mg/g dans le système binaire Cd (+Cu). Sur la base de ces résultats, il semble que lorsque le cadmium et le cuivre optent pour les mêmes sites de sorption, leur capacité d'adsorption est réduite par la sépiolite.

Tableau IV.9 : Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich non linéaire du cadmium en système unique, binaire et ternaire

Système	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich			
	q_{max} mg/gr	k_L L/mg	R^2	χ^2	k_F $mg^{(1-1/n)}L^{1/n}g$	$1/n$	R^2	χ^2
Cd^{2+}	6.539	2.471	0.980	0.097	4.120	0.385	0.979	0.086
Cd^{2+} (+Cu)	4,285	1	0,850	0,485	1,789	0,333	0,800	0,520
Cd^{2+} (+Ni)	6,692	0,034	0 ,992	0,034	2,339	0,436	0 ,935	0 ,226
Cd^{2+} (+Ni+Cu)	6 ,436	0 ,703	0 ,981	0,489	2,532	0,412	0,989	0,185


Cu 2+ (Cd)
Freundlich
Langmuir
qe (mg/g)
Ce (mg/L)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25


Cu2+ (Ni)
Freundlich
Langmuir
qe (mg/g)
Ce (mg/L)
0
1
2
3
4
0
5
10
15
20
25
30
35

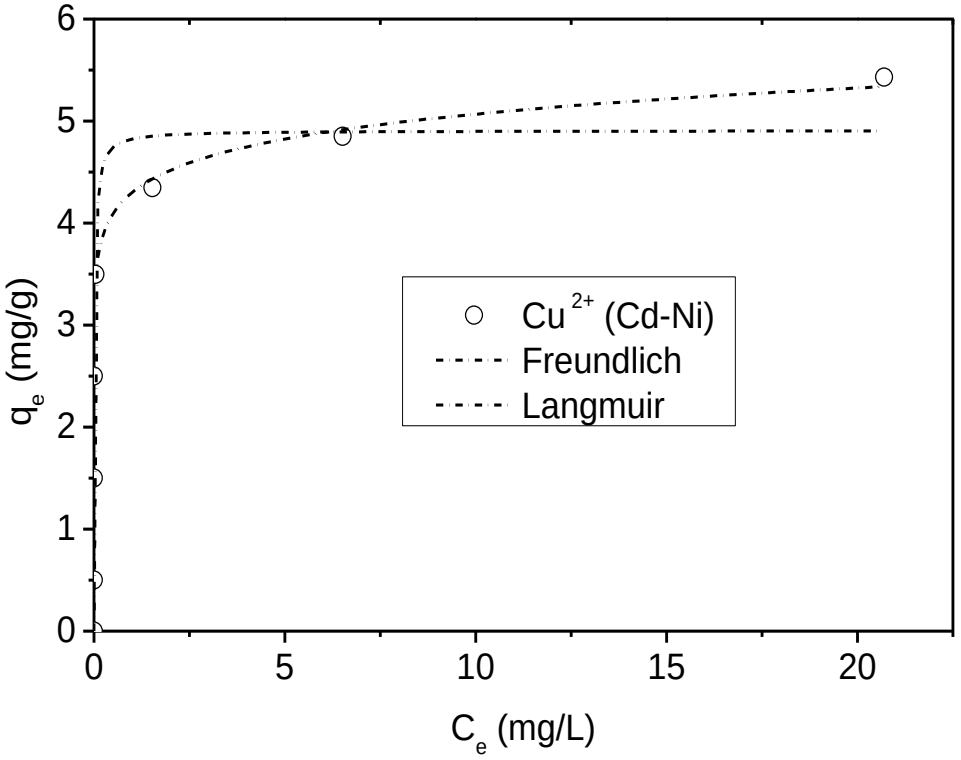


Figure IV.25 : Isotherme d'adsorption du Cu (II) en système binaire et ternaire sur la sépiolite

Tableau IV.10 : Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich non linéaire du cuivre en système unique, binaire et ternaire

Système	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich			
	q_{max} mg/gr	k_L (L/mg)	R^2	χ^2	k_F $mg^{(1-1/n)}L^{1/n}g$	$1/n$	R^2	χ^2
Cu^{2+}	6.561	13.167	0.903	0.624	6.894	0.352	0.958	0.235
Cu^{2+} (+Cd)	4,700	4,0742	0,621	1,360	3,465	0,112	0,782	0,107
Cu^{2+} (+Ni)	3,616	11,771	0,954	0,099	2,666	0,105	0,790	0,159
Cu^{2+} (+Ni+Cd)	4,906	57,644	0,625	1,547	4,3011	0,071	0,981	0,012

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette étude concerne la caractérisation chimique et physico-chimique de la sépiolite. L'étude du matériau argileux a été effectué par l'analyse de diffraction-X (DRX), l'infrarouge (IR), l'analyse de surface la thermo-différentielle et la mesure de la capacité d'échange cationique. Les résultats de l'analyse montrent que la sépiolite utilisée est un minéral composé exclusivement de sépiolite dont la formule est :

$$\mathbf{Si_{8.05}^{IV}\,(Mg_{5.110}Fe_{0.133}\,Al_{0.360})^{VI}(Na_{0.0027}K_{0.0410})O_{20}(OH)_2,nH_2O}$$

Cette sépiolite a un pH égal à 8, 3, une capacité d'échange cationique de 42.8 meq/100g et une surface BET de 146,08 m^2/g avec et une surface spécifique totale de 335,12 m^2/g déterminée par l'adsorption du bleu de méthylène. Ce matériau argileux a été par la suite utilisé pour l'étude de la rétention des ions métalliques Cd (II) et Cu (II) comme modèle de polluants.

Les essais d'adsorption ont été mis en œuvre par la méthode en batch dans ce travail. L'étude relative à la rétention des ions métalliques a été étudiée en fonction de certains paramètres (pH, temps de contact, concentration initiale en métal et température). Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur le pouvoir d'adsorption et de comprendre le mécanisme et les interactions mis en jeu.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

1. L'étude de la cinétique d'adsorption des deux ions métalliques Cd (II) et Cu (II) sur la sépiolite a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des deux cations métalliques étudiés, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. Le temps d'équilibre d'adsorption est très rapide au bout de 5min.

2. Les capacités d'adsorption obtenues des deux métaux Cd (II) et Cu (II) sur la sépiolite sont respectivement 6.211 mg/g et 7.396 mg/g pour le système mono composé, 4,285 mg/g et 4.700 mg/g pour le système

binaire et de 6 ,436 et 4,906 pour le système ternaire en présence de Nickel.

3. Par ailleurs, la fixation des métaux Cd (II) et Cu (II) séparément sur la sépiolite montre une certaine sélectivité «apparente »selon l'ordre suivant: Cu > Cd ainsi que pour le système binaire et l'ordre Cd > Cu pour le système ternaire

4. L'adsorption ne dépend pas du pH du milieu

5. Après avoir analysé les résultats expérimentaux, et établi les isothermes d'adsorption des ions métalliques Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la sépiolite, nous avons entrepris de simuler systématiquement toutes les expériences que nous avons effectuées par différents modèle Langmuir, Freundlich, Temkin, Redich Person ; afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux selon ces modèles.

   La modélisation du phénomène a été étudiée, en nous basant sur La somme des carrés des écarts (SSE), Chi-square test ((χ^2) et les coefficients de corrélation R^2.

   Les résultats montrent que pour les ions métalliques, surtout Cd^{2+} et Cu^{2+}, l'accord entre la simulation et l'expérience est acceptable. En effet, les courbes de simulation des isothermes d'adsorption de ces deux ions sur la sépiolite nous permettent de conclure que dans le domaine de concentrations utilisées, il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir type II, Freundlich et Temkin. Ce qui indique la formation d'un recouvrement mono moléculaire des sites de la surface de la sépiolite.

6. Nous avons remarqué que le processus d'adsorption des ions Cu^{+2} et Cd^{+2} sur la sépiolite suit le modèle linéaire de Langmuir avec SSE = 0.0010 et 0.0027 et χ^2 =2.18. 10^{-4} et 5.39.10^{-4} respectivement.
7. la variation d'énergie d'adsorption ΔQ pour les deux métaux est dans la gamme 2-3 K J. mol^{-1}.
8. La modélisation selon le modèle de Redlich et Peterson à trois paramètres est fructueuse.
9. L'adsorption est améliorée en diminuant la concentration en sel $NaNO_3$, ce qui peut éviter la formation des complexes et compétition entre les sites d'échange
10. L'étude thermique a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, exothermique avec ΔH^0 = -9.229 pour le Cu (II) kJ mol^{-1} et ΔH^0 = -30.621 kJ mol^{-1} pour Cd (II).

Au final, les résultats de notre étude peuvent être qualifiés d'encouragements et originaux, tous en mettant un accent sur l'exploitation de ce genre de matériau fibreux type 2/1 du point de vue économique dans la dépollution des eaux métallifères.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu, puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par la sépiolite

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] A. Chauvel, G. Monnier. Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972. (1967).

[2] R. E. Grim; Clay Mineralogy. McGram – Hill series in geology, 1953

[3] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982)

[4] AIPEA, Report of the association internationale pour l'étude des argyles (AIPEA) Nomenclature committee for Clay minerals 2006, volume 41, n°4, pp 863-877

[5] Pédro G. (1994)– Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.

[6] Deng Y., White G. N. et Dixon J. B., "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002

[7] Drists V. A. et Tchoubar C., "X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin, 1990

[8] Méring J. (1949) -L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. Acta Cryst. 2, 371-377.

[9] G. Sandı, r.e. winans, s. Seifert, k.a. carrado., in situ saxs studies of the structural changes of sepiolite clay and sepiolite-carbon composites with temperature, *chem. Mater.* 14, p .739–742 (2002).

[10] Eduardo R H. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. J Mater Chem 2001; 11: 86-91.

[11] B.Nagy, W.F.Bradly, Amer. Miner. 40, p.885- 892 (1955).

[12] M.F. Can, M. Çınar, B. Benli, O. Özdemir, M.S. Çelik ., Determining the fiber

size of nano structured sepiolite using Atomic Force Microscopy (AFM), Applied .Clay .Sci, 47, p. 217-222 (2010).

[13] A. Ruellan et J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cation et d'anion dans les sols, Ostrom, Paris (1967).

[14] G.Pedro, Proc, Int, Clay, Conf, 1, p. 41(1966).

[15] S.Caillère,S.Henin, S.Meriaux,C.R.Acad.SC,227,p.855-856(1984).

[16] S.Caillere, Bull, Soc, Fr, Mineral, 59, p .163-3265 (1956).

[17] L.E.Rogers,J.P.Quirck,K.Norrish,J.Soil .Soc,7, p.177-183 (1956).

[18] A.Preissinger,Clay and Clay Min,Proc,10th Nat,Conf,USA,Pergmanon Press ed,New York, p . 65-371 (1963).

[19] P.Bartholomie, Chem. Geologie, l, p .33-48 (1966).

[20] L.Ahlrichs, C.Serna and J.M. Serratosa, Clays Clay Miner.23 p.119 (1975)

[21] M. H. Al. Qunaibit et coll., The adsorption of Cu (II) ions on Bentonite – a kinetic study. Journal of colloid and in terface science 283, 316-321, (2005)

[22] E.Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos , J.V. Flores-Cano Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays, Chemical Engineering journal 225 (2013) 535-546

[23] A. Sheikhhosseini, M. Shirvani , H. Shariatmadari, Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, Geoderma 192 (2013) 249–253

[24] Mehmet Doğan, Aydın Türkyilmaz, Mahir Alkan, Özkan Demirbaş, Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties, Desalination 238 (2009) 257–270

[25] L. Kraepiel et coll., A model for metal adsorption on montmorillonite. Journal of colloid and interface science 210, 43-54, (1999)

[26] M.G.Miquel, les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, france, (2001)

[27] Bisson M ., Houeix Gay G., Lacroix G, Lefevre J.P., Magnaud H., Migne V, Morin A., Tissot S., 2005. Cuivre et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 66p

[28] Viala.A,Bourbon.D.,Sauvre.J.M.,Secru.M,.Schreiber.E et Vandaelle.J(1979), Rev. Pollut atmospherique F.R.A,82,159

[29] M.A. Hossain , H.H. Ngo , W.S. Guo , T. Setiadi:Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass ,Bioresource Technology 121 (2012) 386–395

[31] Yu Zhang, Y Shukle A,Dorris, KL: The removal of heavy metal from aqueous solution by sawdust adsorption, removal of copper, journal of hazardous materials parts B80 (2000) 33-42.

[32] Webb,M., Samarawickrama G.P: Placental transport and embryonic utilisation of essentielmétabolites in the rat at the teratogenic dose of cadmium ,J.appl .Toxicol 1:270(1981) Cite au renvoi 46

[33] Thèse Magister Ferhat Mourad 2012 : Co –adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculats minéral et biologique,

[34] Plassard F; Winiarski T ; Petit-Ramel M. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, vol.42 pp99-111

[35] Jang A; Lee S.-W; Seo Y; Kim K.-W; Kim I.S; Bishop P. Application of mulch for treating metals in urban runoff: batch and column test . Water Science &Technology , 2007. vol 55.pp 95-103

[36] S.Tunç. O. Dumanb, A. çetinkaya. Electrokinetic and rheological properties of sepiolite suspensions in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 377 (2011) 123–129

[37] Ouahes R. (1990). Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France.

[38] Moore D. M and Reynolds R. C. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clayminerals. 2nd edition, Oxford UniversityPress.

[39] Worrall W.E. (1986). Clay and ceramicrawmaterials. Edition Elsevier, London.

[40] Faisandier K. (1997). Aalysemultiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.

[41] Horn A. (1998). Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.

[42] Lecloux A. (1981). Catalysis science and technology.Edition Springer-Verlag, Berlin.

[43] Allen T., Particle Size Measurement, Chapman & Hall, New York,1992.

[44]. Meyer. W. L., Arp. P.A. Exchangeable cations and cationic exchange capacity of forest soil samples: Effects of drying, storage, and horizon.21; 422 (1994)

[45]. Rhodes.C.N, Brown.D.R, Rapid determination of the cationic exchange capacity of clays using Co (II). Clay Miner; 29; 799(1994).

[46]. Chiu.Y.C, Huang.L.N, Vang.C.M, Huang.J.F, Determination of cationic exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cationic electrodes. J.Colloid Surf; 46; 327 (1990).

[47]. Hang.P.T, Brindley.G.W, Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cationic exchange capacities, Clays Clay miner; 18; 203 (1970).

[48] Aziz H.A., Othman N., Yusuff M.S., Basri D.R.H., Ashaari F.A.A., Adlan M.N., Othman F., Johari M., Perwira M., Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal environment international, 2001, 26,pp395-399

[49] Makiewicz-Patkowska J., Hursthouse A., Przybyla-Kij H. The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed drownfield deposit. Environmental International, 2005, 31, 513-521.

[50] Tran Y.Y., Barry D.A., Bajracharya K. Cadmium desorption in sand . Environment International, 2002, 28,pp493-502

[51] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl. Clay. Sci. 20 (2002) 295.

[52] J. Rodier. L'analyse de l'eau: eau naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, sixième édition (1978).

[53] PINTA Maurice. Spectrométrie d'absorption atomique, deuxième édition (1980)

[54] Benguella B., Benaissa H. Cadmium removal from aqeous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Research, 2002, 36, pp2463-2474

[55] Chaturvedi P.K., Seth C.S., Misra V. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite) Chemosphere, 2006, 64, pp,1109-1114

[56] Sevil V., Bilge A., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149,pp.226-233

[57] C.H. Giles, A.P. D Silva, I.A. Easton, J. Colloid Interf. Sci. 47 (3) (1974) 766

[58] Sevgi Kocaoba, Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite, Desalination 244 (2009) 24–30

[59] R. Prost , Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 31, p.1497-1499 (1975).

[60] L. Ahlrichs, C. Serna, J. M. Serratosa, Clays Clay Miner, 23, p.119 (1975)

[61] D. M. Moore , R. C. Reynolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press (1997).

[62] E. Galen, A. Castillo, E. Galen, A. Singer, Devvlopement in Sedimentology ,37, p.352 (1984).

[63] A.Presinger.,Proc.Sixth.Nat.Conf. on Clays and Clays Miner, p.61-67(1959)

[64] A.Sheikhhosseini,M.Shirvani ,H.Shariatmadari :Competitive sorption of nickel, cadmium ,zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, Geoderma192(2013)249–253.

[65] Chen,H.Zeng,D.Xiao,X.Zheng,M: Influence of organic modification on the structure and propreties of polyurethane /sepiolite nanocomposite,mater.Sci.Eng.A528(2011)1656-1661.

[66] Doğan M .TurhanmY,Alkan,M,Namli.H,Turan.P,Demirbas.Ŏ : Functionalized sepiolite for heavy metal i,I.,Vico :Acid-base behavior and Cu^{2+},Zn^{2+} complexation properties of the sepiolite /water interface, chem.-Geol 198(2003)213-222.

[67] A.J. Aznar, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, I. Lopez-Arbeloa. F. Lopez-Arbeloa, J. Santaren , A. Alvarez, Clay and Clay Miner, 27, p.101(1992) .

[68] Che.C,Glotch,T.D,Bish.D,L,Michalski .J.R,Xu.w:Spectroscopie stady of dehydratation and /or dehydratation of phylosilicate and Zelite mineral ,Geophys 116(2011)E05007.

[69] Turhan.Y,Turan.P, Doğan M, Namli.H,Turan.P,Demirbas.Ŏ:characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite, Ind.Eng.chem 47(2008)1883-1895 .

[70] Vicent.M.A,Suárez.M,Lôper –Gonzolez J.D.D,Banares-munôz. A. M: characterization, surface area and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite, Langmuir 12 (1996)566-572.

[71] SlavicaLazarević,Ivona Janković Častvan, Dušan Jovanović, Slobodan Milonji, Djordje Janaćković, Rada Petrović :Adsorption of Pb^{2+},Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, AppliedClayScience37(2007)47–57

[72] E. Padilla-Ortega1, R. Leyva-Ramos1*, J. Mendoza-Barron1, R.M. Guerrero-Coronado1,A. Jacobo-Azuara2and A. Aragon-Piña1 : Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto Sepiolite, Adsorption Science & Technology Vol. 29 No. 6 2011.

[73] Dikla Zadaka-Amir,Nimrod Bleiman,YaelG.Mishael: Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill,mesoporous materials169(2013)153-159

[74] Thèse Magister BAZIZ Meriem 2010 : Synthèse et caractérisations de nanocomposites polyaniline

[75] Hang.P.T, Brindley.G.W, Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cationic exchange capacities, Clays Clay miner; 18; 203 (1970).

[76] Steger H. F. (). On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, Clays and Clays minerals, 21(1973) 429-436.

[77] Ullmann M., Marañón E., Fernandez Y., Castrillon L., Anger H., Dumitriu D.. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, Water, Air, and Soil Pollution, 142, (2003) 357-373.

[78] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh. Utilization of Raw and Activated Date Pits for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions Chemical Engineering & Technology Volume 27, Issue 1, pages 80–86, January, 2004

[79] Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S. and Mandi, L. (2009). Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 166, 117-125.

[80] *Sevil veli ,Bilge Alyuz :adsorption of copper and zinc from aqueous solution from natural clay .J.Hazardous materiels 149(2007)226-233*

[81] Ho, Y. S.McKay. GordonA comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers, part B, v. 76, no. 4, Nov. 1998, p. 332-340

[82] Ho et McKay: sorption of dye from aqueous solution by peat, chem.J.70 (1998)115-124

[83] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 65–72.

[84] O.Abollino,A.Giacomino,M.Malandrino,E.Mentas:interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite .Applied clay Science "_(2008)227-236

[85] MARCHAL J. A. ; PRADOS J. ; MELGUIZO C.GR-891: a novel 5-fluorouracil acyclonucleoside prodrug for differentiation therapy in rhabdomyosarcoma cells.British journal of cancer 1999, 79, 807 – 813.

[86] K. Ryachi; A. Benchei .Characterisation of some materiel applied to deppolution of wate water.Anales de chimie Sciences des materiaux 23(1998)393-396.

[87] Bosso.T;Enzweiler .Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite .J.Water Res .36-19(2002) 4795-54800

[88] S. Achour, l. Youcef .elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique.Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, pp. 68-81(2003) Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de

Surface

[89] Y. Nuhoglu , E. Oguz Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of Thuja orientalis, Process Biochemistry 38 (2003) 162-1631.

[90] Mathialagan, T., Viraraghavan, T.,. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. Journal of Hazardous Materials 94(2002), 291–303.

[91] .Cybelle Morales Futalan, Wan-Chi Tsai, Shiow-Shyung Lin,Maria Lourdes Dalida and Meng-Wei Wan .Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system .Sustain. Environ. Res., 22(6), 345-355 (2012)

[92] S. ACHOUR, L. YOUCEF. Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodiques et calciques.Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, pp. 68-81

[93] C. H. Giles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, Journal Chem. Soc. 10 (1960) 3973–3993.

[94] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos 'Prediction of binary adsorption isotherms of Cu2+, Cd2+ and Pb2+on calcium alginate beads from single adsorption data' Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1347–1354.

[95] John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao 'Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' Indian Chemical Engineer 49 (2007) 196-204

[96] MILLER ; SCHWARTZ :Comparative kinetics for the deposition of tetra(neo-pentyl)-versus tetra(tert-butoxy)-zirconium onto an oxided aluminium surface. The effect of the ligand type on the deposition mechanism .Acta chemica scandinavica (Copenhagen. 1989) 1993, 47, 292 - 295

[97] Veith ; Kuehl ; Puglisi :Residues of PCB's and DDT in the western Lake Superior ecosystem .Archives of environmental contamination and toxicology (Print) 1977, 5, 487 - 499

[98] Sposito G.K. M. Holzclaw, and C.S.Levesque-Madore.1979.Cupric ion and complexation by fulvic extracted from sewage sludge .II.developement of chemical models .Soil Sci.Soc.Am.J46:51-56.

[99] B. Subramanyam; A. Das 'Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil' Int. J. Environ. Sci. Tech. 6 (2009) 633-640.

[100] F. AL MARDINI 'Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles' thèse de doctorat, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2008.

[101] Holford, I.C.R; R.W.M.Wedderburn, andG.E.G.Mattingly.1974.A Langmuir two-surface equation as model for phosphate adsorption soils.J.K; M.G. Soil.Sci25:242-255.

[102] Olsen, R. and Watanabe, F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Sci. Soc. Proc. Amer. 21, 144-148.

[103] Remie,D.A;andR.B.Mckecher .1959.Adsorption of phosphorus by four Saskatcherwan soils.can .J.Soil.Sci.V.39,pp.64-75.

[104] Weir, C. C. and Soper, R. J. (1962). Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils. Can. J. Soil Sci. 42, 31-34.

[105] Syers, J.K; M.G.Browman, G.W.Smillie, andR.B.Gorry.1973.Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation soil.Sci.Soc.Am Proc.37:358-363.

[106] Barrow ; Graham ; Jyawook : Localization of indium-111-immunoglobulin G, technetium-99m- immunoglobulin G and indium-111-labeled white blood cells at sites of acute bacterial infection in rabbits .The Journal of nuclear medicine (1978) 1993, 34, 1975 - 1979

[107] John E. Dowd AND Douglas S. Riggs. A Comparison of Estimates of Michaelis-Mentcn Kinetic Constants from Various Linear Transformations. The Journal of biological chemistry Vol. 240, No. 2, February 1965 Printed in U.S.A.

[108] E. Eren, Removel of copper ions by modified Unye clay, Turkey, Journal of Hazardous Materials, 159 (2008) 235-244.

[109] I. Langmuir, 'The constitution and fundamental properties of solids and

liquids, J. American Chemical Society, 38 (1916) 2221–2295.

[110] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen 'Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) 212–223.

[111] A. K. Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das 'Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents' chemical Engineering Journal 123 (2006) 43-51.

[112] Freundlich ,H.M.F (1906).User die adsorption in Losungen ,J.Phys.Chem.57,385-470

[113] R. E. Treybal, Mass-transfer Operations, 3rd Ed., McGraw-Hill (1981).

[114] P. Senthil Kumar1*, K. Ramakrishnan1, S. Dinesh Kirupha and S. Sivanesan. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. Brazilian Journal of Chemical Engineering Vol. 27, No. 02, pp. 347 - 355, April - June, 2010