



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée par : Mme BELHADRI Mazouri EP. KOUADRI HABBAZ

Intitulé

Application des argiles, argiles pontées dans le traitement des eaux

<i>Faculté</i>	<i>FACULTE D'ARCHITECTURE ET DE GENIE CIVIL</i>
<i>Département</i>	<i>HYDRAULIQUE</i>
<i>Spécialité</i>	<i>Hydraulique</i>
<i>Option</i>	<i>Hydraulique</i>

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Mr BOUDJENANE Nasr-eddine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-Mohamed Boudiaf</i>
<i>Mr BENGUEDDACH Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>U. d'Oran 1 «Ahmed Benbella»</i>
<i>Mr KHARROUBI Benali</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineurs</i>	<i>USTO-Mohamed Boudiaf</i>
<i>Mme DJELAD Amel</i>	<i>M C A</i>		<i>U. d'Oran 1 «Ahmed Benbella»</i>
<i>Mr SASSI Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Invité</i>	<i>U. d'Oran 1 «Ahmed Benbella»</i>

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers monsieur BENGUEDDACH Abdelkader, mon directeur de thèse et professeur à l'université d'Oran1« Ahmed Benbella », pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe et sous sa supervision et de m'avoir assuré un encadrement rigoureux tout au long de ces années. Merci de m'avoir donné la liberté de trouver par moi-même mon cheminement personnel. Merci pour votre disponibilité, vos encouragements et vos précieux conseils.

Mes sincères remerciements vont également à monsieur SASSI Mohamed, professeur à l'université d'Oran 1« Ahmed Benbella », pour son aide précieuse dans la rédaction de ma première publication. Merci de m'accorder le temps nécessaire pour partager avec moi vos idées et votre grande expérience, malgré votre temps si chargé de responsabilités.

Je suis honoré que monsieur BOUDJENANE Nasr-eddine, professeur à l'université des Sciences et de Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf, ait accepté de présider le jury de ce travail. Merci pour votre disponibilité, vos encouragements et vos précieux conseils.

J'adresse tous mes remerciements à monsieur KHARROUBI Benali, professeur à l'université des Sciences et de Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf, et à madame DJELAD Amel, maître de conférences A à l'université d'Oran 1« Ahmed Benbella », pour l'hommage qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

Tout au long de ma thèse j'ai pu m'appuyer sur le soutien technique de nombreuses personnes, que ce soit à l'université ou à l'extérieur, merci pour vos formations et aide dans l'analyse de mes échantillons.

Je voudrais aussi remercier les membres et le personnel des deux laboratoires, laboratoire de Chimie des Matériaux et laboratoire de Rhéologie, Transport des fluides complexes, qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail de thèse.

Et enfin, un grand merci à ma mère, ma famille et mes amies qui m'ont encouragé à finaliser cette thèse.

A la mémoire de mon père SALAH

A la mémoire de mon frère M'hamed (Mansour)

Résumé

Le présent travail étudie l'influence de la modification d'une argile algérienne sur la capacité de l'élimination du plomb(II) et du cuivre(II) de l'eau. Quatre nouveaux adsorbants ont été élaborés, en utilisant l'argile de la région de Maghnia, par une saturation au sodium (SHC) et au calcium (CHC), par un traitement à l'acide sulfurique(HC10) et par intercalation par un oligosilsesquioxane préparé polymérisation du monomère 3- aminopropyltriméthoxysilane (CHSI).

Les adsorbants ont été caractérisé par analyse chimique, diffraction des RX et par spectroscopie IR, les résultats ont révélé que les transformations de l'argile sont réussi.

Les interactions des adsorbants et des deux métaux ont été étudiée sous différentes conditions: temps de contact, pH, concentration du métal et la quantité d'argile. Les interactions étaient dépendantes du pH et l'élimination du polluant était contrôlée par la quantité d'argile et la concentration initiale du métal.

Les résultats de l'étude cinétique obtenus ont permis de conclure que les cinétiques étaient mieux représentées par le modèle de pseudo-second ordre. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été adaptés aux isothermes expérimentales. Le modèle de Langmuir montre une meilleure représentation pour les quatre supports. Ces travaux suggèrent que l'argile modifiée pourrait être un candidat prometteur pour l'élimination des ions du plomb et du cuivre des solutions aqueuses.

La plus grande capacité d'adsorption de 82,85 mg/g pour le pb(II) et de 23,923 mg/g pour le Cu(II) est observée pour l'argile homoionique sodique (SHC).Les quatre adsorbants ont également montré une efficacité élevée dans l'adsorption des deux métaux des solutions très diluées et plus d'infinité pour le plomb(II) que pour le cuivre(II).

Mots-clés: argile, pollution, traitement de l'eau, isotherme d'adsorption, cuivre, plomb.

Abstract

Some metals are toxic and considered hazardous pollutants due to their stability in the environment. Current technologies involve materials which can be difficult to synthesize, are high-cost, or are themselves potentially toxic.

In this study, the potential of modified Algerian bentonite as low-cost adsorbent for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions was evaluated. Sodium homoionic clay (SHC), calcium homoionic clay (CHC), acid-activated clay (HC10) and an organoclays were prepared through the treatment of a natural Algerian bentonite (ANC) by sodium, calcium, sulfuric acid solutions and intercalated clay by an oligosilsesquioxane by polymerization of monomer 3-aminopropyltriméthoxysilane, respectively.

The adsorbent materials were characterized by X-ray diffraction, chemical analyses, Fourier transform infrared (FTIR) spectra. Parameters affecting metal uptake, including contact time and lead(II) concentration, pH values, and mass of adsorbents, were evaluated. The results obtained allowed us to conclude that the kinetic data was better represented by the pseudo second-order model. Langmuir, Freundlich and Temkin models were fitted to experimental isotherms. The Langmuir model shows a better representation of the isotherm data for Pb ions for all systems.

This work suggested that the modified clay may be promising candidates for the removal of lead and copper ions from aqueous solutions. The largest adsorption capacity of 82.85 mg/g for pb(II) and 23,923 mg/g for Cu(II) is observed for sodium homoionic clay. The four adsorbents also showed a high efficiency in the metal adsorption from much diluted solutions and present more infinity for lead(II) than copper(II).

Keywords|: clay, pollution, water treatment, adsorption isotherm, lead, copper.

ملخص

تشكل المعادن الثقيلة مصدر رئيسي للتسمم وجزء مهم من الملوثات البيئية وذلك بسبب طبيعتها وميلها للتجمع في أنسجة الكائنات الحية.

إن عمليات معالجة المياه الملوثة أصبحت تأخذ مسارا جديدا بسبب الحاجة إلى طرق فعالة واقتصادية لإزالة المعادن الثقيلة مما أدى إلى البحث عن مواد جديدة تكون صديقة للبيئة وذات تكلفة زهيدة في المعالجة واستبدالها بالطرق التقليدية المكلفة حيث أمكن استخدام تلك المواد في الصورة الطبيعية أو المعدلة. حيث تعتمد هذه الطريقة على إمكانية التفاعل بين المادة الملوثة والمادة المستخدمة في المعالجة، وتتميز المواد الجيدة بالإدماص بمساحة سطحية عالية وسطح نشط ومن أهم المواد المد مصة الطين.

تناول هذه الأطروحة استخدام قدرة الطين الجزائرية من منطقة مغنية بعد تعديلها بالصوديوم (CHS) والكلسيوم (CHC)، تنشيطها بحمض الكبريت (CH10) وإقحام داخل وريقات الطين معقد عن طريق بلمرة $(CHSI) NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Si (OCH_3)_3$.

بينت الدراسة المعدنية و الكيميائية أن التغيرات التي أجريت على الطين أدت إلى تغير في الحزم (001) والتركيبية الكيميائية .

تمت دراسة تفاعلات الممتزات- المعدنين في ظل ظروف مختلفة من وقت التفاعل ، درجة الحموضة، تركيز أيونات المعادن وكمية الطين. وكانت التفاعلات البانتونيت تعتمد على الرقم الهيدروجيني وتم التحكم في امتصاص الملوث بكمية الطين والتركيز الأول للمعدنين. وعند دراسة كيناتيكية الامتزاز وجد أن عملية الامتزاز تتبع الرتبة الثانية الكاذبة. وقد تم اختبار نموذج لانجميور و فريندليش على عملية نتائج امتزاز عنصر الرصاص والنحاس حيث وجد امكانية تطبيق أفضل نموذج لانجميور وقد أظهرت النتائج جدوى استخدام أن الطين المعدل كوسيلة قوية في إزالة أيونات الرصاص والنحاس من المحاليل المائية. ولوحظت أعلى قدرة امتزاز تبلغ 82,850 ملغ/غ للرصاص و 23,923 ملغ/غ بالنسبة للنحاس بالنسبة الطين المشبع بالصوديوم (CHS). كما أظهرت الممتزات الأربعة كفاءة عالية في إدماص المعدنين من المحاليل المخففة للغاية وبينت الدراسة كذلك أن المواد المحضرة تدمص الرصاص أحسن النحاس.

كلمات مفتاحية: الامتزاز (إدماص)، الرصاص، النحاس، الطين، التربة، معالجة الماء، إيزومتر

Sommaire

Remerciement	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
ABSTRACT	iv
ملخص	v
Sommaire	vi
Liste des symboles et des abréviations	ix
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	1
Chapitre I Métaux lourds : problématique, toxicité et méthodes de traitement	4
I.1 Introduction	5
I.2 Définitions des métaux lourds	6
I.3 Principaux métaux lourds	6
I.4 Caractéristiques – utilisation – Eco toxicologie du cuivre et du plomb	6
I.4.1 Le cuivre	6
I.4.2 Le plomb	7
I.5 traitements de la pollution de l'eau par les métaux lourds	11
I.5.1 Adsorption	11
I.5.2 Adsorbants à faible coût	12
I.5.3 Facteurs influençant le processus d'adsorption	12
I.5.4 Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption	13
I.6 Conclusion	19
I.7 Références	19
Chapitre II : Caractéristiques, modification et applications des argiles	28
II.1 Introduction	29
II.2 Structure et classification des argiles	29
II.2.1 Définitions de l'argile	29
II.2.2 Classification selon leur structure chimique	29
II.2.3 Classification des argiles selon la couleur	34
II.3 Minéraux associés aux argiles	35
II.3.1 Minéraux de composition chimique différente de celle de l'argile	35
II.3.2 Minéraux cristallisés ayant au moins un élément commun avec l'argile	36
II.4 Les argiles montmorillonitiques	36
II.4.1 Structure	36
II.4.2 Propriétés caractéristiques	38
II.4.2.1 Hydratation et le gonflement	38
II.4.2.2 Capacité d'échange cationique	38
II.5 Modification des argiles	39
II.5.1 Argile échangée au sodium et au calcium	39
II.5.2 Activation thermique	39

II.5.3	Activation acide	40
II.5.4	Modification des argiles par des composés organiques, organo-inorganiques et inorganique	40
II.5.4.1	Argiles intercalées par des composés organiques et organo-inorganiques	40
II.5.4.2	Pondages des argiles (argiles à piliers)	41
II.6	Élimination des métaux lourds par les bentonites modifiées	42
II.6.1	Bentonite traitée thermiquement	43
II.6.2	Bentonite échangée au sodium et au calcium	43
II.6.3	Bentonite traitée par les acides	44
II.6.4	Bentonite modifiée par des molécules organiques et organo-inorganiques	44
II.6.5	Argiles pontées	46
II.7	Conclusion	46
II.8	Références	47
Chapitre III : Caractérisation et préparation des adsorbants à partir de l'argile de Maghnia		55
III.1	Introduction	56
III.2	Caractéristiques physico-chimique du matériau naturel	56
III.2.1	Granulométrie	56
III.2.2	Masse spécifique	57
III.2.3	Limites d'Atterberg	57
III.2.3.1	Indice de plasticité	58
III.2.3.2	Activité	58
III.2.4	Teneur en carbonate	58
III.2.5	pH de la suspension de l'échantillon ANC	59
III.2.6	Détermination de la capacité d'échange cationique «CEC »	59
III.3	Caractérisations minéralogiques	59
III.3.1	Etude par diffraction des rayons X (DRX)	59
III.3.2	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	62
III.3.3	Analyse par l'ATD	63
III.3.4	Mesures texturales	64
III.3.7	Analyse chimique	65
III.3.8	Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
III.4	Elaboration des adsorbants	66
III.4.1	Argile échangée au sodium	66
III.4.2	Argile échangée au calcium	66
III.4.3	Activation acide de bentonite naturelle	67
III.4.4	Intercalation de l'argile par un oligosilsesquioxane	67
III.4.4.1	Sédimentation	68
III.4.4.2	Préparation d'oligosilsesquioxane	68
III.4.4.3	Protocole d'intercalation de l'échantillon ANS	69
III.5	Caractérisation des adsorbants	70
III.5.1	Etude par DRX	70
III.5.2	Analyse chimique	73

III.5.3 Analyse par spectroscopie IR	74
III.5.4 Détermination de la CEC des échantillons élaborés	76
III.6 Conclusion	77
III.7 Références	78
Chapitre IV : Traitement des eaux polluées par les métaux lourds (Pb, Cu)	81
IV.1 Introduction	82
IV.2 Matériels et méthodes	82
IV.2.1 Réactifs	82
IV.2.2 Méthode d'analyse du plomb et du cuivre	83
IV.3 Procédure expérimentale	83
IV.4 Adsorption du plomb	84
IV.4.1 Etude cinétique	84
IV.4.2 Effet du pH	88
IV.4.3 Etude de l'influence de la quantité d'argile	89
IV.4.4 Influence de la concentration initiale du pb(II)	90
IV.5 Adsorption du cuivre	95
IV.5.1 Etude cinétique	95
IV.5.2 Effet du pH	99
IV.5.3 Etude de l'influence de la quantité de l'adsorbant	101
IV.5.3 Influence de la concentration initiale du cuivre(II)	101
IV.6 Effet de compétition entre le cuivre et le plomb	105
IV.7 Comparaison de Capacités d'adsorption du Pb (II) et Cu(II) par les supports argileux élaborés à d'autres adsorbants de la littérature.	106
IV.8 Conclusion	108
IV.8 Références	108
Conclusion générale	113

Liste des symboles et des abréviations

A	: Constante de Temkin
ANC	: Argile naturelle de la région de Maghnia
APTES	: 3-aminopropyltriéthoxysilane.
B	: Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol)
B	: Constante de Dubinin–Radushkevich liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2)
C	: Constante de la diffusion intraparticulaire
Ca-MMt	: Montmorillonite échangée au calcium
C_0	: Concentration initiale (mg/l)
C_e	: Concentration résiduelle à l'équilibre du polluant (mg/l).
CEC	: Capacité d'échange cationique exprimée en (meq/100g)
DRX	: Diffraction des rayons X
E	: Energie libre moyenne d'adsorption (kJ / mol)
ETM	: Éléments Traces Métalliques
k_1	: Constante de vitesse du pseudo-premier ordre, exprimée en min^{-1}
k_2	: Constante de vitesse d'adsorption, exprimée en g/mg.min.
k_3	: Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en $(\text{mg} (\text{min})^{0,5}/\text{g})$
k_F	: Constante de Freundlich
K_L	: Constante empirique de Langmuir
M	: Masse de l'adsorbant (g).
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage.
N	: Facteur d'hétérogénéité
Na-MMt	: Montmorillonite échangée au sodium
q_e	: Quantité de polluant par unité de masse de support (en mg/g).
q_m	: Constante de Langmuir, représente la capacité maximale d'adsorption en (mg/g)
q_t	: Quantité de métal adsorbée à un instant t exprimée en mg/g
R	: Constante des gaz (8.314 J/mol.K)
P_s	: Masse spécifique
SAA	: Spectroscopie d'absorption Atomique.
T	: Temps en minutes
T	: Température absolue en K
V	: Volume (l)

Listes des figures

Figure I.1 Adsorbants.	12
Figure I.2 Adsorbants à faible coût.	13
Figure II.1 Éléments constitutifs du feuillet	30
Figure II.2 Feuillet de phyllosilicate 2:1	31
Figure II.3 Détail des structures des minéraux argileux	33
Figure II.4 Représentation structurale de la montmorillonite	37
Figure II.5 Schéma des étapes de pontage des argiles	42
Figure III.1 Domaine des limites d'Atterberg.	57
Figure III.1 Diffractogramme de ANC	60
Figure III.3 Spectre infrarouge de ANC	63
Figure III.4 Thermogramme ATD de l'échantillon ANC	64
Figure III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage de ANC	66
Figure III.6 Organigramme montrant les principales étapes de la préparation de SHC, CHC et HC10	67
Figure III.7 Organigramme de sédimentation	68
Figure III.8 Spectres de diffraction des rayons X en poudre des échantillons (a) ANC, (b) SHC, (c) CHC et (d) HC10.	71
Figure III.9 Spectres FTIR des échantillons ANC, SHC, CHC et HC10	75
Figure III.10 Spectres FTIR des échantillons ANC et CHSI	76
Figure IV.1 Cinétiques de l'élimination du plomb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	84
Figure IV.2 Courbes du pseudo premier ordre pour la fixation du Pb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.	85
Figure IV.3 Courbes du pseudo second ordre pour la fixation du Pb (II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.	86
Figure IV.4 Courbes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Pb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.	87
Figure IV.5 Influence du pH sur l'adsorption du plomb (II) par HC10, CHC, SHC et CHSI.	89
Figure IV.6 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du Pb(II) par HC10, CHC, SHC et CHSI	90

Figure IV.7 Isothermes d'adsorption du plomb (II) sur les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI.	91
Figure IV.8 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Pb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	92
Figure IV.9 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Pb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	93
Figure.IV.10 Facteur de séparation pour l'adsorption du plomb (II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	94
Figure IV.11 .Cinétiques de l'élimination du cuivre (II) par les adsorbants par les HC10, CHC et SHC et CHSI.	96
Figure IV.12.Représentation du modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) sur les adsorbants par les HC10, CHC et SHC et CHSI.	97
Figure IV.13 Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption de Cu(II) par les argiles HC10, CHC et SHC et CHSI.	98
Figure IV.14 Représentation du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de Cu(II) par les argiles HC10, CHC et SHC et CHSI.	98
Figure IV.16 Influence du pH sur l'adsorption du cuivre (II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	100
Figure IV.17 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du Cu(II) par adsorbants HC10, CHC et SHC et CHSI.	101
Figure IV.18 Influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC et SHC et CHSI.	102
Figure IV.19 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC et SHC	103
Figure IV.20 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cu(II) par l'adsorbant CHSI.	103
Figure IV.21 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC et SHC et CHSI.	104
Figure IV.21: Facteur de séparation pour l'adsorption du cuivre (II) par HC10, CHC, SHC et CHSI	105
Figure IV.22 Compétition d'adsorption du cuivre(II) et du plomb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI	106

Liste des tableaux

Tableau I.1 Usages courants des composés de plomb	9
Tableau I.2 Contamination de l'environnement par le plomb et ses dérivés	10
Tableau II.1 Classification des minéraux argileux	33
Tableau III.1 Résultats de l'analyse granulométriques	56
Tableau III.2 Caractéristiques physico-chimique du matériau ANC	59
Tableau III.3 Variation de l'espacement basal suivant les tests de comportement des argiles	61
Tableau III.4 Distances interréticulaires des différents minéraux de ANC (Å)	61
Tableau III.5 Composition chimique de ANC	65
Tableau III.6 Composition chimique des échantillons ANC, ARH, SHC et HC10	73
Tableau III.7 Composition chimique de CHSI comparée à celle de ANS	74
Tableau III.8 Capacité d'échange cationique des différents matériaux préparés	76
Tableau IV.1 Paramètres cinétiques de l'élimination du plomb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	87
Tableau IV.2 Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb(II) par les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI.	95
Tableau IV.3 Paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.	99
Tableau IV.4 Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb (II) par les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI	105
Tableau IV.5 Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de SHC, CHC, HC10 et CHSI avec divers supports pour la rétention du Pb(II) et Cu(II)	107

Introduction générale

Le développement industriel, agricole et urbain s'est accompagné lors des dernières décennies de véritables problèmes sanitaires liés à la pollution de l'environnement. En effet, les sociétés industrielles, grandes productrices et consommatrices de métaux, larguent dans l'environnement des quantités considérables de métaux lourds ou d'éléments à l'état de traces métalliques (ETM), éléments susceptibles de contaminer l'environnement (eau, air, sol, végétaux) et d'avoir un impact réel sur la santé humaine. La pollution de l'eau, problème récurrent, est l'une des plus stratégiques de nos jours et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie des êtres vivants et qu'elle est le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs.

De nombreuses technologies ont été développées pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses comme la précipitation chimique, la nanofiltration, l'osmose inverse, l'oxydo-réduction, la flottation et le traitement électrochimique. Cependant, l'utilisation pratique de ces techniques est souvent limitée par un prix de revient élevé (réactifs, besoins énergétiques), production de déchets dangereux, élimination incomplète des métaux.

L'adsorption est considérée comme la meilleure méthode pour l'élimination des métaux lourds en raison de son faible coût, son efficacité et sa simplicité. Une grande variété d'adsorbants a été examinée pour leurs capacités à éliminer le cuivre et le plomb de l'eau et des eaux usées. Parmi ces matrices adsorbantes, les minéraux argileux ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs caractères de fonctionnalités distinctifs telles que les propriétés d'échange d'ions, leur grande surface spécifique, leur capacité de sorption élevée, le gonflement, le comportement d'intercalation et leur coût inférieur par rapport aux matériaux synthétisés.

Comme l'Algérie possède un potentiel énorme en argiles, on a pensé à valoriser la bentonite de la région de Maghnia et l'utiliser comme matériau

adsorbant après sa modification pour le traitement des eaux polluées par les métaux lourds (le cuivre et le plomb).

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier présente un aperçu sur la problématique environnementale de la contamination par les métaux lourds, les propriétés physico-chimiques du cuivre et du plomb, leur toxicité, leur distribution dans l'environnement et les différentes techniques utilisées pour leurs élimination. Des généralités sur les matériaux argileux, leurs modifications ainsi que leurs applications dans le domaine de l'environnement font l'objet du deuxième chapitre. Les protocoles de modifications de l'argile naturelle (AR) de la région de Maghnia (saturation au sodium (SHC) et au calcium (CHC), traitement à l'acide sulfurique (HC10), intercalation par des espèces de silicium cationique 3-aminopropyltriméthoxysilane (HCSI) et les résultats des différentes techniques de caractérisations minéralogiques et physico-chimiques sont décrits dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre est consacré à la rétention de deux métaux lourds (pb(II) et Cu(II)) par les supports argileux modifiés (SHC, CHC, HC10 et HCSI). Le but de ce chapitre était d'examiner l'efficacité de nos échantillons à éliminer le plomb et le cuivre de l'eau. Cette étude a été réalisée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale du polluant et la masse de l'adsorbant.

Enfin, une conclusion générale rassemblant les points importants issus du travail réalisé au regard des objectifs fixés.

Chapitre 1

*Métaux lourds : problématique,
toxicité et méthodes de traitement*

I.1 Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants. Certains sont essentiels (exemple: cuivre (Cu), zinc (Zn), chrome (Cr), nickel (Ni), cobalt (Co), molybdène (Mo) et le fer (Fe)) à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires. Ils se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme (**Sfakianakis et al, 2015**). À des concentrations plus élevées que les normes, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain (**Chowdhury et al, 2016**), la faune et la flore (**Lee et al, 2010 ; Varun et al, 2012**). Certains peuvent devenir toxiques lorsque leur concentration dépasse un certain seuil.

L'augmentation des concentrations en métaux dans l'environnement est générée principalement par des facteurs anthropiques comme l'activité minière (**Gonzalez-Fernandez et al, 2011**), les pratiques agricoles (**Adrees et al, 2015**), les activités industrielles (**Landsberger et al, 1999 ; Chen et Li, 2018**), les rejets des effluents résiduels urbains (**Naser, 2013**) et les moyens de transport (**Alyemeni et Almohisen, 2014**). Bien que les sources anthropiques soient les causes principales de la pollution de l'environnement, les métaux lourds peuvent également être introduits par des processus naturels (**Hogsden et Harding, 2012**). Les sources naturelles peuvent inclure les eaux et l'érosion du sol (**Wang et Mulligan, 2006**). Depuis leur source, ils peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols (**Oucher, 2015**) ou par voie aqueuse via l'eau, les matières en suspension ou les sédiments de fond des cours d'eau (**Ceglowska et al, 2016**). Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ils ont le pouvoir de s'accumuler dans les tissus des êtres vivants (**Bitencourt et al, 2016**).

I.2 Définitions des métaux lourds

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, dont la masse volumique est supérieure à 5 grammes par cm^3 (Ramade, 1982).

I.2.2 Principaux métaux lourds

On distingue deux groupes de métaux : les métaux essentiels ou oligo-éléments et les métaux non essentiels ou métaux toxiques.

- Métaux essentiels : Ce sont des éléments au nombre de onze qui sont considérés comme indispensables pour les organismes vivants. Ces métaux sont : le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain.

- Métaux lourds non essentiels : Ces métaux n'ont aucun intérêt biologique, jouant un rôle toxique (plomb, cadmium, mercure,). Il s'agit d'éléments non régulés (Ramade, 1982).

Tous les métaux lourds essentiels ou non essentiels deviennent relativement toxiques lorsqu'ils dépassent le seuil limite spécifique de chaque métal (Doğanlar et Atmaca, 2011).

I.3 Caractéristiques – utilisation – écotoxicologie du cuivre et du plomb

I.3.1 Le cuivre

Le cuivre est un métal rouge, brunâtre, ductile et malléable, de masse molaire de 63,55 g/mol, de point d'ébullition de 2595°C et a une densité de 8,93. Il possède une excellente conductivité électrique et thermique.

Le cuivre est utilisé en métallurgie pour la fabrication de nombreux alliages : avec l'étain (le bronze), avec le zinc (le laiton), avec le nickel ou un mélange cuivre-nickel-zinc, avec l'aluminium et le zinc, en joaillerie avec l'argent et l'or. Il est également utilisé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. Les dérivés du cuivre sont utilisés en tant que catalyseur (ex. fabrication du caoutchouc) ou en tant que

pigment ou colorant (céramiques, verre, émaux, textiles, encres, peintures, photographie, pyrotechnie), en tant que biocide (algicide, insecticide, peinture anti-fouling, antiseptique contre la prolifération des microorganismes dans les filets de pêche, bactéricide, herbicide, fongicide) ou encore en tant qu'agent conservateur du bois (**INERIS, 2015**).

Pour l'organisme vivant, le cuivre est essentiel du point de vue nutritif et constitutionnel. Ainsi, il joue un rôle important dans les métabolismes biologiques. L'organisme humain contient 150 mg de cuivre en moyenne, répartis dans divers organes (foie, rein, cerveau). L'alimentation en apporte 2 à 5 mg par jour (**Lauwerys, 1982**).

Ce métal peut se trouver à l'état de trace, il provient habituellement de la corrosion de la tuyauterie, l'industrie du cuivre, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence, la fabrication de fertilisants, la décomposition végétale, les feux de forêts et les aérosols marins (**Pichard, 2004**).

Le cuivre est très toxique et cause des endommagements au niveau des reins, de l'appareil digestif et au niveau du système nerveux central (**Gündogan et al, 2004**). Chez l'homme, l'intoxication est aiguë suite à une ingestion accidentelle de sels de cuivre notamment de sulfate de cuivre (CuSO_4), les effets toxiques observés sont une inflammation intense du tractus gastro-intestinal accompagnée de douleurs, vomissements, diarrhées, une léthargie, une anémie hémolytique aiguë et une neurotoxicité (**Pichard, 2004**). Des convulsions, une névrose hépatique et rénale, peuvent survenir (**Lauwerys, 1982**).

Selon **Lauwreys (1982)**, les intoxications d'origine hydriques sont nombreuses, provoquant des troubles cliniques et des altérations histopathologiques variées et l'inhalation des sels de cuivre engendre une irritation des voies respiratoires. La valeur guide fixée de cuivre par l'organisation mondiale de la santé (OMS) est de 2 mg/l pour l'eau potable (**OMS, 2011**).

I.3.2 Le plomb

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité. IL est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile de masse atomique égale à 207,2 g/mol, dont le point de fusion est de 327 °C et son point d'ébullition est de 1740 °C et a une densité de 11,34 g/cm³. Le plomb est utilisé dans l'imprimerie et dans la métallurgie (fonderie). Il est également utilisé dans la fabrication des accumulateurs, les batteries, certains pigments (peinture), certains traitements de surface et la fabrication de certains verres (INERIS, 2015). Le carbonate de plomb est utilisé pour la fabrication des ciments, mastics et céramiques, le carbonate basique de plomb sert de catalyseur dans la préparation des polyesters, de constituant des céramiques vitreuses et des graisses lubrifiantes, de pigments dans les encres thermosensibles et de stabilisant dans les polymères (INERIS, 2003).

Finalement, le plomb connaît des usages émergents favorisés par les avancées technologiques. Par exemple, la feuille de plomb offre une protection efficace contre les radiations utilisées en imagerie médicale et en radiothérapie (Pichard, 2004). Le Tableau (I.1) présente les usages courants des dérivés du plomb.

Les particules de plomb métallique libérées par les activités anthropologiques, accumulateurs électriques, traitement des eaux usées, incinération des déchets, utilisation agricole d'engrais et de pesticides, production de peintures et de pigments s'accumulent dans le sol et dans les végétaux. Le Tableau (I.2) présente les différentes sources de pollution des sols, de l'eau et de l'air par le plomb et ses dérivés.

Le plomb possède des propriétés cancérigènes et mutagènes, il altère les voies, le système digestif et perturbe le système immunitaire. Ce métal est particulièrement nocif pour le système nerveux des enfants. Les enjeux soulevés par l'émission du plomb dans l'environnement sont principalement sanitaires et ils sont liés à sa biopersistance, à son caractère bio-accumulateur dans l'environnement et à ses

effets néfastes sur la santé (**Chaouali, 2018**). Bien que ce métal et ses sels soient l'objet de nombreuses restrictions ou interdictions d'usage, il est toujours à l'origine d'intoxications graves, dont certaines sont mortelles. Ainsi, l'ingestion de 10 à 30 g d'un sel de plomb est susceptible d'entraîner le décès dans un temps compris entre 24 et 48 heures.

Tableau I.1 Usages courants des composés de plomb (**Laperche et al, 2004**)

Application	Formule chimique
Impression du coton	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Cosmétique et désinfectant	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Émail, glaçure	PbS
Semi-conducteur	PbS , PbSe , PbTe
Céramique	PbSi_2O_5
Mastic et allumettes	PbO , PbO_2 , Pb_3O_4
Maquillage	PbS
Teinture des textiles	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Oxydant dans les feux d'artifices	PbO_2

Le métal présente un certain nombre de particularités au plan de sa toxicocinétique. La première d'entre elles est sa très forte absorption chez l'enfant comparativement à l'adulte, l'enfant est, de ce fait, très vulnérable à toute exposition au métal. La seconde est une capacité physiologique d'élimination réduite qui conduit à une accumulation osseuse durable. Une intoxication chronique par le plomb provoque le saturnisme par accumulation de ce métal dans l'organisme ; Ses effets sont : l'anémie, des troubles digestifs, l'hypertension paroxystique (spasme des artères rénales), des troubles de mémoire, l'incidence de certains cancers (principalement poumon et estomac), la perte des capacités intellectuelles, atteinte thyroïdienne, etc., des atteintes qui vont jusqu'à la convulsion et le coma. Le seuil d'intervention définissant le saturnisme a été abaissé à 35 g/l en Allemagne

en 2009 et à 50g/l aux États-Unis en 2012. En France, a été actualisé en 2015 et abaissé à 50g/l au lieu de 100 g/l (**Etchevers, 2017**).

La concentration maximale admissible du plomb dans l'eau de boisson recommandée par l'OMS est de 10 µg/l (**OMS, 2011**).

Tableau I.2 Contamination de l'environnement par le plomb et ses dérivés (**Laperche et al, 2004**)

Forme Chimique	Milieu environnemental	Provenance
Plomb	Atmosphère Eaux Sols	Poussière volcanique; Rejets anthropiques Sidérurgie; Pluies acides; Contamination des eaux de consommation par les réseaux de distribution au plomb Retombées atmosphériques; Déchets industriels solides (extraction de minerai de plomb, affinage de plomb, recyclage des batteries, peintures à base de plomb)
Carbonate de Pb (cérosite)	Eaux Atmosphère Sols	Constituant de la croûte terrestre; Extraction et traitement du minerai (eau de procédé) Transformation de composés du plomb Pollution suite à la carbonatation du plomb dans les alliages; Pigments à base de Carbonates
Oxyde de Pb	Atmosphère, Sols	Formation à partir de composés de plomb
Dioxyde de Pb	Atmosphère, Eaux, Sols	Présent naturellement; Combustion d'huiles usagées; Déchets solides provenant du charbon et d'huiles; Production de fer, d'acier, de zinc; Fusion du plomb, du cuivre; Concassage du minerai; Fabrication des batteries électriques, du verre au plomb; Lessivage des déchets de fonderie; Pertes lors de transport de minerais
Tétraoxyde de Pb	Atmosphères, Eaux, Sols	Rejets lors de la production et de l'utilisation du plomb; Chauffage du minerai de plomb en présence d'oxygène; Fusion et affinage du plomb, soudures
Sulfure de Pb (galène)	Atmosphères, Eaux, Sols	Minerai de plomb; Formation en présence de soufre en conditions réductrices; Extraction minière; Traitement du minerai, fusion et raffinage; Fabrication de semi-conducteurs et détecteurs infrarouges; Émaillage de céramique
Sulfate de Pb (anglésite)	Atmosphères, Eaux, Sols	Minerai de plomb; Association avec l'oxyde de plomb; Démarrage des batteries au plomb

I.4 Traitement de la pollution de l'eau par les métaux lourds

La mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques dont le but de dépollution, connaît un intérêt croissant. Cet intérêt est à l'origine de la grande motivation de plusieurs laboratoires de recherches à travers le monde visant soit la dégradation des polluants, soit l'adsorption ou la transformation du polluant sous des formes moins nocives. De nombreuses technologies ont été développées pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses telles que la précipitation chimique (**Kavak, 2013; Neeraj et al, 2016; Yu et al, 2017**), la nanofiltration (**Fersi Bennani, 2015**), l'osmose inverse (**Dialynas et Diamadopoulos, 2009**), l'oxydo-réduction (**Chen et al, 2008; Sheng et al, 2016 a, b**), la flottation (**Yuan et al, 2008**), l'échange d'ions (**Shaidan, 2012**), la dégradation photocatalytique (**Kumar et al, 2018 a, b**), la coagulation (**Hargreaves, 2018**), extraction liquide/liquide (**Huang et al, 2016**) et le traitement électrochimique (**Hunsom, 2005**).

Cependant, l'utilisation pratique de ces techniques est souvent limitée par un prix de revient élevé (réactifs, besoins énergétiques), production de déchets dangereux et élimination incomplète des métaux (**Malkoc, 2006**).

Parmi ces méthodes, la sorption est devenue l'une des techniques les plus courantes et les plus efficaces en raison de son faible coût, son efficacité et sa simplicité (**Ray et Shipley, 2015 ; Hu et al, 2015 ; Wang et al, 2018 ; Zhao et al, 2018 ; BahadurYadav et al, 2019**).

I.4.1 Adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant - soluté à la surface de l'adsorbant (**Sposito, 1984**).

Les adsorbants utilisés pour la purification de l'eau peuvent être répartis en plusieurs catégories (Fig. I.1).

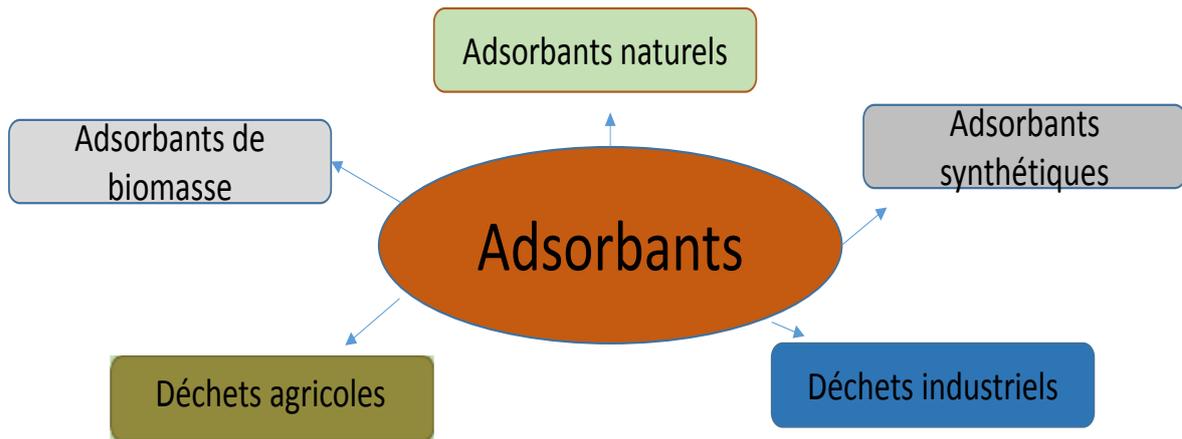


Figure I.1. Adsorbants.

Le choix de l'adsorbant pour l'élimination des contaminants de l'eau dépend de la concentration et du type de polluant présent dans l'eau, l'efficacité et la capacité d'adsorption du polluant. En raison du coût élevé des adsorbants conventionnels, plusieurs chercheurs ont concentré leur intérêt sur la recherche et la production d'adsorbants ayant un coût relativement faible et un bon pouvoir adsorbant vis-à-vis des polluants.

I.4.2 Adsorbants à faible coût.

Ces adsorbants sont classés, principalement, selon leur origine. Un grand nombre d'adsorbants (figure I.2) tels que les matériaux naturels, les déchets agricoles, les sous-produits industriels et des matières issues de la biomasse ont été utilisés pour le traitement de l'eau et des eaux usées (Singh et al, 2018).

I.4.3 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant (Boparai, 2011). Les principaux facteurs sont : la nature de l'adsorbant et sa masse, la concentration du polluant, la température et le pH qui constitue l'un des plus importants paramètres qui affectent l'adsorption de métaux lourds.

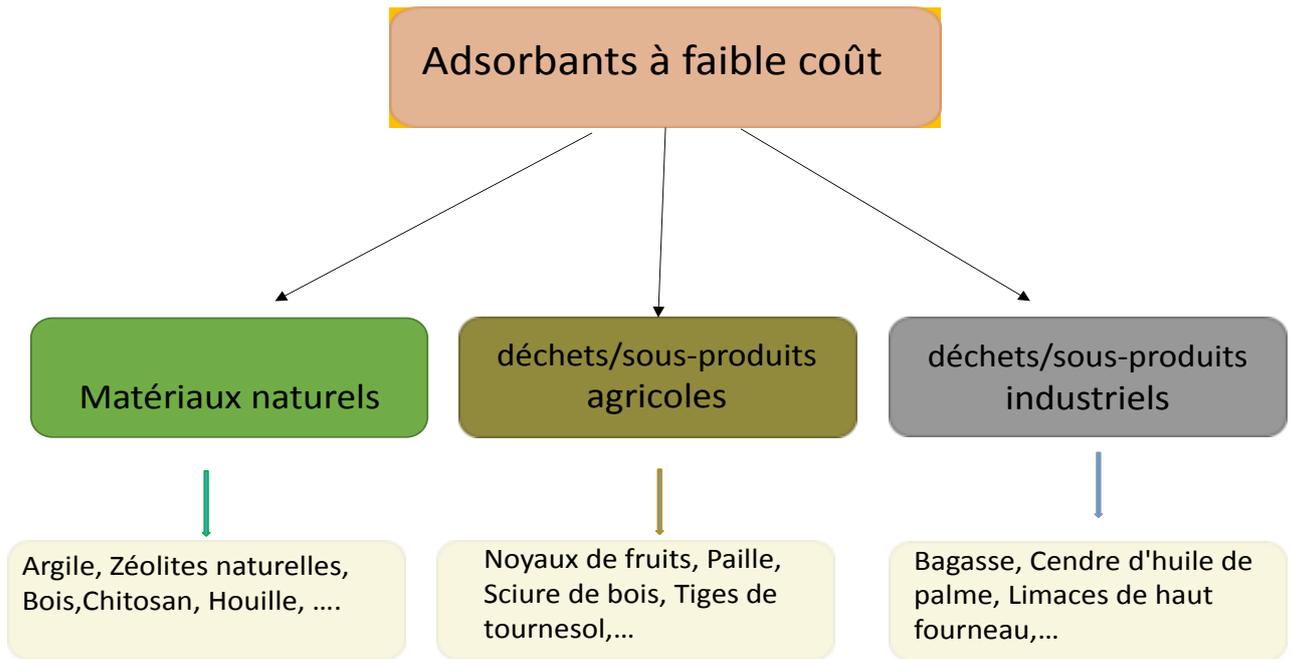


Figure I.2 Adsorbants à faible coût.

I.4. 4 Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption

I.4. 4.1 Modèles cinétiques

Les modèles les plus courants utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption sont : le modèle du premier ordre (**Lagergren, 1898**), le modèle du pseudo second ordre (**Ho et McKay, 2000**) et le modèle de la diffusion intraparticulaire (**Webber et Morris, 1963**).

a - Modèle du premier ordre

Le modèle de premier ordre suppose que la vitesse de sorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de métal adsorbée à un instant t (q_t) et la quantité de métal adsorbée au moment de l'équilibre (q_e). Ce modèle assume que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus d'adsorption (**Calvet, 2003**). L'inconvénient de ce modèle est que les valeurs théoriques et expérimentales de q_e ne sont pas toujours en bonne corrélation (**Rytwo et Ruiz-Hitzky, 2003**).

La forme linéaire de l'équation (I.1) du premier ordre selon Lagergren

(Lagergren, 1898 ; Ho et McKay, 1999) est :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (\text{IV.1})$$

où q_e et q_t sont les quantités (mg. g^{-1}) adsorbées du métal par unité de masse à l'équilibre et à l'instant t (min). k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Les valeurs de k_1 et q_e sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) (Özcan, 2005).

b - Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre (Ho et McKay, 2000), décrit le phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) comme étant l'étape limitante du processus d'adsorption étudié (Travis, 1981). Ce modèle a beaucoup attiré l'attention des chercheurs car il est capable de représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption (Ho, 2006 ; Boparai et al, 2011).

L'équation du pseudo second ordre (Ho, 2000) est exprimée par l'équation (I.2) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.2})$$

où k_2 ($g/mg \cdot \text{min}$) est la constante de vitesse de pseudo-second ordre adsorption q_e et q_t sont les quantités adsorbées par unité de masse à l'équilibre et à l'instant t .

Les valeurs de q_e et k_2 sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de temps (t) (Hu et al, 2015).

c – Modèle de la diffusion intraparticulaire:

L'adsorption est une combinaison de deux phénomènes consécutifs : l'adsorption sur la surface extérieure de l'adsorbant et l'adsorption au niveau des pores après diffusion de l'adsorbat (**Boparai, 2011 ; Wu, 2009 ; Ho, 2006**)

Dans le cas où la diffusion dans le réseau des pores d'adsorbant est l'étape limitante du processus d'adsorption, la diffusion intraparticulaire peut être décrite par le modèle de **Webber et Morris(1963)** selon l'équation (I.3) suivante :

$$q_t = k_3 \cdot t^{0,5} + I \quad (\text{I.3})$$

où q_t est la quantité de métal, adsorbée à un moment t exprimée en (mg/g), k_3 est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en (mg (min)^{0,5}/g) qui est obtenue par la pente de la portion linéaire de la courbe et «C» est une constante qui donne une information sur l'épaisseur de la couche limite.

Selon **Webber et Morris (1963)**, si la diffusion intraparticulaire est le mécanisme dominant et l'étape limitante dans le processus d'adsorption, la courbe $q_t = f(t^{0,5})$ sera une droite qui passe par l'origine ($I = 0$) et l'équation aura la forme suivante :

$$q_t = k_3 \cdot t^{0,5} \quad (\text{I.3a})$$

Cependant, si la courbe $q_t = f(t^{0,5})$ ne passe pas par l'origine, «I » sera différent de zéro. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (la diffusion externe de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par un autre mécanisme (**Webber et Morris, 1963 ; Hamadneh et al, 2015**)

I.4.4.2 Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a eu lieu (C_e), à une température donnée est décrite par les isothermes d'adsorption. La représentation graphique permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Les modèles de Langmuir (**Langmuir, 1918**) et de Freundlich (**Freundlich, 1906**) sont les plus fréquemment utilisés en littérature. D'autres isothermes basées sur des réactions chimiques, combinant les caractéristiques de Langmuir et Freundlich, ont été publiés dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption tels que les modèles Temkin et Dubinin–Radushkevich.

a - . Modèle d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir (**Langmuir, 1918**) implique une adsorption monocouche sur une surface contenant des sites individuels fixes. Ces sites de liaison ont une énergie uniforme d'adsorption. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation (I.4) suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.4})$$

où q_e est la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (en mg/g). q_m représente la quantité maximale d'adsorbat (en mg/g), C_e est la concentrations finale du polluant en solution qui s'exprime en mg/l et K_L est la constante relative à l'énergie d'adsorption (en l/g).

Le modèle de Langmuir a été largement appliqué par plusieurs chercheurs (**Liu et al, 2006 ; Zhi-rong et Shao-qi, 2010**) pour décrire l'adsorption des ions métalliques sur plusieurs adsorbants, notamment les argiles. Dans la plupart des cas,

le modèle de Langmuir présente une bonne corrélation avec les données expérimentales.

b - Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (**Freundlich, 1906**) est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation (I.5) suivantes :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F \quad (\text{I.5})$$

tel que k_F est la constante de Freundlich et n est un facteur relatif à l'intensité d'adsorption, appelé aussi facteur d'hétérogénéité.

La représentation graphique de cette équation linéarisée permet de déterminer $1/n$ et k_F qui correspondent respectivement à la pente de la courbe et son ordonné à l'origine.

Le modèle de Freundlich a beaucoup été utilisé pour exprimer les isothermes d'adsorption des métaux lourds sur différents adsorbants. Dans la plupart des cas c'est le modèle de Langmuir qui s'applique le mieux aux résultats expérimentaux d'adsorption des métaux lourds (**Liu et al, 2006 ; Álvarez-Ayuso et García-Sánchez, 2003 ; Gu et al, 2019**). Cependant, dans certains cas, le modèle de Freundlich exhibe une meilleure corrélation (**Vijayaraghavan, 2006 ; Jiang, 2010**). Dans d'autres cas, certains chercheurs ont trouvé que les isothermes de Freundlich et de Langmuir peuvent tous les deux bien s'adapter aux résultats expérimentaux (**Pawar, 2016 ; Georgescu, 2018**).

c - Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suggère une diminution linéaire de l'énergie de sorption en même temps que le degré d'occupation des sites d'adsorption augmente. La chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche diminue linéairement avec sa couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbat.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, supérieure à certaines énergies maximales de liaison.

L'équation (I.6) représente la forme linéaire de l'isotherme Temkin (**Sadeghalvad, 2014**).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

où b et A sont des constantes de l'isotherme de Temkin, b est une constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol), R la constante des gaz (8.314 J/mol.K) et T (K) est la température absolue. q_e (mg/g) est la concentration à l'équilibre du polluants.

d – Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Il est adapté à l'étude de l'adsorption sur des surfaces homogènes et hétérogènes. En outre, il permet de distinguer entre l'adsorption physique et chimique.

La forme linéaire du modèle D-R (**Sadeghalvad, 2014**) est donnée par l'équation (I.7).

$$\ln q_e = n q_m - \beta R^2 T^2 \ln^2(1 + 1/C_e) \quad (\text{I.7})$$

où R est la constante des gaz (8,314 J/mol.K), T (K) la température absolue, q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et β est une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2). L'énergie libre d'adsorption E peut être calculée en utilisant l'équation suivante (**Fan et al, 2014**) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{I.8})$$

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (**Maather, 2007**).

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.

- $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule (**Hamdaoui, 2007**).

I.5 Conclusion

Les métaux lourds sont des éléments naturels de la croûte terrestre qui peuvent devenir toxiques. Leur bioaccumulation dans les tissus végétaux et animaux peut provoquer des effets indésirables pour l'homme.

Les sources naturelles des métaux lourds ne conduisent que très rarement à des concentrations élevées du métal dans l'environnement. L'intoxication est essentiellement liée généralement à des sources anthropiques.

Le cuivre est un métal très toxique et cause des endommagements au niveau des reins, de l'appareil digestif et au niveau du système nerveux central.

Le plomb possède des propriétés cancérigènes et mutagènes, il altère les voies respiratoires et le système digestif et perturbe le système immunitaire. Ce métal est particulièrement nocif pour le système nerveux des enfants.

De nombreuses technologies ont été développées pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses comme la précipitation chimique, la nanofiltration, l'osmose inverse, l'oxydo-réduction, la flottation et le traitement électrochimique. Cependant, l'utilisation pratique de ces techniques est souvent limitée par un prix de revient très élevé (réactifs, besoins énergétiques), production de déchets dangereux et élimination incomplète des métaux.

L'adsorption est considérée comme la meilleure méthode pour l'élimination des métaux lourds en raison de son faible coût, son efficacité et sa simplicité.

Pour décrire le mécanisme d'adsorption, plusieurs modèles de cinétiques et isothermes d'adsorption sont utilisés.

I.6 Références

Adrees M., Ali S., Rizwan M., Ibrahim M., Abbas F., Farid M., Zia-urRehman M., Irshad M. K., Bharwana S. A. (2015) The effect of excess copper on growth

- and physiology of important food crops: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8148–8162.
- Álvarez-Ayuso E. et García-Sánchez A. (2003) Removal of heavy metals from wastewaters by natural and Na-exchanged bentonites, *Clays and Clay Minerals*, 51, 475—480
- Alyemeni M. N, Almohisen I. A. A. (2014) Traffic and industrial activities around Riyadh cause the accumulation of heavy metals in legumes: A case study, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 21, 167–172.
- Bahadur Yadav V., Gadi R., Kalra S. (2019) Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review *Journal of Environmental Management*, 232, 803–817.
- Bitencourt J. A. P., Pereira D .C., da Silva Neto I. D., Crapez M. A. C. (2016) The toxic effect of copper on the association between ciliates *Euplotesvannus* and *Euplotescrassus* and their naturally associated bacteria isolated from a polluted tropical bay, *Regional Studies in Marine Science*, 3, 25–32
- Boparai H. K., Joseph M. et O'Carroll D. M. (2011) Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458–465.
- Calvet R. (2003) *Le sol propriétés et fonction tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces*, Edition France Agricole.
- Cegłowska A., Sokołowska K., Samecka-Cymerman A., Kolon K., Jusik S., Kempers A. J. (2016) Copper and zinc in *Elodea Canadensis* from rivers with various pollution levels, *Ecological Indicators* 67, 156–165.
- Chaouali N., Nouioui A., Aouard M., Smaoui O., Amira D., Hedhili A. (2018) Mise au point et validation d'une méthode de dosage du plomb dans les matrices végétales par spectrométrie d'absorption atomique, *Toxicologie Analytique et Clinique*, 30 (1), 35–42
- Chen W., Li H. (2018) Cost-effectiveness analysis for soil heavy metal contamination treatments, *Water Air Soil Pollution*, 229 (126), 1–13.

- Chen S. Y., Chen W. H., Shih C. J. (2008) Heavy metal removal from wastewater using zerovalent iron nanoparticles, *Water Science and Technology*, 58, 1947–1954.
- Chowdhury S., Mazumder M. A. J., Al-Attas O., Husai T. (2016) Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment*, (569–570), 476–488.
- Chu Y., Khan M. A., Wang F., Xia M. Lei W. Zhu S. (2019) Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite, *Advanced Powder Technology*, 30 (5), 1067-1078.
- Dialynas E., Diamadopoulos E. (2009) Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination*, 238, 302–311.
- Doğanlar Z. B., Atmaca M. (2011) Influence of Airborne Pollution on Cd, Zn, Pb, Cu, and Al Accumulation and Physiological Parameters of Plant Leaves in Antakya (Turkey), *Water, Air & Soil Pollution*, 214, 509–523.
- Etchevers A., Glorennec P., Lucas J.-P., Le Bot B., Lecoffre C., Le Tertre A. (2017) Exposition au plomb des enfants en France : niveaux d'imprégnation et déterminants, *Toxicologie Analytique et Clinique*, 29(4), 483–495.
- Fan H., Zhou L., Jiang X., Huang Q. & Lang W. (2014) Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite, *Applied Clay Science*, 95, 150–158.
- Fersi Bennani C., M'hiri O. (2015) Comparative study of the removal of heavy metals by two nanofiltration membranes, *Desalination and Water Treatment*, 53, 1024–1030.
- Freundlich H. M. F. (1906) Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Gonzalez-Fernandez O., Queralt I., Carvalho M. L., Garcia G. (2011) Lead, Zinc, Arsenic and Copper Pollution in the Alluvial Plain of a Mining Wadi: The

- Beal Case (Cartagena–La Union Mining District, SE Spain), *Water, Air, & Soil Pollution*, 220, 279–291.
- Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E., Wang C. (2019) Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2), 629–654.
- Gündogan R., Acemioglu B.X, Alma M. H. (2004) Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 303–309.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147, 381–394.
- Hargreaves A. J., Vale P., Whelan J., Alibardi L., Constantino C., Dotro G., Cartmell E., Campo P. (2018). Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater, *Water Research*, 128, 120–128.
- Ho Y. S., Mckay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465
- Ho Y. S., McKay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34, 735–742.
- Ho Y.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681–689.
- Hogsden K. L. Harding J. S. (2012) Anthropogenic and natural sources of acidity and metals and their influence on the structure of stream food webs, *Environmental Pollution* 162, 466–474.
- Hu R., Wang X., Dai S., Shao D., Hayat T., Alsaedi A. (2015) Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb(II) and aniline from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 260, 469–477.

- Huang R., Mcphedran K., Sun N., Chelmeayala P., Gamal E. (2016) Investigation of the impact of organic solvent type and solution pH on the extraction efficiency of naphthenic acids from oil sands process-affected water, *Chemosphere*, 146, 472–477.
- Hunsom M., Pruksathorn K., Damronglerd S., Vergnes H., Duverneuil P. (2005) Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research*, 39 (4), 610–616.
- INERIS (2015) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Plomb, INERIS –DRC-15-136881-10941A, 92 p.
- INERIS (2003) Plomb et ses dérivés - Fiches des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, site INERIS, accessible sur <http://www.ineris.fr>.
- Jiang M.-q., Jin X.-y., Lu X.-Q., Chen Z.-l. (2010) Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, 252 (1–3), 33–39.
- Kavak D. (2013) Removal of lead from aqueous solutions by precipitation: statistical analysis and modeling. *Desalination and Water Treatment* 51, 1720–1726.
- Kumar P., Sivaranjane R., Rajan P., Saravanan A. (2018 a) Carbon sphere: synthesis, characterization and elimination of toxic Cr(VI) ions from aquatic system, *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 307–320.
- Kumar P., Varjani S., Suganya S. (2018 b) Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: kinetic and isotherm modelling, *Bioresource Technology* 250, 716–722.
- Lagergren S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Landsberger S., Skander F., Basunia S., Barnes D., Kaminski M. (1999) Lead and copper contamination of soil from industrial activities and firing ranges, *Biological Trace Element Research*, 71, 387–396.
- Langmuir I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the Chemical Society*, 40, 1361–1403.

- Laperche V., Dictor M. C., Closel-Leloup B. & Baranger P. (2004) Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Étude réalisée dans le cadre des opérations de services publics du BRGM 2003-POLA06 et de la convention d'étude BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 030000012. BRGM/RP-52881-FR, France, 138 p.
- Lauwerys R. (1982) Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 2e ed. Masson, 462 p.
- Lee J. A., Marsden I. D., Glover C. N (2010) The influence of salinity on copper accumulation and its toxic effects in estuarine animals with differing osmoregulatory strategies, *Aquatic Toxicology*, 99, 65–72.
- Maather F., Sawalha R., Peralta-Videa J., Romero-González J., Duarte- Gardea M., Gardea-Torresdey L. J. (2007) Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 488–492,.
- Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. (2006) Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 142–151.
- Naser H. A. (2013) Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review, *Marine Pollution Bulletin*, 72, 6–13.
- Neeraj G., Krishnan S., Kumar P., Shriaiashvarya K., Kumar V. (2016) Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 335–346.
- OMS (2011) Directives pour la qualité de l'eau de boisson, quatrième édition
- Oucher N., Kerbach R., Ghezloun A., Merabet H. (2015) Magnitude of Air Pollution by Heavy Metals Associated with Aerosols Particles in Algiers, *Energy Procedia*, 74, 51–58.

- Özcan A., Özcan A. S., Tunali S., Akar T., Kiran L. (2005) Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1), 200–208.
- Pawar R. R., Lalhmunsiam, Bajaj H. C., Lee S.-M. (2016) Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering*, 34, 213–223.
- Pichard A. (2004) Fiche de Données Toxicologiques et Environnementales des Substances Chimiques, INERIS, DRC-02-25590-02DF54. Doc, 64 p.
- Ramade F. (1982). *Éléments d'écologie appliquée*, ed. Mc Graw Hill, 452 p.
- Ray P. Z., Shipley H. J. (2015) Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review, *RSC Advances*, 5, 29885–29907.
- Rytwo G., Ruiz-Hitzky, E. (2003) Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71(3), 751–759,
- Sfakianakis D. G., Renieri E., Kentouri M., Tsatsakis A. M. (2015) Effect of heavy metals on fish larvae deformities: A review, *Environmental research*, 137, 246–255.
- Sadeghalvad B., Karimi H. Sh., Hossein zadegan H., Azadmehr A. R. (2014) A comparative study on the removal of lead from industrial waste water by adsorption onto raw and modified Iranian bentonite (from Isfahan area), *Desalination and Water Treatment*, 52, 6440–6452.
- Shaidan N. H., Eldemerdash U., Awad S.(2012) Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 40–45.
- Sheng G., Tang Y., Linghu W., Wang L., Li J., Li H., Wang X., Huang Y. (2016 a) Enhanced immobilization of ReO₄-by nanoscale zerovalent iron supported on layered double hydroxide via an advanced XAFS approach: implications for TcO₄-sequestration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 268–276.

- Sheng G., Yang P., Tang Y., Hu Q., Li H., Ren X., Hu B., Wang X., Huang Y. (2016 b) New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of UO_2^{2+} by zerovalent iron nanoparticles : an advanced approach utilizing XPS and EXAFS, *Applied Catalysis B : Environmental*, 193, 189–197.
- Singh N. B., Nagpal G., Agrawal S.; Rachna (2018) Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240.
- Sposito G. (1984) *The surface chemistry of Soil*, ed. Oxford, p. 234.
- Travis C. C., Etnier E. L. (1981) A survey of sorption relationships for reactive solutes, *Journal of Environmental Quality*, 10, 3–17.
- Varun M., D'Souza R., Pratas J., Paul M. S., Metal (2012) contamination of soils and plants associated with the glass industry in North Central India: prospects of phytoremediation, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 269–281.
- Vijayaraghavan K., Palanivelu K. Velan M. (2006) Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource technology*, 97(12), 1411–1419.
- Wang X., Yu S., Jin J., Wu Y., Pang H., Yu S., Chen Z., Hou J., Alsaedi A., Hayat T., Wang S.(2018) The synergistic elimination of uranium (VI) species from aqueous solution using bi-functional nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide, *Chemical engineering Journal*, 342, 321–330.
- Wang S., Mulligan C. N. (2006) Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 197–214.
- Weber W. J., Morris J. C. (1963) Kinetics of adsorption of carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering*, 89, 31–60.

- Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. (2009) Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 153(1), 1–8.
- Yu S., Wang X., Yao W., Wang J., Ji Y., Ai Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. (2017). Macroscopic, spectroscopic, and theoretical investigation for the interaction of phenol and naphthol on reduced graphene oxide, *Environmental Science & Technology*, 51, 3278–3286.
- Yuan X. Z., Meng Y. T., Zeng G. M., Fang Y. Y., Shi J. G. (2008) Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion Flotation, *Colloids and Surfaces A*, 317, 256–261.
- Zhao G. X., Huang X. B., Tang Z. W., Huang Q. F., Niu F. L., Wang X. K.(2018) Polymer based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution : a Review, *Polymer Chemistry*, 9, 3562–3582.

Chapitre II

Caractéristiques, modification et applications des argiles

II.1 Introduction

L'abondance naturelle et la disponibilité des matériaux argileux en ont fait une des matières premières les plus utilisées par l'homme depuis des millénaires. On les retrouve dans la poterie, la construction, la pétrochimie, l'alimentation, l'industrie, protection de l'environnement et dans le milieu de la santé, Ces matériaux ont prouvé leurs capacités à maintes reprises (**Hernot, 2016**).

Les propriétés et la composition des argiles diffèrent selon les conditions dans lesquelles elles se sont formées. L'altération de diverses roches, à travers les temps géologiques, sont à l'origine des différentes argiles (**Andrienne, 2003**).

II.2 Structure et Classification des Argiles

II.2.1 Définitions de l'argile

La définition des argiles repose sur des critères de granulométrie pour les différentes disciplines mais sans parvenir à un véritable accord. Ainsi, de façon générale les sédimentologues utilisent habituellement une taille de particules $< 4 \mu\text{m}$ (en diamètre sphérique équivalent.) pour la distinction des argiles, alors que les géologues considèrent $2 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ seulement pour les chimistes colloïdaux (**Guggenheim and Martin, 1995**).

Moreno-Maroto et Alonso-Azcárate (2018) ont montré que les argiles peuvent être identifiées avec précision selon des critères de plasticité objectifs. Il est démontré qu'un matériau à grain fin peut être défini comme une argile lorsque la valeur de l'indice de plasticité IP est supérieure ou égale à la moitié de la valeur de la limite de liquidité ($IP \geq LL/2$), alors qu'un matériau est moyennement ou légèrement argileux si $LL/3 < IP < LL/2$.

II.2.2 Classification selon leur structure chimique

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure II.1.

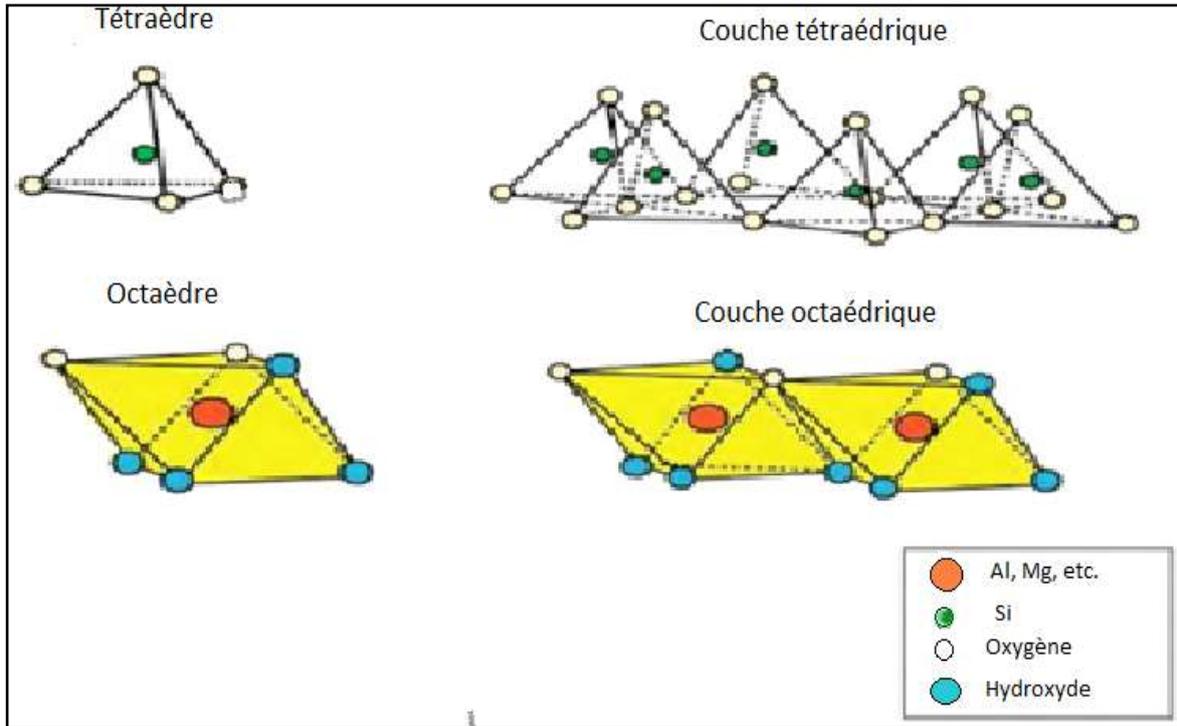


Figure II.1 Éléments constitutifs du feuillet

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 (figure II.2). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

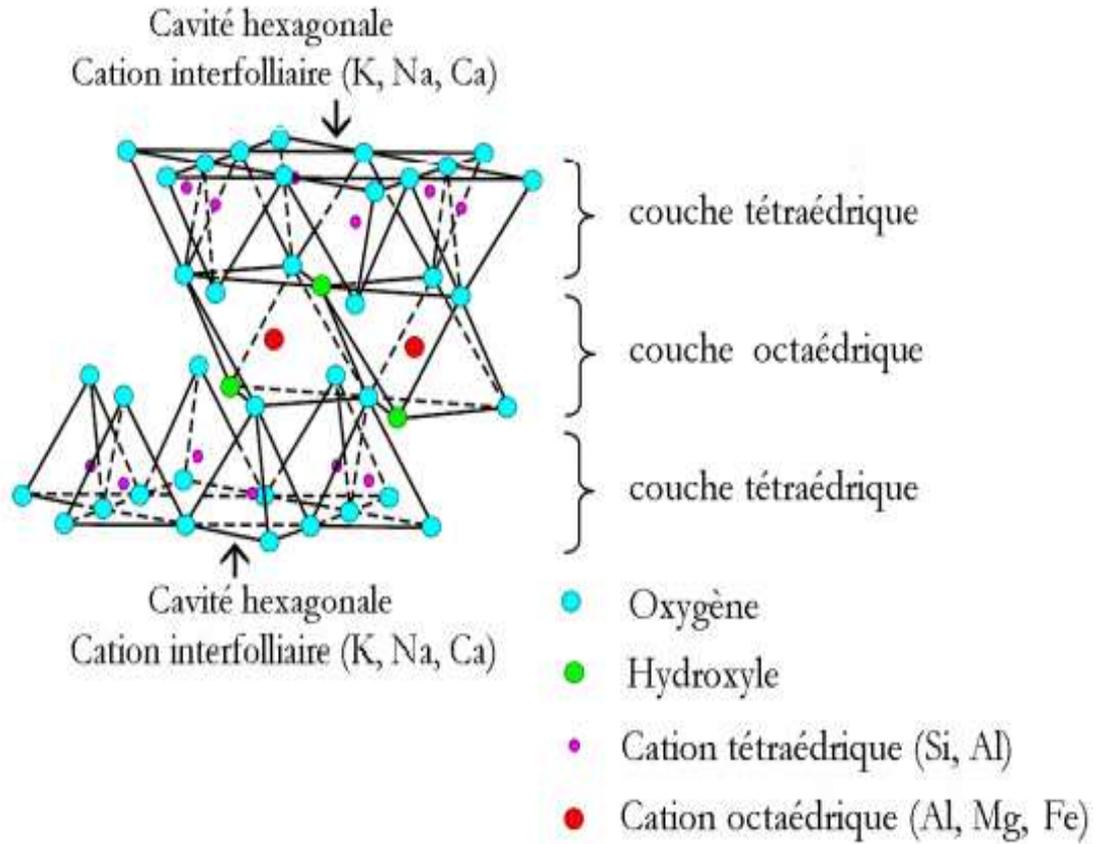


Figure II.2 Feuillet de phyllosilicate 2:1 (Benchabane, 2006).

La classification actuellement retenue est celle adaptée par **Millot (1964)**, **Caillère et al (1982)**, **Brindeley (1951)** et **Brown (1961)**.

Généralement, les silicates présentent un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont la mise en commun forme ce qu'on appelle les phyllosilicates (tableau II.1). Ainsi, selon les positions et le nombre de couches, ces auteurs ont établi trois classes (figure II.3) auxquelles viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles interstratifiées.

a - Structure 1/ 1 ou TO (Famille à 7 Å)

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (1/1) et une équidistance de 7 Å.

b - Structure 2 /1 ou TOT (Famille à 10 Å)

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (2/1) et d'une distance interréticulaire de 10 Å.

c - Structure 2/ 1 / 1 ou TOTO (Famille à 14 Å)

Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet de type (2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire. Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une distance interréticulaire de 14Å.

d - Les argiles interstratifiées

Il y a interstratification quand les feuillets élémentaires sont de nature différente en proportion variable et dans un ordre répondant à une certaine loi de répétition.

e - Les argiles fibreuses

Ces minéraux sont sous forme de ruban. C'est la largeur de ce ruban qui caractérise chacune des familles.

Tableau II.1 Classification des minéraux argileux (Decarreau, 1990)

Minéraux 1/1	Minéraux dioctaédrique	Minéraux trioctaédrique
1T+1O = 4,5 Å Charge électrique du feuillet = 0 1T+1O +Esp. Int. + = 7 Å	Kaolinite Kaolinite, dickite, nacrite	Serpentine Amesite, berthiérine, chrysolite, antigorite, lizardite
Minéraux 2/1	Minéraux dioctaédrique	Minéraux trioctaédrique
1T+1O + 1T = 7 Å Charge électrique du feuillet = 0 1T+1O +1T + Esp. Int. = 9 Å	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet : 0,2-0,6 1T+1O +1T + Esp. Int. = 10-18 Å Esp. Int. :cations+/-hydratés (Ca, Na) (Ch: 10 Å ; 2H ₂ O : 14 Å; EG :17 Å)	SMECTITES Al : Montmorillonite Beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite,hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6-0,9 1T+1O +1T + Esp. Int. = 10-15 Å Esp. Int.:cations+/-hydratés (Ca,Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O: 14 Å; EG:14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet = 0,9 1T+1O +1T + Esp. Int. = 10 Å Esp. Int. : non hydratés (Ka)	ILLITE, CLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet = 1 1T+1O +1T + Esp. Int. = 10 Å Esp. Int. : non hydratés : (Na, Ka)	MICA MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICA Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet = 2 1T+1O +1T + Esp. Int. = 10 Å Esp. Int. : non hydratés : (Ca)	MICA DURS Al : margarite, clintonite	
Minéraux 2/1/1	Minéraux dioctaédrique	Minéraux trioctaédrique
Charge électrique du feuillet variable 1T+1O +1T + 1O (Esp. Int).=14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES Donbassite CHLORITES DITRIOCTAEDRIQUES Cookeite, sudoite	CHLORITES Diabantite, penninite,chamosite, brunsvigite, ripidolite,spheridanite

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; 2couches d'eau associées au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol)

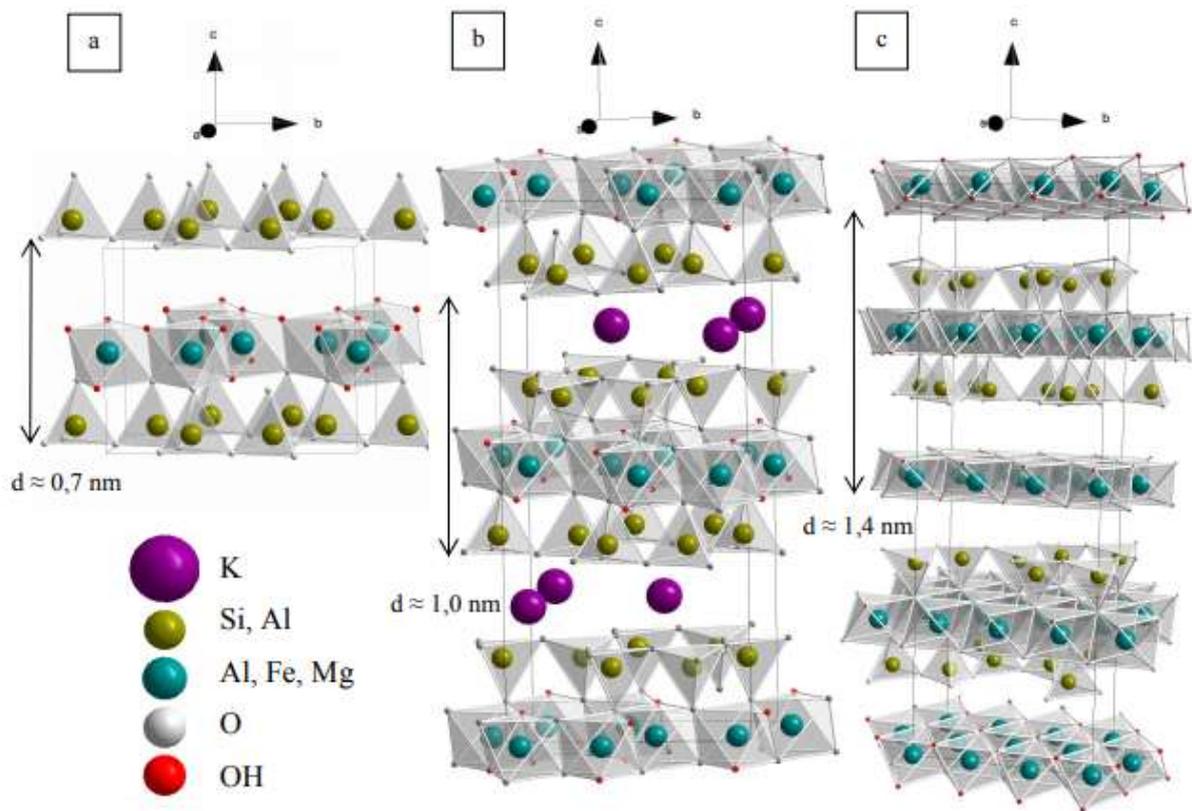


Figure II.3 Détail des structures des minéraux argileux (a) Type TO exemple de lakaolinite (b) Type TOT exemple muscovite; (c) Type TOT-O-TOT exemple chlorite (Delavernhe, 2011)

II.2.3 Classification des argiles selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles (Hernot, 2016). La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer (Villieras, 2008).

a – Argiles blanches

Elles ne contiennent aucune substance colorée. On retrouve le plus souvent des kaolinites et également des smectites (Merabet et Belkacemi, 2003).

b – Argiles Rouges

Ces argiles sont riches en oxyde de fer, généralement se sont des illites. (Ségalen, 1969).

c – Argiles vertes

Elles présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les illites et les smectites. (Villieras, 2008).

d – Argiles jaunes

Ce sont des illites riches en oxyde de fer et magnésie (Ségalen, 1969). Elles sont utilisées pour diminuer les douleurs (articulaires, musculaires) et en cosmétique.

e – Argiles roses

Ces argiles n'existent pas dans la nature, elles sont obtenues par un mélange d'argile rouge et d'argile blanche afin d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche et la concentration en fer de l'argile rouge (Cousin, 2013).

f – Argiles bleues

Les argiles bleues sont d'origine marine et elles sont constituées d'illite dominante et de chlorite et parfois, la présence de kaolinite (Arnould et al, 2002)

II.3 Minéraux associés aux argiles

Du fait de leur genèse, les argiles contiennent divers minéraux accessoires, en diverses proportions.

II.3.1 Minéraux de composition chimique différente de celle de l'argile

Les carbonates : La calcite CaCO_3 se rencontre fréquemment dans les dépôts sédimentaires parmi les autres carbonates, on peut citer la Dolomite $(\text{Ca, Mg}) \text{CO}_3$, la Giobertite (MgCO_3) , la Sidérite (FeCO_3) , la Diallogite (MnCO_3) .

Les composés du manganèse : les oxydes de manganèse sont présents mais à l'état de trace comme par exemple : la Poliamite MnO_2 et la Pyrochlorite $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

II.3.2 Minéraux cristallisés ayant au moins un élément commun avec l'argile

Minéraux de silicium : La silice existe le plus souvent sous forme cristalline: quartz, cristoballite et tridymite.

Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium : le corindon Al_2O_3 est très rare. Par contre les hydroxydes sont fréquents et en général bien cristallisés tel que la Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Minéraux ferrifères : le fer est très répandu dans la nature à l'état ferreux ou ferrique et responsable des colorations de l'argile et comme exemple : Hépidocrocite ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$).

II.4 Les argiles montmorillonitiques

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés seulement aux Phyllosilicates 2:1 et plus précisément aux smectites dioctaédriques (montmorillonite). Le terme montmorillonite, donné en **1847** par **Damour et Salvétat**, dérive d'une roche trouvée à Montmorillon dans le département de la Vienne en France. Ce minéral argileux est connu sous le nom commercial de bentonite qui dérive d'une roche trouvée dans le Fort Benton dans le Wyoming (USA) en **1883** (**Perry, 2006**).

II.4.1 Structure

L'étude de la structure de la montmorillonite (MMt) a fait l'objet de plusieurs déterminations (**Hoffman (1933)** et **Hendricks (1942)**). C'est un aluminosilicate phylliteux. Plus précisément, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (figure II.4). Le feuillet est constitué par une couche médiane d'ions aluminium hexacoordonnés entre deux couches d'ions de silicium tétraédriques. Rappelons que la structure des Phyllosilicates 2:1 est composée d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. Les minéraux les plus importants dans la famille des smectites sont la montmorillonite, la Beidellite et la

Saponite. La charge négative présente dans les feuillets est due aux substitutions qui ont lieu majoritairement dans la couche octaédrique.

La formule générale des smectites dioctaédriques s'écrit de la manière suivante $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)[\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{Z+}_{(x+y)/Z}, n\text{H}_2\text{O}$ (**Sakhawoth, 2017**).

où X désigne la nature des cations interfoliaires, x et y désignent le taux de substitution dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement.

La bentonite est généralement considérée par les minéralogistes comme une argile minérale impure qui constitue à la fois la structure cristalline de montmorillonite et autres structures cristallines supplémentaires (**Uddin, 2017**).

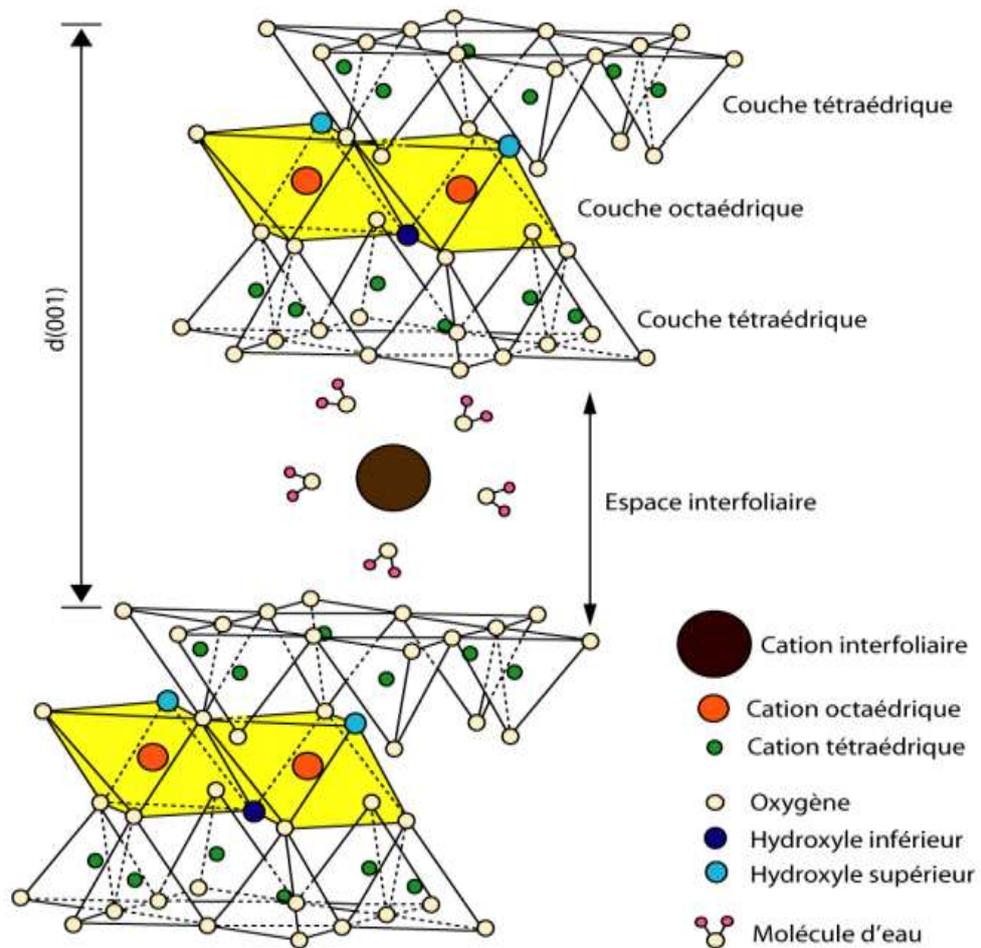


Figure II.4 Représentation structurale de la montmorillonite (**Gautier, 2008**)

II.4.2 Propriétés caractéristiques

II.4.2.1 Hydratation et le gonflement

Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constitués par des minéraux argileux et d'autres minéraux associés. La texture des argiles joue aussi un rôle primordial dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est liée aussi au site d'échantillonnage ce qui génère une spécificité pour chaque type d'argile selon sa genèse et son milieu de formation (**Bentahar, 2016**), il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets (**Pinnavaia et al 1979**).

II.4.2.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une montmorillonite est l'une des paramètres les plus importants à considérer lors de la modification des propriétés hydrophiles de la montmorillonite naturelle. En effet, elle nous renseigne sur la capacité de l'argile à échanger ses cations compensateurs localisés dans son espace interfoliaire. La CEC peut être définie comme étant le nombre de cations qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile sèche. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (**Endo, 1981**).

La détermination de la valeur de ce paramètre peut être réalisée grâce à plusieurs méthodes de mesure. De manière générale, il s'agit de saturer une montmorillonite naturelle des cations, puis une analyse élémentaire est réalisée afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution (**Hassoun, 1989**).

Récemment, **Chenga et Heidari (2018)** proposent une nouvelle méthode basée sur les analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN), diffraction des rayons X (DRX) et adsorption-désorption d'azote. Généralement, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 80 et 150 meq/100g.

II. 5 Modification des argiles

Les minéraux argileux sont non seulement abondants dans la nature, mais peuvent être facilement mis au point pour produire des matériaux extrêmement efficaces pour le traitement et la désinfection de l'eau. Plusieurs travaux ont signalé l'utilisation de minéraux argileux sous forme modifiée pour l'élimination des polluants et des agents pathogènes nocifs de l'eau.

II.5. 1 Argile échangée au sodium et au calcium

L'opération d'échange de la bentonite consiste à remplacer les cations de l'espace interfoliaire soit par le sodium ou par le calcium.

II.5. 2 Activation thermique

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps (**Jominez-Lopez et al, 1978 ; Caturla et al, 1999 ; Emmerick et al, 1999**). Les traitements thermiques à des températures élevées conduisent à un changement de la microstructure interne de la bentonite qui affecte par conséquent ses propriétés physiques (**Geng et Sun, 2018**), ils peuvent détruire la structure cristalline des minéraux argileux (**Emmerick et al, 2001**) et diminuent le taux d'adsorption (**Chaari et al, 2008**).

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ. Le départ de l'eau constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures dans le domaine 220 à 350°C (**Emmerick et al, 1999 ; 2001**), cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique ainsi que la capacité d'adsorption (**Sarikaya et al, 2000; Emmerick et al, 2001**) de l'argile.

II.5.3 Activation acide

Le lavage à l'acide de la montmorillonite, généralement à l'aide de HCl ou de H₂SO₄, peut éliminer les impuretés minérales et améliorer sa capacité d'adsorption (Bhattacharyya et Gupta, 2007 ; 2008; Banat et al, 2007 ; Toor et al, 2015). L'activation chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile qui sont responsable des propriétés d'adsorption (Ganzlez-Pradas, 1991 et al ; Bhattacharyya et Gupta, 2011).

II.5.4 Modification des argiles par des composés organiques, organo-inorganiques et inorganiques

En raison de leur état d'hydratation et de leur faible liaison aux feuillets, les cations interfoliaires dans les smectites peuvent être facilement échangés contre des espèces cationiques organiques ou inorganiques permettant l'obtention de différents matériaux hybrides organo-inorganiques ou inorgano-inorganiques, respectivement. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que l'adsorption des polluants. Initialement, les recherches ont utilisé les molécules organiques pour la formation de piliers dans les argiles, mais ces nouvelles matrices ont manqué de stabilité thermique et leur forme se sont déformées lors du chauffage (Pandey et Saini, 2018).

II.5.4.1 Argiles intercalées par des composés organiques et organo-inorganiques

De nombreux chercheurs tentent aujourd'hui de préparer de nouveaux adsorbants moins coûteux à base d'argile naturelle intercalée par de grandes espèces polymériques organiques ou par des espèces mixtes organique-inorganiques afin d'obtenir des adsorbants hydrophobes et organophiles. Ce type de solide initialement décrit par Barrer et MacLeod (1955) qui ont introduit dans l'espace interfoliaire des ions alkyl ammonium. Par ailleurs Barrer et al (1978) ont séparé les feuillets d'argile par des ions tetraalkylammoniums, après chauffage, les ions introduits se sont décomposés et l'espace interlamellaire a décru.

La modification des argiles par des composés organo-inorganiques, particulièrement intéressant en catalyse, a été développé par **Pinnavaia et al (1979)** selon une méthode qui consiste à immobiliser dans la montmorillonite des espèces cationiques. Plusieurs travaux de recherche ont intercalés l'argile par différents espèces tels que l'aminopropyltriméthoxysilane (**Geolar, 1991**), l'aminopropyl-méthyl-diméthoxysilane (**Erdemoglu et al, 2004**) et 3-aminopropyltriéthoxysilane (**Mbaye et al, 2014**).

II.5.4.2 Pondages des argiles (argiles à piliers)

Les montmorillonites à piliers ont attiré l'attention des chercheurs en tant qu'adsorbant potentiel dans le contrôle de la pollution de l'environnement (**Pandey, 2018**).

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. Le pontage des argiles est réalisé en deux étapes (figure II.5), la première consiste à échanger les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations du métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique. La deuxième étape est la calcination de l'argile intercalée à une température élevée (300 – 500) pour transformer ces polycations en piliers d'oxydes métallique (**Figueras, 1988**). Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux (**Bergaya et Barrault, 1990 ; Bergaya et al 2013**).

Différents cations ont servi aux pontages de la montmorillonite. La possibilité de combiner deux types de métaux au sein des polycations a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argiles intercalées par des piliers mixtes. Parmi ces travaux, l'intercalation de Ni (**Yamanaka et Brindley, 1978**), Zr (**Yamanka et Brindley, 1979**), Si (**Pinnavaia, 1983**) ; Cu (**Yamanaka et al, 1987**), Al, Fe et Ti (**Belkhadem, 2008**), Fe (**Belaroui, 2010**), Cr (**Georgescu, 2018**), Al/Si (**Ocelli,**

1986), Al/Fe et Al/Ti (Belkhadem, 2008), Zr/Al (Mnasri Ghnimi et Frini-Srasra, 2018) et Pd(II)–Cu(II)/Al (Rakitskaya, 2019).

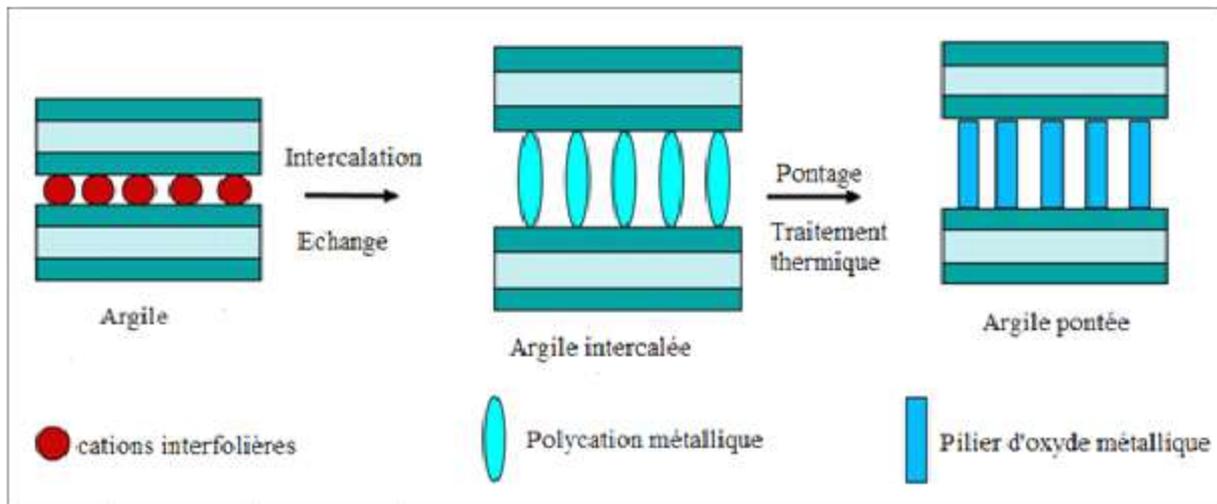


Figure II.5 Schéma des étapes de pontage des argiles

II.6 Élimination des métaux lourds par les bentonites modifiées

Divers scientifiques ont mené de nombreuses études pour explorer les caractéristiques d'adsorption de la bentonite (montmorillonite), sous sa forme naturelle et traitée ou modifiée. Elle s'est avérée être 20 fois moins chère par rapport au charbon actif (Tripathi et Ranjan, 2015 ; Bisht et al, 2016).

Sur la base d'une revue des recherches de 2013 à 2017 sur l'adsorption des métaux lourds par les minéraux argileux, Gu et al (2019) ont conclu que les capacités d'adsorption des argiles modifiées sont beaucoup plus élevées que celles de argiles naturelles, les données cinétiques expérimentales de l'adsorption des métaux lourds par diverses argiles sont décrits par le modèle de pseudo second ordre et les isothermes suivent l'équation de Langmuir.

On propose de présenter en revue, pour chaque type d'argiles modifiées, une synthèse bibliographique de quelques travaux effectués sur leurs utilisations dans le domaine de traitement des eaux.

II.6.1 Bentonite traitée thermiquement

Plusieurs études ont rapporté l'évolution des propriétés de l'argile naturelle après un traitement thermique à diverses températures et que l'adsorption des polluants était fortement dépendante de la température de cuisson (**Ionescu, 2011**).

Bertagnolli et al (2011) ont utilisé une bentonite après calcination à 400–500 °C pour l'élimination du cuivre(II). Il a été constaté que ce matériau a présenté une capacité maximale d'adsorption de 11,89 mg/g.

II.6.2 Bentonite échangée au sodium et au calcium

Plusieurs chercheurs ont étudié l'utilisation des montmorillonites homoioniques dans l'élimination des métaux lourds.

Abollino et al. (2003) ont étudié l'adsorption de sept métaux (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) sur une montmorillonite sodée. Ils ont conclu que la capacité d'adsorption de Na-montmorillonite est remarquable.

Zhi-rong et Shao-qi (2010) ont testé l'élimination du cuivre et du nickel de la solution aqueuse par Na-bentonite. Les expériences ont été effectuées en fonction du pH de la solution, du dosage de Na-bentonite, du temps de contact et de la température. Ils sont parvenus que la cinétique d'adsorption peut être décrite par le modèle pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est ajusté au modèle de Langmuir.

Dans un autre travail, **Chen (2015)** et ses collaborateurs ont affirmé que Na-montmorillonite (Na-MMt) et le Ca-montmorillonite (Ca-MMt) se sont révélés être des matériaux potentiels pour l'élimination des Pb (II), Zn (II), Co (II), Cu (II) et Cd (II), Ag (I), Hg (I), Cr (VI) d'une solution aqueuse, la capacité d'adsorption de Na-MMt était légèrement supérieure à celle de Ca-MMt. En outre, la cinétique d'adsorption était considérablement rapide et décrite par le modèle pseudo-second ordre. D'autre part, l'énergie libre calculée par adsorption était comprise entre 8 kJ/mol et 16 kJ/mol.

II.6.3 Bentonite traitée par les acides

Plusieurs études ont signalé que l'activation de l'argile par acidification peut améliorer considérablement l'adsorption.

Al-Shahrani (2014) a appliqué la bentonite saoudienne activée par l'acide sulfurique à 15 % pour adsorber le cobalt, il a argué qu'elle peut être considérée comme une solution prometteuse pour l'élimination du cobalt des solutions aqueuses.

De leur côté, **Pawar et al (2016)** ont traité la bentonite par H_2SO_4 (6 N) pour la récupération du plomb et du cuivre et ils ont déduit que cette argile modifiée est un adsorbant efficace pour le traitement des eaux contaminés par Cu(II) et Pb(II).

II.6.4 Bentonite modifiée par des molécules organiques et organo-inorganiques

Les montmorillonites modifiées par des molécules organiques (organo-inorganiques) ont été largement utilisées dans le traitement de eaux polluées par les métaux lourds.

Les travaux menés par **Abou-El-Sherbini et Hassanien (2010)** sur l'adsorption du cuivre par une nouvelle matrice préparée à partir d'une montmorillonite modifiée par 2-Oxyhydrazino-N-(2-méthylène-yl-hydroxyphényl) pyridinium (OMHP). Les résultats ont montré que cet adsorbant a été appliqué avec succès pour la récupération du Cu(II).

Par ailleurs, **Cruz-Guzmán (2006)** ont constaté que la capacité d'adsorption des montmorillonites modifiées, par divers cations organiques naturels (les esters (L-cystéine, L-cystine diméthyle et les cations de thiamine) et par des cations organiques synthétiques (hexadécyltriméthylammonium et phényltriméthylammonium), du plomb est inférieure à celle de l'argile non traitée qu'ils ont attribuées à la concurrence entre les cations organiques et les métaux lourds pour les sites d'adsorption.

Dans un autre travail, **Liu et al. (2006)** ont examiné l'élimination du Pb(II) et Cu(II) en utilisant une bentonite modifiée par 4'-méthylbenzo-15-crown-5. Ils ont conclu que les résultats de l'étude cinétique se décrivent par le modèle du pseudo

second ordre, les isothermes d'adsorption suivent l'équation de Langmuir, l'organo-bentonite a présenté plus d'affinité pour le plomb par rapport au cuivre et que le pH est un paramètre important pour l'élimination des métaux lourds.

De leur côté, **Piri et al (2016)**, ont confirmé que la modification de l'argile par la polyaniline peut être utilisée pour la purification de l'eau des métaux lourds (plomb, cadmium) et ils ont constaté que les interactions (nanocomposite, métaux lourds) étaient dépendantes du pH, de la concentration initiale du métal et du temps de contact.

Pour leur part, **Ma et al (2016)** ont modifié une Ca-montmorillonite par les surfactants hexadecyltriméthylammonium bromide et zwitterionic hexadecyldimethyl (3- sulphonatopropyl) afin d'éliminer le cuivre de l'eau.

Des études récentes menées par **Kostenko et al (2019)**, sur le traitement des eaux polluées par trois métaux (Cu(II), Pb(II) et Cd (II)) par emploi de bentonites greffées par méthylaminopropyl (NHCH₃-Bent), aminopropyl (NH₂-Bent), ethylenediaminopropyl (En-Bent) et diethylenetriaminopropyl (Dien-Bent), ont confirmé que leurs capacités d'adsorption étaient quatre fois plus élevées que celle de la bentonite naturelle.

En revanche, une pollution secondaire peut résulter de la lixiviation du surfactant intercalé dans les solutions environnantes lorsque les organoclays sont utilisés comme adsorbants (**He et al, 2006 ; He et al, 2013**). Leur utilisation comme catalyseur a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle les intercalaires organiques sont décomposés conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse. Ainsi les recherches sont orientées vers des composés plus stables ayant des surfaces spécifiques plus importantes (**He et al, 2013**).

Wang et al (2011) ont étudié l'adsorption des ions Cr(III), Hg(II) et Pb(II) de l'eau par l'immobilisation d'aminopyrine sur une bentonite en examinant plusieurs paramètres.

Pour leur part, **Mbaye et al (2014)** ont préparé une argile organique par greffage de 3-aminopropyltriéthoxysilane pour l'investir dans l'adsorption du plomb de l'eau.

II.6.5 Argiles pontées

De nombreux auteurs ont examiné la capacité d'adsorption des métaux lourds par les montmorillonites pontées à l'aluminium (**Gupta et Bhattacharya, 2009 ; Karamanis et Assimakopoulos, 2006 ; Jobstmann et Singh, 2001**).

Lenoble et al (2002) ont synthétisé une argile pontée au titane (IV), au fer (III) et à l'aluminium (III) pour l'adsorption de l'arsenic provenant des effluents industriels.

Dans un autre travail, **Karamanis et Assimakopoulos (2007)** ont synthétisé une montmorillonite pontée à l'aluminium. L'efficacité de l'adsorption de cette argile modifiée a été étudiée pour l'élimination du cuivre.

De leur côté, **Georgescu et al (2018)** ont ponté une Ca-bentonite par Cr(III). Ils ont abouti que le nanomatériau synthétisé était un bon adsorbant pour les ions plomb des solutions aqueuses.

II.7 Conclusion

Les bentonites (montmorillonites) ont attiré beaucoup l'attention des chercheurs en tant que potentiel adsorbant dans le contrôle de la pollution de l'environnement en raison de leurs propriétés physico-chimiques telles que les propriétés d'échange d'ions, leur grande surface spécifique, leur capacité de sorption élevée, le gonflement, le comportement d'intercalation et leur coût inférieur par rapport aux matériaux synthétisés. Ces propriétés peuvent être considérablement modifiées par plusieurs agents et différents protocoles opératoires afin d'améliorer leurs capacité d'adsorption tels que l'activation acide, l'échange d'ions, les traitements thermiques et l'intercalation par des polycations.

Globalement, La bentonite est un adsorbant qui a récemment été utilisé dans plusieurs études pour adsorber les ions de métaux lourds et d'autres polluants organiques et inorganiques

II.8 Références

- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37, 1619–1627.
- Abou-El-Sherbini K., Hassanien M. M. (2010) Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper(II), *Journal of Hazardous Materials*, 184, 654–661.
- Adrienne P. (2003) L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques, éditions Amirys SPRL, p. 50.
- Al-Shahrani S. S. (2014) Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite, *Alexandria Engineering Journal*, 53, 205–211.
- Arnould M., Boisson J.-Y., Ivanov I. P. (2002) Les argiles bleues du Cambrien inférieur de Saint-Pétersbourg et leur fissuration. Implications pour des stockages souterrains, *Comptes Rendus Geoscience*, 334, 1135–1140.
- Banat F., Al-Asheh S., Al-Anbar S., Al-Refaie S. (2007) Microwave- and acid-treated bentonite as adsorbents of methylene blue from a simulated dye wastewater, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 66, 53–58.
- Barrer R. M., MacLeod D. M. (1955) Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites, *Transactions of the Faraday Society*, 51, 1290–1300.
- Barrer. R. M. (1978) Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London (Academic Press), p. 497.
- Belaroui L. S., Sorokin A. B., Figueras F., Bengueddach A., Millet J.-M. M. (2010) Comparative Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone on Fe-pillared clays and iron tetrasulfophthalocyanine covalently supported on silica *Comptes Rendus Chimie*, 13 (4) 466–472.
- Belkhadem F., Maldonado A., Siebenhaar B., Clacens J.-M., Figueras F. (2008) Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange, *Applied Clay Science*, 39 (1–2), 28–37.

- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. (2007) Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd(II) from water, industrial and engineering chemistry research, 46, 3734–3742.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. (2011) Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, Desalination, 272 (1), 66–75.
- Benchabane A (2006) Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat, université Louis Pasteur – Strasbourg I.
- Bentahar Y. (2016) Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, université de Nice-Sophia Antipolis.
- Brindley G.W. (1951) X Ray identification of clay minerals, Mineralogical Society of Great Britain Monograph, Londres, p. 345.
- Bergaya F., Barrault J. (1990) Pillared Layered Structures, Current Trends and Applications, (Eds I.V.Mitchell), Elsevier, brussels, p. 167.
- Bergaya F., Detellier C., Lambert J.-F., Lagaly G. (2013) Introduction to clay–polymer nanocomposites (CPN). In: Bergaya, F., Lagaly, G., Developments in Clay Science, Second Edition. Handbook of Clay Science Vol. 5. Elsevier, Amsterdam, p. 655–677.
- Bertagnolli C., Kleinübing S. J., Da Silva, M. G. C. (2011) Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. Applied Clay Science, 53 (1), 73–79.
- Bisht R., Agarwal, M., Singh, K. (2016) Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, Journal of Water Reuse and Desalination, 7 (4), 387–419.
- Brown C., The X-ray identification and crystal structures of clay minerals Mineralogical Society, Londres, 544, (1961), p. 544.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2. ed. Masson, p. 184 et p. 189.

- Chenga K., Heidari Z. (2018) A new method for quantifying cation exchange capacity in clay minerals, *Applied Clay Science*, 161, 444–455.
- Cousin N. (2013) *Argile*, éditions Eyrolles, p. 150.
- Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. (1999) Adsorption–desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air, *Applied Clay Science*, 15 (3–4), 367–38.
- Chaari I., Fakhfakh E., Chakroun S., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Rocha F., Jamoussi F. (2008) Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 545–551.
- Chen C., Liu H., Chen T., Chen D., Frost R. L. (2015) An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite, *Applied Clay Science*, 118, 239–247.
- Cruz-Guzmana M., Celis R., Hermosina M. C., Koskinen W. C., Nater E. A., Cornejo J. (2006) Heavy metal adsorption by Montmorillonites modified with natural organic cations, *Soil Science Society of America Journal*, 70, 215–221.
- Damour A. et Salvétat D. (1847) Notice et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon (Vienne), *Annales de Chimie et de Physique*, 21, 376–383.
- Decarreau, A. (1990) *Matériaux Argileux Structure, Propriétés et Applications*, Edition Masson, Paris, p. 586.
- Delavernhe L. (2011) *Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux*, thèse de doctorat, université de Nantes.
- Emmerich K., Madsen F. T., Kahr G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacantmontmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 47, 591–604.
- Emmerick K., Plotz M., Kahr G. (2001) Reversible collapse and Mg²⁺ release of de-and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites, 19(1-6), 143–154.

- Endo T., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. (1981) Properties of silica-intercalated hectorite, *Clays and Clay Minerals*, 29 (2), 153–156.
- Erdemoğlu M., Erdemoğlu S., Sayılkan F., Akarsu M., Şener Ş., Sayılkan H. (2004) Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb (II) ion adsorption property; *Applied Clay Science*, 27 (1-2), 41–52.
- Figueras F. (1988) Pillared Clays as Catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30 (3), 457–499.
- Gautier M. (2008) Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèse de doctorat, université d'Orléans.
- Geng, J., Sun, Q. (2018) Effects of high temperature treatment on physical-thermal properties of clay. *Thermochimica Acta*, 666, 148–155.
- Geolar F. (1991) Synthèses et caractérisations de montmorillonites pontées par des espèces siloxanes, thèse de doctorat, université de Montpellier.
- Georgescu A.-M., Nardou F., Zichil V., Nistor I. D. (2018) Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays, *Applied Clay Science*, 152, 44–50.
- González-Pradas E., Villafranca-Sánchez E., Villafranca-Sánchez M., del Rey-Bueno F., Valverde-García A., García-Rodríguez A. (1991) Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatments, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 52, 211–218.
- Georgescu A.-M., Nardou F., Zichil V., Nistor I. D. (2018) Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays, *Applied Clay Science*, 152, 44–50.
- Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E., Wang C. (2019) Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2), 629–654.
- Guggenheim S., Martin R. T. (1995) Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255–256.

- Gupta S. S., Bhattacharya K. G. (2009) Treatment of water contaminated with Pb(II) and Cd(II) by adsorption on Kaolinite and Montmorillonite and their acid activated forms, *Indian Journal of Chemical Technology*, 16, 457–470.
- Hassoun N. (1989) *Silicates lamellaires pontés. Synthèse, Caractérisation et applications catalytiques*, thèse de Doctorat, université d'Orléans, France.
- Hendricks S. B. (1942) Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, *Journal of Geology*, 50, 276–296.
- He H., Zhou Q., Martens W. N., Klopogge T. J., Yuan P., Yunfei X. F., Zhui J. X., Frost R. L. (2006) Microstructure of HDTMA⁺ modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics, *Clays and Clay Minerals*, 54, 691–698.
- He H., Tao Q., Zhu J., Yuan P., Shen W., Yang S. (2013) Silylation of clay mineral surfaces, *Applied Clay Science*, 71, 15–20.
- Hernot F. (2016) *L'argile, son utilisation à l'officine*, thèse de doctorat d'État en Pharmacie, université Angers.
- Hoffman H., Endel K., Wiln, D. et Krist Z. (1933) Crystal structure and the swelling of montmorillonite, *Zeit. Krist*, 86, 340–348.
- Ionescu C., Hoeck V., Simon V. (2011) Effect of the temperature and the heating time on the composition of an illite-rich clay: an XRPD study, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica*, 56 (2), 70–79.
- Jimenez-Lopez A., Lopez-Gonzalez J. D.; Ramirez-Saenz A.; Rodriguez-Reinoso F.; Valenzuela-Calahorra C.; Zurita-Herrera L. (1978) Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments, *Clay Minerals*, 13 (4), 375–385.
- Jobstmann H., Singh B. (2001) Cadmium Sorption by Hydroxy-Aluminium Interlayered Montmorillonite, *Water, Air and Soil Pollution*, 131, 203–215.
- Karamanis D., Assimakopoulos P. A. (2007) Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions, *Water Research*, 41, 1897–1906.

- Kostenko L. S., Tomashchuk I. I., Kovalchuk T. V., Zaporozhets O. A. (2019) Bentonites with grafted aminogroups : Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity, *Applied Clay Science*, 172, 49–56.
- Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J. C. (2002) Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 52–58.
- Liu Y., Shen X., Xian Q., Chen H., Zou H., Gao S. (2006) Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), 1149–1155.
- Ma L., Chen Q., Zhu J., Xi Y., He H., Zhu R., Tao Q., Ayoko G. A. (2016) Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems, *Chemical Engineering Journal*, 283, 880–888.
- Mbaye A., Diop C. A. K., Mische-Brendle J., Senocq F., Maury F. (2014) Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions, *Clay Minerals*, 49 (4), 527–539.
- Millot G. (1964) *Géologie des argiles*, ed. Masson, Paris.
- Merabet D., Belkacemi H. (2003) Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie) *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 28 (5), 61–83.
- Mnasri Ghnimi S., Frini-Srasra N. (2018) A comparison of single and mixed pillared clays for zinc and chromium cations removal, *Applied Clay Science*, 158, 150–157.
- Moreno-Maroto J. M., Alonso-Azcárate (2018) What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems , *Applied Clay Science*, 161, 57–63.
- Occelli M. L. (1986) New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, 35 (3), 377–389.

- Pandey P., Saini V. K. (2018). Pillared Interlayered Clays for Pollution Remediation. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, Springer, Cham, 19, 353–376.
- Pawar R. R., Lalhmunsiam, Bajaj H. C., Lee S.-M. (2016) Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering*, 34, 213–223.
- Perry A. (2006) *Living Clay Nature's Own Miracle Cure*, Ed. Cheryl McCoy, p. 181.
- Pinnavaia T. J., Raythatha R., Lee J. G-S., Halloran L. J., Hoffman J. F. (1979) Intercalation of catalytically active metal complexes in mica-type silicates. Rhodium hydrogenation catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 101 (23), 6891–6897.
- Pinnavaia T. J. (1983) Intercalated Clay Catalysts, *Science*, 220 (4595), 365–371.
- Piri S., Alikhani Zanjani Z. , Piri F., Zamani A., Yaftian M., Davari M. (2016) Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 14:20.
- Rakitskaya T. L., Dzhyga G. M. , Kiose T. A., Oleksenko L. P., Volkova V. Y. (2019) Pd(II), Cu(II), and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation, *SN Applied Sciences* 1:291.
- Sakhawoth Y. (2017) *Floculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux*, thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie.
- Sarikaya Y., Onal M., Baran B., Alemdaroglu T. (2000) The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite, *Clays and Clay Minerals*, 48, 557–562.

- Ségalen P. (1969) Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges, Cahiers ORSTOM.Série, Pédologie 7(2), 225-236.
- Toor M., Jin B., Dai S., Vimonse V. (2015) Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 653–661.
- Tripathi A, Ranjan M. R (2015) Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents, Bioremediation & Biodegradation journal, 6 (6), 315.
- Uddin M. K. (2017) A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, Chemical Engineering Journal, 308, 438–462.
- Villieras F. (2008) Argiles : histoire d'avenir, éditions Récréateurs, p. 144.
- Tohdee K., Kaewsichan L., Asadullah (2018) Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2), 2821–2828.
- Yamanaka S., Brindley G. W. (1978) Hydroxy-Nickel Interlayering in Montmorillonite by Titration Method, Clays and Clay Minerals, 26 (1), 21–24.
- Yamanaka S., Brindley G. W. (1979) High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride, Clays and Clay Minerals, 27 (2), 119–124.
- Yamanaka S., Nishihara T., Hattori M., Suzuki Y. (1987) Preparation and properties of titania pillared clay, Materials Chemistry and Physics, 17(1–2), 87–101.
- Zhi-rong L., Shao-qi Z. (2010) Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, Process Safety and Environmental Protection, 88, 62–66.
- Wang Q., Chang X., Li D., Hu Z., Li R., He Q. (2011) Adsorption of chromium(III), mercury(II) and lead(II) ions onto 4-aminoantipyrine immobilized bentonite, Journal of Hazardous Materials, 186, 1076–1081.

Chapitre III

Caractérisation et préparation des adsorbants à partir de l'argile de Maghnia

III.1 Introduction

Dans cette étude, le matériau (ANC) utilisé est une argile naturelle (sans prétraitement physique ou chimique préalable) provenant du site Roussel au niveau du gisement de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia (ouest Algerien). Pour améliorer ses capacités d'adsorption, on lui a fait subir des modifications qui consistent à préparer les adsorbants SHC et CHC par saturation au sodium et au calcium. Le troisième adsorbant HC10 est obtenu par activation acide et le quatrième adsorbant CHSI est obtenu par intercalation d'un composé organo-inorganique obtenu par hydrolyse de 3- aminopropyltriméthoxysilane.

Afin de déterminer la famille à laquelle appartient l'argile utilisée dans notre travail et pour pouvoir la caractériser après modification, nous avons fait appel à plusieurs techniques d'analyse physico-chimique et minéralogiques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse chimique et thermique, la physisorption de N₂ à 77K et la microscopie électronique à balayage.

III.2 Caractéristiques physico-chimique du matériau naturel

III.2.1 Granulométrie

Le but de l'analyse granulométrique est d'étudier la taille des particules et de mesurer l'importance relative de chacune des fractions du sol. Comme on est en présence d'un sol argileux, on a fait un tamisage sous l'eau et pour les particules inférieures à 80 µm, on a eu recours à la sédimentométrie.

Les résultats obtenus (tableau III.1) révèlent que la teneur en argile prédomine dans l'échantillon ANC.

Tableau III.1 Résultats de l'analyse granulométrique

Granulométrie (%)	Sable grossier	Sable fin	Limon	Argile
	6,86	22,64	27,42	43,08

III.2.2 Masse spécifique

La masse spécifique (ρ_s) de l'échantillon naturel ANC est déterminée par l'essai au pycnomètre. Le résultat montre que la valeur de la masse spécifique de l'échantillon ANC (tableau III.2) est en accord avec les valeurs données par la bibliographie pour la montmorillonite qui s'échelonnent entre 2 et 3 g/cm³ (Caillère, 1963).

III.2.3 Limites d'Atterberg

On distingue trois états dans la consistance des argiles (Figure III.1): les états liquide, plastique et solide. A l'état liquide, les grains sont indépendants les uns des autres. A l'état plastique, les grains se sont rapprochés et ont mis en commun des couches adsorbées. A l'état solide, les grains sont plus près les uns des autres, ils arrivent même au contact en quelques points en chassant l'eau adsorbée. Pour fixer la limite entre deux états, les limites définies par Atterberg (1911) et précisées par Casagrande (1948) sont utilisées. La limite de plasticité se détermine par la "Méthode du rouleau" et la limite de liquidité se détermine par la "Méthode de la Coupelle de Casagrande" (Casagrande, 1948 ; Marsigli et Dondi, 1997 ; Andrade, 2011).

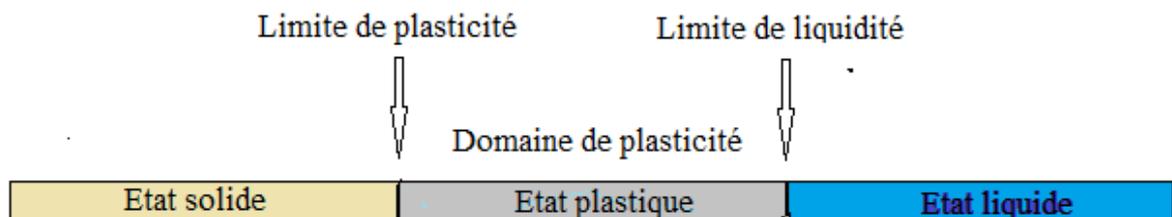


Figure III.1 Domaine des limites d'Atterberg.

Les limites d'Atterberg permettent de déterminer l'indice de plasticité et l'activité du matériau.

III.2.3.1 Indice de plasticité

C'est la différence entre la limite de liquidité (W_L) et la limite de plasticité (W_P), il mesure l'étendu du domaine de plasticité du matériau (équation III.1). Il s'exprime par la relation suivante :

$$I_P = W_L - W_P \quad (\text{III.1})$$

III.2.3.2 Activité

L'indice de plasticité permet de déterminer l'activité des argiles (Chassefiere et Monaco, 1983, El Amrani Paaza et al, 2002) à partir de l'équation (III.2) suivante :

$$A_C = \frac{I_P}{F_2} \quad (\text{III.2})$$

F_2 étant la teneur en argile (pourcentage de particules dont la dimension est inférieure à 2 μm).

La valeur élevée de l'indice de plasticité I_p s'explique d'une part, par la nature argileuse du matériau ANC et son caractère gonflant. D'après l'abaque de Casagrande nous sommes en présence d'une argile plastique.

A partir des valeurs obtenues pour les limites d'Atterberg et les indices qui en découlent et en se basant sur les références bibliographiques (Skepton (1953), Rivière (1977)), on peut dire que le matériau ANC est constituée de smectites, actif et possède une forte capacité d'échange d'ions.

III.2.4 Teneur en carbonate

La détermination du pourcentage de carbonate de calcium CaCO_3 contenue dans l'échantillon ANC a été effectuée par calcimétrie.

Le pourcentage de CaCO_3 trouvé représente 20%. On conclut que la calcite est parmi les impuretés existant dans l'échantillon ANC.

III.2.5 pH de la suspension de l'échantillon ANC

La connaissance du pH des suspensions argileuses est un des éléments importants dans l'étude des argiles. Le pH de la suspension argileuse à 2% a été déterminé par la méthode électromagnétique, on utilisant une électrode en verre. La suspension de notre échantillon est basique (tableau III.2), cette basicité est due aux fortes teneurs en cations alcalins et alcalino-terreux tels que les carbonates.

Tableau III.2 Caractéristiques physico-chimique du matériau ANC

WI(%)	Wp(%)	Ip(%)	ρ_s (g/cm ³)	pH	A _C
90.20	40.24	49.96	2.25	9.80	1,16

III. 2.6 Détermination de la capacité d'échange cationique «CEC »

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure du pouvoir d'un sol à retenir et échanger des cations. La détermination de la CEC de ANC a été effectuée par échange des cations de baryum Ba²⁺ par la méthode conductimétrique (**Peech et al, 1962 ; Chiu et al, 1990**). Cette méthode est basée sur le principe d'échange des cations interfoliaires de l'argile par le barium. Ensuite un autre échange est réalisé en titrant l'échantillon saturé par le barium par une solution de sulfate de magnésium. La conductivité est mesurée au cours du titrage. La capacité d'échange cationique de ANC trouvée est de 73.20 meq/100 g d'argile.

III.3 Caractérisations minéralogiques

III.3.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des équidistances des différents minéraux cristallins.

L'échantillon argileux est caractérisé par diffraction des rayons X dans l'intervalle de 2° (2 θ) à 70° (2 θ) en utilisant un diffractomètre de type Philips PW1830 avec une anticathode Cu ($\lambda K\alpha = 15,4$ nm).

La figure (III.2) donne la diffraction des RX de l'échantillon brut ANC, la raie la plus intense de distance 15,61 Å située à $2\theta = 5,88$ est indexée comme étant la raie (001).

De nombreux travaux antérieurs (**Brown et Brindley, 1980; Moore et Reynolds, 1989 ; Drita et Tchoubar, 1990**) ont montré la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position des réflexions présentes sur un diagramme de diffraction X. Pour lever les ambiguïtés, les échantillons sont soumis à des traitements chimiques ou thermiques qui modifient sélectivement les distances entre feuillets selon la nature minéralogique de l'argile.

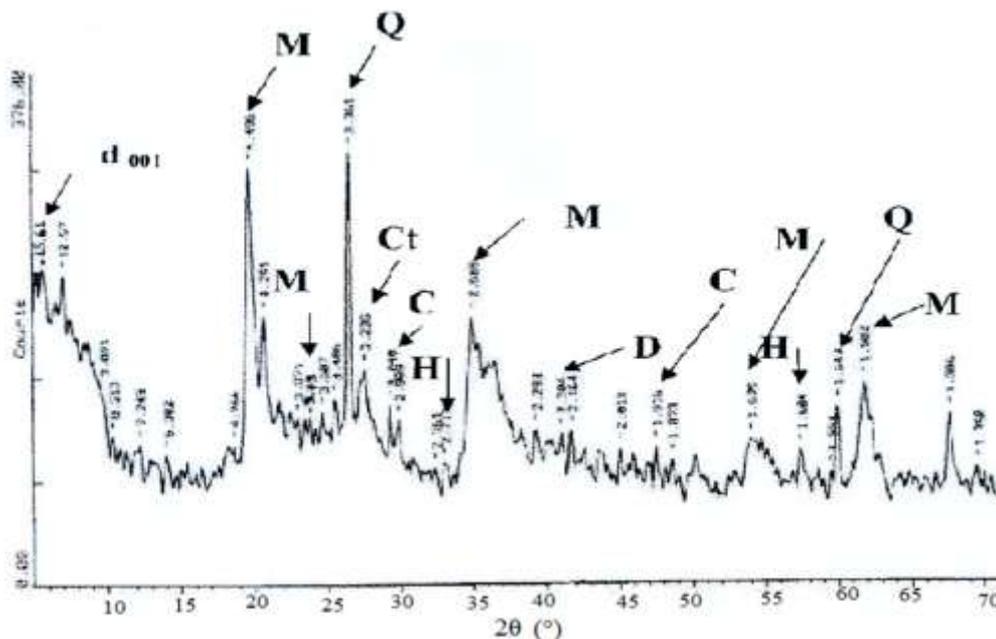


Figure III.2: Diffractogramme de ANC (M : Montmorillonite, Q : Quartz, C : Calcite, Ct : Cristobalite, H : Hématite, D : Dolomite)

L'identification des minéraux argileux est obtenue grâce au déplacement de la raie principale d001 sous l'action de traitements particuliers tel que le traitement à l'éthylène glycol (EG), le chauffage à 550°C et la saturation par KCl.

Le traitement de ANC à l'éthylène glycol provoque un déplacement de la raie (001) qui prend la valeur 17,10 Å (tableau III.3). Par conséquent, le minéral argileux est gonflant.

L'échantillon ANC chauffé à 550°C donne une valeur $d_{001} = 9,5 \text{ \AA}$ (tableau III.3). Il s'agit d'une montmorillonite ou d'une vermiculite.

La distance obtenue après la saturation au KCl est égale à 12,39 Å (tableau III.3). On peut confirmer que l'argile utilisée est une montmorillonite car la vermiculite donne une distance de 10,5 Å.

Tableau III.3 Variation de l'espacement basal suivant les tests de comportement des argiles

Echantillon	Argile	Traitement à	saturation au	Chauffage à
ANC	brute	l'éthylène glycol	KCl	550°C
$d_{001}(\text{Å})$	15,61	17,10	12,39	9,50

La raie (060) est particulièrement importante pour la détermination du caractère dioctaédrique ou trioctaédrique des smectites. La réflexion (060) correspondant à une distance réticulaire égale à 1,50 Å. Un tel pic est caractéristique des smectites dioctaédriques (**Chevalier et Dejou, 1982 ; Bouna et al, 2012 ; Şans et al, 2017**).

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz, la calcite, la cristobalite, l'hématite et la dolomite. Les résultats relatifs à l'identification des minéraux présents dans ANC sont résumés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 Distances interréticulaires des différents minéraux de ANC (Å)

Minéraux argileux	d (Å)	Impuretés	d (Å)
Montmorillonite	15,61 (001)	Quartz	3,36
	4,49 (020)		1,54
	3,79 (004)		1,38
	2,56 (200)	Cristabolite	3,23
	1,50 (060)	Dolomite	2,22
	1,69 (009)	Calcite	3,04
			2,29
			1,91
			2,71
			Hématite
		1,60	

III.3.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les spectres ont été obtenus par un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer 1600.

La figure (III.3) présente le spectre de spectroscopie I.R enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} de l'échantillon ANC.

La bande d'absorption observée à 3510 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des groupements hydroxyles Mg-OH-Al, Fe-OH-Al et Al-OH-Al de la couche octaédrique, caractéristique de la montmorillonite (**Ugochukwu, 2014 ; Sadeghalvad, 2014**)

Deux bandes d'absorption à 3425,35 cm^{-1} et 3759,78 cm^{-1} sont observées correspondent aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution (**Farmer et Russel, 1967**) et une autre bande située à 1633,03 cm^{-1} attribuée à la déformation angulaire des molécules d'eau interfoliaires. La très large bande de vibration à 3388 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation O-H. La bande d'absorption à 1632 cm^{-1} est attribuée à la vibration des molécules d'eau physisorbées. La bande près de 1100 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupes Si-O-Si de la couche tétraédrique et la large bande centrée vers 977 cm^{-1} est liée à des vibrations d'étirement des groupes Si-O. On note la présence d'une bande d'absorption entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} centrée aux environs de 1036,36 cm^{-1} caractéristique des silicates lamellaires (**Farmer et Russel, 1967**). A 525,47 cm^{-1} , on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al (**Gadsden, 1975**).

Dans notre cas les vibrations du groupement Al-O-H se manifestent par un pic de faible intensité aux alentours de 900 cm^{-1} qui est le cas de la montmorillonite (**Farmer et Russel, 1967**).

Pour les bandes d'absorption des impuretés, la présence de la dolomite se traduit par un pic à 1383,49 cm^{-1} . Concernant la silice libre, la bande d'absorption caractéristique s'étale de 900 à 1200 cm^{-1} . Cette dernière sera difficile à mettre en évidence par infrarouge. En effet la bande d'absorption principale des liaisons Si-O

de la montmorillonite située à $1036,36\text{ cm}^{-1}$ est plus large, elle masque donc celle correspondante à la silice libre attribuable au quartz.

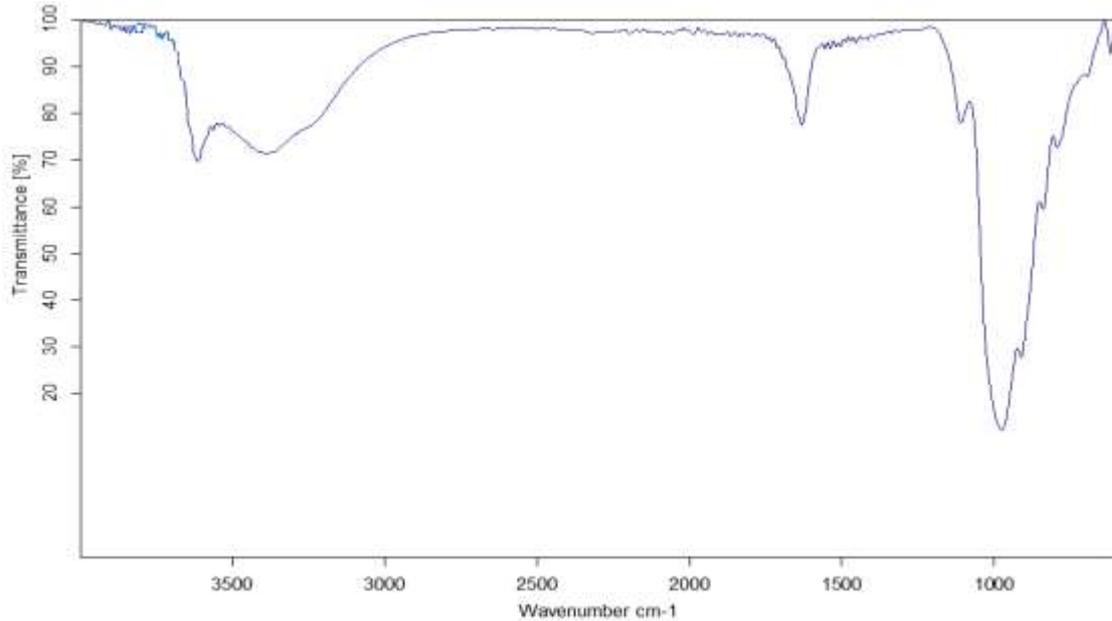


Figure III.3 Spectre infrarouge de ANC

III.3.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

Le thermogramme de ANC représenté sur la figure (III.4) contient une suite de trois phénomènes endothermiques et un phénomène exothermique caractéristiques de la montmorillonite (Caillère et S.Henin, 1963 ; Jouenne, 1975)

Le premier crochet s'étale entre 50 et 300 °C correspond au départ de l'eau interfoliaire. Le second pic situé entre 400 et 600 °C attribué au départ de l'eau de constitution (déshydroxylation). Un dernier pic endothermique apparaît vers 750 °C et précède le phénomène exothermique, il est dû au départ des derniers hydroxyles. A 900 °C, on note la présence d'un phénomène exothermique attribué à la destruction du réseau cristallin ou à la réorganisation dans d'autres phases cristallines.

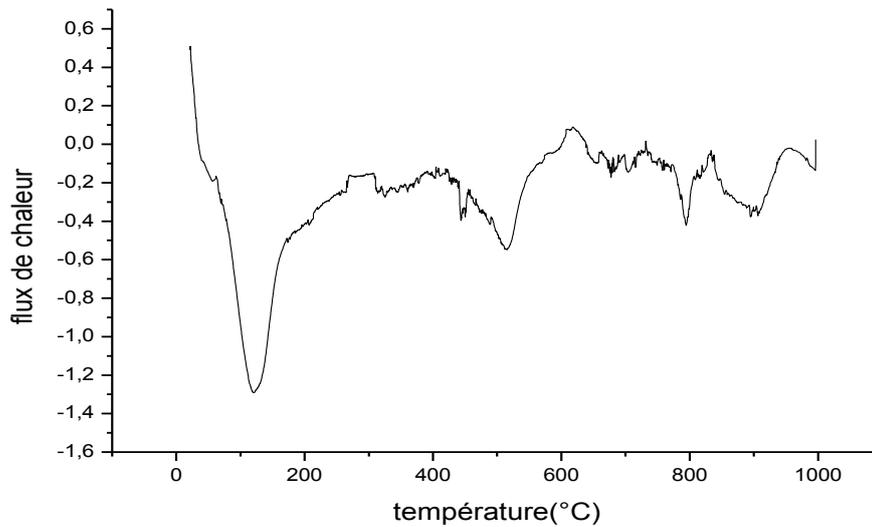


Figure III.4 Thermogramme ATD de l'échantillon ANC

III.3.4 Mesures texturales

La détermination des surfaces spécifiques développée par BRUNAUER, EMMET et TELLER (**Brunauer et Emmet, 1938**) reposant sur l'adsorption d'azote à une température proche de sa température de liquéfaction. Ces auteurs ont établi l'équation de l'isotherme d'adsorption en tenant compte de la formation de multicouches. L'équation de BET s'écrit

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{III.3})$$

où : P : Pression d'équilibre

P_0 : Pression saturante

V_a : Volume adsorbé à la pression d'équilibre

V_m : Volume de gaz correspondant à une monocouche

C : Constante reliée à la chaleur d'adsorption

La surface spécifique de l'argile naturelle ANC est de 49 m²/g.

III.3.7 Analyse chimique

La composition chimique des différents matériaux a été déterminée par microscopie électronique à balayage doté d'un EDAX de type AV9800 Philips. Les différents taux d'oxyde déterminés pour notre échantillon ANC sont donnés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 Composition chimique de l'argile ANC

Composition (mol%)	ANC
SiO ₂	65,52
Al ₂ O ₃	18,36
Fe ₂ O ₃	2,24
CaO	0,67
MgO	1,99
Na ₂ O	4,05
K ₂ O	1,92
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,57

Les résultats obtenus montrent que la valeur du rapport SiO₂ /Al₂O₃ est élevée, cela peut s'expliquer par une forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite quand sa valeur varie entre 2 et 5.5 (**Decarreau, 1990**).

III.3.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La photo de la microscopie électronique à balayage de ANC est présentée sur la figure (III.5). Elle présente un assemblage d'agrégats qui est dû à la présence d'impuretés.

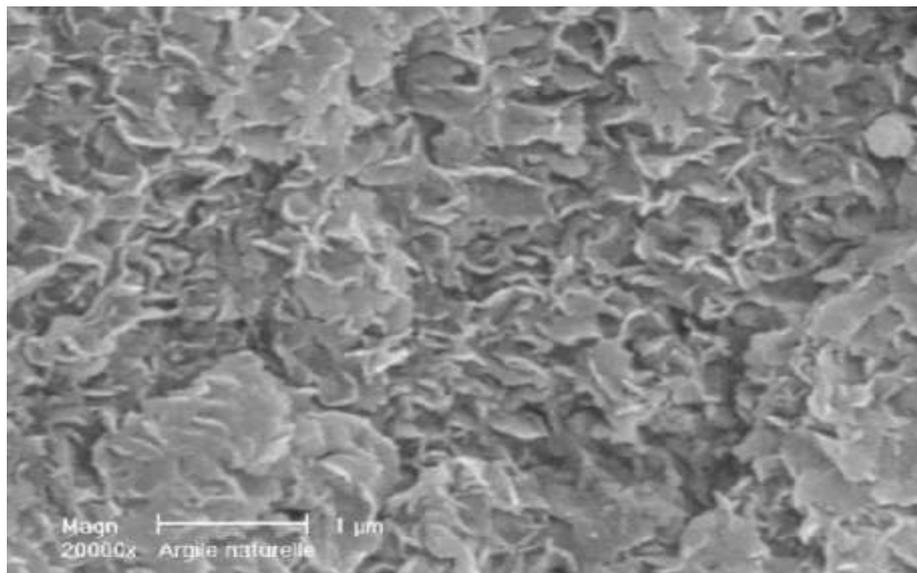


Figure III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage de ANC

III.4 Elaboration des adsorbants

III.4.1 Argile échangée au sodium

L'échantillon ANC est rendu homoionique sodique (SHC) par des traitements successifs avec des solutions de chlorure de sodium (NaCl (0,5 M)). Ils sont effectués sous reflux à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Cette opération est poursuivie par plusieurs lavages successifs à l'eau distillée jusqu'au test négatif de AgNO_3 (disparition totale des chlorures). La figure (III.6) illustre les étapes de préparation des adsorbants.

III.4.2 Argile échangée au calcium

L'adsorbant CHC est préparé par échange de la bentonite naturelle (ANC) avec une solution de chlorure de calcium (CaCl_2 (0,5 M)) sous agitation pendant quatre heures. Le traitement est répété quatre fois sous reflux à une température de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le matériau obtenu est lavé à l'eau distillée pour éliminer les chlorures (figure III.6).

III.4.3 Activation acide de la bentonite naturelle

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on introduit une masse de la solution acide de concentration de 10% et l'échantillon ANC selon le rapport massique (Acide/Argile = 50%). La suspension est maintenue sous agitation durant 2 heures à une température qui ne dépasse pas 98 °C (figure (III.6)).

Le produit ainsi obtenu est filtré puis lavé à l'eau chaude jusqu'au test négatif de BaCl_2 (disparition totale des sulfates). Enfin, l'échantillon traité est séché, broyé finement et désigné par HC10.

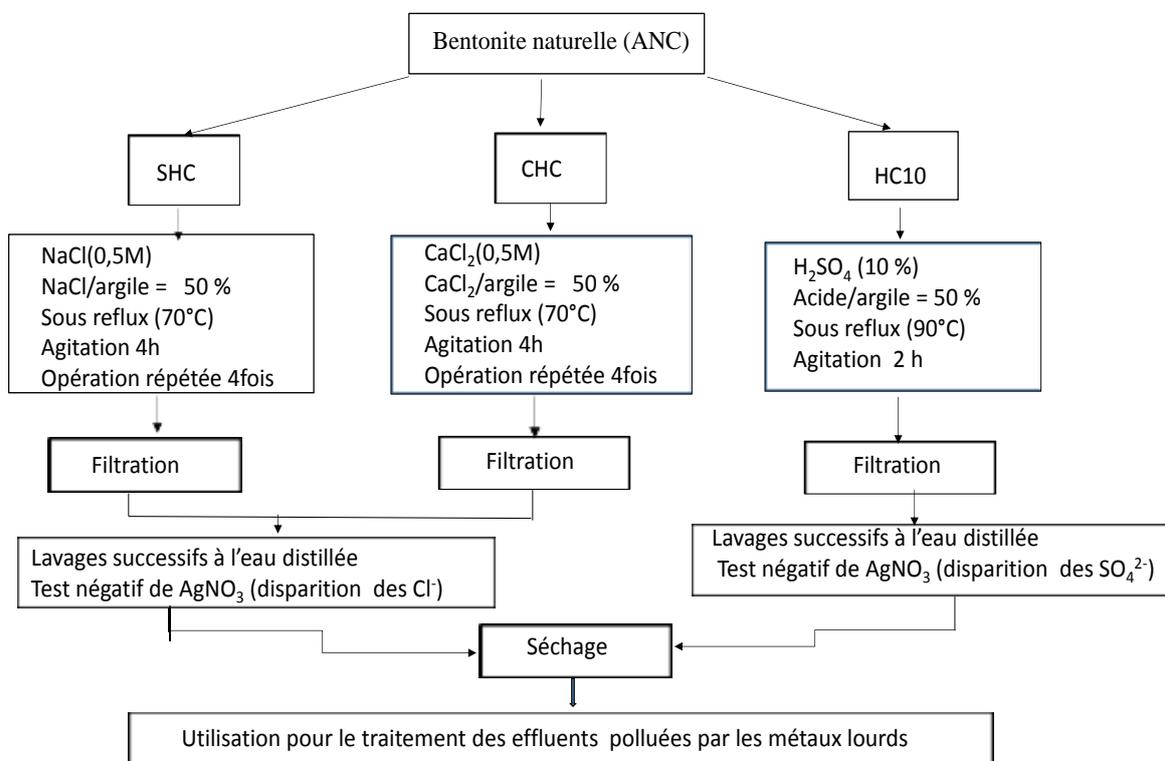


Figure III.6 Organigramme des étapes de préparation de SHC, CHC et HC10

III.4.4 Intercalation de l'argile par un oligosilsesquioxane

Avant l'intercalation de la bentonite par des espèces siloxanes, on a essayé d'éliminer le maximum des particules de diamètre supérieur à 2 μm par sédimentation.

III.4.4.1 Sédimentation

La sédimentation (figure III.7) consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée, qu'on soumet à une bonne agitation pendant 2 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension (dispersion des feuillets). Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes (**Caillère et Henin, 1963**). La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette. La surface surnageante prélevée est séchée à une température de 25°C puis broyée.

Après chaque prélèvement, la fraction restante est agitée et l'opération est répétée autant de fois que possible.

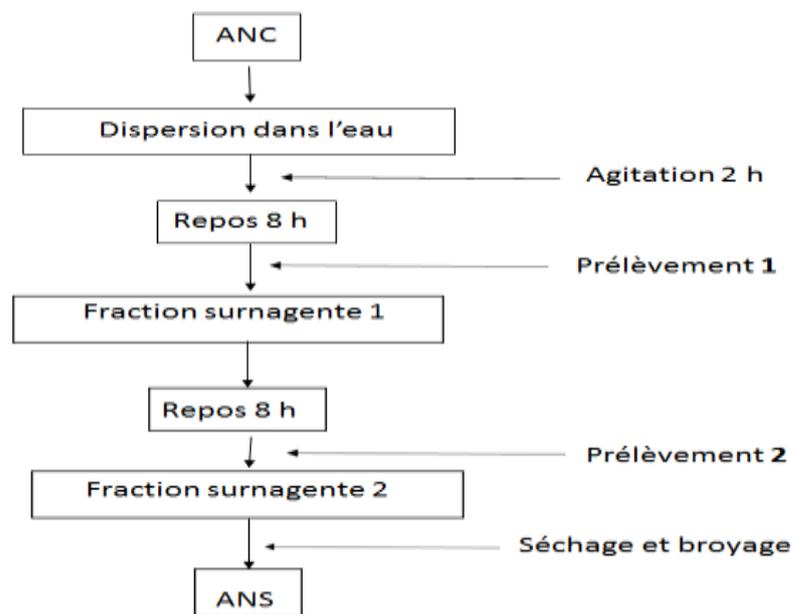


Figure III.7 Organigramme de sédimentation

III.4.4.2 Préparation d'oligosilsesquioxane

Les silsesquioxanes sont des oligomères organosiliciques de structure tridimensionnelle. Ils sont constitués par une charpente où chaque atome de silicium est entouré de trois atomes d'oxygène formant ainsi des groupes siloxanes. Les

atomes de silicium portent d'autre part, pour compléter leur environnement tétraédrique, des substituants organiques ou inorganiques.

La méthode de synthèse des oligosilsesquioxanes, employée, consiste à effectuer une réaction de polycondensation de monomères (**Fetter et al, 1994**).

Le choix du monomère de départ devra permettre la préparation d'oligosilsesquioxanes répondant à plusieurs impératifs essentiels pour l'intercalation des argiles. Ainsi, il est nécessaire d'obtenir des espèces cationiques de dimensions suffisantes pour pouvoir induire des écartements interfoliaires, donc des microporosités importantes. D'autres aspects tels que la réactivité et le coût des monomères jouent un rôle essentiel dans l'optique des applications industrielles. Ces divers critères nous ont conduits dans ce travail à choisir comme monomères de départ : le 3- aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) de formule : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ dont lequel le radical aminé (aminopropyl) est facilement ionisé en présence de protons et dont les encombrements stériques conduisent à des distances interfoliaires élevées.

Le protocole de préparation du composé Si (solution d'APTMS) est le suivant: 20,0 g de 3- aminopropyltriméthoxysilane et du méthanol sont mélangés sous agitation à température ambiante, ensuite l'acide chlorhydrique à 16 % est additionné goutte à goutte. La solution est maintenue sous agitation pendant 27 heures.

Cette solution à laquelle sont ajoutés 300 ml d'acétone est ensuite portée à reflux pendant une heure. On la laisse refroidir jusqu'à la température ambiante en maintenant l'agitation pendant 3 heures. Cette solution (APTMS) est conservée à l'abri de la lumière pendant 12 heures. En fait, ce traitement conduit à une condensation des silanes en polysiloxanes contenant le groupe NH_2 (**Fetter et al, 1994**).

III.4.4.3 Protocole d'intercalation de l'échantillon ANS

5 g de l'échantillon ANS sont dispersés dans 1500 ml d'eau distillée et maintenus sous agitation pendant 1 heure. La solution d'intercalation d'APTMS est

ajoutée goutte à goutte à raison de 4 ml/min à l'argile en suspension. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 36 heures. Après réaction, le solide est récupéré par filtration. Ensuite, des lavages sont effectués avec l'eau distillée (2 L d'eau/g d'argile) et enfin, l'échantillon CHSI obtenu est séché à l'ambiante en formant un lit mince.

III.5 Caractérisation des adsorbants

III.5.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de ANC, SHC, CHC et CH10 sont présentés sur la figure III.8. Le diffractogramme des RX de l'argile sodée SHC indique une diminution de la raie d001 de 1,561 nm vers 1,291 nm par rapport à celle de l'argile brute ANC. Cela est dû au remplacement des cations échangeables de nature diverse par les cations de sodium (El Hechi, 2009). Ce changement est confirmé par l'analyse chimique donnée dans le tableau (III.6). Le résultat de la diffraction des rayons X de CHC montre que la distance interfoliaire d001 basale devient égale à 1,575 nm, indiquant que l'échange d'ions a eu lieu. Ce résultat est confirmé par l'analyse chimique de CHC (tableau III.6) où on observe une augmentation de la teneur en calcium dans cet échantillon.

L'argile acidifiée HC10, présente la même allure que l'argile naturelle ANC, ce qui montre que notre argile a conservé sa structure après activation acide. On remarque la disparition des deux raies de quartz (1,38 Å et 1,54 Å) et de la calcite (1,91 Å et 2,29 Å). Ce résultat est confirmé par l'analyse chimique du Tableau III.6, où on observe une diminution prononcée de la teneur en sodium, en magnésium et en fer de ces échantillons. Ainsi d'une disparition totale des ions calcium. Ce qui implique que l'activation acide de l'argile a éliminé les carbonates. L'augmentation du rapport Si/Al est due probablement à une désalumination partielle qui suit le traitement acide.

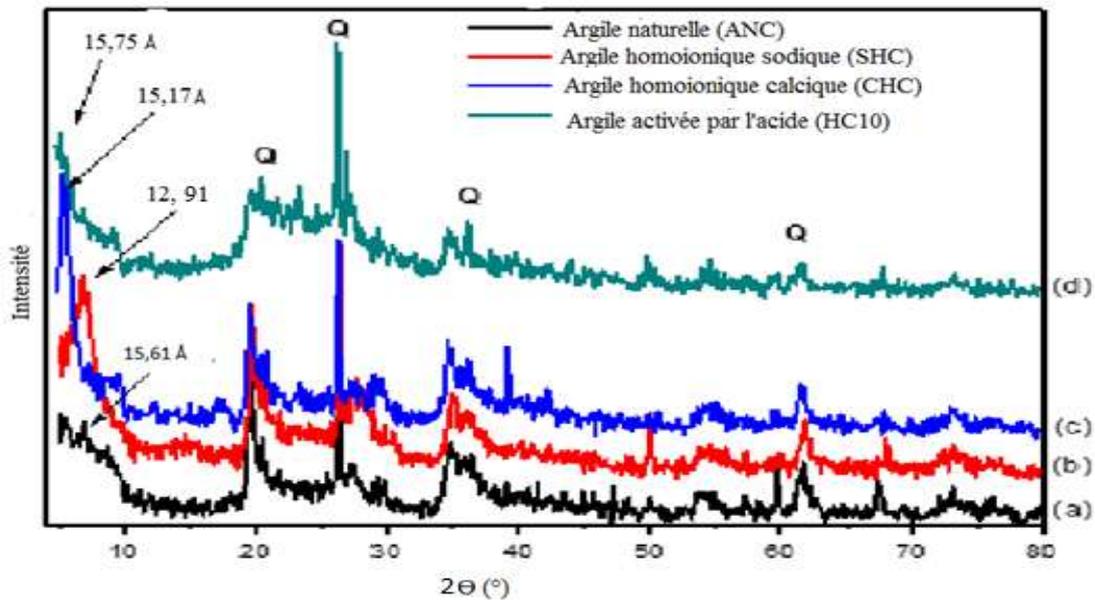


Figure III.8: Spectres de diffraction des rayons X en poudre des échantillons (a) ANC, (b) SHC, (c) CHC et (d) HC10.

Les spectres des figures (III.9) et (III.10) représentent les diffractogrammes de l'argile sédimentée ANS et de l'argile sédimentée intercalée par la solution d'APTMS (CHSI). La figure (III.9) montre que l'argile intercalée CHSI présente presque le même diffractogramme que l'argile sédimentée ANS, par ailleurs, la distance réticulaire passe de 13,38 Å pour l'argile sédimentée à 20,0 Å pour l'argile intercalée par l'APTMS (figure III.10), ce qui explique le décalage de la raie d001 vers $2\theta = 4,64$ comme le montre le diffractogramme de la figure (III.10) de l'argile sédimentée intercalée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Fetter (1994)**.

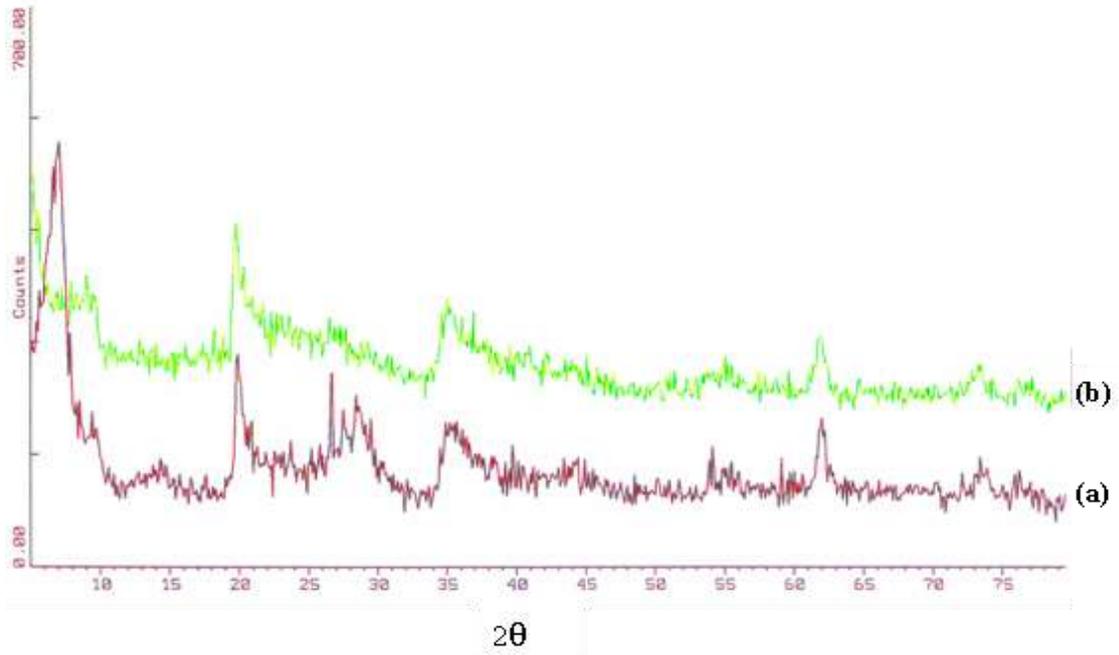


Figure III.9 : Diffractogramme de ANS (a) et CHSI (b)

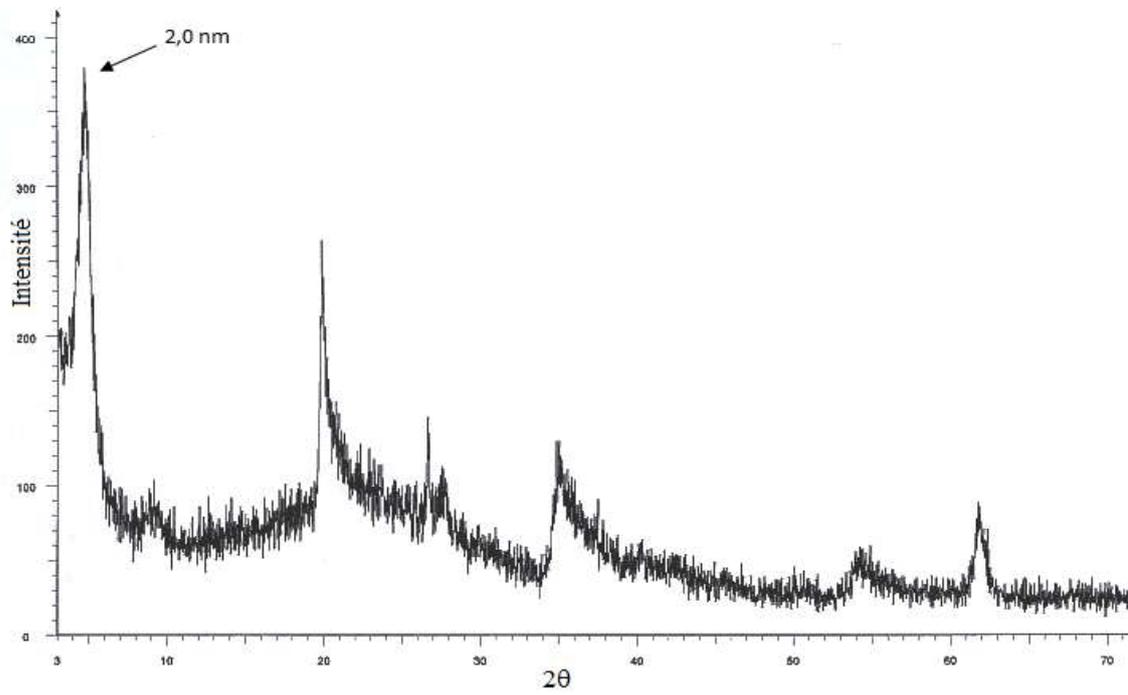


Figure III.10 : Diffractogramme de CHSI

III.5.2 Analyse chimique

L'analyse chimique (Tableau III.6) montre que les réactions d'échange d'ions ont bien eu lieu. En effet, une augmentation des quantités de sodium et de calcium est observée dans les deux échantillons SHC et CHC, respectivement. Concernant le matériau CH10, une diminution prononcée de la teneur en sodium, en magnésium et en fer de ces échantillons et une disparition totale des ions calcium sont observées.

Tableau III.6 : Composition chimique des échantillons ANC, CHC, SHC et CH10

Composition (mol%)	Echantillons			
	ANC	HC10	CHC	SHC
SiO ₂	65.52	69.54	62.57	57.07
Al ₂ O ₃	18.36	17.22	20.47	20.05
Fe ₂ O ₃	2.24	1.04	2.40	3.21
CaO	0.67	0.00	2.50	0.79
MgO	1.99	3.49	4.59	5.47
Na ₂ O	4.05	2.62	0.00	5.52
K ₂ O	1.92	1.19	1.05	0.96

Le tableau (III.7) présente les résultats de l'analyse chimique par microscopie électronique (edax) de ANS et CHSI. Il apparaît clairement qu'il y a une augmentation de la teneur en silicium et en oxygène et la disparition complète de calcium, sodium et de potassium pour l'argile intercalée CHSI. Ces résultats viennent confirmer l'opération d'échange des cations (Na⁺, Ca²⁺, K⁺) par l'espèce oligomère organosilicique.

Tableau III.7 Composition chimique de ANS et de CHSI

Composition chimique	ANS	CHSI
Si	19,69	38,31
Al	10,61	9,04
O	46,68	49,39
Fe	2,25	1,59
Mg	3,30	1,68
Na	1,10	0,00
Ca	0,57	0,00
K	0,80	0,00

III.5.3 Analyse par spectroscopie IR

Les spectres FTIR des échantillons ANC, SHC, CHC et HC10 représentés sur la figure III.9 révèle que les échantillons SHC et CHC donnent les mêmes bandes d'absorption que le matériau mère ANC, ce qui indique que la structure en couches est conservée après les réactions d'échange d'ions. Cependant, le spectre FTIR de HC10 (figure III.9) montre la disparition de la bande à 1100 cm^{-1} qui est probablement due à l'amorphisation partielle de la structure, telle qu'elle est observée par diffraction des rayons X.

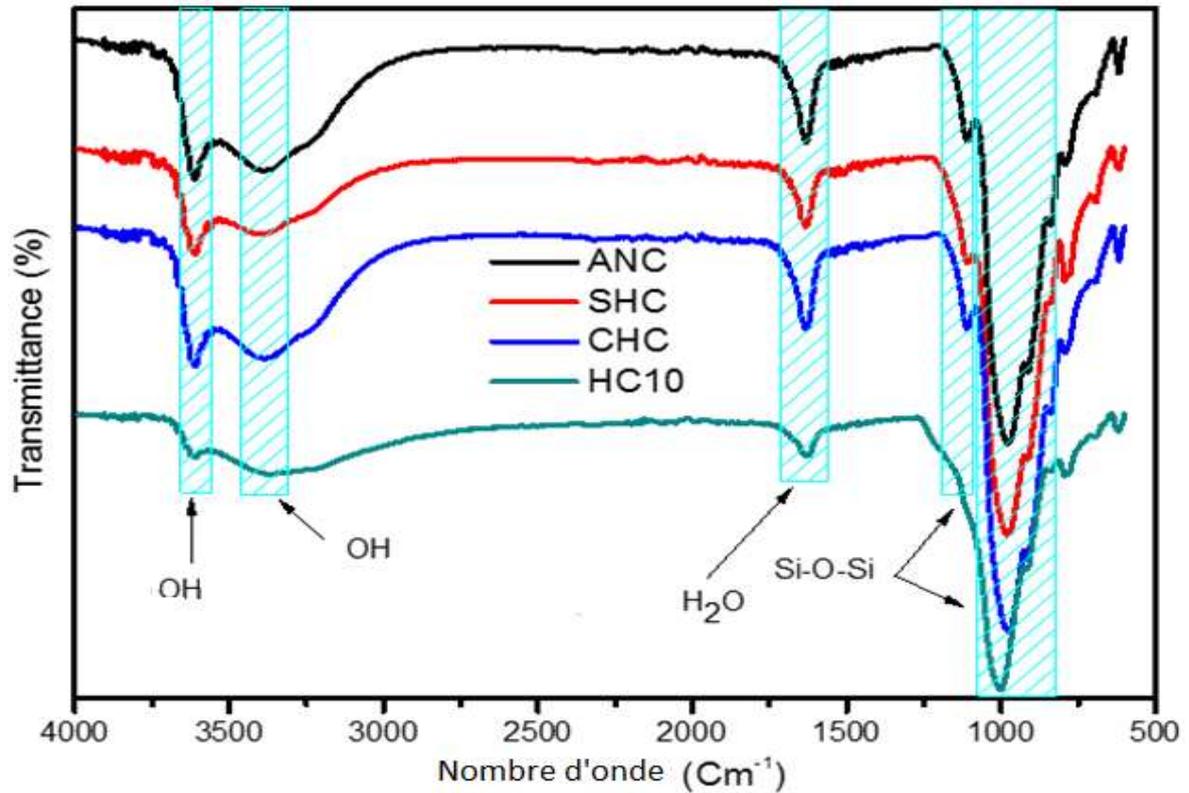


Figure III.9 Spectres FTIR des échantillons ANC, SHC, CHC et HC10

Après silylation (figure III.10), le spectre de FTIR montre de nouvelles bandes. Les bandes d'absorption à environ 2932 et 2852 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique de $-\text{CH}_2-$, respectivement. La bande située autour des 3370 cm^{-1} et un épaulement à environ 3290 cm^{-1} peuvent être affectés aux vibrations d'étirement du groupe $=\text{NH}_2$ (Tonle, 2003). De plus, la diminution des intensités maximales à 3635 cm^{-1} peut être attribuée à l'interaction de liaison hydrogène entre l'APTÉS et le groupe $-\text{OH}$.

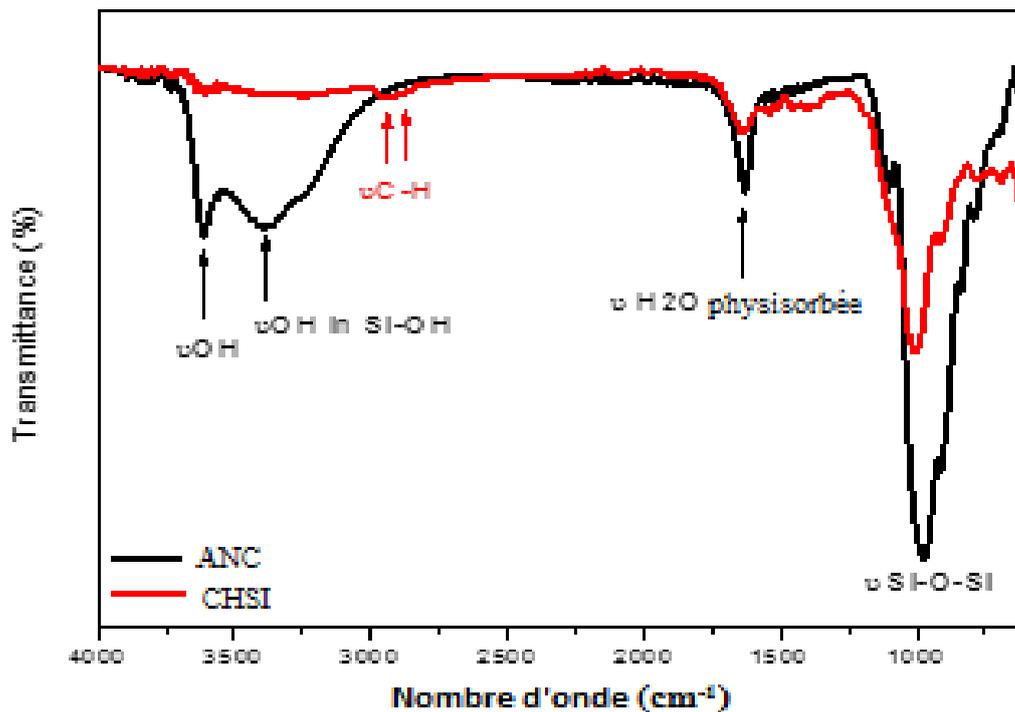


Figure III.10 Spectres FTIR des échantillons ANC et CHSI

III.5.4 Détermination de la CEC des échantillons élaborés

Les valeurs de la capacité d'échange cationique de ANC, SHC, CHC, CHSI sont données sur le tableau (III.8). Les résultats montrent que les échantillons SHC, CHC, HC10 présentent des CEC supérieures à celle de la bentonite naturelle.

Le matériau CHSI présente une CEC nettement inférieure à celle de l'argile de départ. Cette diminution peut être expliquée par le fait que les oligomères organosiliciques initialement fixés en tant que cations compensateurs occupent les sites d'échange de l'espace interlamellaire de l'argile intercalée.

Tableau III.8 Capacité d'échange cationique des différents matériaux préparés

Echantillons	ANC	SHC	CHC	HC10	CHSI
C.E.C(meq/g)	73,20	89,86	81,06	74,72	31,03

III.6 Conclusion

Les résultats des différentes méthodes d'analyses, effectuées sur l'échantillon naturel ANC, montrent que le principal constituant argileux est la montmorillonite qui possède les propriétés d'un matériau plastique avec une activité élevée. Les différentes analyses font également apparaître la présence d'impuretés qui se composent essentiellement du quartz, de la cristobalite, de la calcite, de la dolomite et l'hématite.

Les distances interfoliaires des matériaux ANC, SHC, CHC, HC10 et SHSI préparés sont comprises entre 12 Å et 20 Å selon la nature du cation introduit. Les espaces basaux correspondant à HC10, CHC et SHC sont en corrélation avec la taille de ces cations (H^+ , Ca^{2+} et Na^+). Par ailleurs l'augmentation de l'espace basal de CHSI est de 20 Å qui se traduit par la structure tridimensionnelle de l'oligomère organosilicique introduit dans l'espace interfoliaire

L'analyse chimique a montré que l'échantillon ANC après traitement par l'acide subit une élimination des carbonates. Par ailleurs, les échanges de la bentonite par le sodium et le calcium sont confirmée par l'augmentation de la teneur en sodium et en calcium par rapport à ANC.

L'insertion de l'espèce oligomère organosilicique dans l'espace interfoliaire de la bentonite sédimentée est confirmée par la composition chimique. Elle montre, en effet, la forte teneur en silicium et en oxygène et la disparition des cations échangeables Na^+ , Ca^{2+} et K^+ qui sont échangés par ses espèces cationiques (oligomère organosilicique).

Les mesures de l'échange cationique montrent une différence notable de la CEC des différents adsorbants préparées. La différence de la capacité d'échange cationique des quatre matrices préparées, nous permettons d'évaluer le comportement de ces matériaux vis-à-vis aux polluants à étudier.

III.7 Références

- Andrade F. A., Al-Qureshi, H. A., Hotza D. (2011). Measuring the plasticity of clays: A Review, *Applied Clay Science*, 51, 1–7.
- Atterberg A. (1911) The behavior of clays with water, their limits of plasticity and their degrees of plasticity, *Kunglia Lantbruksakademiens Handlingar och Tidskrift*, 50 (2), 132–158.
- Bouna L., Rhouta B., Daoudi L., Maury F., Amjoud M., Senocq F., Lafont M. C., Jada A., Aït Aghzzaf A. (2012) Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from Agadir basin (morocco), *Clays and Clay Minerals*, 60 (3), 278–290.
- Brown G. W., Brindley G. W. (1980) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society London, 305–359.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309–19.
- El Amrani N., Paaza C., Irigaray, Chacón J. (2002) Geotechnical characterisation of marly materials from the geological basin of Tetouan-Martil (Morocco): swelling potential and activity of soils, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 61 (1), 87–96.
- Caillère S., Henin S. (1963). *Minéralogie des argiles*, 1^{ère} édition, Masson, Paris, p. 356.
- Casagrande A (1948) Classification and identification of soils, *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 113 (1), 901–930.
- Chassefiere B., Monaco A. (1983) On the use of Atterberg limits on marine soils. *Marine Geotechnology*, 5, 153–179.
- Chevalier Y., Dejou J. (1982) Etude d'une smectite magnésienne de transition à, caractéristique di et trioctaédrique et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolélite de Provence, *Clay Minerals*, 17, 349–357.

- Chiu Y. C., Huang L. N., Uang C. M., Huang J. F. (1990). Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, 46 (2), 327–337.
- Decarreau A. (1990) *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, ed. Masson, Paris, p. 586.
- Drits V. A., Tchoubar C. (1990) *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and application to microdivided silicates and carbons*. Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, p. 371.
- El Hechi A., Ben Amor O., Srasra E., Zargouni F. (2009) Physico-chemical characterization of acid-activated clay: Its industrial application in the clarification of vegetable oils, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 45, 140–144.
- Farmer V. C., Russel J. D. (1967) Infrared absorption spectrometry in clay studies, *clays and clay minerals*, 15 (1), 121–142.
- Fetter G., Tichit D., Massiani P., Dutartre R., Figueras F. (1994) preparation and characterization of montmorillonites pillared by cationic silicon species, *Clays and Clay Minerals*, 42 (2) 161–169.
- Fetter G. (1991) *Synthèses et caractérisations de montmorillonites pontées par des espèces siloxanes*, thèse de doctorat, université Montpellier II
- Gadsden J. A. (1975) *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds* Published by Butterworths, London, p. 277.
- Jouenne C. A. (1975) *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, ed. Dunod, Paris, p. 200.
- Moore D. M., Reynolds R. C. (1989) *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, p. 322.
- Peech M., Cowan R. L., Baker J. H. (1962) A Critical Study of the BaCl₂-Triethanolamine and the Ammonium Acetate Methods for Determining the Exchangeable Hydrogen Content of Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 26 (1), 37-40

- Rivière, A. (1977) Méthodes granulométriques: techniques et interprétations, Masson, Paris, p. 170
- Sadeghalvad, Karimi H. Sh., Hosseinzadegan H., Azadmehr A. R. (2014) A comparative study on the removal of lead from industrial waste water by adsorption onto raw and modified Iranian bentonite (from Isfahan area), *Desalination and Water Treatment*, 52, 6440–6452.
- Şans B. E., Güven O., Esenli F., Çelik M. S. (2017) Contribution of cations and layer charges in the smectite structure on zeta potential of Ca-bentonites, *Applied Clay Science*, 143, 415–421.
- Skempton, A. W. (1953) The colloidal activity of clay, *Proceedings of the Third International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering (Switzerland)*, I: 57–61.
- Tonle I. K., Ngameni E., Njopwouo D., Carteretc C., Walcariuset A. (2003) Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (21), 4951–4961.
- Ugochukwu U. C., Jones M. D., Head I. M., Manning D. A. C., Fialips C. I. (2014) Biodegradation and adsorption of crude oil hydrocarbons supported on “homoionic” montmorillonite clay minerals, *Applied Clay Science*, 87, 81–86.

Chapitre IV

*Traitement des eaux polluées par
les métaux lourds (Pb, Cu)*

IV.1 Introduction

Aujourd'hui, Les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers un procédé à faible coût pour l'élimination des métaux lourds et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales. Pour cela, la méthode d'adsorption est la plus répondeuse en raison de son faible coût, son efficacité et sa simplicité (**Ray et Shipley, 2015 ; Pawar et al, 2016 ; Chu et al, 2019**).

Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants économiquement rentables et efficaces pour le traitement des eaux est un grand challenge. Les argiles modifiées ont montré une rentabilité prometteuse pour leur coût inférieur par rapport aux matériaux synthétisés (**Soleimani, 2011**). Ainsi, elles ont fait l'objet de plusieurs travaux pour examiner les capacités à éliminer le cuivre et le plomb de l'eau (Ghezeljeh nanoclay (**Soleiman et Siahpoosh, 2015**), Ca-montmorillonite (**Wu, 2011**), Na-bentonite (**Zhi-rong, 2010**), Sodium dodecyl sulfate modified Fe-pillared montmorillonite (**Li et Wu, 2010**), chitosan/ clay/ magnetite composite (**Cho et al, 2012**), Acid-activated bentonite (**Pawar, 2016**), argile modifiée par la polyaniline (**Piri et al, 2016**), argile modifiée par 4'-methylbenzo -15-crown-5 (**Liu et al 2006**), argile greffée par 3-aminopropyltriethoxysilane (**Mbaye et al, 2014**), 4-aminoantipyrine immobilisé sur une bentonite (**Wang et al, 2011**), Bentonite greffée par des aminogroups (**Kostenko et al, 2019**).

Le présent chapitre ambitionne d'évaluer le potentiel des quatre adsorbants (SHC, CHC, HC10 et CHSI) élaborés à partir de la bentonite de Maghnia, dans une optique d'optimisation, l'influence de quelques paramètres clés sur la capacité d'adsorption du plomb et du cuivre.

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Réactifs

Tous les produits chimiques et les réactifs utilisés étaient de qualité analytique. Des solutions mères contenant 1g/l de cuivre et de plomb ont été préparées par dissolution de CuSO_4 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans 1 litre d'eau distillée et

utilisées pour préparer des solutions des adsorbats par dilution appropriée. Le pH est ajusté aux valeurs désirées par solutions de HCl (1 N) et du NaOH (1 N).

IV.2.2 Méthode d'analyse du plomb et du cuivre

Le dosage du cuivre et du plomb a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (A.A.S) / avec un appareil de marque PERKIN-ELMER A. Analyst100, il est doté de lampes de type H.C.L, Hallow Cathod Lamp (lampe à cathode creuse), spécifique pour chaque élément.

IV.3 Procédure expérimentale

Les expériences d'adsorption ont été réalisées, en triplicata, en mettant contact 0,5 g de SHC, CHC, HC10 et CHSI avec 500 mL de la solution du métal. Pour les cinétiques d'adsorption, les échantillons ont été pris à des intervalles de temps prédéterminés (0 – 167min), filtrées puis analysées par absorption atomique.

L'influence du pH est étudiée dans un pH variant de 2 à 6. L'étude est limitée à un pH égale à 6 en raison de la formation des précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Un comportement similaire a été rapporté par de nombreux auteurs (**Li et Wu, 2010 ; Bhattacharyya et Gupta, 2006 ; Mbaye et al, 2014 ; Niu et al, 2017**) pour l'élimination des ions métalliques par divers adsorbants. Pour établir les isothermes d'adsorption, cette étude a été réalisée avec différentes concentrations initiales (de 5 à 200 mg/l).

L'effet de la masse d'adsorbant a été varié pour de 0,25 g à 5,0 g pour le plomb(II) et de de 0,25 g à 4,0 g pour le cuivre (II).

La quantité du métal adsorbée par gramme d'argile, q (mg/g) est calculée selon la formule suivante :

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (\text{IV.1})$$

Où C_0 et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale du métal en solution qui s'expriment en mg/l. V est le volume en litre de la solution et m représente la masse de l'adsorbant en gramme.

IV.4 Adsorption du plomb

IV.4.1 Etude cinétique

Le temps de la mise en équilibre est un paramètre important qui permet la détermination de la vitesse d'élimination du métal et par conséquent l'évaluation de l'efficacité de l'adsorbant.

L'effet du temps de contact sur l'élimination du plomb(II) par les quatre adsorbants est représenté sur la figure IV.1. Nous pouvons voir que l'adsorption de Pb(II) a eu lieu très rapidement à partir du début de l'expérience et l'équilibre est vite atteint pour les quatre adsorbants. Dans le cas du SHC (10 minutes), CHC (30 minutes), CHSI (30 minutes) et HC10 (40 minutes); au-delà il n'y avait presque pas de nouvelle augmentation de l'adsorption. Ces observations sont en accord avec les travaux de Asokbunyarat et al. (2017). Les quantités d'adsorption du métal sur par les quatre adsorbants solides ont varié dans l'ordre décroissant suivant SHC > CHC > HC10 > CHSI. Au début du processus, la vitesse d'adsorption initiale du métal est très élevée en raison de la disponibilité des sites d'adsorption. Étant donné que les sites d'adsorption ont été progressivement saturés, l'adsorption devient lente et la cinétique devient plus dépendante de la vitesse à laquelle les adsorbats ont été transportées aux sites d'adsorption (Abollino, 2008).

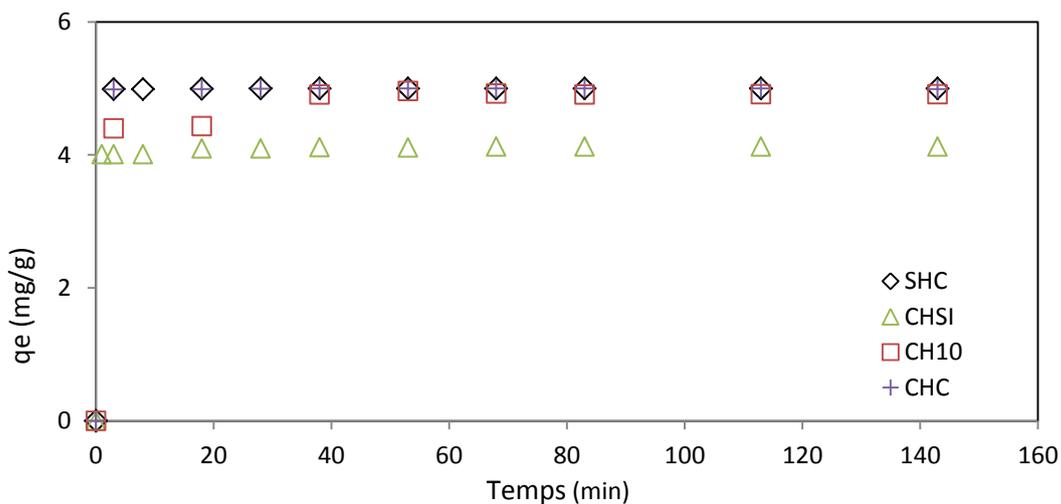


Figure IV.1 Cinétiques de l'élimination du plomb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

Afin d'évaluer le mécanisme de cinétique qui contrôle le processus d'adsorption, les données expérimentales ont été interprétées par les modèles du premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et par la diffusion intraparticulaire (équations I.1, I.2 et I.3, citées dans le premier chapitre).

Les cinétiques des quatre échantillons ont été testées en premier lieu par le modèle du premier ordre en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure IV.2). Les coefficients de corrélation (0,908 - 0,857) et les constantes du premier ordre sont donnés sur le tableau IV.1. Les courbes obtenues sont linéaires mais la linéarité des courbes n'implique pas que les cinétiques suivent ce modèle (**Ho et McKay, 2002**). Cependant les valeurs de q_e déduites ne correspondent pas aux valeurs de (q_e) expérimentales (tableau IV.1). Ceci veut dire que le processus de fixation du plomb n'obéit pas à une cinétique du premier ordre.

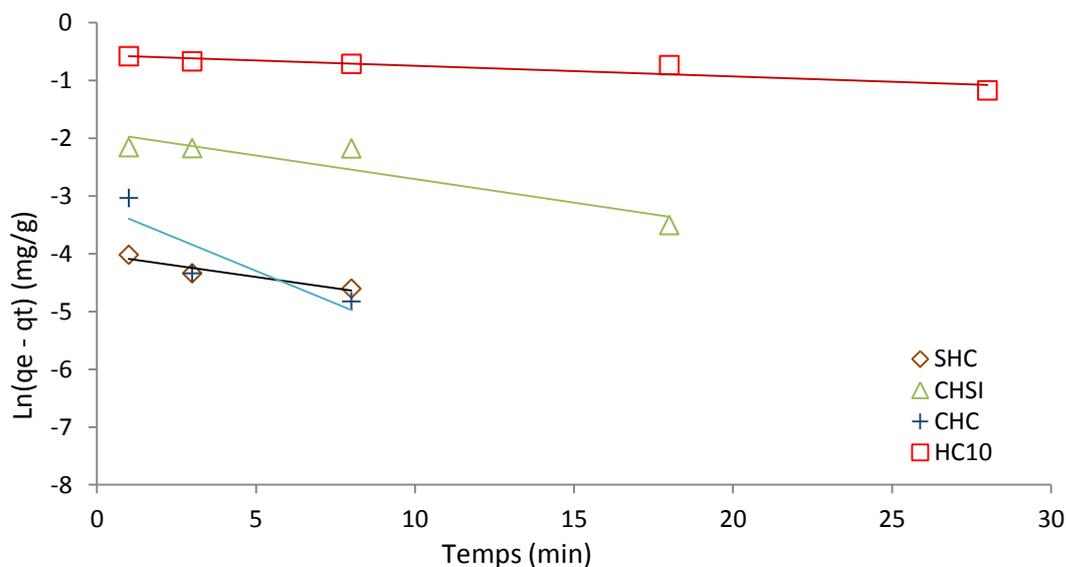


Figure IV.2 Courbes du premier ordre pour la fixation du Pb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.

La figure IV.3 montre que les courbes du pseudo second ordre ont une meilleure linéarisation avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,999 et que

les valeurs de (q_e) déduites des courbes se rapprochent des valeurs expérimentaux (tableau IV.1). Ce qui indique que ce modèle est le plus représentative des cinétiques.

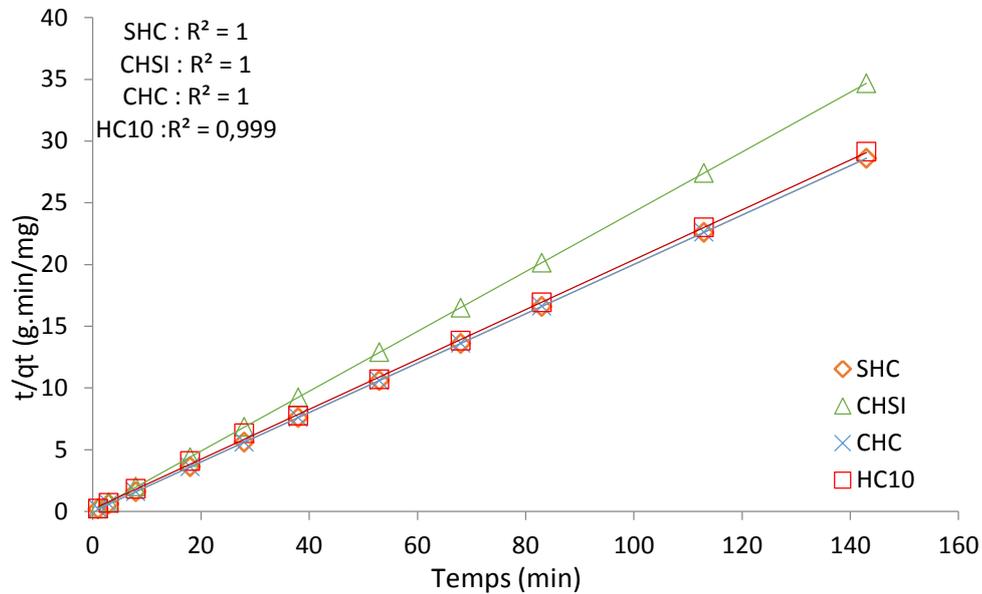


Figure IV.3 Courbes du pseudo second ordre pour la fixation du Pb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.

Les courbes (figure IV.4) du transfert intraparticulaire pour l'adsorption du Pb(II) sont obtenues en traçant (qt) en fonction de $(t^{0,5})$. On observe que les courbes ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la diffusion n'est pas l'étape limitante et qu'ils existent d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption du plomb tels que l'échange d'ions (Kubilay et al, 2007).

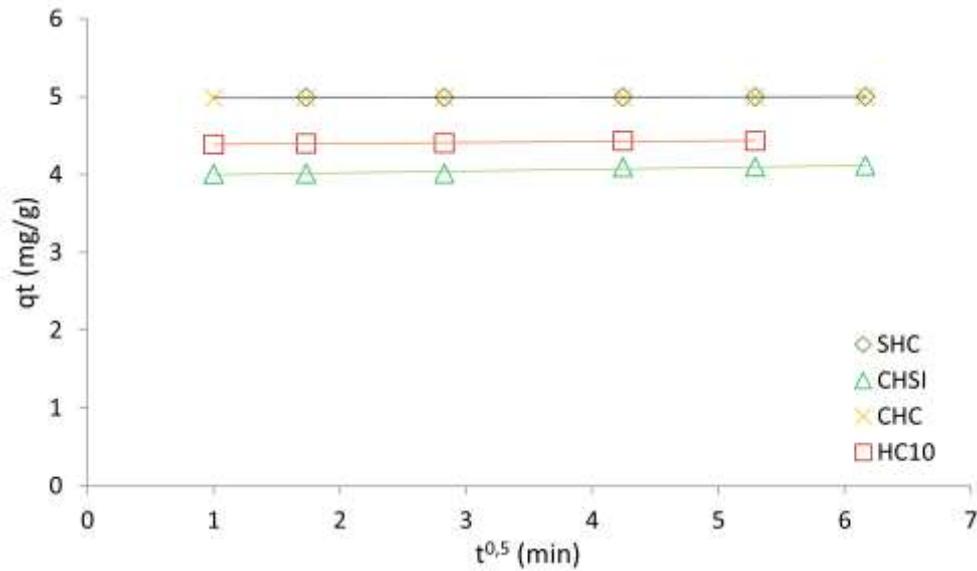


Figure IV.4 Courbes de transfert intraparticulaire pour l'adsorption du Pb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI.

Tableau IV.1 Paramètres cinétiques de l'élimination du plomb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

Modèle	Paramètre	HC10	CHC	SHC	CHSI
Premier ordre	qe(mg/g)	0,515	0,018	0,021	0,966
ln(qe-qt) = lnqe-k ₁ t	k ₁ (min ⁻¹)	0,003	0,070	0,093	0,0072
	R ²	0,908	0,961	0,857	0,826
Pseudo second ordre	qe(mg/g)	4,975	5,000	5,000	4,132
t/qt = 1/k ₂ q _e ² +(1/q _e)t	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,191	20,000	20,000	0,942
	R ²	0,999	1,000	1,000	1,000
Diffusion intraparticulaire	K ₃ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,011	0,002	0,003	0,024
qt = K ₃ .t ^{0.5} +l	l(mg g ⁻¹)	4,376	4,979	4,979	3,971
	R ²	0,949	0,975	0,957	0,822
qe (Expérimental)		4,906	4,988	5,000	4,124

IV.4.2 Effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre à ne pas négliger dans l'adsorption des métaux lourds. Il contrôle à la fois la forme chimique des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant et la spéciation des ions métalliques en solution, ce qui influence par la suite les mécanismes de fixation (**Sheng et 2004, Arief et al, 2008**).

La figure IV.5 présente la sorption de Pb(II) sur SHC, CHC, HC10 et CHSI. Il est clair que la sorption de Pb(II) dépend fortement de la valeur du pH. Ceci est attribué au fait que la valeur de pH de la solution peut modifier la charge de surface sur l'adsorbant et affecte également la spéciation des ions métalliques.

Comme le montre la figure IV.5, à $\text{pH} < 3$, la quantité de métal adsorbé est faible puis augmente avec l'accroissement de la valeur du pH de la solution. La sorption maximale est presque complète (100%) à $\text{pH} = 5,6$. Pour un $\text{pH} > 5,6$, un plateau est atteint. Ces résultats peuvent s'expliquer, tout d'abord, par le fait qu'à faible pH, une compétition est établie entre les ions hydronium et les ions Pb(II) présents dans la solution entourant l'adsorbant (**Jain et Ram, 1997 ; Potgieter et al, 2006**) ; **Gupta et Bhattacharyya, 2007 ; Abollino et al, 2003 ; Lackovic et al 2003, 2004 ; Abollino et al, 2007 ; Sari et al 2007**). Une augmentation dans la valeur de pH de la solution entraîne une réduction de la répulsion électrostatique et donc une augmentation de la quantité du plomb adsorbée (**Abollino et al, 2008**).

La quantité de plomb(II) adsorbé augmente en fonction de l'adsorbant utilisé dans l'ordre croissant: $\text{SHC} > \text{CHC} > \text{HC10} > \text{CHSI}$. Cela peut être expliqué que les cations Na^+ échangé plus facilement que le Ca^{2+} et des ions H^+ . Des observations similaires ont également été signalées par d'autres auteurs (**Liu et al, 2016**). Une valeur de pH de 5,7 est utilisée pour tous mesures ultérieures.

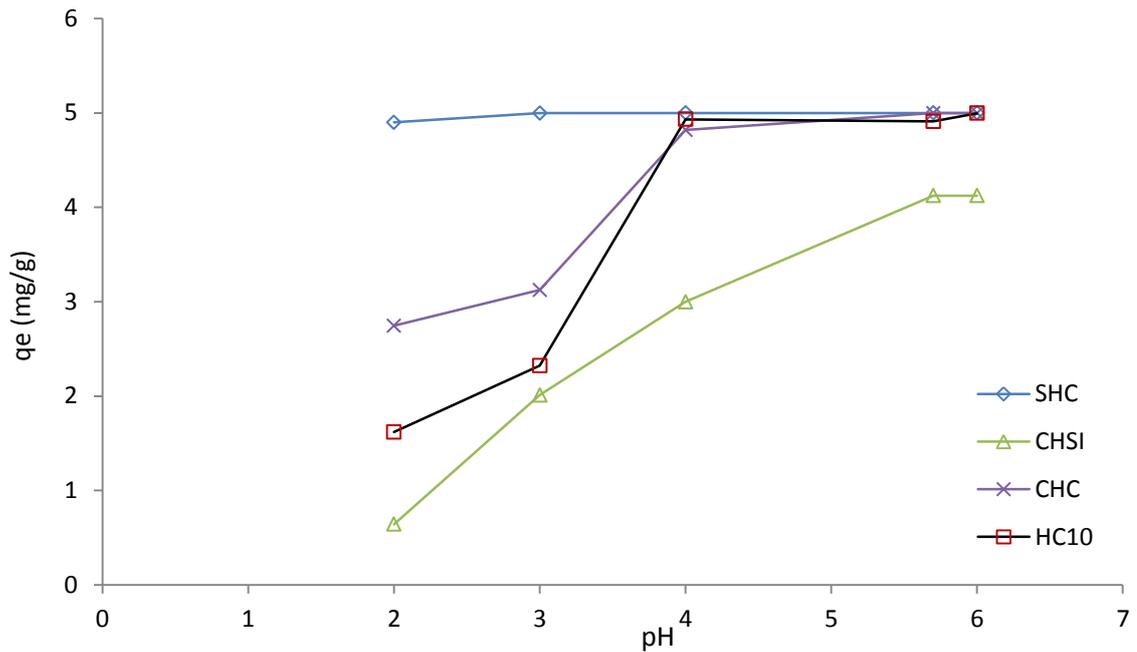


Figure IV.5 Influence du pH sur l'adsorption du plomb (II) par HC10, CHC, SHC et CHSI.

IV.4.3 Etude de l'influence de la quantité d'argile

Le poids de l'adsorbant est considéré comme le paramètre le plus important dans le procédé d'adsorption des métaux lourds.

L'effet de la masse de l'absorbant sur l'élimination de Pb^{2+} des solutions est illustré sur la figure IV.6. Il est évident que, quelle que soit la nature de l'adsorbant utilisé, l'élimination de Pb^{2+} augmente rapidement quand la masse de la bentonite augmente de 0,25 à 1 g/l. Ensuite, la capacité d'adsorption de Pb^{2+} par la bentonite modifiée diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant. Aux fortes doses de bentonite, la concentration en métal disponible est insuffisante pour couvrir complètement les sites échangeables de l'adsorbant. De plus, l'interférence entre les sites de liaison due à l'augmentation de la concentration en adsorbant peut entraîner une élimination spécifique faible (**Yang et al, 2010**). Avec une masse de bentonite modifiée de 1 g/l, l'efficacité d'élimination de Pb^{2+} était de 82,35 mg/g, 73,17 mg/g, 22,66 mg/g et 6,205 mg/g pour SHC, CHC, HC10 et CHSI, respectivement.

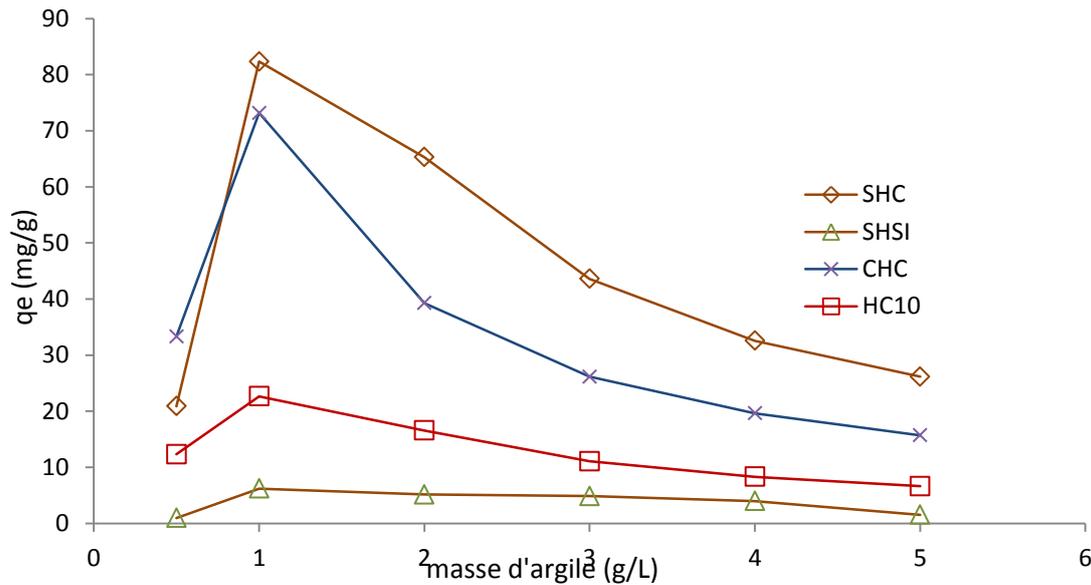


Figure IV.6 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du Pb(II) par HC10, CHC, SHC et CHSI.

IV.4.4 Influence de la concentration initiale du pb(II)

L'effet de la concentration initiale du Pb(II) sur la capacité d'adsorption des argiles (HC10, CHC, SHC et CHSI) a été étudiée en faisant varier la concentration initiale des métal lourd de 5 à 200 mg/l.

La figure IV.7 présente la quantité du plomb(II) adsorbée par unité de masse en fonction de la variation de la concentration d'équilibre. L'expérimentation relève la séquence d'affinité suivante : SHC > CHC > HC10 > CHSI.

On constate que la quantité du plomb(II) adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du plomb(II) mise en solution, quand la concentration du plomb augmente à 150 mg/l pour SHC, 100 mg/l pour CHC et HC10 et 15 mg/l pour CHSI. Pour des concentrations supérieures à ces valeurs l'adsorption du plomb devient constante d'où l'apparition presque d'un plateau indiquant que les pores des trois argiles sont saturés (Kubilay, 2007). Tandis que pour CHSI, la sorption atteint une valeur maximale puis une désorption du plomb apparait. Ces résultats sont en accord avec ceux de Erdemoğlu et al (2004).

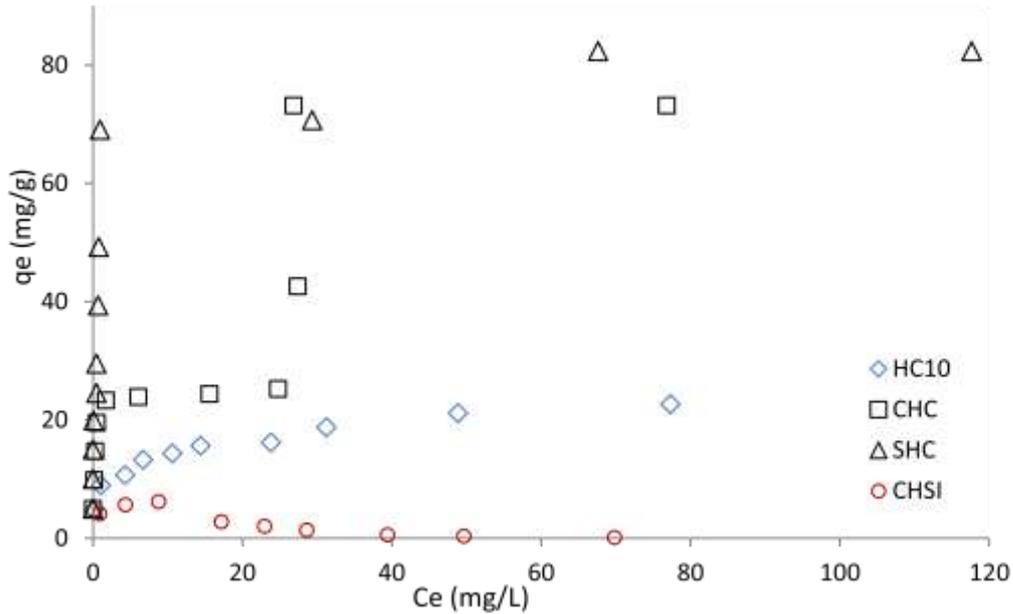


Figure IV.7 Isothermes d'adsorption du plomb (II) sur les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI.

Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les deux modèles empiriques de de **Langmuir (1918)** et **Freundlich (1906)**. Les équations de ces modèles sont mentionnées dans le premier chapitre.

La représentation graphique (figure IV.8) de la variation du rapport (C_e/q_e) en fonction de (C_e) donne lieu à des droites à partir desquelles les valeurs théoriques du modèle Langmuir q_m et K_L sont calculées à l'aide des pentes et des ordonnées à l'origine.

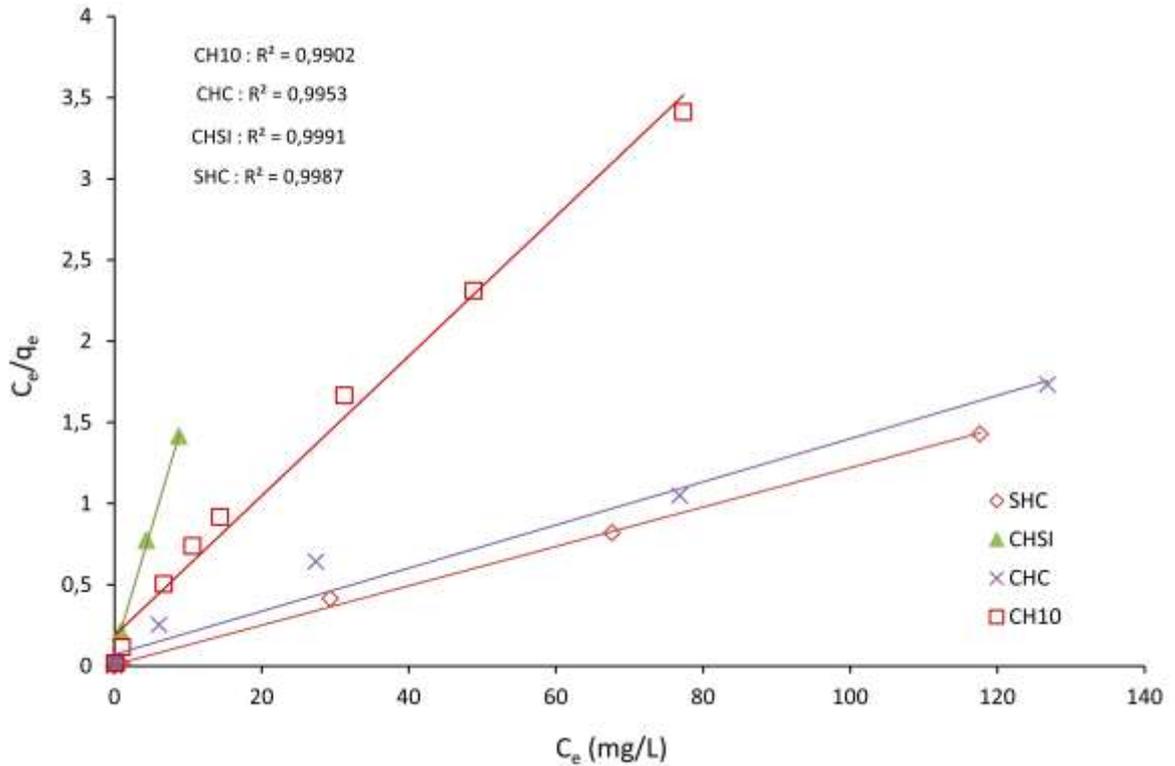


Figure IV.8 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Pb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

La représentation graphique de l'isothermes Freundlich (Figure IV.9), donnant la variation de $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$, conduit à des droites de régressions à partir desquelles les valeurs théoriques de Freundlich n et k_F sont calculées.

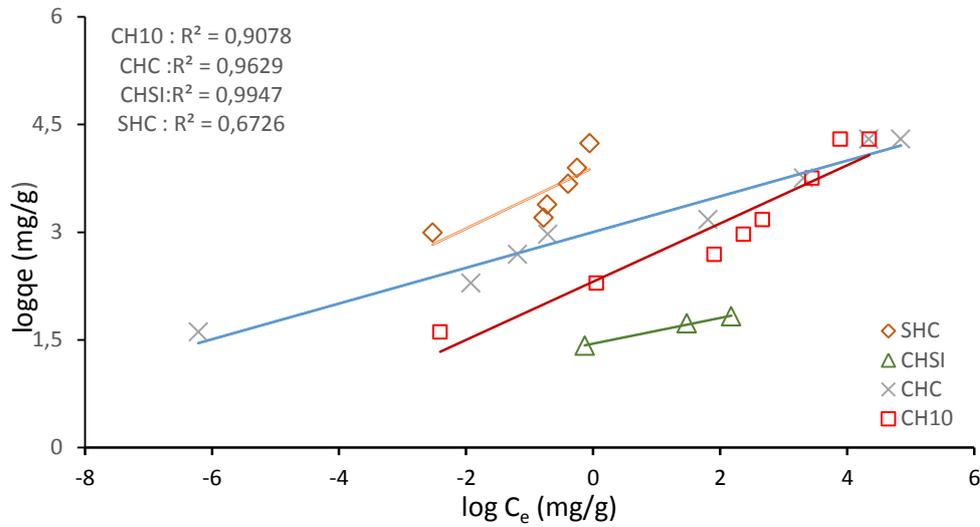


Figure IV.9 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Pb(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

En comparant le coefficient de détermination R^2 (tableau IV.2), il apparaît que l'adsorption de plomb(II) sur SHC, CHC, HC10 est mieux décrite par le modèle de Langmuir plutôt que Freundlich. D'où la supposition que le phénomène d'adsorption étudié se produit en monocouche sur des sites actifs ayant des affinités quasi-similaires vis-à-vis du métal. Tandis que l'adsorption du plomb par l'échantillon CHSI peut être décrite par les deux modèles Langmuir ($R^2 = 0,999$) et Freundlich ($R^2 = 0,999$).

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimés par le paramètre d'équilibre, R_L (Fan et al, 2014 ; Yang et al, 2010) sans dimension, dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquides et solides. Il est exprimé par l'équation (IV.5):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (IV.5)$$

où C_0 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) est la concentration initiale en plomb(II) et K_L ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Le facteur R_L donne des informations sur le processus d'adsorption à être irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$). Comme le montre la courbe de R_L en fonction de C_0 (Figure IV.10) et le tableau IV.2, les valeurs de R_L pour les quatre adsorbants sont entre zéro et l'unité ce qui indique que ces adsorbants présentent une adsorption favorable pour les ions plomb.

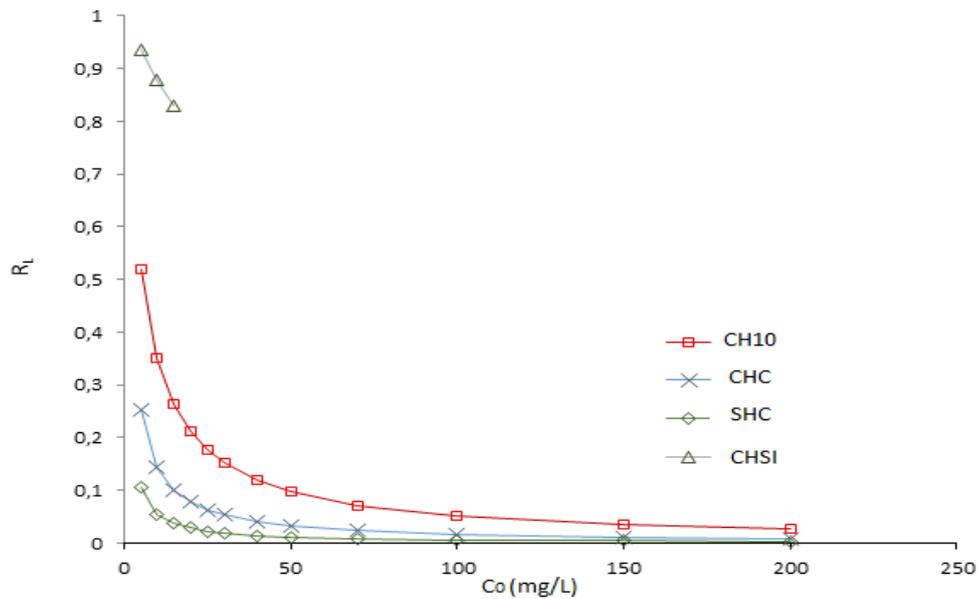


Figure. IV 10 Facteur de séparation pour l'adsorption du plomb (II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

Le modèle de Freundlich peut fournir des informations précieuses sur le processus d'adsorption. La constante de Freundlich, n , qui représente l'intensité d'adsorption (ou l'hétérogénéité de surface) de l'adsorbant, peut également fournir un éclairage précieux en ce qui concerne le caractère favorable du processus d'adsorption. En général, si $n > 1$, l'adsorbant présente de bonnes caractéristiques d'adsorption (**Hamadneh, 2015**). Les valeurs de n sont respectivement 5,076, 4,444, 4,602 et 5,552 pour CHC, HC10, SHC et CHSI (tableau IV.2), ce qui implique que le plomb(II) est adsorbé de manière favorable sur ces adsorbants. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu à partir des valeurs R_L .

Tableau IV.2: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb(II) par les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI.

Modèle	Paramètre	HC10	CHC	SHC	CHSI
Langmuir	q_m (mg/g)	23,809	76,923	83,333	6,583
	R^2	0,994	0,998	0,996	0,999
	R_L	0,029–0,549	0,0084–0,253	0,0029–0,104	0,038–0,107
Freundlich	K_f	8,423	16,887	34,6	4,245
	n	4,444	5,076	4,608	5,552
	R^2	0,990	0,902	0,921	0,9947

IV.5 Adsorption du cuivre

IV.5.1 Etude cinétique

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption du cuivre(II) sur les supports argileux : HC10, CHC, SHC et CHSI et de comparer la vitesse de sorption de chaque support, des études de cinétique ont été réalisées en fonction du temps. Les études cinétiques (figure IV.11) ont été effectuées suivant le même protocole utilisé pour l'adsorption du plomb(II). La première remarque est l'affinité des quatre supports argileux au cation métallique Cu(II). SHC présente toujours le grand pourcentage de rétention, suivi par CHC, HC10 et enfin CHSI.

L'adsorption de Cu(II) sur SHC, CHC et HC10 est quasi-instantanée puisqu'après 30 min un plateau est atteint; tandis que pour CHSI, l'adsorption du Cu(II) est un peu plus lente que les trois autres, elle est complète au bout de 40 min, mais elle reste une réaction à temps court par rapport à d'autres réactions d'adsorption qui peuvent durer plusieurs heures (Wong, 2000). Cette différence de la vitesse d'adsorption est liée à la nature hétérogène de ces surfaces et à la différence de leurs propriétés physico-chimiques.

Au début du processus, la vitesse d'adsorption initiale du métal est très élevée en raison de la disponibilité des sites d'adsorption. Étant donné que les sites d'adsorption ont été progressivement saturés, l'adsorption devient lente et la

cinétique devient plus dépendante de la vitesse à laquelle les adsorbats ont été transportés aux sites d'adsorption (Abollino, 2008). La quantité d'adsorption du métal sur l'interface de ces adsorbants a varié dans l'ordre décroissant suivant $SHC > CHC > HC10 > CHSI$.

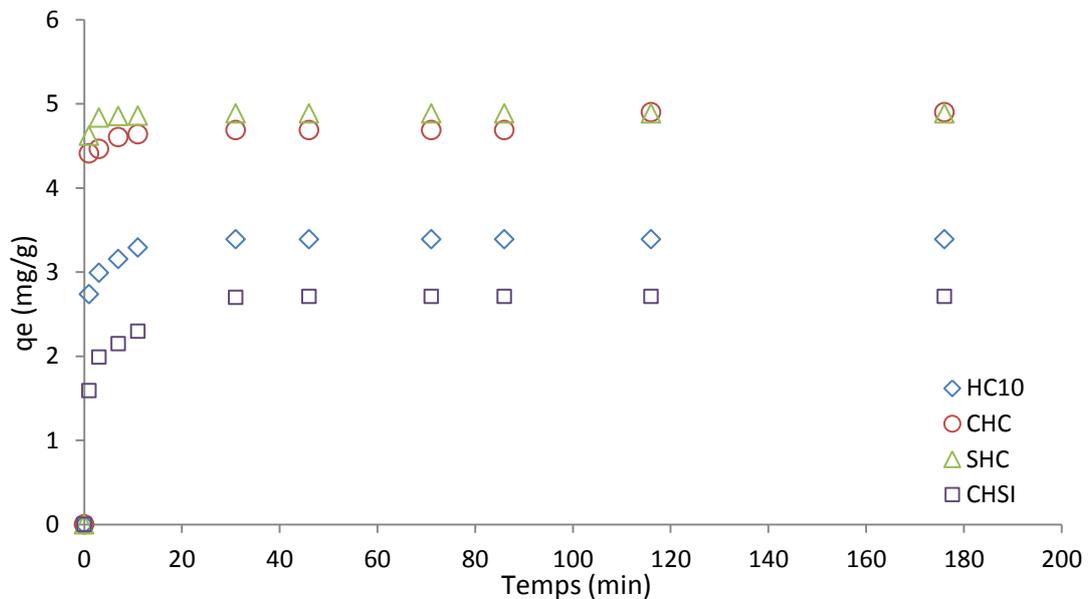


Figure IV.11 Cinétiques de l'élimination du cuivre(II) par les adsorbants par HC10, CHC et SHC et CHSI.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre(II) sur les matériaux élaborés est effectuée en utilisant les modèles décrits précédemment : modèle du premier ordre (figure IV.12), modèle du pseudo second ordre (figure IV.13) et modèle de diffusion intraparticulaire (figure IV.14). Le but de l'application de ces modèles est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d'adsorption.

Le tableau IV.3 présente les différents paramètres cinétiques calculés à partir de la représentation graphique de ces trois modèles. Pour le modèle du premier ordre, les courbes obtenues sont linéaires, les coefficients de corrélation sont compris entre 0,835 et 0,987 et les valeurs de (q_e) déduites ne correspondent pas aux valeurs de q_e expérimentales (Tableau IV.3).

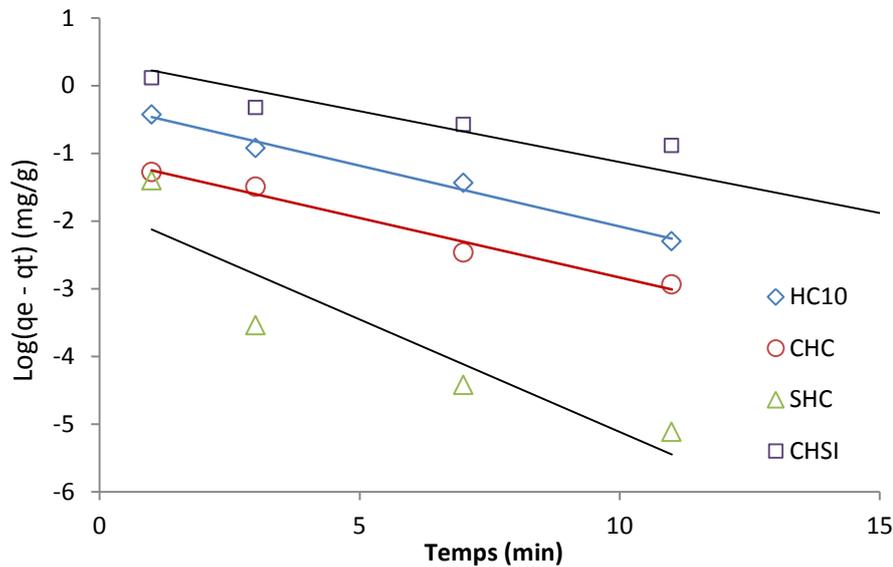


Figure IV.12 Représentation du modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) sur les adsorbants par les HC10, CHC et SHC et CHSI.

Les courbes du pseudo second ordre ont une meilleure linéarisation et présentent une excellente corrélation (les coefficients de corrélations ne s'écartent pas de l'unité).

Les valeurs de la quantité d'adsorption du cuivre(II) calculée à partir du modèle pseudo seconde ordre sont les plus proches de celles déterminées expérimentalement pour tous les solides ce qui indique l'adéquation de l'utilisation de ce modèle à décrire l'adsorption du cuivre par ces supports (Tableau IV.3). Même tendance a été également reportée par plusieurs auteurs (**Soleimani et al, 2015, Zhi-rong et al, 2010 ; Li, 2010, Cho et al, 2012 ; Pawar et al, 2016**)

La figure IV.14 illustre que les courbes de transfert intraparticulaire ne passent pas par l'origine. Ceci explique que la diffusion n'est pas l'étape limitante et qu'ils existent d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption du cuivre(II) tels que l'échange d'ions. Des résultats similaires sont reportés dans la littérature (**Pawar et al, 2016**)

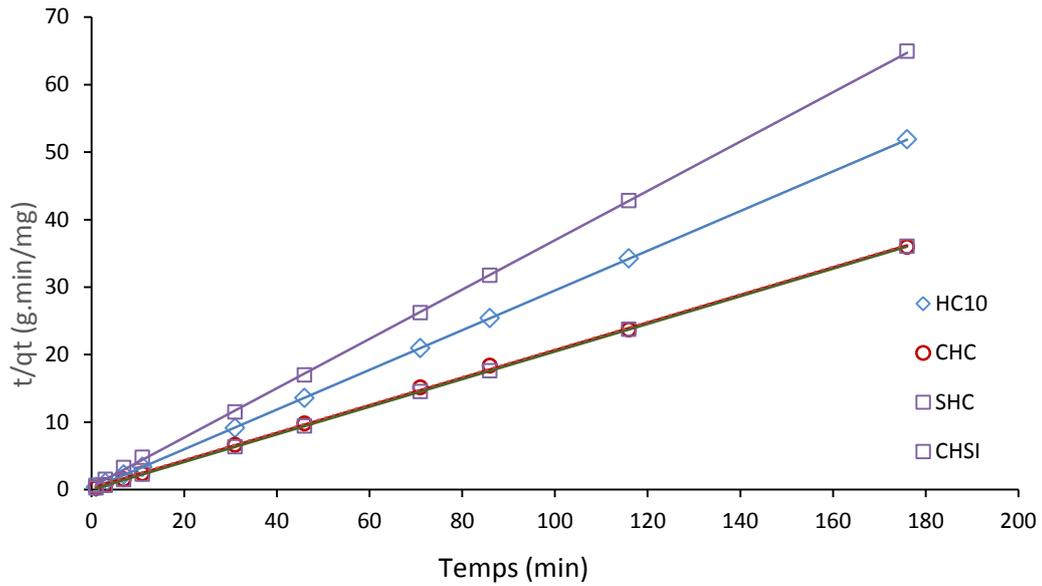


Figure IV.13 Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption de Cu(II) par les argiles HC10, CHC et SHC et CHSI.

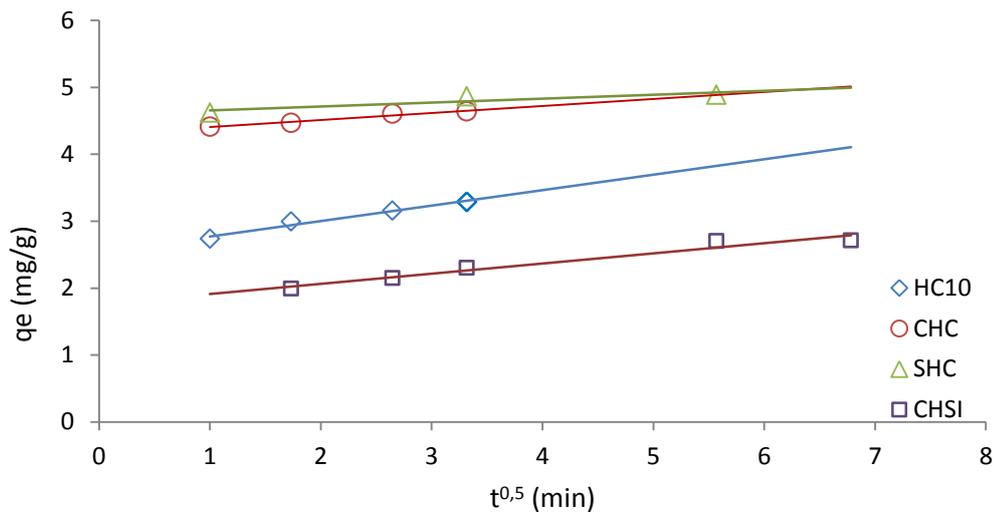


Figure IV.14 Courbes de transfert intraparticulaire pour l'adsorption de Cu(II) par les argiles HC10, CHC, SHC et CHSI.

Tableau IV.3 Paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

Modèle cinétique	Paramètre	HC10	CHC	SHC	CHSI
premier ordre $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e (mg.g ⁻¹)	0,718	0,339	0,167	1,456
	k_1 (min ⁻¹)	0,163	0,180	0,332	0,150
	R^2	0,968	0,978	0,834	0,981
Pseudo second ordre $t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t$	q_e (mg.g ⁻¹)	3,389	4,7167	4,7167	2,740
	k_1 (min ⁻¹)	0,163	0,180	0,338	0,338
	R^2	0,999	1,000	1,000	0,999
Diffusion intraparticulaire $qt = K_3 \cdot t^{0,5} + I$	K_3 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,231	0,105	0,058	0,152
	I (mg/g)	2,542	4,302	4,600	1,761
	R^2	0,949	0,975	0,957	0,958
q_e (expérimental)	q_e (mg.g ⁻¹)	3,392	4,711	4,885	2,712

IV.5.2 Effet du pH

Pour optimiser le pH, une étude de l'adsorption du Cu(II) en fonction de la variation du pH allant de 2 à 6. Les résultats de cette étude (Figure IV.15) montrent que la quantité de métal adsorbée augmente en fonction de l'augmentation du pH de la solution. L'adsorption maximale est presque complète (100%) à pH = 5,6. Pour les valeurs de pH > 5,6, un plateau est atteint. Ces résultats peuvent être expliqués, par le fait qu'à un pH faible, une compétition est établie entre les ions hydronium et les ions Cu(II) présents dans la solution entourant l'adsorbant (Ma et al, 2016). Lorsque le pH augmente, la concentration en ions hydronium dans la solution diminue et les ions Cu(II) atteignent facilement les sites disponibles dans le solide, et par conséquent, l'adsorption du cuivre(II) croit (Ma et al, 2016).

On observe également que la quantité de cuivre(II) adsorbée augmente en fonction de l'adsorbant utilisé dans l'ordre croissant suivant : CHSI < HC10 < CHC < SHC.

Ceci peut s'expliquer comme suit : les cations échangeables Na^+ sont plus mobiles et sont échangés plus facilement que les Ca^{2+} et H^+ . Une augmentation du pH de la solution conduit à une réduction de la répulsion électrostatique et par conséquent une augmentation de la quantité de cuivre(II) adsorbée (Abollino, 2008).

Afin d'éviter la précipitation du cuivre(II) qui se produit à un pH élevé, une valeur de pH de 5,7 est utilisée pour toutes les mesures ultérieures.

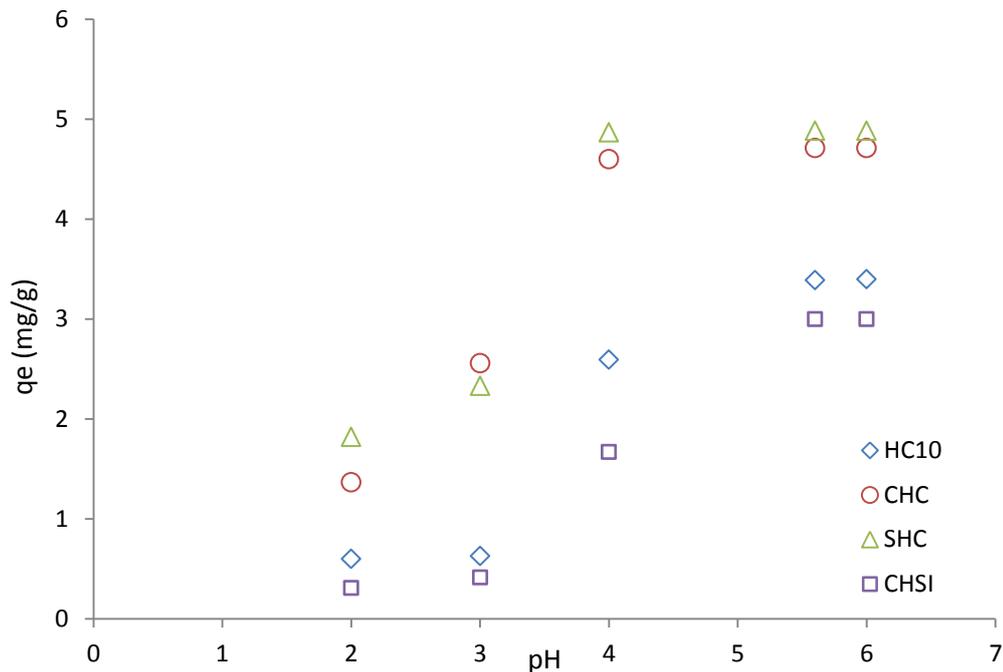


Figure IV.15 Influence du pH sur l'adsorption du cuivre(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

IV.5.3 Etude de l'influence de la quantité de l'adsorbant

Différentes quantités d'argile dans la gamme de 0,25 à 4,0 g de chaque adsorbant (HC10, CHC, SHC et CHSI) ont été ajoutées à des solutions de Cu(II) de concentration constante. Il est évident que, quelle que soit la nature de l'adsorbant utilisé, le pourcentage d'adsorption de cuivre(II) augmente jusqu'à une certaine limite avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant comme le montre la figure IV.16 qui représente la quantité du polluant adsorbée par gramme d'argile en fonction de la masse de l'adsorbant. Le maximum d'adsorption est observé pour une

concentration de 1g/l pour chaque adsorbant, ensuite elle décroît. La diminution de la densité d'adsorption peut être dû au fait que lorsque la masse de l'adsorbant est inférieure à 1g, les ions métalliques peuvent facilement atteindre les sites d'adsorption. Pour des quantités supérieures à 1 g le nombre de ces sites par unité masse diminue en raison de l'agrégation et de floculation des particules (Soleimani et al, 2015). Par conséquent, une masse d'adsorbant de 1 g l^{-1} est utilisée pour toutes les mesures suivantes.

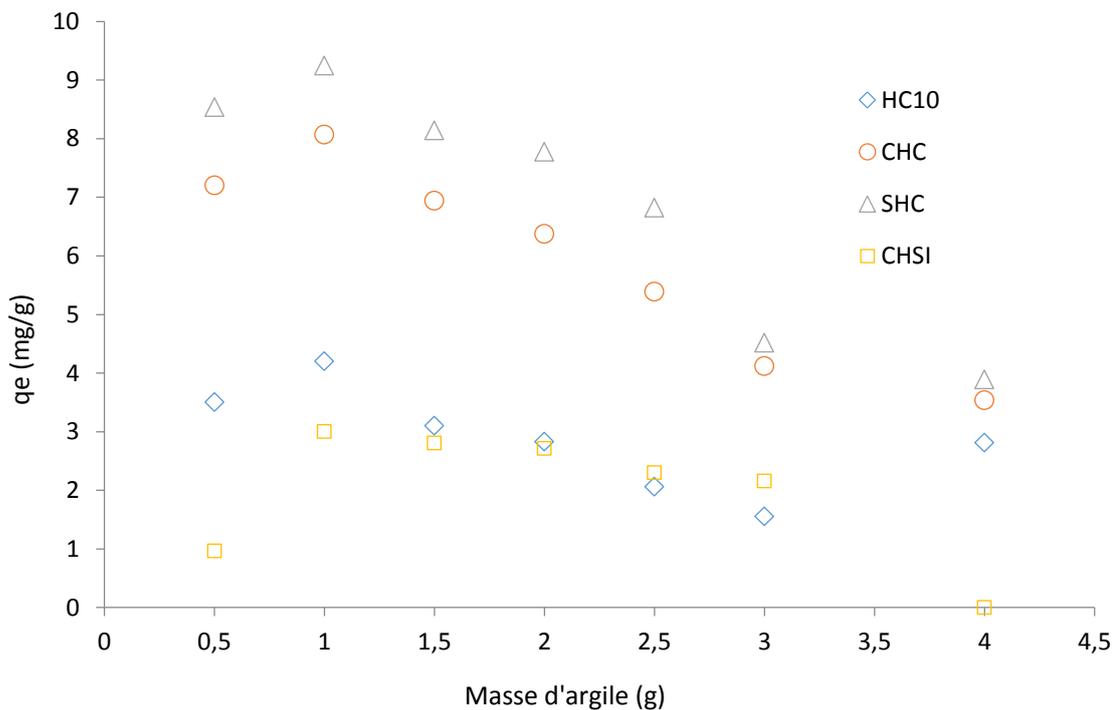


Figure IV.16 Influence de la quantité d'argile sur l'adsorption du Cu(II) par HC10, CHC, SHC et CHSI.

IV.5.4 Influence de la concentration initiale du cuivre(II)

L'influence de la concentration initiale de cuivre(II) sur la capacité d'adsorption des trois adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI a été étudiée pour des concentrations de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 70, 100 et 150 mg de Cu(II) par litre de solution et à pH égale à 5,7. Les résultats illustrés sur la figure IV.17, montrent une augmentation de la quantité de Cu(II) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de

45 minutes, la capacité d'adsorption enregistrée est de $23,923 \text{ mg.g}^{-1}$, $17,363 \text{ mg.g}^{-1}$ et $15,200 \text{ mg.g}^{-1}$ pour SHC, CHC et HC10, respectivement. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de cuivre(II) augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption de CHSI donne une courbe constante sur la plage des concentrations, ce qui laisse suggérer que cette adsorption peut être attribuée à la formation d'un complexe entre le matériau CHSI et le métal (Erdemoglu et al, 2004). L'échantillon SHC présente la plus grande affinité pour l'adsorption du cuivre. L'expérimentation relève la séquence d'affinité suivante : SHC > CHC > HC10 > CHSI.

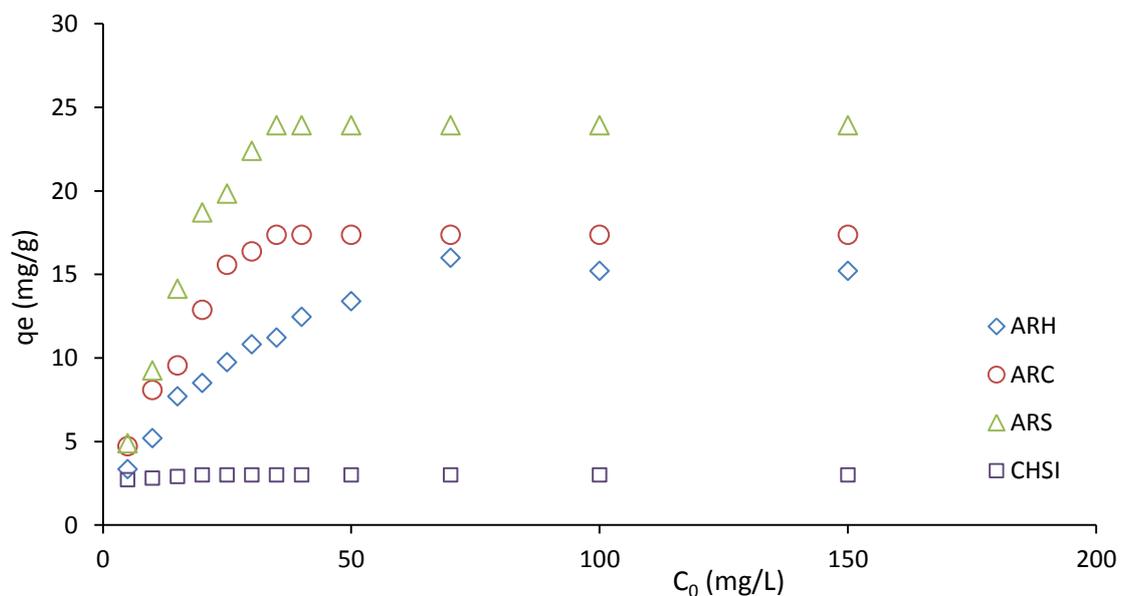


Figure IV.17 Influence de la concentration initiale du Cu(II) sur la capacité d'adsorption du Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

Les résultats obtenus ont été modélisés par les deux modèles empiriques : Langmuir (figure IV.17 et figure IV.19) et Freundlich (figure IV.20)

La représentation graphique de R_L en fonction de C_0 (Figure IV.21) montre que la favorabilité de l'adsorption augmente dans le sens CHSI- HC10- CHC- SHC qui confirme les résultats trouvés où il est montré que l'adsorption de cuivre (II) est

plus facilement faite avec l'adsorbant préalablement échangée avec le sodium. Des résultats similaires ont également été observés lors de l'adsorption de des métaux lourds sur des argiles par **Liu et al (2016)**.

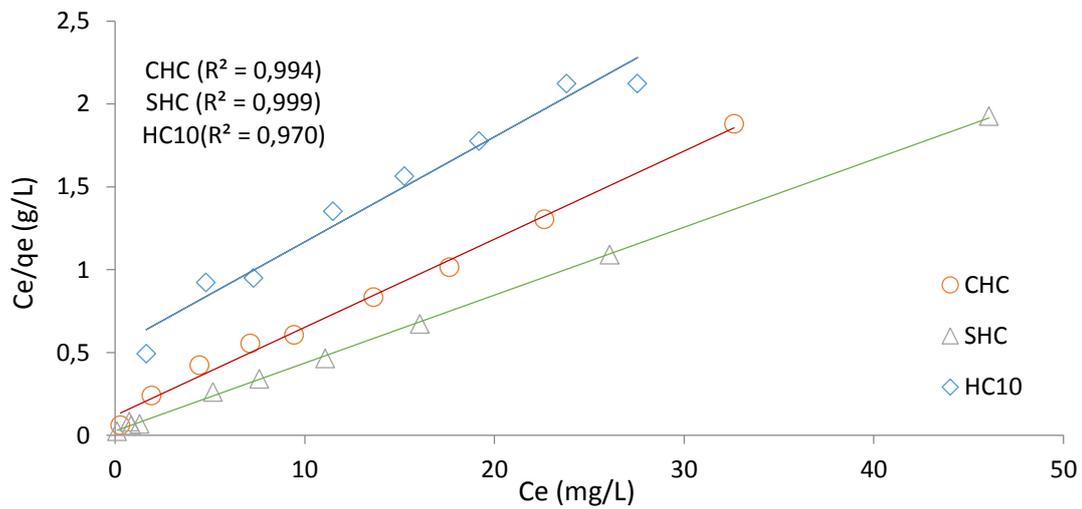


Figure IV.18 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC et SHC.

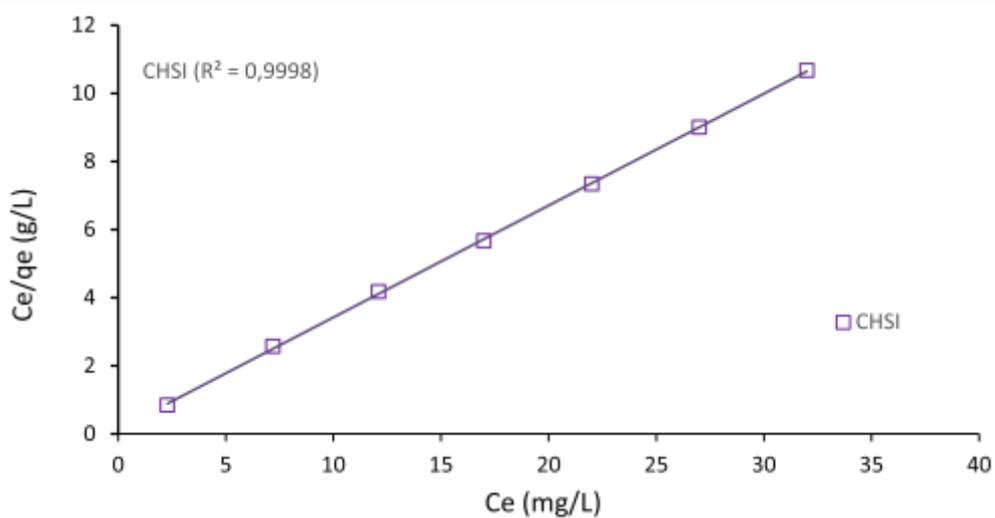


Figure IV.19 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cu(II) par CHSI.

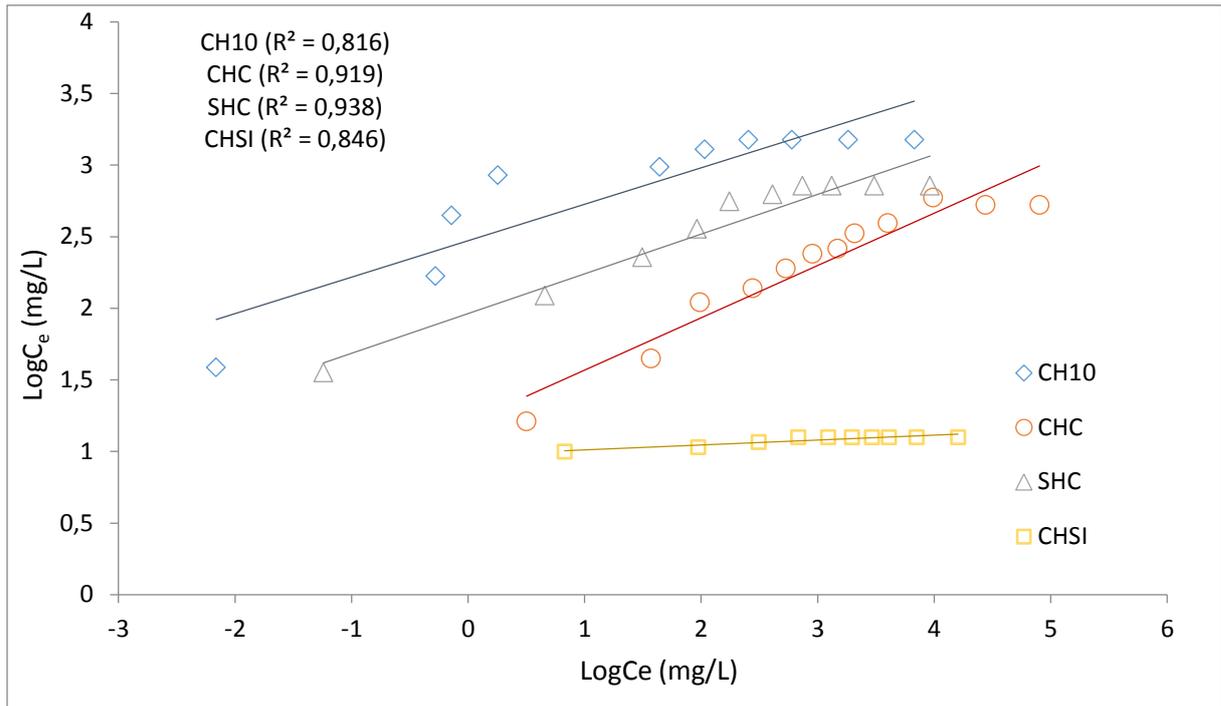


Figure IV.20 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption Cu(II) par les adsorbants HC10, CHC, SHC et CHSI.

En comparant le coefficient de détermination R^2 (Tableau IV.4), il apparaît que le modèle de Langmuir est le plus représentative des quatre échantillons avec les capacités des 3,047 mg/g, 15,241 mg/g, 18,182, 24,390 pour CHSI, HC10, CHC et SHC, respectivement.

La représentation graphique de R_L en fonction de C_0 (Figure IV.21) montre que la favorabilité de l'adsorption augmente dans le sens CHSI- HC10- CHC- SHC qui confirme les résultats antérieurs où il est montré que l'adsorption de cuivre (II) est plus facilement fait avec l'adsorbant préalablement échangée avec le sodium. Des résultats similaires ont également été observés lors de l'adsorption de des métaux lourds sur des argiles par **Liu et al (2016)**.

Le tableau IV.4 fait également état des valeurs de R_L et illustre bien une adsorption très favorable du métal lourd sur nos matériaux argileux.

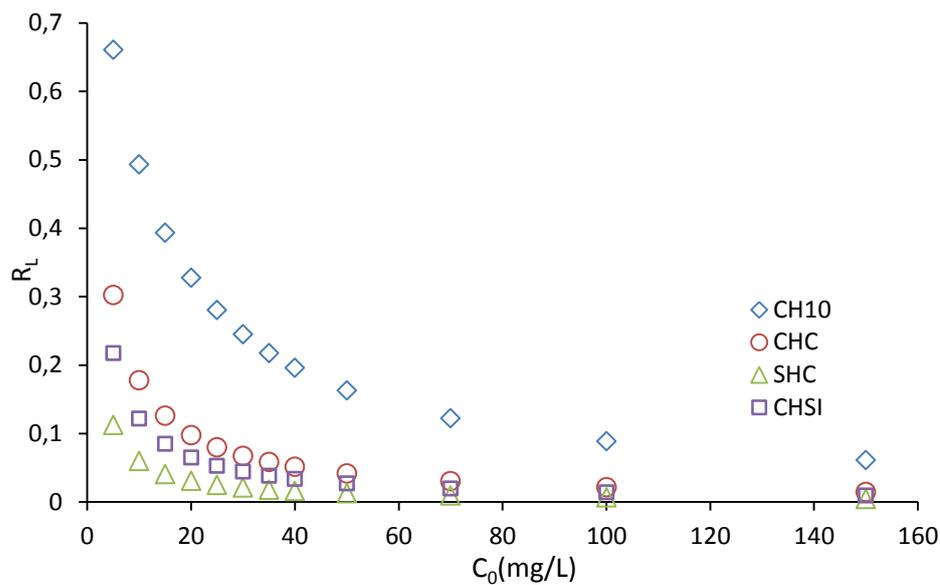


Figure IV.21: Facteur de séparation pour l'adsorption du cuivre (II) par HC10, CHC, SHC et CHSI

Tableau IV.4: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb(II) par les adsorbants SHC, CHC, HC10 et CHSI.

Modèle	Paramètre	HC10	CHC	SHC	CHSI
Langmuir	q_m (mg/g)	15,773	18,182	24,390	3,048
	R^2	0,975	0,994	0,999	0,999
	R_L	0,061–0,661	0,014–0,302	0,004–0,112	0,008–0,217
Freundlich	R^2	0,816	0,919	0,938	0,846
	q_e (mg/g)	15,200	17,363	23,923	3,000

IV.6 Effet de compétition entre le cuivre et le plomb

Les résultats d'adsorption des deux métaux lourds, le cuivre et le plomb, montrent une meilleure adsorption sur les quatre matériaux dans le cas du plomb par rapport à celle du cuivre. Pour cela, un test concernant la compétition d'adsorption entre les deux métaux sur ces argiles a été réalisé.

Des quantités de CH10, CHC, SHC et CHSI sont dispersées dans une solution du cuivre et du plomb à concentration égale. Les échantillons sont mis sous agitation pendant le temps d'équilibre de chaque matériau.

Les résultats montrent qu'on a une meilleure adsorption du plomb par rapport à celle du cuivre sur les quatre matériaux préparés (figure IV.22). Les quantités des deux métaux récupérés par l'argile sodée sont plus importantes que celles des autres matériaux et ceci due à la grande capacité d'échange cationique qui caractérise le matériau SHC par rapport aux autres adsorbants préparés.

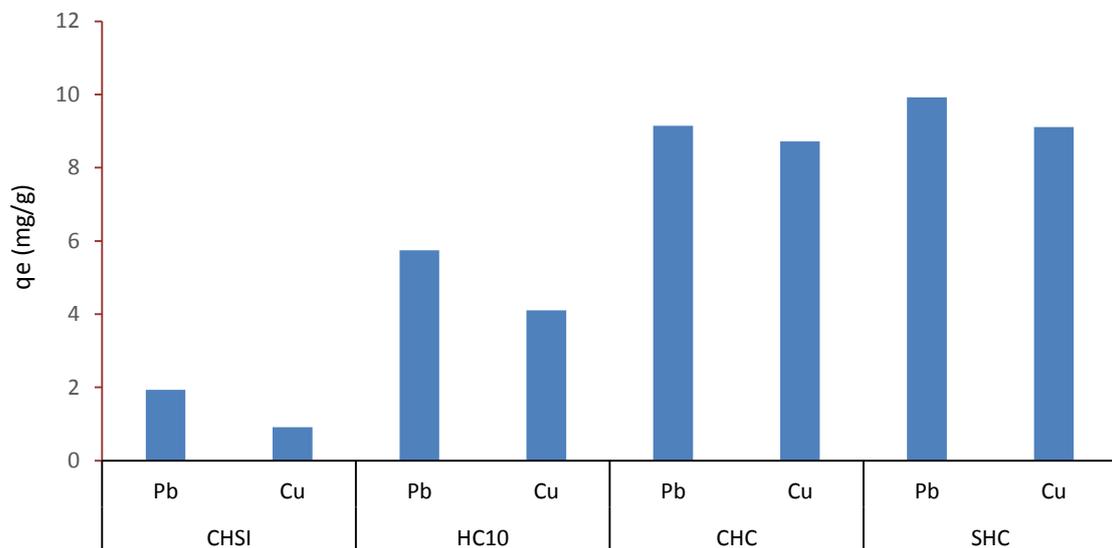


Figure IV.22 Compétition d'adsorption du cuivre(II) et du plomb(II) sur HC10, CHC, SHC et CHSI

IV.7 Comparaison de Capacités d'adsorption du Pb (II) et Cu(II) par les supports argileux élaborés à d'autres adsorbants de la littérature.

La capacité d'adsorption de nos supports argileux SHC, CHC, HC10 et CHSI vis à vis des ions métalliques Pb(II) et Cu(II) a été comparée avec celles des autres adsorbants rapportés dans la littérature. Ces valeurs des capacités d'adsorption sont présentées sur le tableau IV.5. La bentonite Algérienne sous ses formes modifiées présentent donc des capacités d'adsorption du plomb(II) et du cuivre(II)

raisonnables par rapport à d'autres adsorbants et qui peuvent être élevées en comparaison à celles d'autres supports.

Les résultats indiquent que l'échantillon SHC a une assez haute capacité pour l'élimination des ions de plomb et du cuivre. Ceci suggère que l'argile de Maghnia modifiée constitue une solution efficace pour le traitement des effluents pollués par les métaux lourds.

Tableau IV.5 Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de SHC, CHC, HC10 et CHSI avec divers supports pour la rétention du Pb (II) et Cu(II)

Plomb(II)		
Adsorbant	qm(mg/g)	Reference
Modified palygorskite	18,23	(Shirvani et al, 2015)
PVA-modified Kaolinite	36,23	(Mbaye et al, 2014)
3-aminopropyltriethoxysilane	3,02	(Mbaye et al, 2014)
Acid-activated bentonite	2,3175	(Kul & Koyuncu, 2010)
Acid activated montmorillonite	34,00	(Bhattacharyya et Gupta, 2007)
Na-Bentonite	47,81	(Yang et al, 2010)
SHC	82,45	Présent travail
CHC	73,17	Présent travail
HC10	23,809	Présent travail
CHSI	6,205	Présent travail
Cuivre(II)		
Ghezeljeh nanoclay	2,500	Soleimani et al (2015)
Ca-montmorillonite	12,633	Wu et al (2011)
Charbon actif	19,5	Madhava Rao et al (2009)
Na-bentonite	17,8	Zhi-rong et al (2010)
Sodium dodecyl sulfate modified Fe-pillared montmorillonite	11,0–20,6	Li et Wu(2010)
chitosan/clay/magnetite composite	17,2	Cho et al (2012)
Acid-activated bentonite	3,787	Pawar et al (2016)
Ca- montmorillonite	14,87	Ma et al (2016)
cationic surfactant modified	14,15	Ma et al (2016)
zwitterionic surfactant modified montmorillonite	2,94	Ma et al (2016)
CHSI	3,00	Présent travail
HC10	15,200	Présent travail
CHC	17,363	Présent travail
SHC	23,923	Présent travail

IV.8 Conclusion

L'adsorption des deux métaux lourds a abouti à des résultats différents, selon la modification qu'elle a subie. Il ressort de cette étude les résultats suivants :

- La cinétique d'adsorption obéit au modèle du second pseudo ordre et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante.
- Le pH et la quantité d'adsorbant et l'adsorbat influent sur la fixation du cuivre (II) et du plomb(II) sur les quatre matrices préparées.
- L'isotherme de Langmuir est le modèle qui caractérise le mieux l'adsorption.

L'échantillon SHC demeure le meilleur adsorbant pour les deux métaux, par ailleurs on suggère que l'adsorption sur CHSI peut être attribuée à la formation d'un complexe entre l'échantillon CHSI et le métal.

L'ordre de réactivité des deux métaux vis-à-vis des quatre matrices préparées est le suivant : SHC > CHC > HC10 > CHSI.

Par conséquent, compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, l'argile sodée bon marché et facile à préparer à partir d'un matériau naturel pourrait être considérée comme un matériau assez prometteur pour être utilisé en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination des métaux présents dans les effluents liquides.

IV.8 Références

- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37, 1619–1627.
- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science*, 38 (3), 227–236.

- Arief V.O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. (200) Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 36(12), pp. 937-962,
- Asokbunyarat V., van Hullebusch E D., Lens P. N. L., Annachhatre A. P. (2017) Immobilization of Metal Ions from Acid Mine Drainage by Coal Bottom Ash. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228:328.
- Bhattacharyya K. G., Sen Gupta S. (2006) Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution *Separation and Purification Technology*, 50(3), 388–397.
- Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Kim Y., Schwartz F. W., Lee E.-S., Song H. (2012) A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V), *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 654–662
- Chu Y., M. A. Khan, Wang F., Xia M., Lei W., Zhu S. (2019) Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite, *Advanced Powder Technology*, 30 (5), 1067-1078.
- Erdemoğlu M., Erdemoğlu S., Sayılkan F., Akarsu M., Şener Ş., Sayılkan H. (2004) Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb (II) ion adsorption property; *Applied Clay Science*, 27 (1-2), 41–52.
- Fan H., Zhou L., Jiang X., Huang Q. & Lang W. (2014) Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite, *Applied Clay Science*, 95, 150–158.
- Freundlich H. M. F. (1906) Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2002). Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797–815.
- Jain C. K., Ram D. (1997) Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river kali, *Water Research*, 31, 154–162.

- Kostenko L. S., Tomashchuk I. I., Kovalchuk T.V., Zaporozhets O. A (2019) Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity, *Applied Clay Science*, 172, 49–56.
- Kubilay Ş., Gürkan R., Savran A., Şahan T.(2007) Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, *Adsorption*, 13(1), 41–51.
- Lackovic K., Angove M. J., Wells J. D, Johnson B. B (2003) Modeling the adsorption of Cd(II) onto Mulloorina illite and related clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257 (1), 31–40.
- Lackovic K., Wells J. D. , Johnson B., Angove M. J (2004) Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and Mulloorina illite in the presence of citric acid *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 86-93.
- Langmuir I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Li S.-Z., Wu P.-X. (2010) Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu (II) and Co (II), *Journal of Hazardous Materials*. 173 62–70
- Liu Y, Shen X, Xian Q, Chen H, Zou H, Gao S (2006) Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5, *Journal of Hazardous Materials*, 137(2):1149–1155.
- Liu X., Hicher P., Muresan B., Saiyouri N., Hicher P.-Y. (2016) Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions, *Applied Clay Science*, 119, 365–374.
- Ma L., Chen Q., Zhu J., Xi Y., He H., Zhu R., Tao Q., Ayoko, G. A. (2016) Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems, *Chemical Engineering Journal*, 283, 880–888.

- Madhava Rao M. , Ramana D. K., Sessaiah K., Wang M. C., Chang Chien S. W., Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1006–1013.
- Mbaye A., Diop C. A. K., Mieke-Brendle J., Senocq F., Maury F. (2014) Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions, *Clay Minerals*, 49(4), 527–539.
- Niu Y., Ying D., Li K., Wang Y., Jia J. (2017) Adsorption of heavy-metal ions from aqueous solution onto chitosan-modified polyethylene terephthalate (PET), *Research on Chemical Intermediates*, 43 (7), 4213–4225.
- Pawar R. R., Lalhmunsiana, Bajaj H. C., Lee S.-M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 213–223.
- Piri S, Alikhani Zanjani Z, Piri F, Zamani A, Yaftian M, Davari M (2016) Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14:20.
- Potgieter J. H., S. S. Potgieter-Vermaak, P. D. Kalibantonga (2006) Heavy metals removal from solution by palygorskite, *Clay Minerals Engineering*, 19, 463-470.
- Ray P. Z., Shipley H. J (2015) Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review, *RSC Advances*; 5, 29885–29907.
- Sheng P. X., Ting Y.-P., Chen, J. P. & Hong, L. (2004) Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 131–141.
- Soleimani M., Siahpoosh Z. H. (2015) Ghezeljeh nanoclay as a new natural adsorbent for the removal of copper and mercury ions: Equilibrium, kinetics

and thermodynamics studies, Chinese Journal of Chemical Engineering, 23, 1819–1833.

- Wang Q., Chang X., Li D., Hu Z., Li R., He Q. (2011) Adsorption of chromium(III), mercury(II) and lead(II) ions onto 4-aminoantipyrine immobilized bentonite, Journal of Hazardous Materials, 186 (2–3) 28, 1076-1081.
- Wu P., Zhang Q., Dai Y., Zhu N., Dang Z., Li P., Wu J., Wang X. (2011) Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite, Geoderma, 164, 215–219.
- Yang S., Zhao D., Zhang H., Lu S., Chen L., Yu X. (2010) Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-Bentonite suspensions. Journal of Hazardous Materials, 183, 632–640.
- Wong J.P.K., Wong Y.S., Tam N.F.Y. (2000) Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate), Bioresource Technology, 73, 133–137.
- Zhi-rong L., Shao-qi Z. (2010) Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, Process Safety and Environmental Protection, 88, 62–66.

Conclusion générale

La pollution de plus en plus importante des eaux incite à rechercher des méthodes de dépollution faciles à mettre en œuvre, peu coûteuses et adaptées à notre environnement.

L'objectif principal de ces travaux de thèse est de développer d'une part de nouveaux adsorbants en utilisant un solide naturel, et d'autre part de les utiliser pour la dépollution des eaux polluées par les métaux lourds.

L'argile, matériau naturel abondant, peu coûteuse dotée de propriétés remarquables présente une piste de développement prometteuse. Dans ce contexte l'argile de Maghnia (ANC) a été choisie.

Les résultats des différentes méthodes d'analyses, effectuées sur l'échantillon naturel ANC, montrent qu'il s'agit d'une bentonite qui possède les propriétés d'un matériau plastique avec une activité élevée. Les différentes analyses font également apparaître la présence d'une proportion importante d'impuretés qui se composent essentiellement du quartz, de la cristobalite, de la calcite, de la dolomite et l'hématite.

La capacité d'adsorption de l'argile naturelle peut être renforcée par sa modification en utilisant différents agents de modification. Pour cette optique, quatre adsorbants ont été élaborés : argiles échangées au sodium (SHC) et au calcium (CHC), argile activée par l'acide sulfurique (HC10) et argile intercalée par des oligosilsesquioxanes (CHSI) obtenues des monomères 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS).

Les caractérisations des matériaux de ANC, SHC, CHC et SHSI préparés par DRX montrent que les distances interfoliaires sont comprises entre 12 Å et 20 Å selon la nature du cation introduit. Par ailleurs l'augmentation de l'espace basal de CHSI est de 20 Å, se traduit par la structure tridimensionnelle de l'oligomère organosilicique introduit dans l'espace interfoliaire.

La composition chimique est venue compléter et confirmer les résultats obtenus par DRX. L'analyse chimique a montré l'élimination des carbonates de l'échantillon ANC après le traitement acide. Par ailleurs, les échanges de la bentonite par le sodium et le calcium sont confirmés par l'augmentation de la teneur en sodium et en calcium par rapport à ANC.

L'insertion de l'espèce oligomère organosilicique dans l'espace interfoliaire de la bentonite sédimentée est confirmée par la composition chimique. Elle montre, en effet, la forte teneur en silicium et en oxygène et la disparition des cations échangeables Na^+ , Ca^{2+} et K^+ qui sont échangés par ses espèces cationiques (oligomère organosilicique).

Les analyses par spectroscopie infrarouge et par DRX ont montré que la structure en couche est conservée après modification de l'argile

Cette présente étude avait aussi pour objectif, l'application des argiles modifiées préparées dans l'adsorption de certains micropolluants (Cu(II) et Pb(II)) présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager des conclusions suivantes :

- La cinétique d'adsorption obéit au modèle du second pseudo ordre et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante et qu'ils existent d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption des métaux.
- Le pH et la quantité d'adsorbant et l'adsorbat influent sur la fixation du cuivre (II) et du plomb(II) sur les quatre matrices préparées.
- L'isotherme de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption des deux métaux lourds par les quatre. argiles.
- Les quatre adsorbants présentent plus d'affinité pour le plomb(II) par rapport au cuivre(II)

L'ordre de réactivité du cuivre(II) et du plomb(II) vis-à-vis des quatre matrices préparées est le suivant : $\text{SHC} > \text{CHC} > \text{HC10} > \text{CHSI}$. Toutefois, l'argile échangée au sodium (SHC) demeure le meilleur adsorbant pour les deux métaux avec une capacité d'adsorption de 82,85 mg/g pour le Pb(II) et de 23,923 mg/g pour le Cu(II) . Les quatre adsorbants ont également montré une efficacité élevée dans l'adsorption des deux métaux des solutions très diluées.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives pour l'application de l'argile de Maghia modifiée dans la protection de l'environnement.