

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique
Référence :2017/ 2018

جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع.:2017/.2018



Mémoire de Master
Spécialité : Hydraulique
Option : Hydraulique urbaine

Thème :

**Étude de possibilité d'adsorption des ions
cuivre par une bentonite modifiée**

Étudiante:

RIHANI Kafia

Encadreur:

Dr. OUKOUAK Abdelkader

Promotion : juin 2018

Dédicaces

À mes chers parents qui m'ont permis de découvrir cet univers,

À mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse, et mon soutien, mon mari,

À mes chers enfants

À mes frères et mes sœurs

À ma belle famille

À mes neveux et mes nièces

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

Louange à Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la patience et la volonté durant toutes les années d'études et m'a donné la force et la foi d'arriver à ce stade-là.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface(LARHYSS), à l'université de Biskra.

Je tiens à remercier Docteur OUAKOUMAK Abdelkader , Maître de conférences à l'université de Oued Souf , qui m'a encadré tout au long de mon mémoire. Je suis entièrement reconnaissante des compétences, des bons conseils qu'il m'a transmis pendant mon travail. Plus particulièrement, je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanente.

J'aimerais également remercier professeur YUCEF Leïla pour son aide précieuse, sa collaboration efficace et ses conseils judicieux.

J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres du jury qui ont bien voulu expertiser ce modeste travail.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents, à mon mari, mes frères et mes sœurs, ils ont joué évidemment un très grand rôle dans ce mémoire. Leurs soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années.

Je remercie tous mes amis qui m'ont donné leur soutien de près, ou de loin depuis qu'ils ont contribué avec leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Résumé

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption des concentrations élevées des ions cuivre par la bentonite dans des solutions aqueuses. Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques en testant la bentonite brute (Bb) et la bentonite traitée par le chlorure de calcium (Bca). L'effet des paramètres influant l'adsorption a été étudiée et l'application des modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption a été détaillée.

Les résultats obtenus ont montré l'efficacité des deux échantillons de bentonite testés et la rapidité de la rétention des ions cuivre. La quantité adsorbée était de 17,37 mg/g et 19,78 mg/g respectivement sur les échantillons de Bb et Bca. La cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, la diffusion intra-particule est impliquée dans le mécanisme de sorption.

Il a été constaté également que l'absorption de cuivre est affectée par la variation de pH, la concentration initiale de soluté et la dose de bentonite introduite. En outre, l'étude d'isotherme a montré que le modèle de Langmuir décrit bien les données expérimentales.

Mots clés : adsorption, cuivre, bentonite traitée, modèles, cinétique, isotherme.

Abstract

The aim of this work is to study the adsorption of high concentrations of copper ions by using bentonite in aqueous solutions. Adsorption tests were carried out on synthetic solutions of copper using samples of raw bentonite (Bb) and calcium chloride treated bentonite (Bca). The effect of several parameters influencing adsorption was studied and the application of the kinetics and equilibrium models of adsorption was investigated.

The obtained results show a good efficiency of the two samples of bentonite tested and the rapidity of the copper ions retention on clay. The adsorbed amount was found to be 17.37 mg/g and 19.78 mg/g respectively onto the Bb and Bca samples. The adsorption kinetic is well described by the kinetic model of pseudo-second order; the intra-particle diffusion is involved in the sorption mechanism.

It was also found that copper ions uptake was affected by variation of pH, the initial concentration of copper and the clay dosage. In addition, the isotherm study showed that the Langmuir model well describes the experimental data of sorption equilibrium.

Keywords: adsorption, copper, treated bentonite, models, kinetic, isotherm.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمتزاز تراكيز عالية من النحاس باستعمال البنتونيت من محاليل مائية . تم إجراء اختبارات الإمتزاز على المحاليل المحضرة من خلال اختبار البنتونيت الخام (Bb) و البنتونيت المعالج بكلوريد الكالسيوم (Bca). كما قمنا بدراسة مجموعة من العوامل المؤثرة على الإمتزاز مع تطبيق النماذج الخاصة بحركية و توازن الإمتزاز.

أظهرت النتائج المتحصل عليها فعالية عينات البنتونيت التي تم اختبارها وسرعة التصاق أيونات النحاس بها. تقدر الكمية الممتزة ب 17.37 ملغم/غ و 19.78 ملغم/غ باستعمال عينات Bb و Bca على التوالي.

تم وصف حركية الإمتزاز بشكل مثالي من قبل النموذج الحركي للنظام الثاني الزائف ، و يشارك في نشر داخل الجسيمات في آلية الإمتصاص. تم وصف حركية الإمتزاز بشكل مثالي من نموذج شبه الدرجة الثانية ، آلية الإمتزاز تتضمن الانتشار داخل الحبيبات. كما وجد أن امتصاص النحاس يتأثر بتغير الأس الهيدروجيني، تركيز النحاس الأولي وجرعة البنتونيت. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الدراسة التوازن أن نموذج Langmuir يصف البيانات التجريبية بشكل جيد.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز ، النحاس ، البنتونيت المعالج ، نماذج ، الحركية ، ايزوترم.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Partie Bibliographique

Chapitre I : *Généralités sur les métaux lourds*

I.1. Introduction.....	03
I.2. Définition.....	03
I.3. Origine et source.....	03
I.3.1. Les sources naturelles.....	04
I.3.2. Les sources anthropiques.....	04
I.4. Type des métaux.....	05
I.5. Formes des métaux lourds dans les eaux.....	05
I.6. Contamination de l'eau par les métaux lourds.....	06
I.7. Impact toxicologique.....	07
I.7.1. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	07
I.7.2. Effets sur la santé humaine.....	07
I.8. Le cuivre.....	08
I.8.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	08
I.8.2. Origine, utilisation et apport quotidien du cuivre.....	09
I.8.3. Effets négatifs du cuivre.....	10
I.8.4. Le cuivre dans les eaux naturelles.....	10
I.8.5. Valeurs limites pour le cuivre dans les eaux de consommation.....	11
I.8.6. Élimination de cuivre par adsorption.....	11
I.9. Conclusion.....	13

Chapitre II : *Synthèse bibliographique sur l'adsorption par des argiles*

II.1. Introduction.....	14
II.2. Définition.....	14
II.3. Aspects théoriques de l'adsorption.....	15
II.3.1. Types d'adsorption.....	15
II.3.2. Mécanisme d'adsorption.....	16
II.3.2.1. Différents étapes d'adsorption.....	16
II.3.2.2. Différents étapes d'adsorption.....	17
II.3.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	17
II.3.3. Isotherme d'adsorption.....	18
II.3.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	19
II.3.4.1. Isotherme de Langmuir.....	19
II.3.4.2. Isotherme de Freundlich.....	20
II.3.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	21
II.3.5.1. Surface spécifique.....	21
II.3.5.2. Texture d'adsorbant.....	21

II.3.5.3. Polarité	21
II.3.5.4. Facteurs liés à l'adsorbat	21
II.3.5.5. Température	21
II.4.5.6. Compétition entre les molécules	22
II.4. Notions générales sur les bentonites	22
II.4.1. Généralités sur les argiles	22
II.4.2. Utilisation des argiles	22
II.4.3. Structure des matériaux argileux	23
II.4.4. Classification des argiles.....	24
II.4.4.1. Minéraux 2:1 (d=10 Å.....	25
II.5. Les bentonites.....	27
II.6. Caractéristique des bentonites	28
II.6.1. Hydratation et gonflement	28
II.6.2. Capacité d'échange cationique	28
II.6.3. Surface spécifique.....	29
II.7. Traitement et modification de la bentonite	29
II.8. Conclusion.....	30

Partie Expérimentale

Chapitre I: *Matériel et méthodes*

I.1. Introduction.....	31
I.2. Solution mère du cuivre	31
I.3. Dosage de cuivre	31
I.4. Détermination du pH.....	33
I.5. Préparation et caractérisation de la bentonite.....	34
1.5.1. Préparation des échantillons	34
1.5.2. Caractérisation des échantillons	34
I.6. Techniques de caractérisation des échantillons	35
1.6.1. Diffraction des rayons X	35
1.6.1.1. Principe de DRX.....	35
1.6.1.2. Résultats de l'analyse DRX	36
1.6.2. Spectrométrie infrarouge (IR.....	39
1.6.2.1. Principe de fonctionnement	40
1.6.2.2. Résultats de l'analyse IR	40
I.7. Description des essais d'adsorption	41
1.7.1. Cinétique d'adsorption	42
1.7.2. Effet de la teneur initiale en cuivre.....	42
1.7.3. Effet de la dose de bentonite	42
1.7.4. Effet du pH initial.....	43
I.8. Conclusion.....	43

Chapitre II:

Résultats et discussions

II.1. Introduction.....	44
-------------------------	----

II.2. Étude cinétique	44
II.2.1. Effet du temps d'agitation.....	44
II.2.2. Influence du pH de la solution.....	46
II.2.3. Analyse de la courbe cinétique.....	47
II.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre	47
II.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre	48
II.2.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire	49
II.2.3. Effet de la teneur initiale en cuivre.....	51
II.4. Étude de l'équilibre d'adsorption de cuivre.....	52
II.4.1. Isotherme d'adsorption.....	52
II.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	53
II.4.2.1. Isotherme de Langmuir.....	53
II.4.2.2. Isotherme de Freundlich.....	54
II.5. Effet de la dose de la bentonite.....	55
II.6. Conclusion.....	56
Conclusion générale.....	58
Références bibliographiques.....	60
Annexe.....	67

Liste des figures

N°	Titre	Page
01	Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu	09
02	Termes de base pour l'adsorption	15
03	Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	16
04	Classification des isothermes d'adsorption	19
05	Structure des couches tétraédriques et des couches octaédriques	23
06	Structure générale d'un cristal d'argile	24
07	Schéma de la structure de vermiculite	26
08	Structure de la montmorillonite	27
09	Appareil d'absorption atomique	32
10	Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par SAA	33
11	pH mètre utilisé pour mesurer le pH des solutions	33
12	Principe de DRX (géométrie de Bragg-Brentano)	36
13	Diffractomètre de type D8 Advance- Brucker AXS (Univ. Biskra)	37
14	Diffractogramme DRX de la bentonite : a) Bbrute, b) Bca	38
15	Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1(Shimadzu) (VTRS, Univ. El Oued)	39
16	Spectres IR des bentonites (Bb et Bca)	41
17	Essais de la cinétique d'adsorption du cuivre sur bentonite	42
18	Filtration sous vide de la solution après test d'adsorption	42
19	Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du temps d'agitation ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile =100 mg, volume =50 mL, pH= 5).	45
20	Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH de la solution ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, V =50 mL).	46
21	Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre sur la BB et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume =50 mL).	47
22	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur la Bb et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume =50 mL).	48
23	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cadmium sur la Bb et Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume =50 mL).	50
24	Évolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction de la concentration initiale (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).	51
25	Variation de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la concentration initiale (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).	52
26	Isotherme expérimentale d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les deux bentonites (pH	52

	5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).	
27	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur Bb et Bca par l'équation de Langmuir (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).	53
28	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur Bb et Bca par l'équation de Freundlich (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).	54
29	Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement d'élimination du cuivre ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 60 minutes).	55
30	Effet de la dose d'adsorbant sur la quantité de cuivre adsorbée ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 60 minutes).	56

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
01	Valeurs moyennes des émissions de quelques métaux	4
02	Formes de quelques métaux dans les eaux	6
03	Principaux effets des métaux lourds	8
04	Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre	9
05	Classification des phyllosilicates	25
06	Caractéristiques de quelques types d'argile	29
07	Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre (Mai 2018)	33
08	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute	34
09	Composition chimique de la bentonite de Maghnia	35
10	Distances interlamellaire d_{hkl} des phases de la montmorillonite (Bb et Bca)	39
11	Résultats optima de l'étude cinétique ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 5$)	45
12	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre sur la Bb et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).	48
13	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur la BB et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).	49
14	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur la Bb et Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).	50
15	Constantes des isothermes calculées pour l'adsorption du cuivre sur BB et Bca	55

Introduction générale

Introduction Générale

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau potable devient ainsi de plus en plus difficile. De plus, les insuffisances existantes dans la protection des eaux naturelles face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (*Afoufou et Achour, 2002*).

La pollution résultante des activités anthropiques représente une menace inquiétante vis-à-vis de l'être humain et l'environnement. L'activité industrielle reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux dans le milieu aquatique. Ces éléments sont souvent toxiques, ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants (*An et al., 2001*). Parmi ceux-ci, le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. Cependant, des doses excessifs de ce métal peuvent être responsables de l'anémie ou de toxicité développée (*Bhattacharyya et Gupta, 2011*).

Actuellement, la réglementation relative aux eaux de boisson est devenue de plus en plus stricte afin de protéger les eaux de surface et souterraines. En effet, la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et la norme algérienne retient comme valeur limite 2 mg/l de cuivre p les eaux de consommation (*OMS, 2006 ; JORA, 2014*).

Par conséquent, le traitement des rejets industriels s'avère nécessaire afin de se conformer d'une part aux normes de rejet et d'éviter tout risque sanitaire ou environnemental liée à ces composés d'autres part.

Pour cela, plusieurs procédés performants sont employés pour l'élimination de métaux lourds dans des solutions aqueuses. Ces techniques sont basés sur la précipitation chimique, l'échange d'ions, des procédés électrochimiques, des processus membranaires (*Veglio et al., 2003*), l'osmose inverse (*Ritchie et al., 2002*), la coagulation-floculation (*Li et al., 2003*) et l'adsorption (*Ouakouak et Youcef, 2016*). Cette dernière est une technique simple, disponible et efficace pour l'élimination des métaux lourds. Les travaux de *Youcef et Achour (2005)* sur le cadmium, *Ouakouak et Youcef (2016)* sur le cuivre, *Dridi et al., (2016)* sur le plomb, *Larakeb et al. (2015)* sur le zinc ont montré l'efficacité des argiles pour l'adsorption des métaux lourds.

Les bentonites sont des argiles riches en montmorillonite, elles peuvent être utilisées avec

efficacité pour l'enlèvement de plusieurs polluants. Elles sont disponibles, moins coûteuses, et présentent des caractéristiques texturales importantes. La bentonite peut être utilisée à l'état brut ou après un traitement chimique ou une modification. Le traitement d'argile par utilisation des acides ou des sels a pour but d'améliorer sa capacité de sorption.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la possibilité de l'adsorption des ions de cuivre par la bentonite sodique de Maghnia, cette argile a été utilisée à l'état brut et après traitement par une solution d'un sel minéral (chlorure de calcium). Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques de cuivre dans l'eau distillée.

Ce travail se présente en deux parties:

La première partie relative à une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres :

Dans le premier chapitre on donnera un aperçu général sur les métaux lourds et le cuivre, dans le deuxième chapitre généralité sur l'adsorption et sur les argiles.

La deuxième partie du mémoire concerne l'étude expérimentale. Cette partie sera présentée en deux chapitres. Dans le premier chapitre nous décrirons la procédure expérimentale suivie. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats des essais d'adsorption de cuivre sur la bentonite. L'influence de quelques paramètres réactionnels sera étudiée (cinétique d'adsorption, effet de pH, dose de l'adsorbant, teneur initiale en métal).

Partie Bibliographique

Chapitre I

Généralités sur les métaux lourds

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons aborder les généralités sur les métaux lourds à savoir leur origine, source, propriété et impact toxicologique sur l'être humain l'environnement. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons donner un aperçu sur un des métaux lourds les plus utilisés: le cuivre, nous allons citer les sources, les propriétés physico-chimiques, la contamination des eaux par le cuivre, l'impact toxicologique de ce métal et les principaux travaux de recherche concernant l'élimination de cuivre par adsorption à partir de la phase aqueuse.

1.2. Définition

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont: antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc (*Amirouche, 2011*).

Ces éléments ont un poids atomique entre 63,5 et 200,6, ils sont présents souvent dans l'environnement à l'état de trace. Parmi eux, certains sont indispensables au fonctionnement des processus biologiques, ce sont les oligo-éléments (*Zangué, 2012*).

Les métaux lourds présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable, leur persistance est la raison principale pour laquelle ils ne peuvent être réduits ou éliminés mais seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement (*Mimane et al., 2000*).

1.2. Origine et source

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine et la part naturelle (*Académie des sciences, 1998*).

I.2.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (*Boulkrah, 2008*).

I.2.2. Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (*Mckenzie, 1997*). Les sources anthropogènes des métaux lourds sont:

- ✓ Activités pétrochimiques.
- ✓ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment)
- ✓ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- ✓ Incinération de déchets
- ✓ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau 1 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement (*Aksas, 2013*).

Tableau 01 : Valeurs moyennes des émissions de quelques métaux.

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44.000	30.77
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866

I.3. Types de métaux

Nous distinguons deux types de métaux : les métaux essentiels, oligo, et les métaux non essentiels ou nommés métaux toxiques.

Métaux essentiels : Ce sont des éléments au nombre de onze qui sont considérés comme indispensables pour les organismes vivants. Ces métaux sont les suivants : le fer, le zinc, le cuivre, 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, ils sont ingérés en quantité infime, jouant un rôle toxique (plomb, cadmium, mercure). Il s'agit d'éléments non régulés (*Ghezri, 2014*).

I.4. Forme des métaux lourds dans les eaux

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

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les trois formes (colloïdale, soluble, en suspension) (*Aksas, 2013*).

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on trouve quelques métaux lourds dans les eaux.

Tableau 02 : Formes de quelques métaux dans les eaux (OMS, 1972).

Métal	Symbol	Forme du métal dans l'eau	
Chrome	Cr	-Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	
		-Cr dissous	-Cr ⁺⁶
			-Cr ⁺³
Cadmium	Cd	-Cd en suspension	
		-Cd dissous	-Sous forme ionique
			-Sous forme complexe
Cuivre	Cu	- Cu en suspension	
		-Cu dissous	-Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}
			-Sous forme complexes
Nickel	Ni	-Ni en suspension [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	-Ni ionique Ni^{+2}
			-Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

I.5. Contamination de l'eau par les métaux lourds

Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) (Gaujous, 1993).

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées.

Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes) (Boukrah, 2008) :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges,

I.5. Impact toxicologique

L'homme est exposé par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique (*Ramade, 1979*).

Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire) (*Ghezri, 2014*).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,... (*Gaujous, 1993*):

I.5.1. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

Les métaux lourds toxiques comme Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton même à de faibles concentrations.

Les effets observés à des concentrations supérieures se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés.

De plus, certains métaux s'accumulent dans les organismes vivants tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons (*Boulkrah, 2008*).

I.5.2. Effets sur la santé humaine

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous le compartiment de la biosphère terre, air, océan où les échanges sont permanents avec des flux naturels complétés par des flux d'origine anthropique. Ceci dépend également de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de passage dans la chaîne d corps humain (*Gherbi, 2008*).

Les métaux lourds comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. Cependant, ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau 03) (Citeau, 2004).

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par beaucoup de travaux de recherche.

Tableau 3: Principaux effets des métaux lourds (Baize, 1997).

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigué
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

I.6. Le cuivre

I.6.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. C'est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29 (groupe 11 et de période 4). La masse atomique de cuivre est de 63,45g/mole. Il est représenté par deux isotopes stables : ^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83%). Dans la classification périodique des éléments, le cuivre appartient au groupe I.B des métaux, au même titre que Ag, Au, et Rg (Nekrassov, 1969).

Les espèces de cuivre les plus courantes sont les valences +1 (ion cuivreux) et +2 (ion cuivrique). Le cuivre peut se trouver en solution sous forme d'ion cuivrique ou complexé avec des matières organiques ou inorganiques.

À un pH supérieur à 7, il est plus soluble dans les eaux acides et précipite sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Tandis qu'au pH caractéristique de l'eau douce, la plus grande partie du cuivre soluble est présentée sous forme de complexes de carbonates cuivriques (Gidas, 1998).

La figure 1 montre les différentes espèces du cuivre en fonction de pH de la solution (Weng et al., 2007). Le tableau 4 illustre les principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre.

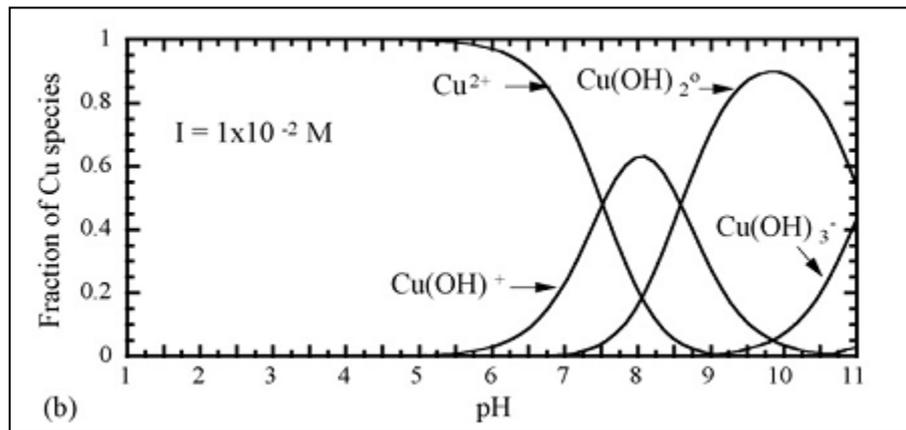


Figure 1: Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu (Weng et al., 2007).

Tableau 4: Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre (Nekrassov, 1969).

Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	configuration	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative	Conductivité électrique (Hg=1)
Cu	63,546	29	$4s^1 3d^{10}$	1083	2880	9,0	57

I.6.2. Origine, utilisation et apport quotidien du cuivre

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre, les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais (Arris, 2008). A l'air, il se recouvre d'une mince couche de carbonate basique (Rodier, 1984).

Les teneurs en cuivre des sols varient selon les caractéristiques géographiques locales. Il est utilisé dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments de peintures et de céramiques (*Potelon et Zysman, 1998*).

Les sels de cuivre (acétate, sulfate, dérivés organiques) sont mis en œuvre en tant qu'insecticides, algicides ou fongicides (*Nekrassov, 1969*). En métallurgie, de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, nickel et zinc) (*Arris, 2008*). Le cuivre peut être trouvé dans la nourriture de l'être humain, où il est établi qu'une personne ordinaire digère environ 2 mg de cuivre par jour, à partir des sources variées (*Miquel, 2001*).

L'Organisation Mondiale de la Santé recommande un apport quotidien minimum de 30 mgCu/kg poids pour les adultes (*OMS, 1973*). De plus, la carence en cuivre peut entraîner, chez l'homme et les animaux, des anémies, des lésions cardiovasculaires, et des anomalies osseuses (*Schoenemann et al., 1990*).

La majeure partie du cuivre est absorbée à partir de l'estomac et du duodénum des voies gastro-intestinales. La concentration tissulaire du cuivre est maximale dans le cerveau et dans le foie (*U.S.E.P.A, 1985*).

I.6.3. Effets négatifs du cuivre

Malgré la toxicité du cuivre par l'ingestion d'eau est inhabituelle chez l'homme, les sels de cuivre ayant une saveur très désagréable. De plus, l'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains (*Burch et al., 1975*). Des doses excessives du cuivre peuvent endommager le foie et les reins, et peuvent être responsables de l'anémie ou autre toxicité développée (*Bhattacharyya et Gupta, 2011*).

La toxicité aiguë du cuivre a plusieurs symptômes: goût métallique dans la bouche, nausée, vomissement, douleur épigastrique, diarrhée, jaunisse, hémolyse, hémoglobininurie, hématurie et oligurie (*U.S. E.P.A, 1980*).

I.6.4. Le cuivre dans les eaux naturelles

Le cuivre présent dans le milieu aquatique provient notamment des effluents des stations de traitement des eaux usées, des bains de placage, de l'utilisation agricole de pesticides à base de cuivre et des effluents industrielles (*Environnement Canada, 1994*).

Certaines eaux souterraines peuvent contenir quelques dizaines de $\mu\text{g/l}$ de métaux lourds d'origine géologique. Par contre, dans les eaux de surface, les teneurs en éléments métalliques signalent le plus souvent des contaminations d'origine anthropique. Dans les réseaux d'eau potable ce sont les corrosions des canalisations, notamment à l'intérieur des immeubles, qui sont responsables de la contamination par le cuivre au robinet du consommateur (Rodier et al., 2009).

Les travaux de Menani et Zuita (2004) sur la qualité des eaux de la nappe phréatique de la plaine d'El Madher (Batna) que la pollution des eaux est due aux rejets industriels non traités. Selon cette même étude, les résultats d'analyses chimiques de quelques échantillons d'eaux montrent que les concentrations de cuivre varient entre 0,75 et 2,26 mg/l (entre Avril et Mai 2001).

L'étude de Djorfi et al., (2010) dans la région d'Annaba a indiqué que la valeur minimale de cuivre oscille entre 4,05 mg/l et 26,74 mg/l . Selon ces auteurs, la contamination des eaux par le cuivre est due à la décharge publique qui reçoit près de 500 tonnes/jour de déchets solides d'origines urbaine et industrielle stockés directement sur le sol.

I.6.5. Valeurs limites pour le cuivre dans les eaux de consommation

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé une teneur maximale de cuivre de 2 mg/l pour les eaux de consommation (tableau 1 en annexe) (OMS, 2006). La norme américaine et française exige comme niveau guide une concentration de 1 mg/l de cuivre (Potelon et Zysman, 1998).

Selon la norme algérienne, la concentration maximale de cuivre est de 2 mg/l dans les eaux de surface, et à 0,05 mg/l dans les eaux souterraines (tableau 2 dans l'annexe) (JORA, 2014).

I.6.6. Élimination de cuivre par adsorption

La récupération des teneurs en métaux lourds et en particulier le cuivre dans les effluents industrielle, nécessite le recours à des techniques spécifiques, performantes et économiques. Plusieurs méthodes de séparation solide/liquide ont été plus ou moins employées pour séparer des quantités des métaux lourds à partir des solutions aqueuses, ces techniques sont basées sur la précipitation chimique, l'échange ionique, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, des procédés à membrane ou l'adsorption. Actuellement, la recherche dans le domaine

d'adsorption s'oriente vers la valorisation des déchets ou de matériaux à très faibles coûts, qui peuvent être utilisés comme des adsorbants.

Youcef et Achour (2006) avaient étudié l'adsorption de cuivre sur deux bentonites (Ca-bentonite et Na-bentonite). Ces auteurs ont mis en évidence l'efficacité et la rapidité du processus d'adsorption de cuivre en utilisant une dose de 2g/l d'argile. Dans la même étude, il a été montré que la bentonite sodique est légèrement efficace que celle calcique.

Les travaux réalisés par *Djeffal (2008)* concernant l'adsorption des ions métalliques contenus dans un rejet industriel (région d'Annaba), par une argile locale (kaolin) ont montré que la quantité de cation Cu^{2+} adsorbé par unité de masse d'argile est optimale à 25°C. L'efficacité d'adsorption décroît avec l'augmentation de la température, mettant en évidence le caractère exothermique du phénomène d'adsorption.

Selon ces mêmes auteurs, le modèle de *Langmuir* décrit parfaitement les données d'adsorption du cuivre sur l'argile étudiée.

Selon *Abollino et al. (2003)* et *Weng et al. (2007)*, l'adsorption de cuivre pourrait être influencée par la valeur de pH. Une amélioration remarquable de l'élimination des ions cuivre à des pH supérieurs à 6, ce qui peut s'expliquer par la formation des oxydes de cuivre à des pH supérieurs à 5,5.

Ce même comportement de cuivre a été mis en évidence par beaucoup de travaux (*Bohli et al., 2013; Youcef et Achour, 2006; Ghaedi et al., 2015; Ouakouak et Youcef, 2016*).

Bendaho et al. (2014) ont montré que l'équilibre d'adsorption du cuivre sur l'argile est atteint seulement après un temps d'agitation de 20 min. Il a été montré dans ce même travail que l'efficacité d'adsorption du cuivre sur l'argile (brute et activée) est améliorée avec l'augmentation de pH, la masse de l'argile et la concentration initiale du métal.

Les travaux de *Ouakouak et Youcef (2016)* sur l'adsorption de cuivre sur une bentonite sodique et un charbon actif en poudre ont montré la rapidité d'adsorption du cuivre en utilisant l'argile. La quantité maximale adsorbée atteint une valeur maximale (2,14 mg/g) après 20 minutes d'agitation.

Tumin et al. (2008) et *Bohli et al. (2013)* ont étudié l'élimination de cuivre par des charbons actifs, ils ont montré que la cinétique d'adsorption de cuivre est assez lente (quelques heures de contact).

Ghaedi et al. (2015) ont indiqué que le processus d'adsorption de cuivre par le charbon actif peut être réversible. Ceci est interprété par la compétition entre les ions Cu^{2+} et les ions H^+ sur

la surface du charbon actif.

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre a été trouvé pour mieux décrire la cinétique d'adsorption de cuivre sur des argiles (*Veli et Alyuz, 2007 ; Weng et al., 2007 ; Bhattacharyya et Gupta, 2011 ; Ouakouak et Youcef, 2016*).

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé d'une part des généralités sur les métaux lourds, leurs origines et sources, les types de métaux lourds, la contamination et enfin l'impact de ces derniers. D'autre part nous nous sommes particulièrement intéressé au cuivre et nous avons présenté quelques principes en l'occurrence ; la source, les propriétés physico-chimiques, impact toxicologique et réglementation et enfin nous avons cité quelques travaux de recherche concernant l'élimination des métaux lourds par adsorption.

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur l'adsorption par des argiles

II.1. Introduction

Malgré les récents développements et les nouvelles technologies qui sont apparues dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption reste encore une technique fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des effluents liquides. L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Dans ce chapitre on va donner un aperçu général sur les aspects théoriques des mécanismes d'adsorption et les paramètres influençant ce processus. Nous présentons également les principales caractéristiques de la bentonite, leurs propriétés sorptionnelle et ses applications dans le domaine de traitement des eaux.

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Ce terme adsorption est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant (*Choumane, 2015*).

Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulières que sur les propriétés des particules en suspension.

Il existe plusieurs types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide **adsorbant**, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** (*Robert, 1989*).

Le cœur du processus d'adsorption est le milieu solide poreux, ce qui fournit la surface d'adsorption (*Duong, 1998*). Les termes de ce phénomène sont présentés dans la figure 2.

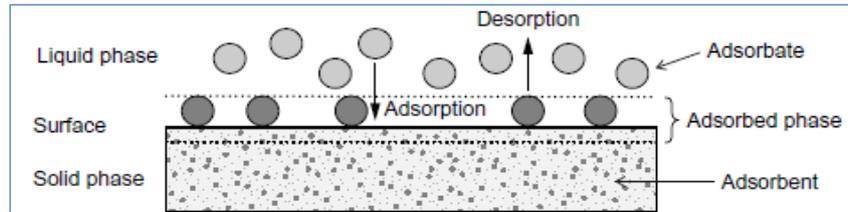


Figure 2: Termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012).

L'adsorption repose sur trois ensembles les données de la quantité adsorbée à l'équilibre, la vitesse d'adsorption obtenue par l'étude cinétique et les propriétés des molécules adsorbées (Gherbi, 2008).

II.3. Aspects théoriques de l'adsorption

La fixation d'un soluté sur une surface solide dépend de l'existence d'un champ de forces entre adsorbant-adsorbat. Elle met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes: liaisons covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals...etc.

II.3.1. Types d'adsorption

La distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique).

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, rapide et réversible. Ce phénomène non spécifique est le résultat des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ce qui donne lieu à la formation de multicouches de l'adsorbat sur la surface solide (Krou, 2010).

Lors de l'adsorption chimique (chimi-sorption), la rétention résulte de la formation de liens chimiques entre adsorbant et adsorbat. Ceci est caractérisé par de liaisons chimiques de forte énergie (25-400 kcal/mole) qui se déroulent entre des composés ionisables et des groupements fonctionnels présents en bordure de microcristaux de graphite (Cardot, 2010). La formation d'une liaison chimique spécifique est généralement lente (temps de rétention long). Dans ce cas, seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée (Bouziane, 2007).

Le transfert d'un soluté est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de

l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Le phénomène d'adsorption peut être influencé par plusieurs facteurs.

II.3.2. Mécanisme d'adsorption

II.3.2.1. Différents étapes d'adsorption

L'adsorption d'un composé sur un solide poreux s'effectue par le transfert du soluté sur un milieu microporeux. Selon *Cardot (2010)*, la particule adsorbée va passer par quatre étapes au cours du processus de sorption (figure 3):

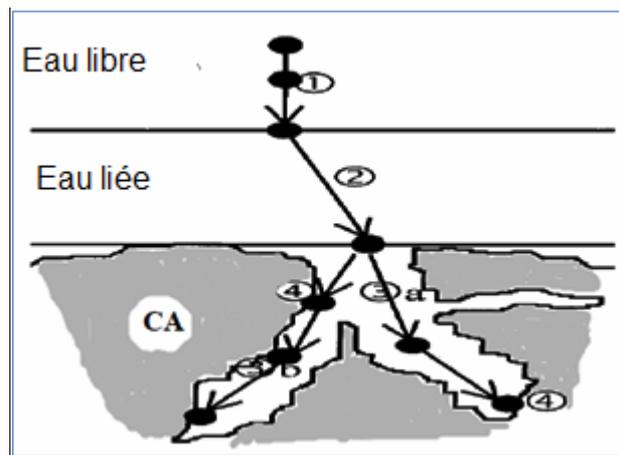


Figure 3: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

- Étape 1 (très rapide) : transfert du soluté de la couche externe vers l'interne.
- Étape 2 (rapide) : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe du solide.

Cette étape caractérisée par un coefficient de transfert k_f qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Celle-ci augmente si la granulométrie diminue.

- Étape 3 (lente) : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre. Cette étape limite la vitesse d'adsorption.

On définit lors de cette étape un coefficient de diffusion dont les valeurs extrêmes sont $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour les composés simple comme le phénol.

- Étape 4 (très rapide) : l'adsorption sur les sites actifs (sur la surface interne du solide).

La vitesse d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide (seconde étape) et ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de la particule (troisième étape).

II.3.2.2. Cinétique d'adsorption

Le but de l'étude cinétique est de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption à des conditions opératoires déterminées (Oliveira, 2011). La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes (diffusion dans la phase liquide et diffusion à l'intérieur des pores).

II.3.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transfert de l'adsorbat à l'intérieur des particules du solide. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée. Parmi les modèles les plus connus nous citons le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire.

✓ Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant (Gherbi, 2008). Ce modèle s'exprime selon la forme linéaire suivante (Ho et al, 2000):

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

Avec :

k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

✓ Modèle de pseudo-second ordre

Selon (Ho et Mckay, 2000), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats.

La cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (*Ho et Mc Kay, 1998*):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Où : k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

q_e (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

✓ Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbantes est généralement caractérisé par trois étapes (*Unuabonah et al, 2007*). L'étape qui détermine la vitesse de la réaction est l'étape la plus lente (soit la diffusion externe ou la diffusion dans les pores du solide adsorbant (*Kumar et al., 2010*).

Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier les étapes qui déterminent le processus s'adsorption, il est donné par l'équation suivante (*Weber et Morris, 1962*):

$$qt = k_{int} t^{1/2} + C_i \quad (3)$$

Où: k_{int} : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. min^{1/2}).

C_i : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite.

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans la cinétique d'adsorption, la courbe $qt=f(t^{1/2})$ sera linéaire.

II.3.3. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe qui représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration (en phase liquide) (*Slasli, 2002*). Ces isothermes sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (*Bouziane, 2007*).

IL en résulte cinq différents types des courbes d'isothermes selon la classification de *Brunauer et al. (1943)* (figure 4):

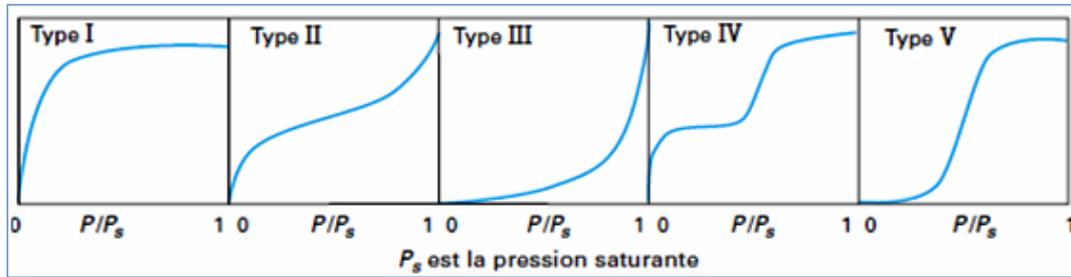


Figure 4 : Classification des isothermes d'adsorption (*Sun et Meunier, 2003*).

- **Isotherme type I :** appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux comme les charbons et les zéolites.
- **Isotherme de type II :** correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Isotherme de type III :** caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- **L'isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées.
- **L'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible.

II.3.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les modèles sont des équations mathématiques développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur des approches décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre (*Khalfaoui, 2012*).

II.3.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (*Langmuir, 1918*) repose sur les hypothèses suivantes (*Duong, 1998*):

- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, la forme linéaire suivante est très utilisée :

$$m/x = 1/q_m + ((1/q_m \cdot b) \cdot (1/C_e)) \quad (4)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).

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

Le modèle de Langmuir est souvent caractérisé par un rapport adimensionnel R_L , il est donné par (Hall et al., 1974):

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (5)$$

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat.

La valeur de R_L indique la nature de l'adsorption. Elle peut être défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

II.3.4.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) est très utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (6)$$

avec : x : la quantité d'adsorbat, et m : est la masse d'adsorbant.

K_f, n : constantes caractéristiques de l'adsorbant.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit (Cardot, 2010). Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0 \leq n \leq 10$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption (Yadav et al., 2015).

II.3.5. Facteurs influençant l'adsorption

II.3.5.1. Surface spécifique

La surface spécifique (l'air spécifique) est donnée par le rapport surface/masse exprimé en (m^2/g), celle qui dépend plutôt de la porosité du solide. Ce paramètre détermine l'efficacité de l'adsorbant, il est mesuré par la méthode BET. On distingue deux surfaces d'un adsorbant; la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse. Les argiles tel que la bentonite ont une surface spécifique varie de 40 à 800 m^2/g . Par contre les charbons actifs peuvent développer des surfaces spécifiques très importantes (400 à 2000 m^2/g) (*Sun et Meunier, 2003*).

II.3.5.2. Texture de l'adsorbant

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (> 50 nm), aux mésopores (entre 2 et 50 nm) et aux micropores ou nano-pores (< 2 nm) (*Sun et Meunier, 2003*). La sélectivité géométrique des molécules de soluté dépend de la porosité du solide adsorbant et le diamètre des pores.

II.3.5.3. Polarité

Une molécule polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires (*Everelt, 1979*). Par contre, les charbons adsorbent de préférence des composés non polaires ou faiblement polaires (*Sun et Meunier, 2003*).

II.3.5.4. Facteurs liés à l'adsorbat

La capacité d'adsorption d'un soluté dépend de (*Daines et Bozkaya, 2008*):

- La concentration du soluté dans la solution.
- La structure de la molécule qui influence sa capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la masse moléculaire qui accroît la capacité d'adsorption (mais si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores).
- La solubilité étant inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

II.3.5.5. Température

Théoriquement, l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'adsorption. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (*Cardot, 2010*).

II.3.5.6. Compétition entre les molécules

La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. Dans le cas des eaux de surface, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L) (*Daines et Bozkaya, 2008*).

II.4. Notions générales sur les bentonites

II.4.1. Généralités sur les argiles

Le mot «Argile» dérive selon les Grec du mot «Argos» qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à $2 \mu\text{m}$ susceptibles de donner une pâte en présence d'eau (*Caillère et al., 1982; Bouras, 2003*).

Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telle que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption.

L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite,...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...) (*Bougdah, 2007*).

II.4.2. Utilisation des argiles

Les argiles sont caractérisées par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout la capacité d'échange cationique (*Bouras, 2003*).

Les argiles ont la capacité d'adsorber certains ions (anions ou cations) à leurs surfaces. Elles ont de nombreuses applications et dans différents domaines : fonderie, forage, céramique, pharmacie, peinture, terres décolorantes,...) (*Alemdaroglu et al., 2003*).

Dans le domaine de traitement des eaux, plusieurs travaux ont utilisé des argiles comme adsorbant (*Youcef et Achour, 2014*) ou dans l'étape de floculation comme adjuvant afin d'améliorer le traitement d'élimination de divers polluants (*Cousin, 1980*).

II.4.3. Structure des matériaux argileux

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres.

Le plan de tétraèdres, noté **T**, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium SiO_4 , le cation tétraédrique généralement Si^{4+} , peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Le plan d'octaèdres, noté **O**, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_6$, les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} (Bougdah, 2007; Choumane, 2015).

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Caillère et al., 1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (figure 5).

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 octaédrique ou tétraédrique (Errais, 2011).

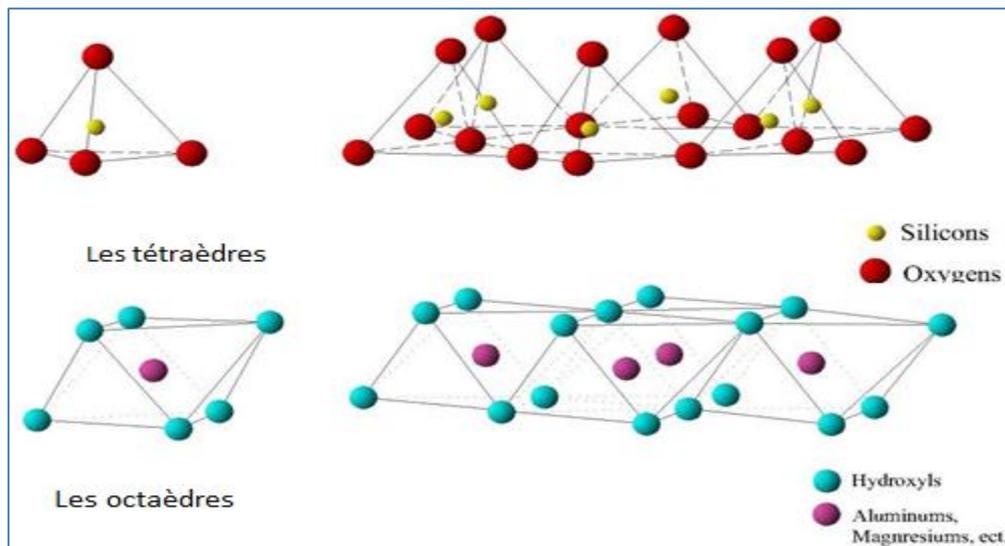


Figure 5: Structure des couches tétraédriques et des couches octaédriques (Errais, 2011).

La maille se répète de façon périodique pour constituer un réseau ou une couche tétraédrique d'atomes, une combinaison de couches est dénommée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal (figure 6) (Hernot, 2016).

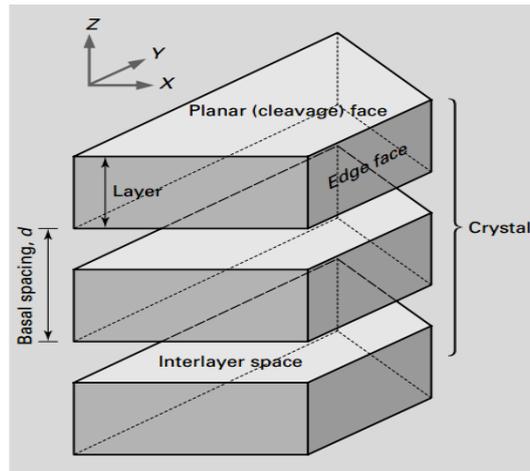


Figure 6: Structure générale d'un cristal d'argile (White, 2006)

II.4.4. Classification des argiles

La classification classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet (tableau 5). On distingue quatre groupes d'argiles (Errais, 2011 ; Bouazza, 2012):

- ◇ Minéraux à 7 \AA (**T:O** ou de type **1:1**) : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (groupe de la kaolinite).
- ◇ Minéraux à 10 \AA (**T:O:T** ou de type **2:1**) : le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. À ce type correspond les groupes du talc, des **smectites**, des vermiculites et des micas.
- ◇ Minéraux à 14 \AA : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets **T:O:T** et de couches octaédriques interfoliaires. À ce type correspond le groupe du chlorite.
- ◇ Minéraux interstratifiés : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux autres groupes d'argiles (épaisseur du feuillet est variable).

Tableau 5: Classification des phyllosilicates (*Ibn Ghazala, 2009*).

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
2:1	Talc	Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites dioctaèques	Montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectites trioctaèques	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Vermiculites	Vermiculite dioctaèques	Vermiculite dioctaèques	$(Al, Fe \dots)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Vermiculite trioctaèques	Vermiculite	$(Mg, Fe \dots)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Micas triotaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	2:1:1	chlorite	Chlorite di-octaédrique	Sudoite
Chlorite di-octaédrique			Espèces différentes	$(Mg, Fe \dots)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

II.4.5. Minéraux 2:1 (d=10 Å)

Les argiles de type (2 :1) regroupent plusieurs types de minéraux (*Ibn Ghazala, 2009; Errais, 2011*).

- **Talc et pyrophyllite** : Dans le cas du talc, tous les sites octaédriques sont occupés par les cations Mg^{3+} , alors que dans la Pyrophyllite deux sur trois seulement le sont par Al^{3+} . Talc et pyrophyllite se rencontrent dans les roches de type schistes (roches métamorphiques).

- **Vermiculites** : elles se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les vermiculites comprend généralement des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (figure 7).

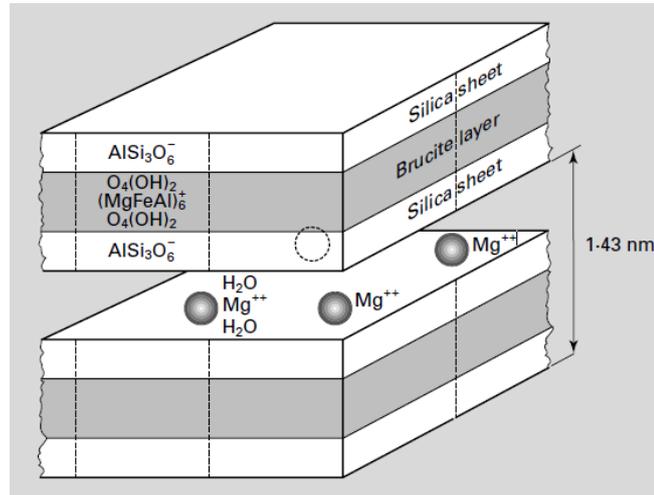


Figure 7: Schéma de la structure de vermiculite (White, 2006)

- **Les smectites** : elles se caractérisent par une charge négative élevée, ce qui due à des substitutions isomorphiques. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge (Errais, 2011). Les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire.

Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2 couches d'eau dans l'interfoliaire (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau (d = 12 Å) (Ibn Ghazala, 2009). La possibilité de gonflement de l'espace interfoliaire conduit à désigner ces argiles gonflantes (Errais, 2011).

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : **T-O-T (2:1)** d'épaisseur 10 Å avec des substitutions dans la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} (figure 8).

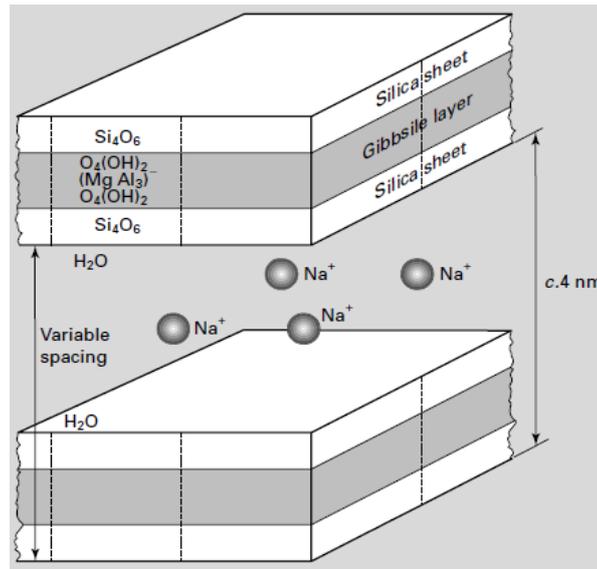


Figure 8: Structure de la montmorillonite (*White, 2006*)

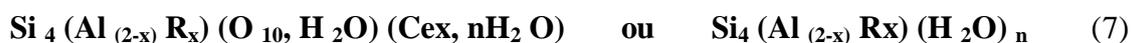
- **Les micas :** Le groupe des micas dioctaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire entre pyrophyllites (pas de substitution), céladonites (substitutions octaédriques) et muscovites (substitutions tétraédriques).

II.5. Les bentonites

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées, portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats- Unis).

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France (*Bouazza, 2012*).

La bentonite est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. La formule brute des montmorillonites est :



Avec :

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes (*Abdelouhab, 1987*).

II.6. Caractéristique des bentonites

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs...). Les bentonites présentent d'excellentes propriétés d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement (*Eren, 2008*).

II.6.1. Hydratation et gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Elle présente une grande capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable (*Tizaoui, 2013*). La montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement un espace basal d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau à l'interfeuille. Ce caractère hydrophile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$ (*Derafa, 2014*).

II.6.2. Capacité d'échange cationique

Les argiles peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+), créant un déficit de charges positives au sein du cristal (*Tizaoui, 2013*). Ce déficit est compensé par la présence des cations interfoliaires (comme le Na^+ et Ca^{2+}) liés électrostatiquement aux feuillets de montmorillonite, généralement en surface. La montmorillonite compensée par des cations Ca^{2+} est appelée une montmorillonite calcique. Ces cations compensateurs peuvent s'échanger avec les cations de la solution externe à cause de faibles liaisons. La concentration des cations échangeables est dite *capacité d'échange cationique*.

La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes pour le cas de la montmorillonite (*Tizaoui, 2013 ; Choumane, 2015*).

II.6.3. Surface spécifique

La surface spécifique de la montmorillonite est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (*Wakim, 2005*). L'accroissement de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Le tableau 6 donne les valeurs de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques types d'argiles.

Tableau 6: Caractéristiques de quelques types d'argile (*Bouziane, 2007*).

Argile	Surface interne (m^2/g^{-1})	Surface externe (m^2/g^{-1})	Surface totale (m^2/g^{-1})	C.E.C (m^2/g^{-1})
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150

II.7. Traitement et modification de la bentonite

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite naturelle, plusieurs méthodes d'activation et de modification ont été appliquées.

L'activation chimique par des acides comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption (*Bouziane, 2007*). Dans ce cas, les protons de l'acide (H^+) peuvent remplacer les cations échangeables tels que Na^+ , Ca^{2+} , afin de compenser la charge. Ce traitement augmente la surface spécifique de la montmorillonite (*Ozcan et Ozcan, 2004*).

L'amélioration des caractéristiques sorptionnelle de la bentonite par traitement par des solutions de sels.

Markou et al., (2016) ont étudié le traitement de la bentonite par le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ces auteurs ont confirmé que cette activation a amélioré considérablement la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis des orthophosphates.

Moharami et Jalali (2015) ont proposé le traitement de la bentonite par des sels FeCl_3 , CaCl_2 , NaCl , ils ont montré qu'il y a une amélioration de l'efficacité de la bentonite pour adsorber des phosphates après son traitement par les solutions de sels minéraux.

L'étude d'*Essomba et al., (2014)* sur l'adsorption des ions cadmium par la kaolinite a confirmé que le mécanisme de sorption est très rapide et le meilleur rendement est obtenu à pH 8. La quantité maximale calculée suivant le modèle de Langmuir est de 7,407 mg/g.

Siéwé et al. (2015) ont étudié l'activation des sites de l'argile par des ions phosphates afin d'améliorer sa capacité de fixation des ions cuivre. Ces auteurs ont montré une grande adsorption de cuivre après la rétention des anions phosphates.

Les propriétés d'adsorption des montmorillonites peuvent être améliorées également par intercalation des molécules organiques ou inorganiques dans l'espace interlamellaire de l'argile. *Yan et al., (2008)* ont étudié la modification de la montmorillonite par intercalation de Al_{13} , ce qui permet d'augmenter l'espacement basal, la surface spécifique et le volume poreux de l'argile.

II.8. Conclusion

De ce chapitre, nous pouvons conclure que le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué au traitement des eaux. L'étude des paramètres d'adsorption et la modélisation des données d'adsorption permettent l'optimisation du procédé.

L'examen de différents travaux de recherche a montré que les bentonites font partie de la famille des phyllosilicates, elles se présentent sous forme de particules de petites dimensions. La bentonite contient essentiellement de la montmorillonite, celle-ci est une argile de type dioctaédriques (2 :1).

La bentonite est caractérisée par une surface spécifique importante et par une capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement considérable.

Partie Expérimentale

Chapitre I

Matériel et méthodes

I.1. Introduction

La partie expérimentale du travail a pour but d'étudier la possibilité d'améliorer le pouvoir de sorption de la bentonite par son traitement en utilisant un sel (chlorure de calcium). Des essais d'adsorption en batch ont été réalisés en étudiant l'effet de plusieurs paramètres.

Dans ce chapitre, nous donnerons la préparation de la solution mère du cuivre et les principaux appareils utilisés lors de ce travail. Nous allons ensuite décrire les méthodes de dosage adoptées et le mode opératoire des essais d'adsorption. Nous allons donner également les caractéristiques de la bentonite utilisée et la méthode de son traitement par solution du CaCl_2 . Les essais d'adsorption ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

I.2. Solution mère du cuivre

Une solution mère de cuivre à 1000 mg /l dans l'eau bi distillée a été préparée en utilisant le sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 249,69 g/mole. Cette solution a été utilisée pour la préparation des dilutions étalons pour le dosage des ions Cu^{2+} , ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques de cuivre utilisées par la suite pour réaliser les essais d'adsorption.

I.3. Dosage de cuivre

Le dosage des ions cuivre pour les solutions étudiés a été fait par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) en utilisant un spectrophotomètre à émission de flamme de type AA 6200, Shimad (figure 9). La concentration résiduelle de cuivre a été mesurée à une longueur d'onde $\lambda=324,8$ nm. Les mesures SAA ont été effectuées au niveau du laboratoire du centre de recherche CRSTRA.



Figure 09: Appareil d'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique précise, elle est souvent utilisée pour l'analyse quantitative de éléments traces métalliques.

➤ Principe de la SAA

L'SAA utilise un générateur de photons dont la fréquence spécifique pour l'élément à doser. Un atomiseur à partir de l'échantillon génère une population d'atomes, celle qui est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde bien déterminée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental E_0 au niveau énergétique excité E_n et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement est relié à la concentration par la relation (Rodier *et al.*, 2009):

$$A = k \cdot C \quad (8)$$

Avec : A = absorbance,

C = concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,

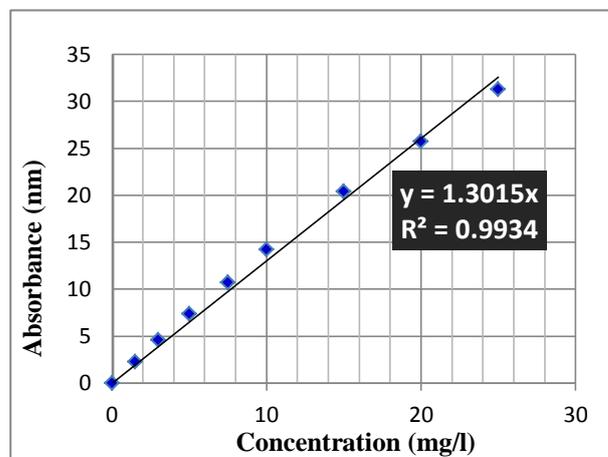
k = coefficient spécifique à chaque élément.

➤ Résultats du dosage

La quantification des ions Cu^{2+} par SAA s'effectue en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentrations connues (préparés dans l'eau bi distillée). On fait le dosage des étalons en commençant par l'étalon de plus faible teneur en cuivre. Ensuite, on trace la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage est répétée avant chaque série de mesure. Un exemple de la courbe d'étalonnage apparaît dans la figure 10 dont les données sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 07: Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre (Mai 2018).

[Cu ²⁺] (mg/l)	0	3	6	10	15	20	30	40	50
Absorbance à 324,8 nm	0	2,296	4,566	7,365	10,72	14,22	20,39	25,71	31,23

**Figure 10:** Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par SAA.

La concentration résiduelle de cuivre dans les solutions étudiées est calculée en injectant la valeur de l'absorbance mesurée dans l'équation de la courbe d'étalonnage.

I.4. Détermination du pH

On a mesuré le pH des solutions à l'aide d'un pH mètre INOLAB instruments modèle pH 7310P (Figure11). L'étalonnage de l'appareil est réalisé les solutions étalons à pH 4,01 et 7.

**Figure11:** pH mètre utilisé pour mesurer le pH des solutions.

I.5. Préparation et caractérisation de la bentonite

Pour la réalisation des essais d'adsorption du cuivre, nous avons utilisé deux échantillons de bentonite, étant la bentonite brute de Maghnia (BB) et la bentonite traitée chimiquement par le chlorure de calcium (Bca). La bentonite brute provient des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia), c'est une bentonite sodique, de couleur blanche.

I.5.1. Préparation des échantillons

Le traitement de cette bentonite a été faite par imprégnation d'une quantité de la bentonite brute dans le sel du chlorure du calcium (CaCl_2). La bentonite a été préalablement calcinée à 500 °C pendant 24 h. La bentonite calcinée est ensuite soumise à un traitement d'échange cationique avec du calcium. On fait mélanger 40 g d'argile calcinée avec 100 mL de CaCl_2 (2 fois la capacité d'échange cationique meq/L) sous une forte agitation. Après 4 heures d'agitation l'argile a été séparée est lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer le résidu des sels. Après chaque lavage, la présence des ions chlorure a été testé par le nitrate d'argent (test de Morh). Ensuite, l'argile traitée par le CaCl_2 (nommée Bca) a été séchée, broyée, et utilisée pour le reste comme adsorbant dans le reste du travail.

I.5.2. Caractérisation des échantillons

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia et sa composition chimique sont déterminées par le laboratoire d'ENOF (Entreprise Notionnel des produits Miniers non-Ferreux et des substances utiles) de Mostaghanem (tableaux 8 et 9).

Tableau 8: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute (ENOF, 2007).

Bentonite	Surface spécifique (m^2/g)	Poids spécifique (g/cm^3)	Capacité d'échange ($\text{méq}/100\text{g}$)	pH	Cations échangeables				
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Total
Maghnia	80	2,645	95	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5	89,1

À partir des données du tableau 8, nous pouvons observer que l'argile étudiée est une bentonite sodique, de pH proche de la neutralité (légèrement acide). Elle est caractérisée par une surface spécifique de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ et une capacité d'échange cationique environ $95 \text{ méq}/100\text{g}$.

Tableau 9: Composition chimique de la bentonite de Maghnia (ENOF, 2007).

Élément	S ₁ O ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Pourcentage %	58,61	21,18	2,22	1,23	5,33	1,5	1,05

Les données de la composition chimique a montré que les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine. La structure de cette argile correspond à une argile 2/1 ou TOT (Djebbar, 2014).

Le rapport S₁O₂/Al₂O₃ égale à 2,77, ceci est en accord avec plusieurs travaux consultés sur les argiles. Ils ont indiqué que ce rapport est généralement compris entre 2 et 4 pour les argiles de type 2/1 (Derafa, 2014; Djebbar, 2014).

I.6. Techniques de caractérisation des échantillons

L'identification des propriétés texturales et structurales du solide contribue à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude du processus d'adsorption. Actuellement, plusieurs méthodes et techniques d'analyses existent pour la caractérisation des adsorbants tels que la diffraction des rayons X et l'infra-rouge.

I.6.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est largement utilisée pour identifier la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées (Djebbar, 2014). Elle permet également de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite (Cazalet, 2002).

I.6.1.1. Principe de DRX

Cette technique se fait par irradiation de l'échantillon (en poudre très fine) à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée sous un angle d'incidence (θ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X se verra diffracté, selon un angle θ spécifique à la distance interréticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ du faisceau incident (Broll, 1996).

La condition de diffraction des rayonnements est définie par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (9)$$

Avec, λ : est la longueur d'onde du faisceau incident en nm ($\lambda = 1,5406$),

d_{hkl} : est la distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å),

hkl : indices de Miller, désignent la direction considérée dans le cristal.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant (en $^\circ$).

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 90° .

À partir de cette relation, nous pouvons calculer les distances interfoliaires d_{001} ainsi que les plans hkl correspondants. De même, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ , selon la géométrie de Bragg-Brentano (figure 12).

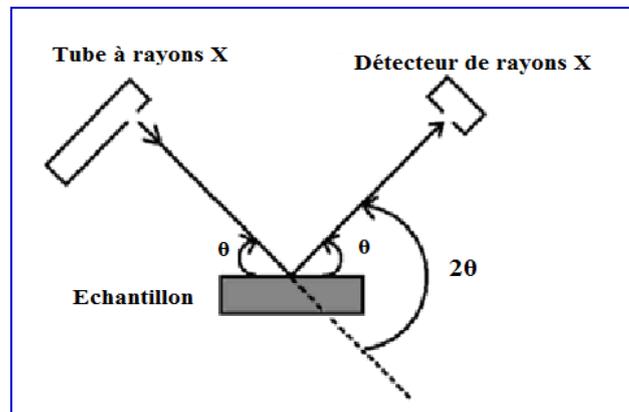


Figure 12: Principe de DRX (géométrie de Bragg-Brentano).

Un spectre de diffraction des rayons X est donné par l'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en 2θ sur le diffractomètre.

I.6.1.2. Résultats de l'analyse DRX

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées à l'université de Biskra sur un diffractomètre de type **D8 Advance- Brucker AXS** (figure 13). Le balayage de l'angle est dans la gamme : $2\theta = 02-90^\circ$.

Nous avons utilisé le logiciel X'Pert Highscore pour le traitement des spectres DRX, ce logiciel nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure.



Figure 13: Diffractomètre de type D8 Advance- Brucker AXS (Univ. Biskra).

Les diffractogrammes de la bentonite brute (Bb) et de la bentonite traité (Bca) sont montrés sur la figure 14. Les spectres obtenus indiquent que cette bentonite est bien cristallisée avec des pics étroits et rectilignes. La bentonite brute Bb présente un pic caractéristique correspond à un espace interlamellaire égale à $12,45 \text{ \AA}$ (à $2\theta = 7,09^\circ$).

Le tableau 10 regroupe les différentes valeurs des espaces interfoliaires d_{hkl} des phases cristallines caractérisant la montmorillonite.

D'autres réflexions indiquent la présence des minéraux non argileux comme des impuretés. Ce sont principalement le quartz ($d=4,24$, $d=3,41$, $d=1,81$ et $1,54 \text{ \AA}$), la dolomite ($d=2,28$ et $d=2,12 \text{ \AA}$) et les feldspaths ($d=3,21 \text{ \AA}$) (Ouakouak, 2017).

En comparant le spectre de l'argile traitée (Bca) avec celui de l'argile brute (Bb), une certaine différence a été distinguée. Nous avons marqué un changement de la position du pic (d_{001}) de $12,45 \text{ \AA}$ (Bb) à $14,89 \text{ \AA}$ (Bca). Ceci pourrait être interprété par l'augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite traitée.

De plus, la plupart des pics de la bentonite ont montré une diminution de l'intensité. Les pics caractérisant le quartz ne sont pas influencés par le traitement de l'argile, ceci est confirmé par la stabilité des pics caractérisant cette phase.

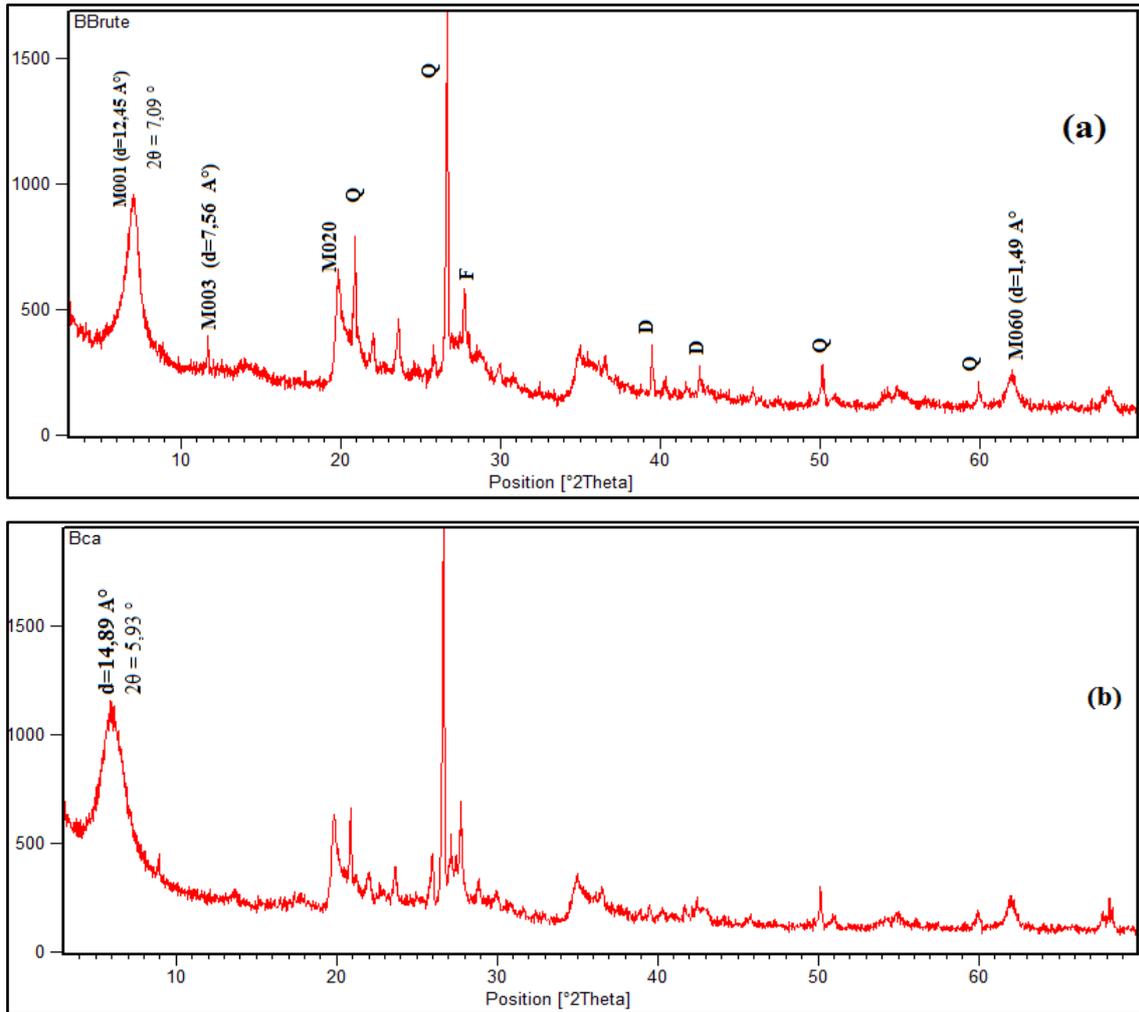


Figure 14: Diffractogramme DRX de la bentonite : a) Bbrute, b) Bca

Il est important de souligner que la montmorillonite se cristallise dans une maille hexagonale ($\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). L'indexation de la maille a été faite à partir de la relation suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}} \quad (10)$$

Les périodes de la demi-maille élémentaire proposées par Hofman sont $a = 5,10 \text{ \AA}$ et $b = 8,83 \text{ \AA}$ (Le pluart, 2002).

Tableau 10: Distances interlamellaire d_{hkl} des phases de la montmorillonite (Bb et Bca).

Plan hkl	Bentonite brute		Bentonite activée	
	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)
d_{001}	12,45	7,09	14,89	5,93
d_{003}	7,56	11,69	6,42	13,77
d_{020}	4,47	19,83	4,48	19,81
d_{060}	1,49	62,11	1,49	61,97

I.6.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est largement utilisée pour la caractérisation et l'identification des molécules. Elle est basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. La fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de la maille (Diafi, 2013). Le spectre d'absorption infrarouge de la substance étudiée est le graphe représentant l'intensité transmise en fonction de la fréquence constituée. Dans ce travail, les analyses Infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque **SHIMADZU** (figure 15), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} , au laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes à l'université d'El Oued (VTRS). Les échantillons ont été conditionnés dans une pastille de KBr (l'échantillon mélangé avec du bromure de potassium sous forme de pastille).

**Figure 15:** Spectrophotomètre infrarouge IRAffinity-1(Shimadzu) (VTRS, Univ. El Oued)

I.6.2.1. Principe de fonctionnement

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Si la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement traduisant une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

La position des bandes de vibration dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Le matériau à analyser va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation (*Keirsse, 2003 ; Derafa, 2014*).

I.6.2.2. Résultats de l'analyse IR

L'analyse des spectres IR nous permettra de distinguer les modes de vibration de différents groupements fonctionnels. Les principales liaisons qui peuvent être existées sont des liaisons O-H et Si-O:

▪ Liaisons O-H

Le pic apparaît à 3624 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence du groupement hydroxyle de la couche octaédrique coordonnée à Al (Al-OH-Al) (*Derafa, 2014*). De plus, la bande 3454 cm^{-1} indique les vibrations de déformation des molécules d'eau. Cependant, le pic situé à 1631 cm^{-1} pourrait être interprété par les vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau existées entre les feuillets (*Djebbar, 2014*).

▪ Liaisons Si-O

Une bande intense observée à 1008 cm^{-1} montre les vibrations de valence de la liaison Si-O-Si. D'autres bandes situées à 786 , 511 et à 457 cm^{-1} montre des vibrations résultant de la présence de quartz (figure 16) (*Saif Ur Rehman et al, (2013)*).

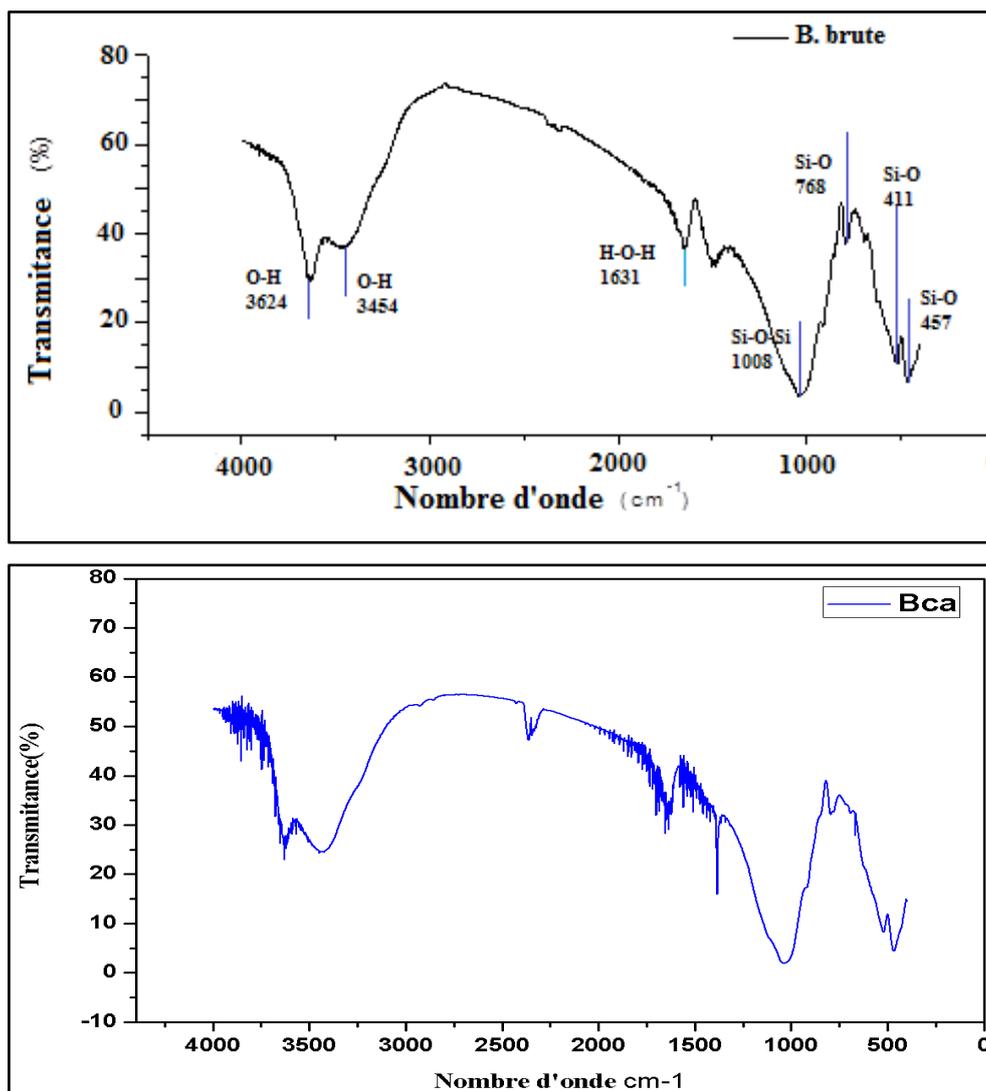


Figure 16: Spectres IR des bentonites (**Bb** et **Bca**)

Après traitement par la solution du sel, nous observons soit une diminution soit une disparition des pics caractérisant les phases de montmorillonite. Ceci est dû à la dissolution des cations de la couche octaédrique tels que Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} .

I.7. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption de cuivre sur les deux bentonites brute et traitée ont été réalisés en discontinu (figure 17) sur des agitateurs magnétique. On fait agiter la solution synthétique d'eau distillée avec une dose constante de chaque bentonite.

La séparation solide/liquide des solutions est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 μm de porosité (figure 18). Pour chaque échantillon filtré nous avons mesuré le pH et la teneur résiduelle du cuivre.



Figure 17: Essais de la cinétique d'adsorption du cuivre sur bentonite.



Figure 18: Filtration sous vide de la solution après test d'adsorption.

I.7.1. Cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée et des rendements d'élimination du cuivre ($[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$) en fonction du temps d'agitation qui varie de 2 minutes à 4 heures. Nous avons utilisé une masse de 100 mg de bentonite (dans 50 ml) en fixant le pH initial à 5.

I.7.2. Effet de la teneur initiale en cuivre

Nous avons traité des solutions à différentes concentrations initiales en cuivre allant de 5 mg/L à 100 mg/L. Le traitement des solutions a été réalisé en présence de 100 mg/L de bentonite (dans 50 mL). Les solutions synthétiques ont été ajustées initialement à un pH de 5.

I.7.3. Effet de la dose de bentonite

L'étude de l'effet de la dose de l'argile sur l'élimination du cuivre ($[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$) a été réalisée en variant la dose de bentonite de 0,4 à 4 g/L.

I.7.4. Effet du pH initial

L'effet du pH initial des solutions synthétiques de traitement a été étudié en milieu tamponné à 2 à 8, nous avons ajusté le pH par l'utilisation des solutions HCl et NaOH (0,1 N) durant les essais d'adsorption.

L'efficacité d'adsorption a été évaluée par le calcul du rendement d'élimination du métal (R%) ou par la quantité adsorbée q , qui sont données par les relations suivantes :

$$R\% = ((C_0 - C_t)/C_0) \cdot 100 \quad (11)$$

$$q = ((C_0 - C_t)/m) \cdot V \quad (12)$$

Avec, C_0 : concentration initiale de la substance étudiée (mg/L),

C_t : concentration résiduelle de la substance au temps t (mg/L),

m : dose d'adsorbant (g/L),

V : volume de la solution (50 mL).

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de citer toutes les caractéristiques des produits, des réactifs et des appareils utilisées avec description des essais d'adsorption.

Nous avons décrit la préparation de la solution mère du cuivre, puis nous avons expliqué le dosage des ions cuivre en solution par l'absorption atomique. Nous avons également présenté les principales caractéristiques de la bentonite utilisée et le protocole de son traitement chimique. Nous avons donné les caractéristiques de ces argiles en utilisant l'analyse de diffraction des rayons X et l'infra-rouge. En fin, nous avons terminé par la description des essais d'adsorption du cuivre et les paramètres étudiés.

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1. Introduction

Plusieurs chercheurs ont montré que les argiles d'origine naturelle avaient la capacité d'éliminer des éléments traces métalliques à partir des solutions aqueuses (Oukouak et Youcef, 2016; Siéwé et al., 2015). Dans le présent chapitre, nous allons étudier l'adsorption de cuivre en solutions synthétiques de l'eau distillée. Nous allons essayer d'améliorer la capacité d'adsorption de l'argile de Maghnia par un traitement chimique en utilisant le chlorure de calcium.

Nous allons présenter les résultats des essais d'adsorption en étudiant plusieurs paramètres (temps d'agitation, pH de traitement, concentration initiale du cadmium, dose de l'argile). Les modèles mathématiques étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

II.2. Étude cinétique

L'adsorption des ions cuivre par les deux bentonites a été effectuée en système batch. Le pH a été fixé à 5 pour éviter la formation des hydroxydes de cuivre à des pH supérieure à 5,5 (sauf l'essai de la variation de pH) (Weng et al., 2007).

II.2.1. Effet du temps d'agitation

Cette étude a été effectuée pour déterminer l'effet du temps d'agitation sur le mécanisme d'adsorption du cuivre par la bentonite. La quantité adsorbée des ions Cu^{2+} a été suivie en testant une masse de 100 mg de la bentonite brute et traitée et une concentration de cuivre de 50 mg/L (dans 50 mL). Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée à une température ambiante (290 ± 1 °K).

Les résultats obtenus ont montré que la rétention des ions Cu^{2+} sur les deux bentonites est très rapide (figure 19). Le maximum d'adsorption a été atteint après 15 minutes d'agitation pour la bentonite brute ($q_t = 17,37$ mg/g) et après 10 minutes (19,78 mg/g) pour la bentonite traitée. Ce temps d'agitation correspond au temps d'équilibre, nous allons prendre un temps de 60 minutes pour le reste des essais pour assurer que l'équilibre sera établi.

Nous avons pu observer que la bentonite traitée par le CaCl_2 présente une meilleure affinité vis-à-vis du cuivre. Le mécanisme de sorption pourrait s'effectuer par un changement des ions du métal par les cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

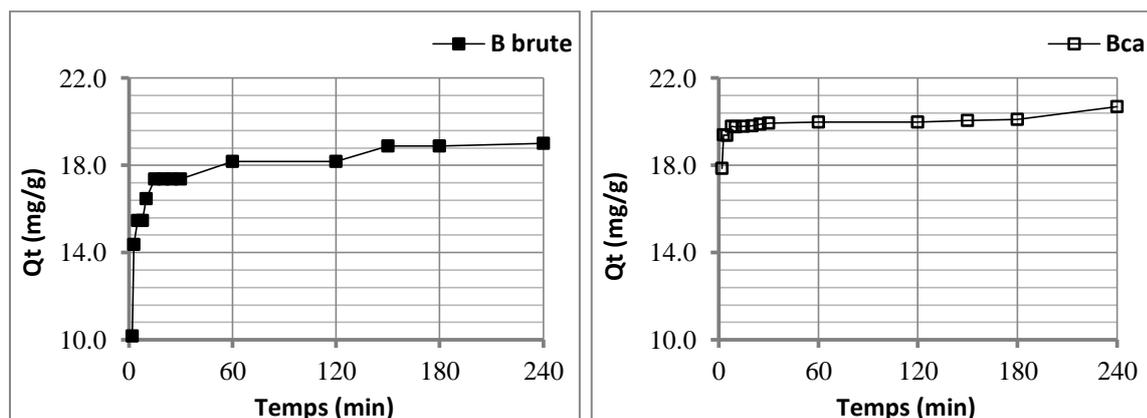


Figure 19: Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du temps d'agitation ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL, pH= 5).

Les travaux de *Youcef et Achour (2006) et Ouakouak et Youcef (2016)* ont montré que le mécanisme d'adsorption de cuivre sur la bentonite est très rapide (après quelques minutes de d'agitation). Nous avons observé une légère amélioration de l'efficacité d'adsorption de la bentonite après son traitement par solution de $CaCl_2$; ceci peut être expliqué par l'influence des cations Ca^{2+} sur la capacité d'échange cationique de la bentonite (les ions calcium sont facilement échangés avec les ions du métal).

Le tableau 11 présente les résultats optima des essais d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute (Bb) et la bentonite modifiée (Bca).

La rapidité de l'adsorption des métaux sur les argiles est attribué à la nature physique des liaisons mis en jeu (*Youcef et Achour, 2006 ; Siéwé et al. 2015*). D'après *Veli et Alyuz, (2007)*, les cations présents dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés par les cations Cu^{2+} dans la solution aqueuse.

Tableau 11: Résultats optima de l'étude cinétique ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, pH= 5).

Bentonite	Cu^{2+} initiale (mg/l)	Cu^{2+} résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps
Bb	50	15,26	17,37	15 min
Bca	50	10,44	19,78	10 min

II.2.2. Influence de pH de la solution

En vue de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions cuivre sur la bentonite, des essais d'adsorption ont été réalisés en variant le pH de traitement dans la gamme de 2 à 8. Le pH de la solution est maintenu constant pendant la durée de l'essai (60 minutes d'agitation) par addition de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N).

Dans la figure 20, nous constatons que l'adsorption du cuivre par la bentonite est influencée par la valeur du pH de la solution. Nous observons également que la quantité adsorbée du cuivre à l'équilibre q_e (mg/l) s'améliore avec l'augmentation de la valeur de pH pour les deux échantillons de bentonite.

D'après *Abollino et al.(2003)*, il y aurait une précipitation des oxydes de cuivre à des valeurs de $pH > 5,5$, ce qui favorise leur élimination.

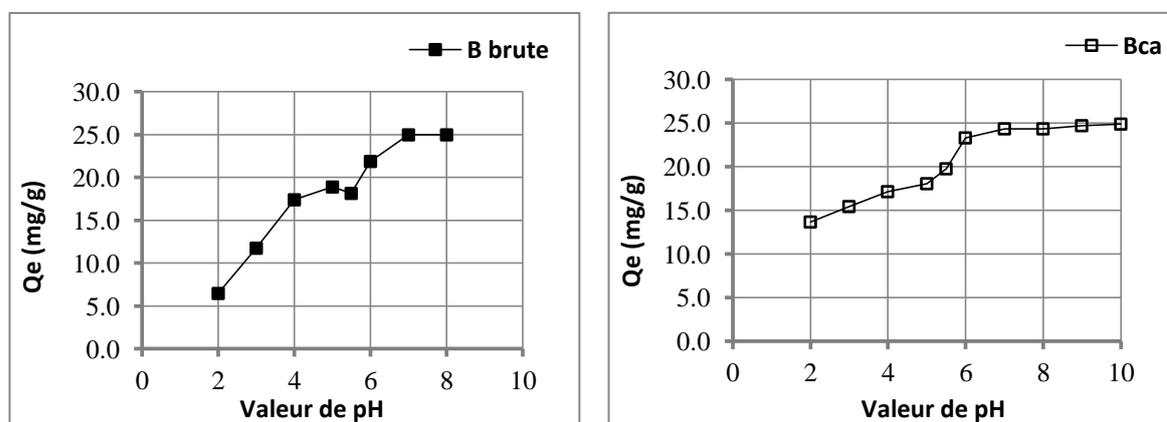


Figure 20: Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH de la solution ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, $V = 50$ mL).

À pH inférieur à 6, un nombre important des sites actifs est chargé positivement et il y'aurait également un excès des ions H^+ compétitifs en solution, ce qui augmente la concurrence entre les ions H^+ et les cations Cu^{2+} (*Jiang et al., 2010*).

D'après les chercheurs *Abollino et al.(2003)* les groupes $Si-O^-$ et $Al-O^-$ sont plus protonés et donc moins disponibles pour la formation des complexes avec les ions du métal. La charge positive sur la surface de la bentonite peut créer probablement des forces de répulsion (entre métal-site positif).

Par contre, avec l'augmentation de pH, la surface de bentonite devient de plus en plus chargée négativement et il y'aurait une diminution de la compétition (entre les cations métalliques et les H^+).

Le même effet de pH sur l'adsorption du cuivre par des argiles a été démontré par (Eloussaief et al., 2009 ; Siévé et al., 2015)

II.2.3. Analyse de la courbe cinétique

L'analyse de la courbe cinétique a pour objectif la compréhension des mécanismes d'adsorption des ions métalliques par la bentonite. Nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption de cuivre par la bentonite sur la base de trois modèles cinétique précités dans la partie bibliographique.

II.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante (Lagergren et Svenska 1898):

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (13)$$

L'applicabilité de ce modèle est testée en traçant la courbe de **log (qe-qt)** en fonction du temps. L'ajustement des données expérimentales de la cinétique de sorption de cuivre (par Bb et Bca) suivant ce modèle est présenté sur la figure 21, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le **tableau 12**.

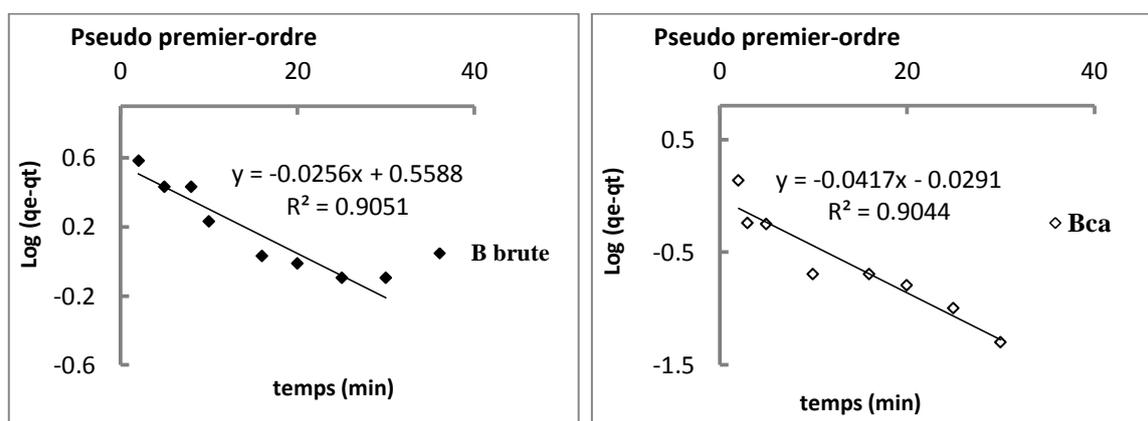


Figure 21: Présentation du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cuivre sur la BB et la Bca ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

D'après les résultats des paramètres calculés pour ce modèle, nous pouvons observer une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental. Ceci

explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales malgré les coefficients de corrélation obtenus sont importants.

Tableau 12: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre sur la Bb et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

Argile	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K ₁ (l/min)	qe cal (mg/g)	R ²
Bb	18,17	0,059	3,621	0,905
Bca	19,98	0,096	0,935	0,904

II.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivant (Ho and Mackay, 1999) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être calculés en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$, où : $1/q_e$ est la pente de cette droite (figure 22).

Les résultats obtenus ont indiqué une très bonne concordance entre les points expérimentaux et la droite du modèle de pseudo-second ordre.

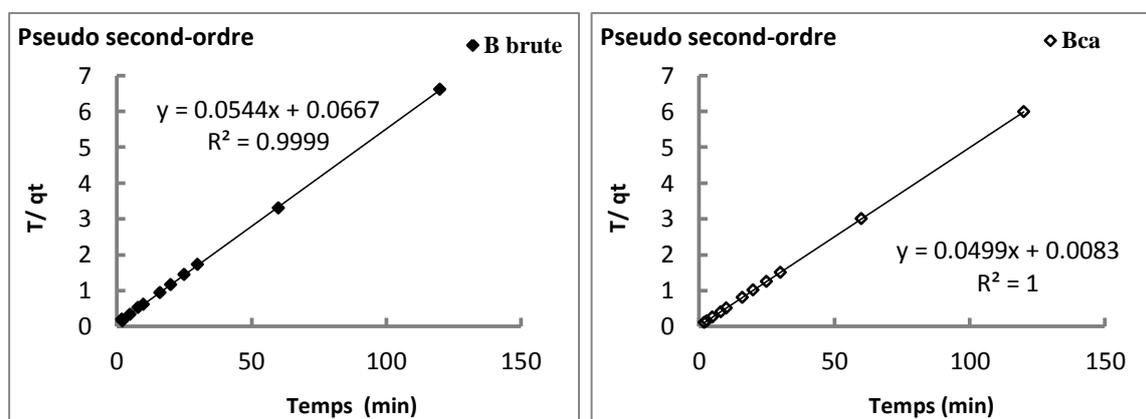


Figure 22: Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur la Bb et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

Les coefficients de corrélation R^2 sont très élevés et les capacités de sorption calculées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales pour les échantillons de bentonite (tableau 13).

De ces constatations, nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les données de la cinétique de sorption du cuivre que ce soit en utilisant les deux bentonites.

Tableau 13: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur la BB et la Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

Argile	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		qe cal (mg/g)	K ₂ (g/min. mg)	R ²
Bb	18,17	18,38	0,044	0,999
Bca	19,98	20,04	0,300	0,999

II.2.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'étudier les étapes caractérisant le transfert des ions de cuivre lors de son adsorption sur la bentonite et vérifier l'existence d'une diffusion lors du processus d'adsorption, nous avons utilisé l'équation suivante (*Weber et Morris, 1962*):

$$qt = k_{\text{int}} t^{1/2} + Ci \quad (15)$$

Lorsque la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $qt=f(t^{1/2})$ sera linéaire.

Les droites présentées sur la figure 23 ne passent pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion des ions Cu^{2+} à travers la porosité de l'argile n'est pas la seule étape limitant la vitesse du processus (*Deng et Shi., 2015*).

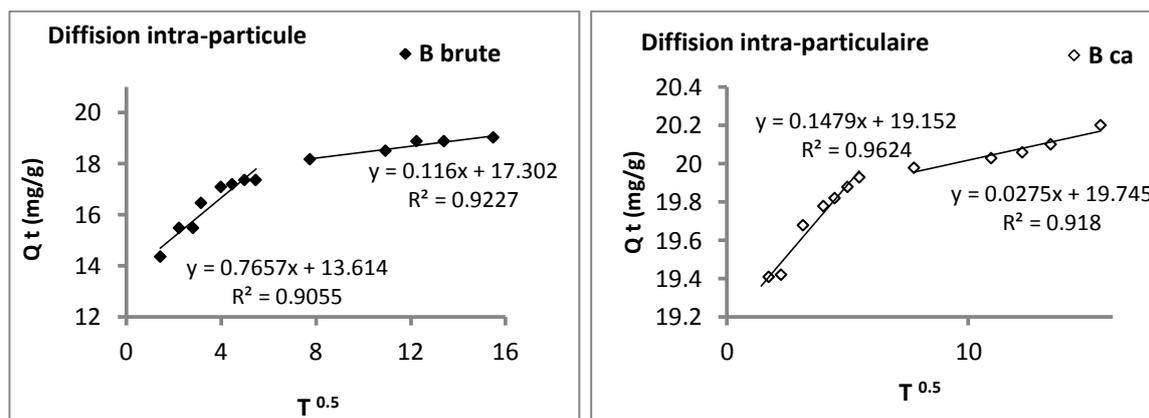


Figure 23: Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cadmium sur la Bb et Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

La double linéarité des courbes indique l'existence de deux étapes différentes:

Dans un premier temps, la diffusion à travers le film externe, cette étape rapide commence à prendre place pendant les premières minutes du contact argile-métal, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé par rapport à la deuxième étape. Dans la deuxième étape, le mécanisme de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire, cette étape est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle détermine la vitesse d'adsorption (Deng et Shi., 2015). Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur la Bb et Bca ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/L, masse d'argile = 100 mg, volume = 50 mL).

Diffusion intra-particulaire		$K_{int}(mg/g/min^{1/2})$	C_i (mg/g)	R^2
Bb	1 ^{ère} étape	0,766	13,614	0,901
Bca		0,148	19,152	0,962
Bb	2 ^{ème} étape	0,116	17,302	0,927
Bca		0,028	19,745	0,918

Bhattacharyya et Gupta (2011) ont indiqué que la diffusion intraparticulaire est impliquée au cours de l'adsorption du cuivre sur l'argile.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de constantes de vitesse de la diffusion lors de la première étape sont plus élevées que ceux de la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la première phase de la cinétique (tableau 14).

II.3. Effet de la teneur initiale en cuivre

L'effet de la teneur initiale en cuivre a été étudié en prenant en considération une gamme de concentrations initiales de 2 à 100 mg/l. La masse de la bentonite utilisée est de 100 mg et le temps d'agitation (dans 50 mL).

La figure 24 présente la variation du rendement d'élimination du cuivre en fonction de sa concentration initiale en utilisant les deux échantillons de bentonite, tandis que la figure 25 présente l'évolution de la quantité de cuivre adsorbée (q_e en mg/g) en fonction de la concentration initiale.

Dans le cas de la bentonite brute, l'augmentation de la teneur initiale du cuivre s'accompagne par une augmentation de la quantité de cuivre adsorbée que ce soit pour la bentonite brute ou traitée. Nous avons pu observer que le rendement d'élimination de cuivre diminue en augmentant sa concentration initiale dans le cas de la bentonite brute. Tandis que, les meilleurs rendements ont été obtenus pour des faibles et grandes valeurs de concentration des ions métalliques.

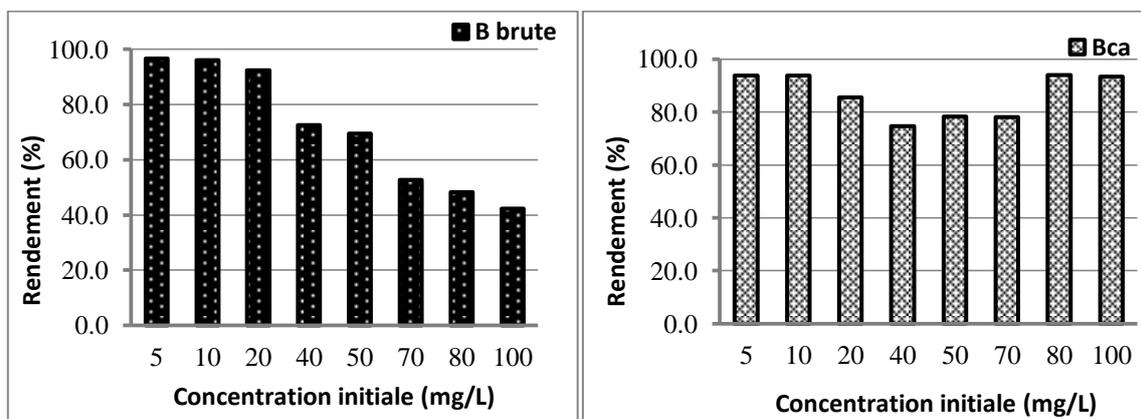


Figure 24: Évolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction de la concentration initiale (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).

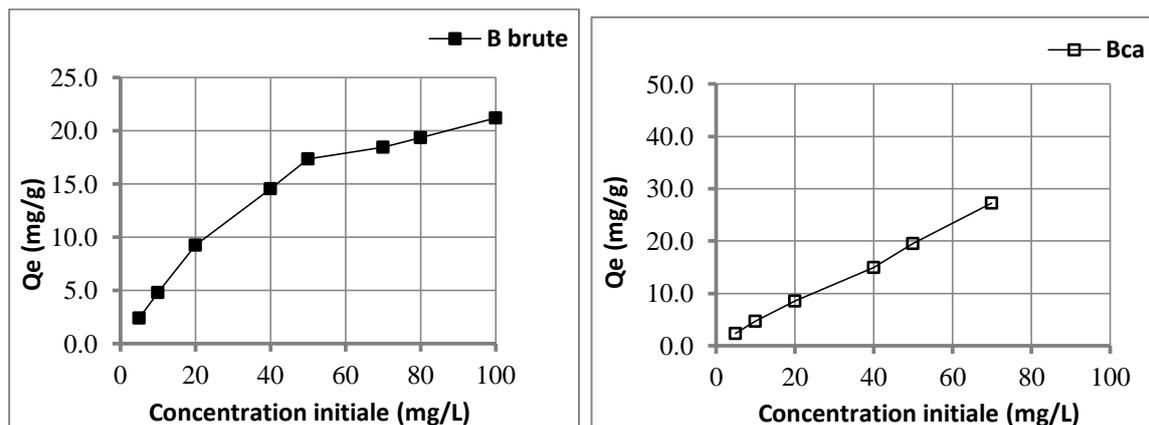


Figure 25: Variation de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la concentration initiale (pH 5, $B_b = B_{ca} = 100$ mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).

Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés par *Weng et al. (2007)* et *Bhattacharyya et Gupta (2011)*. Nous avons noté également que la bentonite traitée est plus efficace que la bentonite brute quel que soit la concentration initiale étudiée, ce qui est en accord avec l'étude cinétique.

II.4. Étude de l'équilibre d'adsorption du cuivre

Nous avons exploité les résultats de la variation de la concentration initiale du cuivre pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

II.4.1. Isotherme d'adsorption

Le calcul de la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) nous permet de construire la courbe q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e à une température constante (entre 290 K) (courbe d'isotherme).

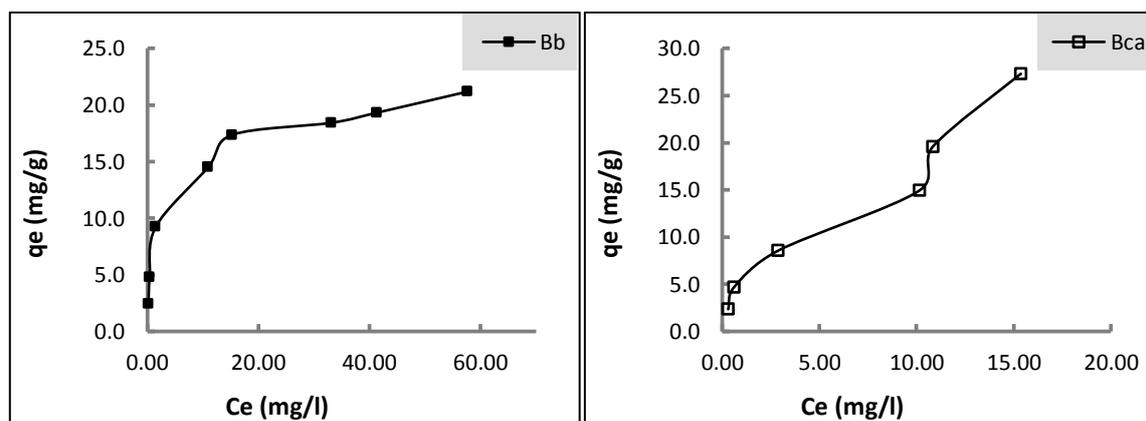


Figure 26: Isotherme expérimentale d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les deux bentonites (pH 5, $B_b = B_{ca} = 100$ mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).

Les courbes présentées sur la figure 26 ont presque la même allure pour les deux échantillons de bentonite. Ces courbes correspondent presque à l'isotherme de type I selon la classification de *Brunauer et al. (1943)*.

II.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'adsorption utilisées (équations mathématiques) pour décrire la répartition des molécules d'adsorbat entre le solvant et le solide adsorbant à l'équilibre. Dans ce travail, les données expérimentales ont été projetés sur deux modèles les plus cités en littérature; le modèle de *Langmuir*, de *Freundlich*.

II.4.2.1. Isotherme de Langmuir

La forme linéaire la plus utilisée du modèle de Langmuir (Forme I) est donnée par l'équation suivante (*Langmuir, 1918*):

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e} \quad (16)$$

Si l'équation de *Langmuir* est vérifiée, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe $m/x = f(1/C_e)$. Ensuite, l'équation linéaire de cette droite nous permettra de déterminer les paramètres q_m , b ce modèle. Le facteur adimensionnel R_L est calculé par : $R_L = \frac{1}{1+bC_0}$

La projection des données expérimentales à l'équilibre sur le modèle de *Langmuir* est représentée par la figure 27. Le tableau 15 regroupe les paramètres d'adsorption de ce modèle.

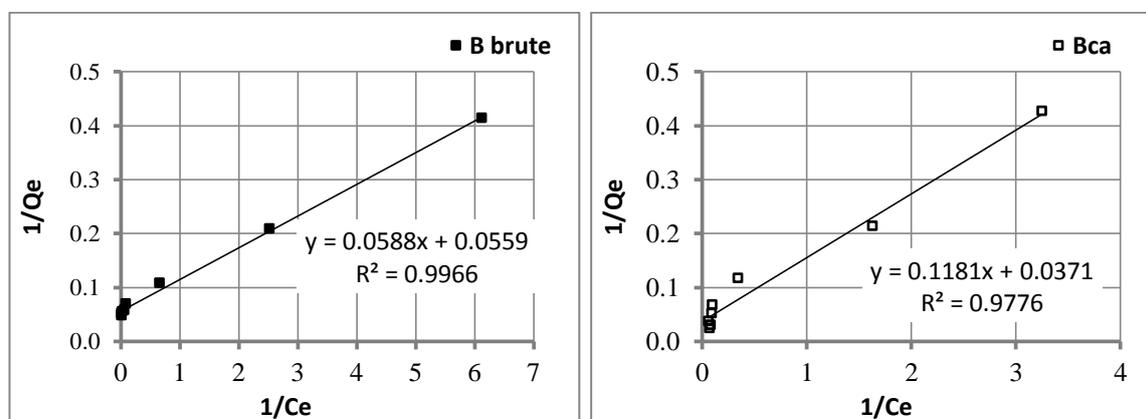


Figure 27: Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur Bb et Bca par l'équation de **Langmuir** (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).

D'après tous ces résultats, nous pouvons observer que l'adsorption du cuivre suit bien la loi de *Langmuir* avec une bonne corrélation pour les deux échantillons de bentonites. La capacité q_m calculée égale à 16,69 et 26,95 mg/g respectivement en utilisant la bentonite brute et la bentonite traitée à une température de 290 K.

Les résultats présentés dans le tableau 15 indiquent que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui confirme que l'adsorption des ions Cu^{2+} est favorable que ce soit pour la bentonite brute ou traitée.

II.4.2.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle d'isotherme décrit l'adsorption sur une surface hétérogène. Il est donné par (*Freundlich, 1906*):

$$\log \frac{x}{m} = \log kf + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

Avec,

K_f : constante de *Freundlich* (définit la capacité de l'adsorbant quand C_e est égal à 1).

n : constante indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

Les résultats obtenus sont représentés selon ce modèle par la courbe : $\log q_e = f(\log C_e)$ (figure 28), avec, $1/n$ est la pente de la droite, $\log kf$ est l'ordonnée à l'origine.

Les paramètres du modèle de *Freundlich* sont regroupés dans le tableau 15.

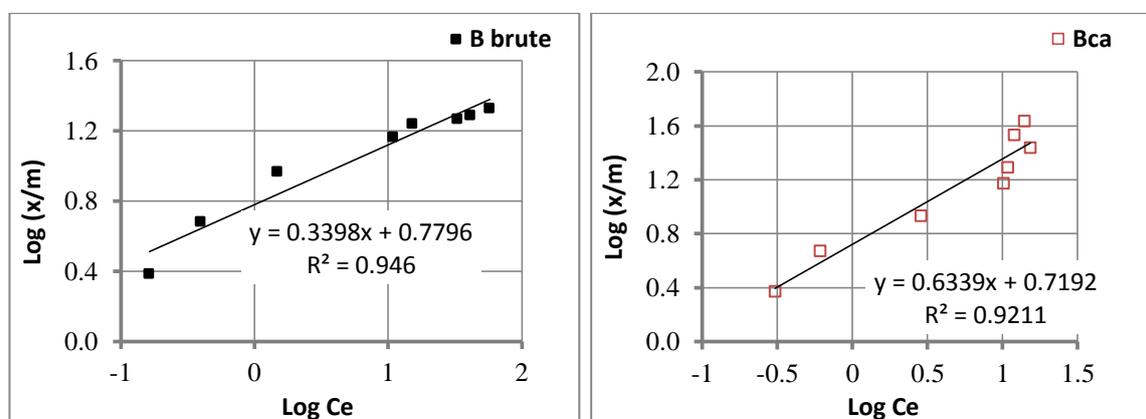


Figure 28: Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur Bb et Bca par l'équation de **Freundlich** (pH 5, Bb= Bca = 100 mg/l, temps d'agitation = 60 minutes).

Les résultats de l'ajustement linéaire montrent qu'il y a une bonne concordance entre le modèle et les points expérimentaux en testant que ce soit la bentonite brute ou modifiée (traitée).

Les valeurs calculées de l'exposant de *Freundlich* n (entre 1 et 10) montrent que l'adsorption des ions cuivre est favorable pour les deux échantillons de bentonite.

Tableau 15: Constantes des isothermes calculées pour l'adsorption du cuivre sur BB et Bca.

Argile	Freundlich			Langmuir			
	n	k	R^2	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R_L	R^2
Bentonite Brute	2,943	6,020	0,946	16,69	0,019	0,010-0,164	0,996
Bentonite traitée	1,578	5,238	0,921	26,95	0,314	0,031-0,389	0,978

II.5. Effet de la dose de la bentonite

Nous avons étudié l'effet de la dose de bentonite sur l'élimination du cuivre avec une concentration initiale de 50 mg/l de cuivre. Les essais ont été réalisés en variant la dose d'adsorbant introduite pour les deux bentonites (de 0,4 à 8 g/L). La variation de q_e (mg/g) et le rendement d'élimination du cuivre sont présentés dans les figures 29 et 30.

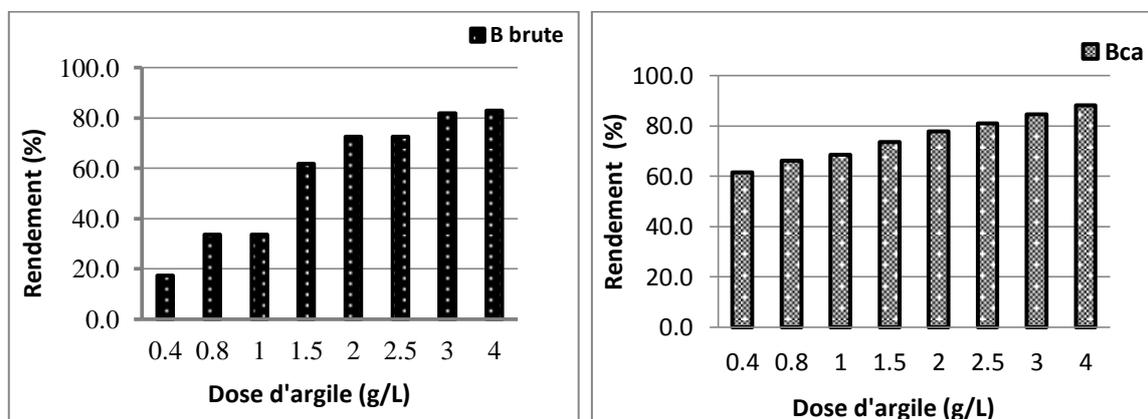


Figure 29: Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement d'élimination du cuivre ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 60 minutes).

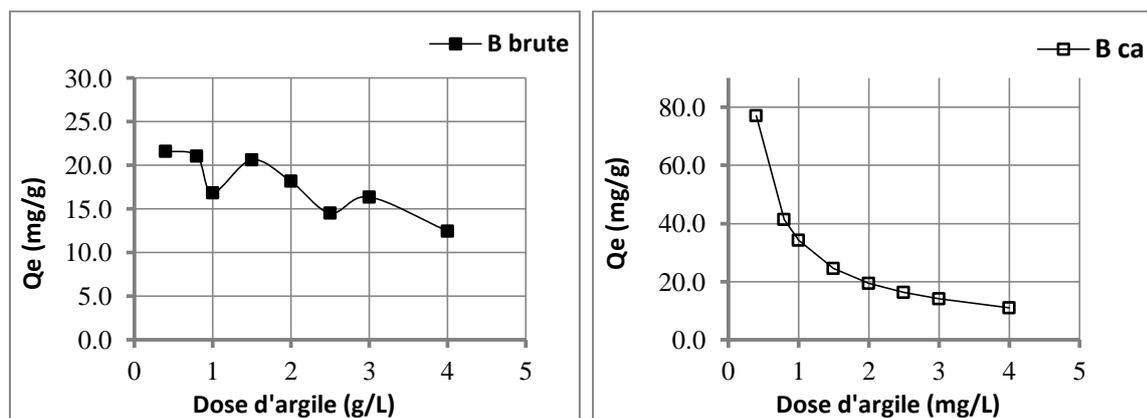


Figure 30: Effet de la dose d'adsorbant sur la quantité de cuivre adsorbée ($[Cu^{2+}]_0 = 50$ mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 60 minutes).

Les résultats de la figure 29 ont montré qu'il y a une augmentation du rendement d'élimination du cuivre avec l'augmentation de la dose d'argile. Ceci indique que l'adsorption de cuivre est favorisée par une augmentation du nombre de site d'adsorbant en faisant augmenter la dose de la bentonite.

Les résultats de la figure 30 révèlent que l'augmentation de la dose d'argile a entraîné une diminution de la quantité du métal adsorbée. Cela résulte du fait que nous avons augmenté la masse d'adsorbant introduite avec fixation de la teneur initiale en cuivre.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus ont montré que la bentonite étudiée a présenté un pouvoir adsorbant important pour l'élimination des ions cuivre en solution aqueuse. Le traitement d'argile par le chlorure de calcium a amélioré légèrement sa capacité d'adsorption. Les principales conclusions sont résumées ci-après :

- La rétention des ions cuivre sur la bentonite est rapide pour les deux échantillons d'argile. La quantité de cuivre adsorbée était de 17,37 et 19,78 mg/g respectivement pour Bb et Bca.
- L'étude cinétique révèle que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre. De même, le modèle de *Weber et Morris* a montré la diffusion est impliquée dans le processus d'adsorption.
- L'adsorption est influencée par la valeur de pH, par la dose de bentonite introduite et par la concentration initiale du cuivre.

-
- La modélisation des isothermes expérimentales a montré l'applicabilité de deux modèles testés. Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption est celui de *Langmuir*.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier la possibilité de l'adsorption des ions de cuivre par la bentonite sodique de Maghnia. L'amélioration de la capacité d'adsorption de cette bentonite a été testée en utilisant le sel du chlorure de calcium.

Les essais d'adsorption dans ce travail ont été réalisés sur des solutions synthétiques de l'eau distillée. Nous avons testé la bentonite traitée (Bca) comme adsorbant, les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus par la bentonite brute (Bb).

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de mémoire à l'élaboration d'une synthèse bibliographique des connaissances concernant les aspects théoriques relatifs à ce sujet. La deuxième partie de notre étude a eu pour objectif de présenter le protocole expérimental suivi et de discuter les résultats des essais d'adsorption que nous avons réalisés.

Les essais d'adsorption ont été effectués sur des solutions synthétiques en testant deux échantillons de la bentonite à savoir la bentonite brute (Bb) et la bentonite traitée par le chlorure de calcium (Bca). Nous avons étudié également l'influence de certains paramètres sur l'adsorption tels que le temps d'agitation, le pH du milieu et le rapport adsorbat/adsorbant. Des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption ont été appliqués aux données expérimentales pour mieux décrire les mécanismes de sorption.

Subséquentement, les résultats de l'étude cinétique ont montré l'efficacité des deux bentonites testés et la rapidité de la rétention des ions cuivre. La quantité de cuivre adsorbée était de 17,37 mg/g (après 10 minutes d'agitation) et 19,78 mg/g (après 15 minutes d'agitation) respectivement sur les échantillons de Bb et Bca.

L'étude cinétique révèle que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre. De même, le modèle de *Weber et Morris* a montré la diffusion est impliquée dans le processus d'adsorption. L'adsorption des ions cuivre s'effectue en deux étapes bien distinctes. La première étape présente la diffusion à travers le film externe (étape rapide). Par contre, la deuxième étape est une étape lente durant laquelle le mécanisme de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire (elle détermine la vitesse d'adsorption).

Les résultats ont montré également que le pH influe considérablement sur la rétention des ions cuivre. En effet, l'efficacité d'adsorption de cuivre augmente avec la valeur de pH, ceci à cause de la précipitation des hydroxydes de cuivre à des pH élevés.

Le quantité de cuivre adsorbée est améliorée par augmentation de la teneur initiale en cuivre et diminue en augmentant de la masse de la bentonite introduite.

Les données expérimentales ont montré que l'isotherme d'adsorption correspond à l'isotherme de type I suivant la classification de Brunauer. Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption ont montré l'applicabilité de deux modèles étudiés. La meilleure isotherme qui permet de bien décrire les données expérimentales de l'adsorption de cuivre est le modèle Langmuir.

Nos résultats nous ont permis d'affirmer aussi que le traitement chimique de la bentonite par la solution de sel a affecté sa capacité sorptionnelle (CEC). En outre, les essais sur les solutions préparées ont indiqué une bonne performance de l'utilisation de la bentonite pour la récupération des métaux lourds à partir des rejets industriels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- **Nekrassov B.** *Chimie minérale*, Ed MIR, Moscou (1969).
- **Gidas M.B.** (1998). *Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal, Canada.*
- **Weng C., Tsai C., Chu S., Sharma Y.C.** (2007). *Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. Separation and Purification Technology, Vol. 54, pp.187–197, doi:10.1016/j.seppur.2006.09.009*
- **Arris S.** (2008). *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine. Algérie.*
- **Rodier J.,** *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 7^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris (1984).*
- **Potelon J.L., Zysman K.,** *Le guide des analyses de l'eau potable, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France (1998).*
- **Miquel G. (2001).** *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologie.365 p.*
- **O.M.S.** *Trace elements in human nutrition, a report of WHO Technical Report Series 532, Genève (1973).*
- **Schoenemann H. M., Failla M. L., Steele N. C.** (1990). *Consequences of severe copper deficiency are independent of dietary carbohydrate in young pigs. American Journal of Clinical Nutrition, Vol. 52, pp. 147-154.*
- **U.S.E.P.A., Environmental Protection Agency.** (1985). *National primary drinking water regulations; synthetic organic chemicals, inorganic chemicals and microorganisms; proposed rule. Fed. Regist., 50(219): 46387.*
- **Burch, R.E., Hahn, H.K.J., Sullivan, J.F.** (1975). *Newer aspects of the roles of zinc, manganese and copper in human nutrition. Clin. Chem., 21: 501.*
- **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, Vol. 272, pp. 66–75, doi:10.1016/j.desal.2011.01.001*
- **U.S.E.P.A., Environmental Protection Agency.** (1980). *Ambient water quality for copper. Publ. N°. PB81-117475.*
- **Environnement Canada.** (1994), *Rapport Sommaire : inventaire national des rejets de polluants. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 16-20.*

-
- **Rodier J., Legube B., Merlet N., et coll.** *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 9^{ème} édn., Dunod, Paris (2009).*
 - **Menani M. R., Zouita N.** (2004). *Etude de la pollution de la plaine alluviale d'El Madher par les rejets de la ville de Batna (Nord- Est Algérie), Colloque International Terre et Eau, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).*
 - **Djorfi S., Fofou A., Majour H., Bellolou L., Hani., A., Djabri L.** (2010). *Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zeid, N° 8, 150-157.*
 - **O.M.S,** (2006). *Directives de qualité pour l'eau de boisson, troisième édition. Recommandations. Organisation mondiale de la Santé, Genève, 78 p..*
 - **JORA;** *Journal officiel de la république algérienne, 2014. Décret exécutif n° 13 du 19 Mars, Algérie.*
 - **Djeffal L.** (2008). *Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Mémoire de Magister en chimie physique, Université d'Annaba, Algérie.*
 - **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 Resources, N° 37, pp. 1619-1627.*
 - **Bohli T., Villaescusa I., Ouederni A.** (2013). *Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. J Chem. Eng. Process Technol, Vol 4, pp.1-7, <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000158>*
 - **Ghaedi A.M., Ghaedi M., Vafaei A., Irvani N., Keshavarz M., Rad M., Tyagi I., Agarwal S., V.K. GUPTA.** (2015). *Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. Journal of Molecular Liquids, N° 206, pp. 195–206, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.029>*
 - **Bendaho D., Ainad T.D., Bassou D.** (2014). *Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien. Revue science des matériaux, N°02, pp.23-34.*
 - **Tumin N.D., Chuah A.L, Zawani Z., Rashid S.A.** (2008). *Adsorption of copper from aqueous solution by elais guineensis kernel activated carbon. Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 3 (2), pp.180 – 189*
 - **Veli S., Alyuz B.,** (2007). *Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials, Vol.149, pp. 226–233, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.109*
 - **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, Vol. 272, pp. 66–75, doi:10.1016/j.desal.2011.01.001*
 - **Youcef L., Achour S.** (2006). *Élimination du cuivre par des procedes de precipitation chimique et d'adsorption. Courrier du Savoir Journal. N° 7, pp. 59-65. Université de Biskra, Algérie.*
 - **Ouakouak A., Youcef L.,** (2016). *Adsorption of cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, Larhyss Journal. 27, pp. 39–61.*
 - **Boulkrah H.** (2008). *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.*
-

-
- **O.M.S.** *The Hazards to health of persistent substances in water*, HELINSKI, 159p. (1972).
 - **Gaujous, D.** *La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation*, Ed Lavoisier, Paris. (1993).
 - **Citeau, L.** (2004). *Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*. Thèse de doctorat, Institut National d'Agronomie, Paris-Grignon.
 - **Mckenzie, A B.** (1997). *Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrohic peats. The science of the total environment*, vol.203 (2), pp. 115-127.
 - **Mimane, G., Benghalem, A., Zaouaoui Rabah, M.,** (2000). *Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée*. Thèse de l'Université de Sidi BelAbes, Algérie.
 - **Ramade, F.** *Ecotoxicologie*. (2ème édition). Masson, Paris. (1979).
 - **Ghezri F.,** (2014). *Etude de la sorption du plomb (II) par la résine lewatit TP 214*. Mémoire de Master, Département de chimie, Université de Tlemcen, Algérie.
 - **Académie des sciences.** *Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion*. Rapport 42. (1998).
 - **Baize, D.** *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France*. Versailles, Inra Editions. 408 p. (1997).
 - **Abdelouhab C.** (1987). *Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduares industrielles cas du Cd(II) et Zn (II)*. Mémoire de Magister, U.S.T.H.B, Alger, 217p.
 - **Choumane F.Z.** (2015). *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*. Thèse de doctorat en chimie de l'environnement. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen. Algérie.
 - **Robert, L.** (1989). *Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
 - **Duong D.D.** *Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London*, (1998).
 - **Worch E.** *Adsorption Technology in Water Treatment*. Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).
 - **Gherbi N.** (2008). *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
 - **Krou N.J.** (2010). *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ad-ox d'élimination de polluants organiques*. Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse. France.
 - **Cardot C.,** *Les traitements de l'eau*. Edition Ellipses. Paris, (2010).
 - **Bouziiane N.** (2007). *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par*

- adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.
- **Oliveira T.F.** (2011). *Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.*
 - **Lagergren S., et Svenska B.K.** (1898). *Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. Veternskapsakad Handlingar, N° 24 (4), pp. 1-39.*
 - **Ho Y.S., NgJ Y., Mckay G.** (2000). *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), pp. 189-232.*
 - **Ho Y.S., Mckay G.,** (1998). *Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.*
 - **Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I.** (2007). *Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials, Vol. 144, pp. 386–395.*
 - **Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C.** (2010). *Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. Separation Science and Technology, N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604*
 - **Weber W.J. et Morris J.C.,** (1963). *Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, N° 89, pp. 31–60.*
 - **Slasli M.A.** (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.*
 - **Brunauer S.** (1943). *The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511p.*
 - **Sun L.M. et Meunier F.** (2003). *Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.*
 - **Khalfaoui A.** (2012). *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Université Mentouri de Constantine. Algérie.*
 - **Langmuir I.** (1918). *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, Vol. 40, pp. 1361–1367, doi: 10.1021 / ja02242a004*
 - **Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T.** (1966). *Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fund. Vol. 5, pp. 212-223, doi: 10.1021/i160018a011*
 - **Freundlich, H.M.F.** (1906). *Über die adsorption in losungen. Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), pp. 385–470.*
 - **Yadav D., Kapur M., Kumar P., et Mondal M.K.** (2015). *Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. Process Safety and Environmental Protection, N° 94, pp.402-409, doi : 10.1016/j.psep.2014.09.005*
 - **Everelt D.H.** (1979). *Adsorption at the liquid/solid interface, Colloid surface, Vol. 3, chap2, The Chemical soc. London.*
 - **Daines C., Boskaya B.** (2008). *Élimination de la matière organique dans les concentrats*

membranaires, Anjou Recherche, Centre de Recherche sur l'Eau, Rapport, Cedex, Paris.

- **Caillère S., Hénin S., Rautureau M.**, *Minéralogie des argiles*, Edition Masson. California,(1982).
- **Bougdah N.** (2007). *Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.
- **Bouras O.** (2003). *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoges. France.
- **Alemdaroglu T., Akkus G., Onal M., Sarikaya Y.** (2003). *Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment*. *Turk. J. Chem.* 27. pp, 675-681.
- **Youcef L., Achour S.** (2014), *Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates)*. Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Edition Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne, ISBN : 978-3-8381-4406-1, 208 pages.
- **Cousin S.**, (1980). *Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation*. Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université paris V. France.
- **Errais E.** (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France.
- **Hernot F.** (2016). *L'argile, son utilisation à l'officine*. Thèse de doctorat en pharmacie, Université d'Angers. France.
- **White R.**, *Principles and Practice of Soil Science*. Blackwell Publishing. USA, (2006).
- **Ibn Ghazala M.** (2009). *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse de doctorat en chimie physique, Université Mohammed V. Rabat. Maroc.
- **Eren E.** (2008). *Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey*. *Journal of Hazardous Materials*, N° 159, pp. 235–244, [doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.035](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.035)
- **Tizaoui K.** (2013). *Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes*. Mémoire de magister en chimie. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen. Algérie.
- **Derafa G.** (2014). *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques*. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas-Setif. Algérie.
- **Özcan A.S., et Özcan A.** (2004). *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, N° 276, pp. 39–46, [doi:10.1016/j.jcis.2004.03.043](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.043)
- **Siéwé J.M., Woumfo E.D., Djomgoue P., Njopwouo D.** (2015). *Activation of clay surface sites of Bambouto's Andosol (Cameroon) with phosphate ions: Application for copper fixation in aqueous solution*. *Applied Clay Science*, Vol. 114, pp. 31–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.003>
- **Essomba E.S., Nsami J.N., Belibi P.D., Tagne G.M., Mbadcam J.K.** (2014). *Adsorption of Cadmium (II) Ions from Aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite*. *Pure and Applied Chemical Sciences*, Vol. 2 (1), pp. 11 – 30.
- **Yan L., Shan X., Wen B., Owens G.**, (2008). *Adsorption of cadmium onto Al13-pillared acid-activated montmorillonite*. *Journal of Hazardous Materials* 156, pp. 499–508.
- **Moharami S., Mohsen J.** (2105) *Use of modified clays for removal of phosphorus from aqueous solutions.*, *Environ Monit Assess. Journal*, 187, pp. 639-650.

-
- **Markou G., Inglezakis V.J., Mitrogiannis D., Efthimiopoulos I., Psychoyou M., P. Koutsovitis P., Muylaert K. and Baziotis I.** (2016). Sorption mechanism(s) of orthophosphate onto Ca(OH)₂ pretreated bentonite. *RSC Adv. journal*, 6, pp. 22295-22305.
 - **Bouazza F.** (2012). *Élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées.* Mémoire de magister. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. Algérie.
 - **ENOF.** (2007). *Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaghanem (M'zila), Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.*
 - **Djebbar M.** (2014). *Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants.* Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Université d'Oran. Algérie.
 - **Cazalet M.L.** (2012). *Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques- Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques.* Thèse de doctorat en chimie, INSA Lyon, France.
 - **Broll N.,** (1996). *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur 1080,* <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
 - **Ouakouak A.** (2017). *Élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux,* Thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie.
 - **Le pluart.** (2002). *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux.* Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.
 - **Diafi M.** (2013). *Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium.* Thèse de doctorat en génie chimique, Université de Biskra. Algérie.
 - **Keirsse J.,** (2003). *Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique.* Thèse de doctorat, Université de rennes. France.
 - **Saif Ur Rehman M., Munir M., Ashfaq M., Rashid N.** (2013). Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 228, pp. 54 - 62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.094>
 - **Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z.** (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, Vol. 252, pp. 33–39, [doi:10.1016/j.desal.2009.11.005](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005)
 - **Eloussaief M., Jarraya I., Benzina M.** (2009). Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. *Applied Clay Science*, Vol. 46, pp. 409–413, [doi:10.1016/j.clay.2009.10.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.008)
 - **Deng L., et Shi Z.** (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196, [doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022)
 - **Afoufou F., Achour S.** (2002). *Effet de la Preoxydation au Permanganate de Potassium sur L'élimination des Substances Humiques par Flocculation.* *Courrier du Savoir*. Vol. 2, pp. 41 – 46.
 - **An H.K., Park B.Y., Kim D.S.,** (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
-

- **Vegliò F., Esposito A., Reverberi A.P.,** (2003). *Standardisation of heavy metal biosorption tests: Equilibrium and modelling study*, *Process Biochemistry*. 38, pp 953–961. [doi:10.1016/S0032-9592\(02\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00235-2).
- **Dridi C., Youcef L., Ouakouak A.K.,** (2016). *Adsorption of Pb(II) From Synthetic Solutions Using Clays (Kaolin and Bentonites)*. *Sensor Letters Journal*, Vol 14 N° 11, pp. 1074-1078.
- **Achour S., Youcef L.,** (2003). *Élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique*. *Larhyss Journal*. 2, pp. 68–81.
- **Larakeb M., Youcef L., Achour S.,** (2014). *Étude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de maghnia*. *Larhyss Journal*. 19, pp. 84–100.

Annexe

Annexe

Tableau 1: Normes de l’OMS pour la qualité des eaux de consommation (*OMS, 2006*).

Paramètres chimiques	Unités	Valeurs Limites
Aluminium	mg/l	0,2
Ammonium	mg/l	Pas de contraintes < 0,2 mg/l (peut aller jusqu'à 0,3mg/l dans une eau anaérobique)
Baryum	mg/l	0,7
Bore	mg/l	0,5
Fer total	-	Pas de valeur guide
Fluorures	mg/l	1,5
Manganèse	mg/l	0,4
Nitrates	mg/l	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0,2 mg/l (exposition à long terme)
Nitrites	mg/l	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0,2 mg/l (exposition à long terme)
Oxydabilité	mg/l O ₂	5
Phosphore	mg/l	5
Arsenic	mg/l	0,01
Cadmium	mg/l	0,003
Chrome total	mg/l	0,05
Cuivre	mg/l	2
Cyanure	mg/l	0,07
Mercure	mg/l	inorganique : 0,006
Nickel	mg/l	0,07
Plomb	mg/l	0,01
Zinc	mg/l	3
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés extraits au CCl ₄	µg/l	10
Phenols	µg/l	0,5
Benzene	µg/l	10
Pesticides par substance individualisée - Insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et P.C.T à l'exception de aldrine et dieldrine	µg/l	0,1 0,03
Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
Bromates	µg/l	10
Chlore	mg/l	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l
Chlorite	µg/l	70
Trihalométhanés (THM) (Total) Chloroforme, Bromoforme,	µg/l	

DibromochloromÉthane, BromodichloromÉthane		100
Chlorure de vinyle	µg/l	0,3
1,2 - Dichloroéthane	µg/l	30
1,2 - DichlorobenzÉne	µg/l	1000
1,4 - DichlorobenzÉne	µg/l	300
Trichloréthylène	µg/l	20
TetrachloroÉthylÉne	µg/l	40
Paramètres organoleptiques	Unités	Valeurs Limites
Couleur		Pas de valeur guide
Turbidité		Non mentionnée
Chlorures	mg/l	200
Concentration en ions hydrogène	Unité pH	$\geq 6,5$ et ≤ 9
Conductivité ‡ 20°C	µS/cm	1000
Dureté	mg/l en CaCO₃	200
Potassium	mg/l	12
Sodium		Pas de valeur guide
Sulfates	mg/l	500
Température	°C	25

Tableau 2: Normes algériennes pour la qualité des eaux de consommation (JORA, 2014).

Groupes de paramètres	Paramètres	Unité	Valeur maximale	
			Eaux superficielles	Eaux superficielles
Paramètres Organoleptiques	Couleur	mg/l Echelle pt	200	20
	Odeur (taux de dilution à 25°)	--	20	3
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Chlorures	mg/l Ci	600	500
	Concentration en ions hydrogène (pH)	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité	µS/cm à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO 5)	mg/l O ₂	7	≤ 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg/l O ₂	30	--
	Matières en suspension	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l SO ₄	400	400
	Taux de saturation en oxygène dissous	% O ₂	30	≥ 70
	Température	°C	25	25
	Ammonium	mg/l	4	0,5
	Baryum	mg/l	1	0,7
	Bore	mg/l	1	1
	Fer dissous	mg/l	1	0,3
	Fluor	mg/l	2	1,5
	Manganèse	mg/l	1	0,05
	Nitrates	mg/l NO ₃	50	50
	Phosphore	mg/l	10	5
	Arsenic	µg/l	100	10
	Cadmium	µg/l	5	5
	Chrome	µg/l	100	50
	Cuivre	mg/l	2	0,05
	Cyanures	µg/l	100	50
	Mercure	µg/l	10	6
	Plomb	µg/l	50	10
	Sélénium	µg/l	50	10
	Zinc	mg/l	5	5
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques	µg/l	1	0,2
	Hydrocarbures dissous	µg/l	1000	10
	Phénols	µg/l	2	0,5
	Agents de surface	mg/l	0,5	0,2
Azote Kjeldhal	mg/l	3	1	
Pesticides	µg/l	1	0,5	
Paramètres microbiologiques	Escherichia coli	n/100ml	20000	20
	Entérocoques	n/100ml	10000	20
	Salmonelles	--	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml