

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAÏD -TLEMCEEN-

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire des technologies de séparation et de purification

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

MASTER

Option: Sciences Séparatives et Environnement

Par

M^{lle} Belaidi Imane

*Modification de la bentonite par un sel de bisimidazolium et
Applications à l'adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II).*

Soutenu le 06/06/2016

Devant le jury composé de :

Président :	Mr. DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr. ABDERRAHIM Omar	Professeur à l'Université de Tlemcen
	Mr. BELKHOUCHE Nasreddine	Professeur à l'Université de Tlemcen
Rapporteur :	Mr. MAKHOUKHI Benamar	Professeur à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire 2015/2016



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A la mémoire de mes grands-parents, mes grandes-mères,

A ma mère et à mon père que Dieu les préserve,

En témoignage d'affection et de reconnaissance,

A mes frères et sœurs,

A mon fiancé Abdelkader Miraoui,

A ma grande famille, grande et petite,

A tout mes camarades de ce master,

A mes deux meilleures amies Ikram et Meriem,

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce

travail.

REMERCIEMENTS

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoires des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur Benamar Makhoukhi, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Didi Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire (LTSP), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Omar Abderrahim, Professeur à l'Université de Tlemcen et à Monsieur Nasreddine Belkhouche, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Je remercie très chaleureusement Mr A. Miraoui qui a ménagé efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour.

Je remercie vivement M^{elle} I. Belbachir pour sa disponibilité et son orientation ainsi que M^{me} W. Benaouda technicienne de Laboratoire (LTSP) pour son aide et sa patience durant notre travail.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Merci

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1. Les argiles et les bentonites

1. Introduction.....	3
2. Définition des argiles	3
3. Charges des surfaces argileuses.....	4
4. Classification et structure de minéraux argileux.....	5
4.1. Structure cristalline des argiles.....	5
4.2. Classification des argiles.....	6
5. Les Smectites.....	7
6. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites).....	8
6.1. Origine de la bentonite.....	8
6.2. Structure et composition de la bentonite.....	8
6.3. Microstructure de la montmorillonite.....	9
6.4. Propriétés de la montmorillonite.....	11
7. LES ARGILES INTERCALEES.....	14
7.1. Intercalation.....	14
7.2. Les argiles pontées ou à piliers.....	14
Conclusion.....	15

Chapitre 2. Les métaux lourds

1. Introduction.....	16
2. Définition.....	16
3. Sources d'émission	17
4. Généralités sur les métaux étudiés.....	18
4.1. Aspects théoriques sur le Nickel.....	18
4.1.1. Généralités.....	18
4.1.2. Fiche technique.....	18
4.1.3. Applications.....	19
4.1.4. Toxicité.....	19
4.2. Aspects théoriques du le chrome.....	19
4.2.1. Généralités.....	19
4.2.2. Propriétés du chrome.....	20
4.2.4. Utilisation.....	20
4.2.5. Toxicité du chrome.....	21
Conclusion.....	21

Chapitre 3. L'adsorption

1. Introduction.....	22
2. Définition de l'adsorption.....	22
3. Origine de l'adsorption.....	23
4. Types d'adsorption.....	23
5. Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	24
6. Facteurs affectant l'adsorption.....	24
7. Cinétique d'adsorption.....	25
7.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	25
7.2. Modèle pseudo-second ordre.....	25
8. Thermodynamique d'adsorption	26
9. Isothermes d'adsorption	26
9.1. Type d'Isothermes d'Adsorption.....	26
10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	27
10. 1. Isotherme de Langmuir.....	28
10. 2. Isotherme de Freundlich	29
Conclusion.....	30
Références bibliographiques.....	31

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèses des sels de bisimidazolium	34
1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses	34
1.2. Mode opératoire général	34
1.3. Technique d'analyse des sels organiques	34
2. Préparation des adsorbants	34
2.1. Composition de la bentonite.....	34
2.2. Préparation de la bentonite	35
2.3. Modification des bentonites.....	36
2.4. Caractérisation des Organo-bentonite.....	37
3. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles	38
3.1 Choix des métaux à étudier.....	38
3.2. Préparation des solutions.....	38
3.2.1. Les métaux lourds.....	38
4. Techniques d'analyses.....	38
4.1. Test en BATCH	38
5. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite.....	38
5.1. Temps de contact.....	39
5.2. Vitesse d'agitation.....	39
5.3. pH.....	39
5.4. Température.....	39
5.5. La concentration initiale de la solution.....	39
5.6. Effet de volume de la phase aqueuse.....	40
6. L'adsorption du mélange binaire sur la bentonite sodique.....	40

PARTIE PRATIQUE

I. Synthèses des sels de bisimidazolium

1. Introduction	41
2. Mode opératoire général	41
3. Schémas des réactions	41
4. Caractérisations des différents produits de synthèses	42

II. Préparations des bentonites intercalées par le bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon	44
1.1. Mesures texturales (Méthode BET)	44
2. Préparation des bentonites pontées.....	45
2.1. Protocole de modification.....	45
3. Caractérisation des complexes Organo-bentonite	46
3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	46
3.2. Caractérisation par Infrarouge	47
3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	49

III. Application à l'adsorption du Chrome(III) et Nickel(II)

1. Introduction.....	51
2. Adsorption et procédure d'analyse.....	51
3. Adsorption des métaux lourds par la bentonite sodique.....	53
3.1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds.....	53
3.2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds.....	54
3.3. Application du modèle de Morris–Weber.....	56
3.4. Etude de la diffusion des ions.....	57
4. Etude paramétrique.....	60
4.1. Effet du pH.....	60
4.2. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques.....	62
4.3. Effet de la concentration initiale en métal.....	62
4.4. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II).....	65
4.5. Détermination de la qualité de l'adsorption.....	66
4.6. Effet de volume de la phase aqueuse.....	67
5. Etude thermodynamique.....	68
5.1. Effet de la température.....	68
5.2. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	69
6. Mécanisme d'adsorption.....	72
7. Adsorption du mélange Cr-Ni à proportion égale sur la bentonite sodique.....	73
7.1. Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre.....	73
7.2 Etude cinétique d'adsorption.....	74
7.3. Effet de pH sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni.....	76
7.4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange Cr-Ni.....	76
8. Adsorption des métaux lourds par la bentonite modifiée.....	77
8.1. Cinétique d'adsorption.....	77
8.2. Effet de volume de la phase aqueuse.....	78
8.3. Effet de la concentration initiale de Cr (III).....	79
Références bibliographiques.....	80

CONCLUSION GENERALE.....	83
--------------------------	----

Abréviations et symboles

Bentonite- Na^+ : bentonite sodique
Mont : montmorillonite
COB : complexe organo-bentonite
DRX : diffraction des rayons X
IRTF : infrarouge à transformée de Fourier
ATG : analyse thermique gravimétrique
BET : Brunauer, Emmett et Teller
RMN : résonance magnétique nucléaire
MBIM : Méthyle bis-imidazolium
Sp : surface spécifique
 d_{hkl} : distance interfeuille (\AA)
CEC : capacité d'échange cationique
PAF : Perte au feu
 q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
 q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)
 K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})
 K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)
F : est un nombre unidimensionnel,
 K_d : le coefficient de distribution de métal
 ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole)
 ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K)
 C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât
 C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât
R : coefficient de corrélation
nm : nanomètre
ppm : parties par million
 λ : longueur d'onde (nm)
T (%) : transmittance
pH : Potentiel d'Hydrogène
T : Température



INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant.

Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi les nombreuses techniques de dépollution on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme les argiles. Ce procédé ne nécessite pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, ...etc. C'est dans cet esprit que nous avons fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution «adsorption en batch», performante et respectueuse de l'environnement.

L'utilisation du charbon dans l'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. L'une des propriétés essentielles d'une argile très utilisée qui est la bentonite est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. L'idée de départ est de modifier la structure de la bentonite en intercalant des cations organiques dans l'espace interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les

bentonites organophiles reviennent moins chères que les charbons actifs et des travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

Ainsi, nous avons testé une bentonite algérienne (bentonite de Maghnia) dans l'adsorption de métaux (le chrome et le nickel) en solutions. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour améliorer l'efficacité du traitement (exemple : effet du temps d'agitation, volume de la phase aqueuse, vitesse d'agitation, concentration initiale du métal, pH initial et température).

Notre travail est réparti autour de deux grandes parties :

- ✓ La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par intercalation de sels organique (bisimidazolium) dans l'espace interfeuille de la bentonite.
- ✓ La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées pour l'adsorption des métaux lourds (Cr^{3+} , Ni^{2+}).

Le manuscrit est divisé en cinq parties. Le premier chapitre présente une bibliographie sur les argiles en général et la bentonite en particulier. Le deuxième chapitre est un aperçu théorique concernant les métaux lourds. Le troisième chapitre est consacré à description de phénomène d'adsorption. Le protocole expérimental est résumé dans le quatrième chapitre qui décrit l'ensemble des expériences menées dans cette étude. La partie résultats et discussion de ce mémoire est illustrée dans le chapitre cinq, cette partie nous permette de déterminer les différents paramètres influents l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II), et les conditions optimales pour avoir une bonne adsorption.

Enfin une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.



PARTIE

THEORIQUE

Chapitre 1: Les argiles

1. Introduction

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre de micromètre (μm)).

Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial {surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, ect.}[1].

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "**bentonite**". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées; poudre compactée), pour la stabilité des boues de forages.[1].

Dans ce chapitre, nous présentons, en première lieu, la définition la structure et la Charge des surfaces argileuses afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite.

2. Définition des argiles

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot, les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [2]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [3]. La présence des charges électriques sur la surface et aussi

l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et du gonflement.

3. Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (voir Figure 1). Il existe deux types de charges [4]:

- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

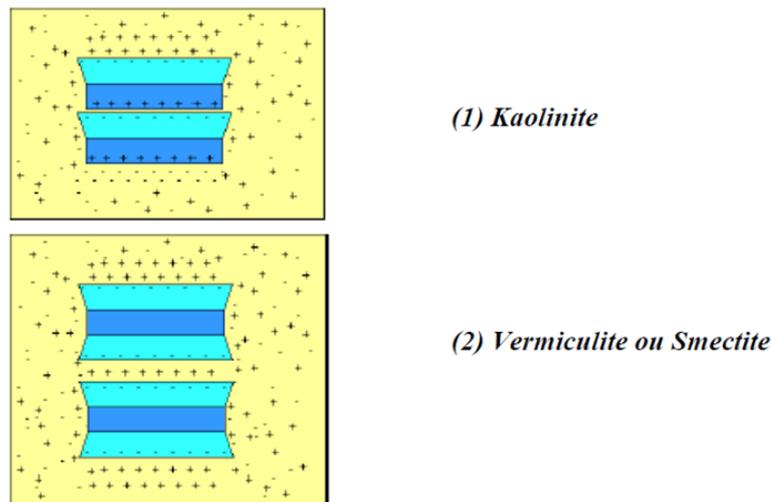


Figure 1-a : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [4].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus $Si-O$ et $Al-OH$ le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: les anions OH se lient davantage que les cations H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

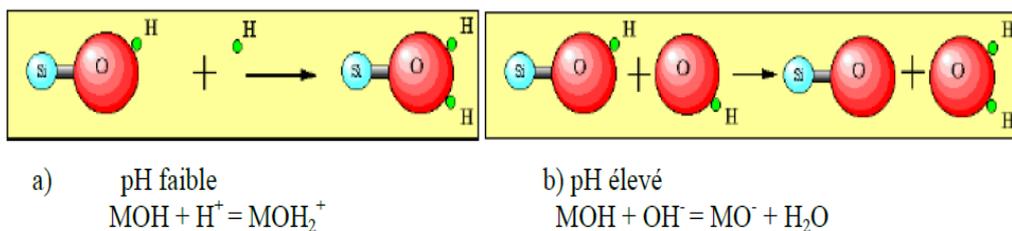


Figure 1-b : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [4].

4. Classification et structure de minéraux argileux

4.1. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et d'hydroxyle, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante.

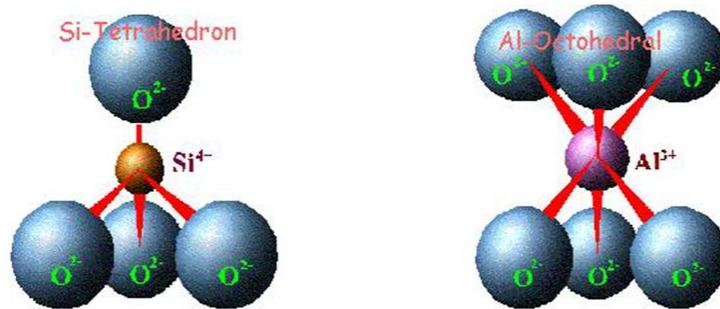


Figure 2: Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile[5].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [5].

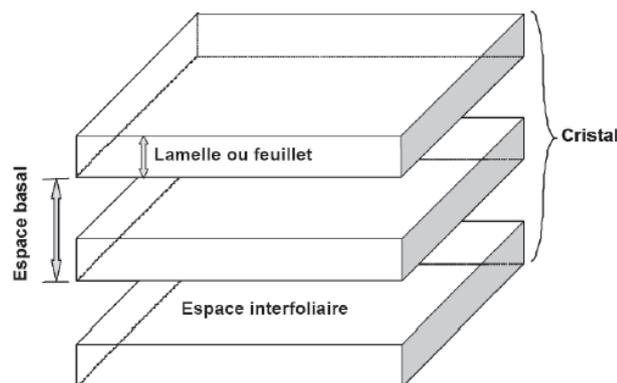


Figure 3 : Structure générale des phyllosilicates.

4.2. Classification des argiles

Selon Dion P. (1998), Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes :

a) Minéraux à 7Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å.

A ce type correspond le groupe de la kaolinite et les familles voisines: dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides, Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

b) Minéraux à 10Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argile figurent les minéraux de type smectites (figure 4) et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

c) Minéraux à 14Å : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques. La structure se compose en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, Mg(OH), avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.

d) Minéraux interstratifiés : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite -montmorillonite.

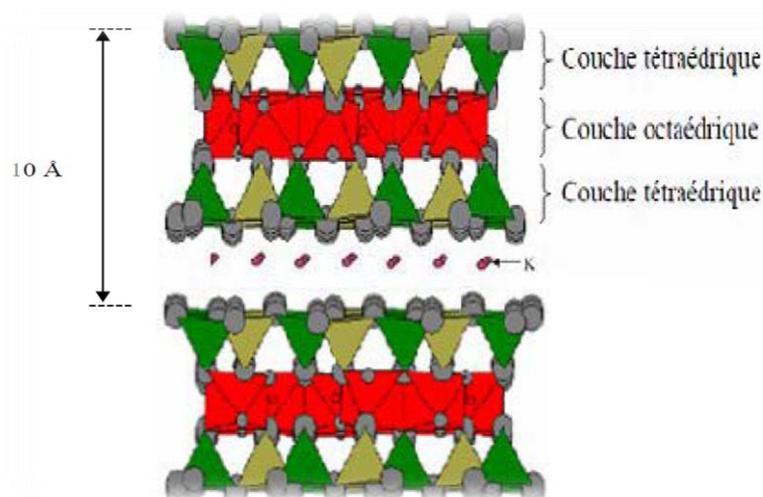


Figure 4: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minérale de type 2:1[1].

5. Les Smectites

Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait le savon dans l'antiquité grecque. Les smectites ont une distance basale comprise dans le domaine $10 \leq d_{001} \leq 18 \text{ \AA}$. La figure 5 représente la structure d'une smectite établie par C.J.B. Mott [6].

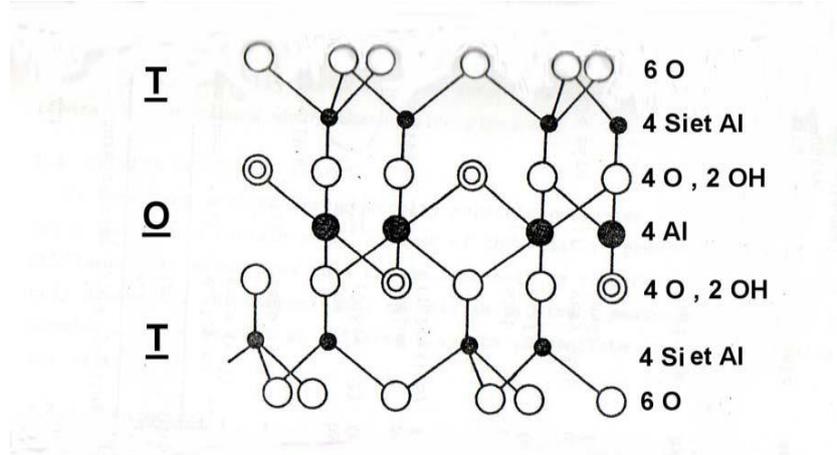


Figure 5 : Structure générale d'une smectite [7].

❖ Les feuillets :

Les smectites T:O:T sont constituées de feuillets composés de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, ou en d'autres termes, deux couches compactes d'oxygène prises en sandwich entre deux couches tétraédriques de silicium (rayons: $R(\text{Si}^{4+}) = 0.26 \text{ \AA}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$) [7].

❖ Les ions O^{2-} apicaux et groupements OH^- :

Les sites octaédriques (Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+}) se distinguent des sites tétraédriques par la répartition des ions O^{2-} apicaux et des groupements OH^- issus de l'hydratation. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène O^{2-} apicaux et de deux groupements OH^- , c'est à dire, un octaèdre est composé de deux plans d'anions sphériques (O^{2-} , OH^-) avec des sites vacants. Ces différentes substitutions et la teneur en espèces cationiques dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de l'argile. Selon les minéralogistes, les smectites se divisent en deux types :

❖ Les smectites dioctaédriques

❖ Les smectites trioctaédriques

Lorsque deux cavités sur trois de l'unité octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la smectite est nommée «dioctaédrique». Quand la totalité des cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques bivalents, la structure de smectite est nommée «trioctaédrique».

6. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites)

6.1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. 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 Vienne (France) [8-10]. 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 et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [9-13].

6.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [8,9,14]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la figure 6.

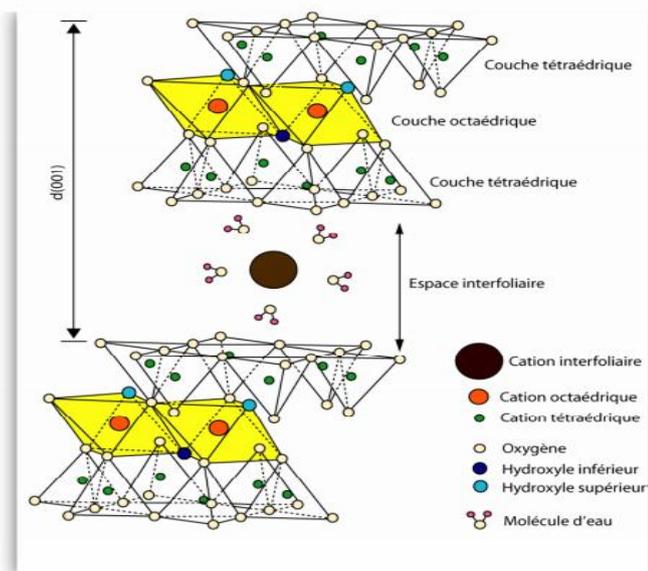


Figure 6: La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).

La montmorillonite c'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [8]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

6.3. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [15]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure7).

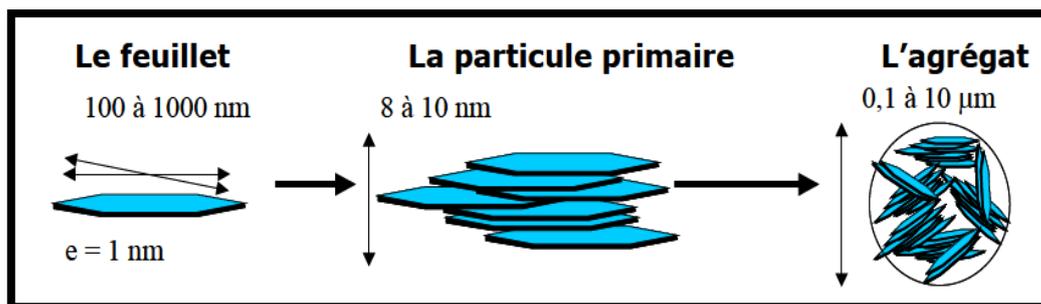


Figure 7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

a). Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [16].

b). La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente et il y a moins de feuillets dans une particule [17]. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [18].

c). L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [15]. Il existe plusieurs modes d'associations (Van Olphen, 1964) : bord à bord et face à face (figure 8).

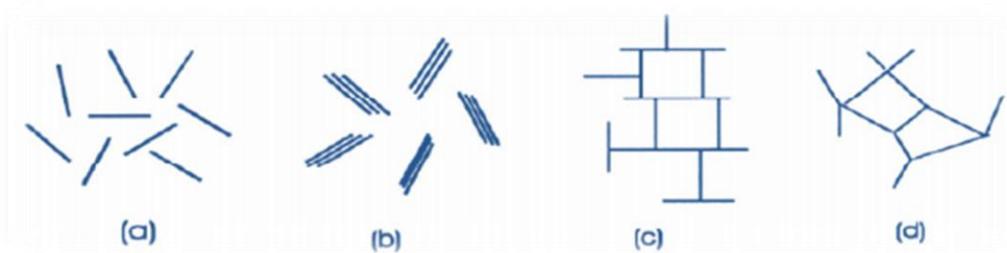


Figure 8: Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [15].

6.4. Propriétés de la montmorillonite

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement).

La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

a). Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa force à échanger des cations par d'autres, présents dans une solution. Marshall en 1935 [19] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilité d'échange. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (figure 9). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions adsorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [20]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [21].

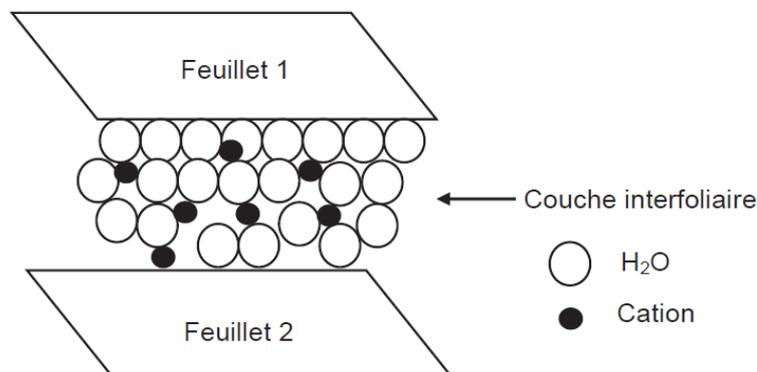


Figure 9 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [21].

b). Capacité de gonflement

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets qui s'écartent les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [22]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [19-21].

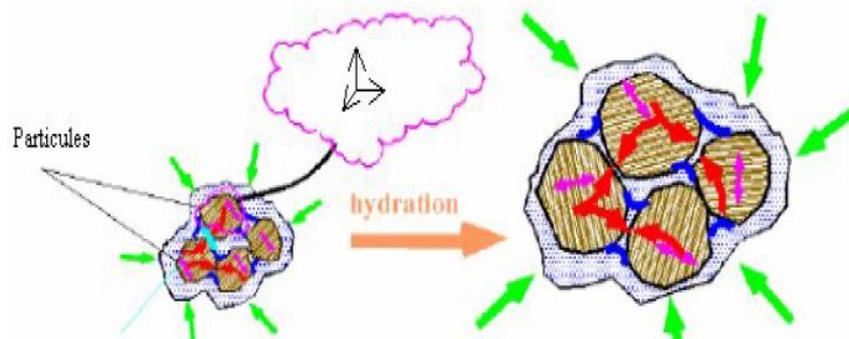


Figure 10: Argile gonflante.

c). Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules qui sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'ont plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [23]. Les grains ainsi chargés négativement sur la périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation [21]

Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées (figure 11 (a et b)).

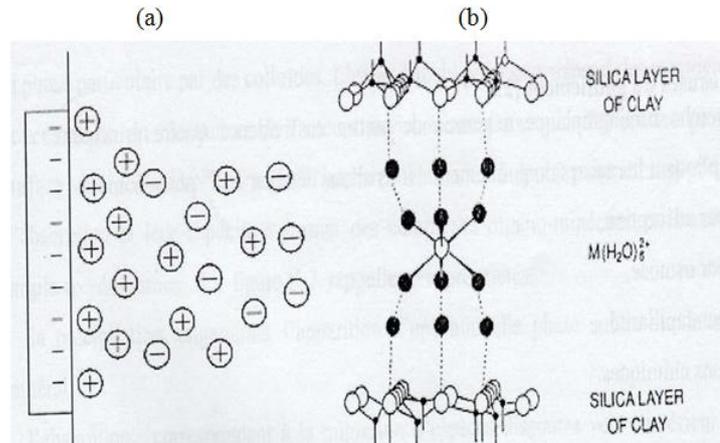


Figure 11 : (a) Double couche Gouy-Chapmann.
(b) Transport des éléments colloïdes.

d). La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [24]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [25] (figure 12). Les montmorillonites possèdent: une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [21].

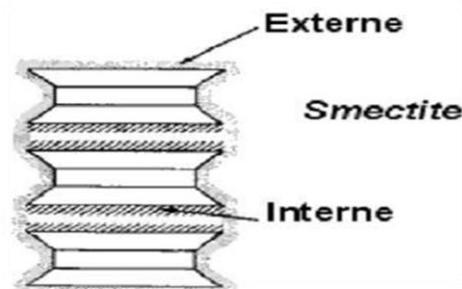


Figure 12: Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

7. LES ARGILES INTERCALEES

7.1. Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances $d(001)$ observées par la diffraction des RX.

7.2. Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure 13). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [26].

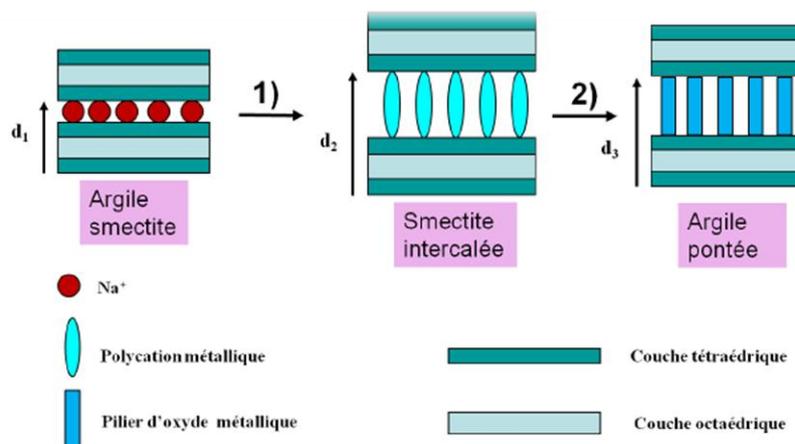


Figure 13 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2** : calcination [26].

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

a). Famille des complexes organo-argileux

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [27].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [28-30].

b). Famille des complexes inorgano-argileux

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

c). Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [31].

Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu sur les argiles et spécialement l'argile de Maghnia. La modification de cette argile a ouvert un nouveau monde de recherche surtout pour les nano composites et leurs applications dans tous les domaines. Les argiles pontées font l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Chapitre 2: Les métaux lourds

1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte des causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leurs toxicités sont très variables et leur impact sur l'environnement très différent. Les argiles intercalées jouent aussi un rôle très important dans la rétention des métaux lourds. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption des métaux tels que le plomb, l'arsenic, le fer, l'aluminium, le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure par les argiles intercalées. Dans notre travail, on a utilisé une bentonite sodique et une autre modifiée pour l'adsorption de deux métaux en solution (le chrome (III) et le Nickel(II)).

2. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus toxiques pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre.

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration [32,33].

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes

vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

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

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau 1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau 1: Classification périodique des éléments [34].

Bloc s		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p						
H																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			

3. Sources d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie,

La circulation routière génère aussi la pollution aux plomb et zinc [35].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les Procédés physicochimiques, la concentration, évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents aussi dans les roches. A l'état naturel ces métaux ne constituent pas en elles-mêmes de danger proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau

ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participant à leurs diffusions dans l'environnement.

Tableau 2: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [36].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (Pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

4. Généralités sur les métaux étudiés

4.1. Aspects théoriques sur le Nickel

4.1.1. Généralités

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (Découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, le "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant la couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre.

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés: les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) [37].

4.1.2. Fiche technique

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C

Rayon atomique (Van Der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹

4.1.3. Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup de produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au public. Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [38].

4.1.4. Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque qui peut donner le cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Le nickel est l'un des métaux qui donne le plus d'allergie. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires [39].

4.2. Aspects théoriques du le chrome

4.2.1. Généralités

Fut découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas- Louis Vauquelin, qui le nomma chrome (du grec chroma qui veut dire couleur), en raison des couleurs vives de ses composés. Le chrome est un métal dur, d'une couleur grise argentée, il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est le septième élément le plus abondant sur terre. Le chrome peut prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI) [40,41].

4.2.2. Propriétés du chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 52, c'est un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$. C'est un métal dur de couleur bleu blanc. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) mais il n'est pas soluble dans l'acide nitrique (HNO_3), phosphorique (H_3PO_4) ou l'acide perchlorique ($HClO_4$) grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux. En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Les sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et les colorants. Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome.

Tableau 3 : Propriétés du Chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,71 V (Cr^{3+} / Cr)

4.2.4. Utilisation du chrome

- En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion
- Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable)
- Dans le plaquage au chrome (chromage)
- Dans l'aluminium anodisé
- Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, mais aussi sous la forme tricarbonylée comme groupement activateur d'un benzène, ce qui permet de nombreuses transformations chimiques.
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.
- Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux.

-Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Au début du XIX^e siècle, le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, a été utilisé comme pigments, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orange mais ils ont l'inconvénient d'être toxiques. En médecine, le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé.

4.2.5. Toxicité du chrome

Le chrome est un élément rencontré dans de nombreux effluents liquides. Sous sa forme hexavalente, il présente une toxicité très élevée. En général, le Cr(VI) est absorbé dans les cellules plus facilement que le Cr(III) [42]. Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatiques. Chez certaines personnes, la substance a tendance à provoquer des réactions allergiques des voies respiratoires (risque de pneumonie), des lésions muqueuses nasales, des ulcères d'estomac. Les composés du chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs lors de plusieurs essais de génotoxicité chez des mammifères et dans d'autres systèmes. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires [43]. De petites augmentations de l'incidence des tumeurs pulmonaires dues au chrome ont été observées lors de plusieurs études. La cancérogénicité des composés du chrome hexavalent a fait l'objet de recherches dans une vaste gamme de population exposée au chrome. On a constamment observé une relation entre l'exposition au chrome hexavalent et le cancer de l'appareil respiratoire [44].

Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ils ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il est nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Chapitre 3: L'adsorption

1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [45].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

2. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [46].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en 'batch'. Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés ou ouverts jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations initiales et à l'équilibre. Elle permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais les autres phénomènes de rétention ne peuvent pas être écartés. L'adsorption en système batch utilisé à l'échelle du laboratoire est comme tout processus de transfert, régi par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de concentrations et à la force de diffusion dans les pores. Dans le cas des mélanges, la compétition entre les polluants peut favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la

matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbât, c'est l'un des aspects le moins connu de la théorie de l'adsorption [47].

3. Origine de l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant [48].

4. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées.

a. La physisorption (adsorption physique): Où les forces entre les molécules et le solide sont du type de Vander waals. Elle provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide.

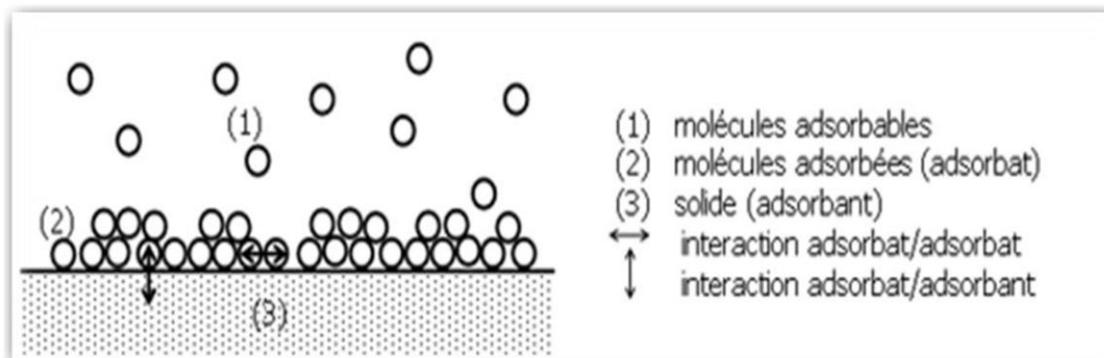


Figure 14: Schéma de l'adsorption physique [45].

b. La chimisorption (adsorption chimique): Dans laquelle le gaz et le substrat établissent des liaisons covalentes ou ioniques et créent des nouvelles espèces chimiques en surface. Lorsque la température augmente, la chimisorption va pouvoir avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface: les sites de chimisorption.

Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire, de l'adsorption physique (adsorption non activée). L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie

(E activation) qui est par la suite restituée quand l'adsorption aura lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [49].

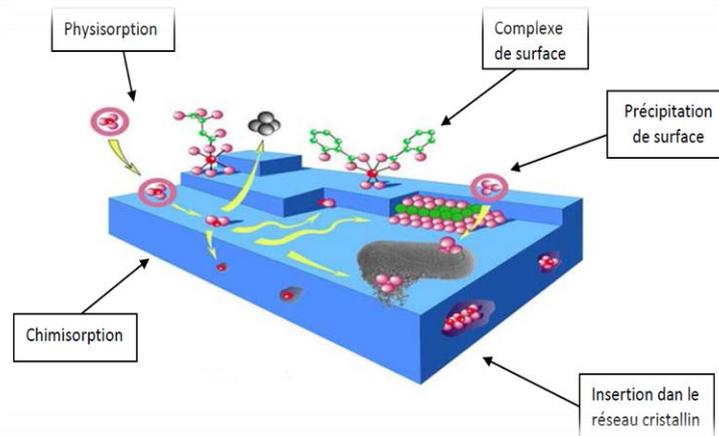


Figure 15: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [50].

5. Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau (4).

Tableau 4: Comparaison des deux types d'adsorption [47].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liasons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal .mol ⁻¹	> 10 Kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

6. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbât [51].

a). Propriétés de l'adsorbât

Le taux d'adsorption augmente lorsque:

-La polarité diminue; -La concentration de l'adsorbât augmente;-L'ionisation ou la dissociation diminue; -La solubilité diminue; -La température augmente: l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant l'adsorption physique est exothermique).

b). Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées:

- La surface spécifique;
- La distribution des tailles de pore;
- La nature physico-chimique de la surface;
- Le pH: le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [52]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbât et de l'interaction adsorbât-adsorbant [14].

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second pseudo-ordre.

7.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [53] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (2) donne:

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

7.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [54, 55] peut être exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

avec k_2 constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van T'hoff [56] :

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e) \quad (6)$

K_c : Constante d'équilibre, ΔH : L'Enthalpie (cal/mole), ΔS : Variation de l'Entropie (cal/mole.K), C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât, C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât, T : Température absolue (K).

9. Isotherme d'adsorption

Plusieurs chercheurs ont proposés des molécules, théoriques ou empiriques, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) est la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

9.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure 16):

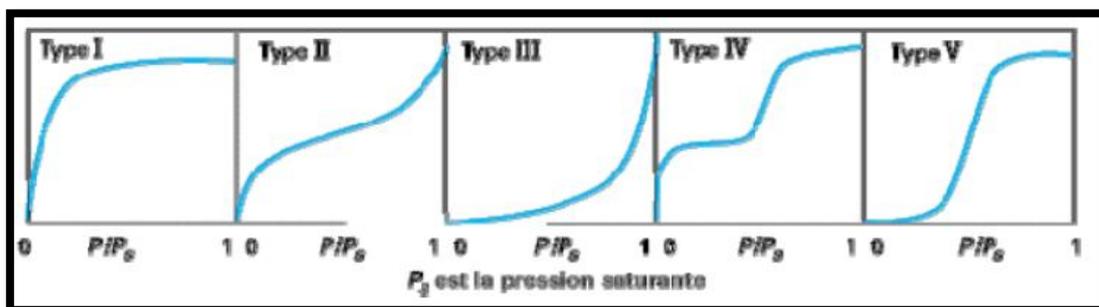


Figure 16: Classification des isothermes d'adsorption [52].

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse, en phase gazeuse: Nous associons généralement ce type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

Une isotherme de type I est caractérisée par un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès des faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès des faibles concentrations. Ce comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre les molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de types V sont aussi caractérisées par des échantillons microporeux avec formation de multicouches dès des faibles concentrations. Comme c'est le cas des isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interaction plus fortes entre les molécules qu'entre les molécules et l'adsorbant.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

$$q_e = f(C_e)$$

Afin d'étudier le pouvoir d'adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich [52].

10. Modélisation des isothermes d'adsorption

En 1918, l'isotherme proposée repose sur les hypothèses suivantes [57].

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant.

10. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche (figure 17).

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits pour les cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des Molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption [58]. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (7).

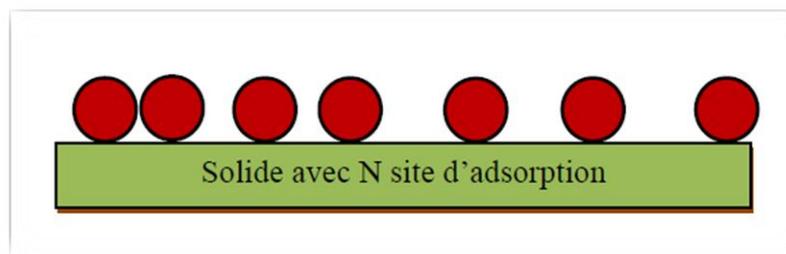


Figure 17: *Modèle d'adsorption de Langmuir.*

$$q_e = q_m \cdot [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (7)$$

K_L ($L \cdot mg^{-1}$): constante de Langmuir,

q_e ($mg \cdot g^{-1}$): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$): capacité maximale d'adsorption,

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

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme $(K_L \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (8)$$

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

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \right] \quad (9)$$

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

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (10)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbé dans la solution. Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

Défavorable pour $R_L > 1$; Linéaire pour $R_L = 1$; Irréversible pour $R_L = 0$; Favorable pour $0 < R_L < 1$

10. 2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure 18). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet [59].

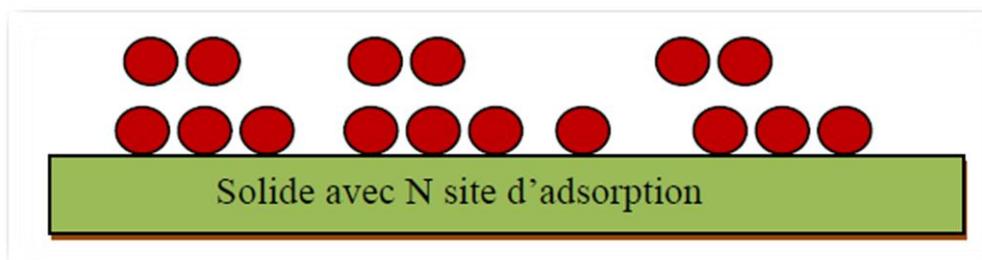


Figure 18: *Modèle d'adsorption de multicouche.*

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (11).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); C_e : concentration à l'équilibre (mg/L); K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g), n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Où K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que $C_0 =$ Reste une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.



Références bibliographiques

- [1].M. Ferhat., «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo P. 140, (2012).
- [2].G. Millot., «Géologie des argiles», édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris, (1963).
- [3].L.K. Koffi., «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2006).
- [4].S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau., «Minéralogie des argiles», 1ère édition, Masson, Paris, (1963).
- [5].B. Benguella., «Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution », Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie, (2009).
- [6].C.J.B. Mott., «Clays minerals-An introduction», Catalysis Today, issues 2-3, Vol. 2 199-208, (1988).
- [7]. S. Barama., «Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane», Thèse de Doctorat d'Université Houari Boumediene P. 314, (2011).
- [8].N. Bougdah., «Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite», Thèse d' Université 20 Août 55, Skikda, pp 30-32, (2007).
- [9].F. Bouazza., «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées», Thèse d' Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pp 9-11, (2012).
- [10].L. Youcef, S. Achour., «Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite», Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, (2004).
- [11].S. Achour, L. Youcef., «élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique», Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra, (2003).
- [12].F. AL Mardini., «Etude de l'adsorption du pesticide Brom acil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles», Thèse de doctorat, université de Poitiers, p 80, (2006).
- [13].F. Ayari, E. Srasraet, M. Trabelsi-Ayadi., «Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée», J. Phys. IV France 122, Hammam-Lif, Tunisie, (2004).
- [14].O. Bouras., «propriétés adsorbants d'argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat d' université de Limoger, p 23- 24, (2003).
- [15].J. Mering, S. A.Khan, R.J. Spontak., «Dynamic rheological behavior of DBS-induced poly (oxypropylene) diamines .Eur. Polym. J, 36, 2327-2335, (2000).
- [16].L. Le Plluart., «Nanocomposites Epoxyde /amine / montmorillonite: Rôle des interactions sur la formations, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», thèse de doctorat, Université de Lion, France, (2002).
- [17]. A. Mathieu-Sicaud, J.Mering, I .Perrin-Bonnet ., «Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations», Bull .Soc .Miner. Cristal,74, 439-455, (1951).
- [18].G. Didier., «Gonflement cristallin des montmorillonites», Sa prévision. Thèse Sci: Université Claude Bernard, Lyon, P 109, (1972).
- [19].H. Klug, P. et L. E. Alexander., «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials», New York, J. Wiley 716, (1967).
- [20].M. Déribéré, A. Esme, «La bentonite», Paris, Dunod, 224, (1951).

- [21]. S. Sakrane., « Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile», Thèse de Magister Université de Ferhat Abbas Stif-1 (ALGERIE), (2014).
- [22].M. EI-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, Colloid and Interface Science 259 223,(2003).
- [23].S. Touati, mémoire magister, université d'Oran, (2005).
- [24].B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, (1995).
- [25].E. Eslinger, D. Peaver., Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [26].L. Bouna., «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (2012).
- [27].B .Makhoukhi ., « Modification de la bentonite par divers sels organiques -application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles», Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen , Algérie, (2008).
- [28].Ch .Gertz., Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet, proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague .PJ Barnes and associateds .Bridgewater (UK)11-16, (1995).
- [29].Y.V. Dumskii, K.E Gaitov ,O.I Soletskii, G.F Cherednikova , S.Y Dumskii ,T.V Dochkina., By- products from production of fuels and lube oils . New possibilities for utilization JJAOCs, 43, 6, 449-452, (2007).
- [30].A.M. Nikanorov ,A.G. Stradomskaya .,Chronic pollution of freshwater bodies :Data on accumulation of pesticides, oil products ,and other toxic substances in bottom deposits .JAOCS,34,3,314-320, (2007).
- [31].J.Q. Jiang ,C Cooper ,S Ouki., «Comparision of modified montmorillonite adsorbents ,part I: preparation, characterisation and phenol adsorption chemosphere», 47, 711-716, (2002).
- [32].D.C. Adriano., «Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York, (1986).
- [33]. J. E. Fergusson., Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants». New Zetland journal of science. vol 23, p2830, (1980).
- [34].E. Fourest., «Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés», Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [35].D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot., «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents», Edition LVOISIER, (1997).
- [36].J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille., «Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques», Rapport final, INERIS DRC-MECO- 2004-59520, (2005).
- [37].B. Mmdjahed., « Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide», Thèse de Doctorat de L'Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2014).
- [38].C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Hérault., Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris, (1971).
- [39].H. Benhaddou ., «Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide», Thèse de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2014).
- [40].Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation. Le chrome et ses composés, (1994).
- [41].J. Chivot., «Thermodynamique des produits de corrosion»; andra Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, (2004).

- [42].E. Nieboer, A.A. Jusys, Biologic Chemistry of Chromium, in: Chromium in the Natural and Human Environments, J.O. Nriagu, E. Nieboer (eds.), J.Wiley & Sons, New York, p. 21-79, (1988).
- [43].S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra, P. Zancchi., Genotoxicity of Chromium Compounds. A Review, 238,99-172, (1990).
- [44]. T. Sorahan, D.C.L. Burges, J.A.H. Waterhouse., A Mortality Study of Nickel/chromium Platers, Brit. J. Ind. Med., 44,p 250-258, (1987).
- [45].N. Sedira., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [46].I. Gaballah, G. Kilbertus., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochemisry Exploration. V 62 ,241-286, (1998).
- [47].M .Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P.(205), (2015).
- [48].C.E. Chitour., physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide 2ème édition augmentée, (OPU), (2004).
- [49].G.N. White, JB. Dixon, R.M .Wearver, A.C. Kunkle, sedimentary structure in gray of Georgia. Clays and Clay minerals, 40, p 555-560, (1992).
- [50].S. Magali., «Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne aix-Marseille III. France, (2007).
- [51]. S. Lajoie .,« Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite» mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l'université de Laval, (1999).
- [52].K.A. Krishnan ; T-S. Anirudhan, Water SA 29 ,147, (2003).
- [53].S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances|| Handler», Vol. 24, 1-39, (1898).
- [54].Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat|| Adsorp». *Sci. Technol.*, 16, 1-39, (1998).
- [55].Y.S. Ho.,« —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». *Water. Res.*40, 119-125, (2006).
- [56].H. Moulessehou., «fonctionnalisation de la bentonite ...traitement et application des colorants et colorants pour mordants », Thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).
- [57].R. Desjardins., *Traitement des eaux* 2^{ième} Edition, Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal, (1997).
- [58].I. Langmuir., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», *Journal Am. Chem. Soc.*, V 40 1361-1403, (1918).
- [59].H.M. Freundlich., «Over the adsorption in solution», *J. Phy. Chem.*, V 57, 385-470, (1906).



PARTIE
PRATIQUE



Partie Expérimentale

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

1. Synthèse d'un sel de bisimidazolium

1. 1. Les réactifs utilisés pour le synthèse

1) α - α' -dichloro-p-xylène ($C_8H_8Cl_2$) (ACROS-Organics, 98%)

Point de fusion : 100°C; Point d'ébullition : 254°C; Masse molaire : 175,06 g/mole

2) n-méthyl imidazole

Point d'ébullition : 198°C; Masse molaire : 82,11 g/mole ; $d= 1,030$

1. 2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bisimidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec les imidazoles dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6h.

1. 3. Technique d'analyse de sel organique

- RMN 1H et ^{13}C

Les spectres de RMN 1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker PDX 250. Les échantillons ont été analysés dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en (ppm).

- IRTF

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one, équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm^{-1}).

2. Préparation des adsorbants

2. 1. Composition de la bentonite

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau 4: *Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).*

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

PAF: perte au feu à 900 °C.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %).

La composition inclut également le quartz (10%), la cristoballite (4.0%) et le beidellite (moins de 1%).

2. 2. Préparation de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification consiste en un broyage des particules de la bentonite de diamètre 10 µm, ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon au citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec des particules de bentonite, dont les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl; à la fin une oxydation par H₂O₂ permettant une réduction de la matière organique ; La bentonite ainsi obtenue est mise sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M). Ainsi, La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

- Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite-Na) sont présentés sur la figure suivante :

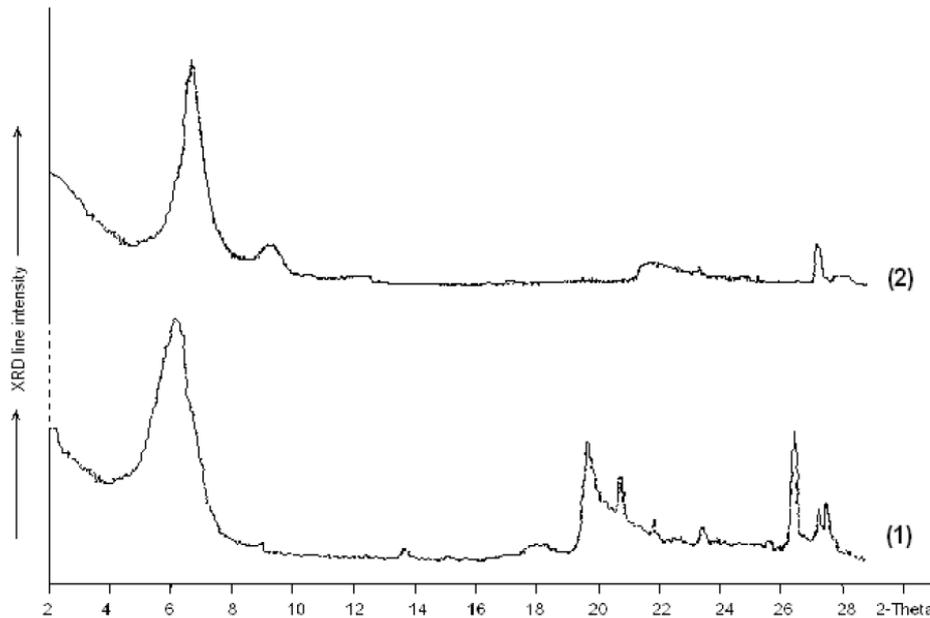


Figure 20: *Diffractogramme de la bentonite avant et après purification*
 (1) bentonite naturelle, (2) bentonite sodique.

Les diffractogrammes des bentonites confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- ❖ une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$
- ❖ une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29°
- ❖ apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de $14,5 \text{ \AA}$ dans la bentonite naturelle à $12,8 \text{ \AA}$ dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

2. 3. Modification des bentonites

Pour la modification des bentonites par les bis-imidazolium, le protocole suivant a été adapté:

- dans un ballon de 100 ml, on agite 4 g de bentonite sodifiée et 40 ml d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stoechiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100 g.

- On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.
- Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavées en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.
- Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

2. 4. Caractérisation des Organo-bentonite

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

DRX:

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement (C.R.D. Boumèrdes).

IRTF:

Les spectres d'absorption infrarouge ont été effectuée par un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm^{-1}).

ATG:

L'analyse thermogravimétrique est réalisée par un Perkin Elmer TGA-7. Les bentonites que nous avons caractérisées ont été soumises à une rampe de température de 40°C à 800°C. La vitesse de la rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 mL/min.

BET:

Les analyses texturales des bentonites ont été effectuées grâce à un appareil Micromeritics ASAP 2000.

3. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles

La rétention des ions métalliques, présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le chrome (III) et le nickel(II).

3.1 Choix des métaux à étudier

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix des métaux à étudier sont les aspects toxiques et environnementaux. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption d'un certain nombre de cations métalliques, tels que le chrome(III) et le nickel(II).

- Le chrome sous forme $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ MM = 266,45 g.mol⁻¹ [MERCK].
- Le nickel sous forme $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ MM = 237,61 g.mol⁻¹ [CARLO ERBA].

3.2. Préparation des solutions

3.2.1. Les métaux lourds

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des métaux sur l'argile nous avons préparé des solutions mères de chaque métal à une concentration 20 mg.L⁻¹ (ppm).

4. Techniques d'analyses

4.1. Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

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

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site [1, 2].

5. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de la bentonite sodique et la bentonite modifiée vis-à-vis des ions métalliques de chrome (III) et de nickel (II), nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes: temps de contact, volume de la phase aqueuse, vitesse d'agitation, concentration initiale du métal, pH et température.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 2700 tr/min pendant 10 minutes ensuite dosée par spectrophotomètre d'absorption atomique, dans le but de déterminer la concentration résiduelle des ions métalliques.

5.1. Temps de contact

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur la bentonite sodique et la bentonite modifiée, des volumes 18mL de la solution artificielle de métal à concentration initiale égale à 20 ppm sont mélangés avec des masses 0,015g du solide. L'ensemble est agité à une vitesse de 700 tr/min pendant différents temps de contact variant de 0,5 minutes jusqu'à 180 minutes. L'adsorption est effectuée à un pH initial de solution et à température ambiante (22 ± 2 °C).

5.2. Vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de la bentonite sodique (0,015g) dans des volumes (18mL) de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20ppm et en agitant à différentes vitesses (100, 300, 500, 700, 900 et 1100 tr/min) pendant un temps d'équilibre. Aucun ajustement de pH n'a été effectué et la température a été maintenue à (22 ± 2 °C).

5.3. pH

Pour l'optimisation du pH, des masses de la bentonite sodique (0,015g) a été introduite dans des volumes (18mL) de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20 ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH; 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7; l'ajout d'HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH, et sous une agitation de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption a été effectuée à température ambiante (22 ± 2 °C).

5.4. Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques, nous avons mélangé des masses (0,015g) de la bentonite sodique avec des volumes de 18 mL de la solution artificielle de métal dont la concentration initiale égale à 20 ppm. L'adsorption s'est déroulée à des températures variées; 22, 28, 42 et 53°C ; sous une vitesse d'agitation de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption est effectuée à pH naturel de la solution.

5.5. La concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en métaux lourds a été étudié en agitant à une vitesse d'agitation égale à 700 tr/min ,18 ml de la solution artificielle de métal, au pH de la solution, mélangé avec (0,015 g) de la bentonite sodique ou la bentonite modifiée et à températures ambiante (22 ± 2 °C), pendant un temps d'équilibre, les concentrations choisies sont : 4 ,6 ,8 ,14 ,16 , et 20 ppm.

5.6. Effet de volume de la phase aqueuse

Pour étudier l'effet de volume de la phase aqueuse; on a mélangé des masse (0,015) g de la bentonite sodique ou la bentonite modifiée avec différents volumes (12mL, 15mL, 18mL, 24ml, 27ml, 30ml, et 33mL) de la solution artificielle de métal à concentration initiale (20 ppm). L'ensemble est agité à une vitesse de 700 tr/min pendant un temps d'équilibre. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (22 ± 2 °C).

6. L'adsorption du mélange binaire sur la bentonite sodique

L'adsorption du nickel et du chrome dans des solutions binaires à des concentrations égales (20 ppm) est réalisée dans les mêmes conditions optimales pour une mono-adsorption.

- Masse de la bentonite sodique (M) : 0,015 g
- Vitesse d'agitation (V ag) : 700 tr/min
- pH du milieu : 4,11
- Température (T°) : (22 ± 2 °C)
- Concentration initiale du mélange binaire : 40 ppm / 40 ppm.

I. Synthèses du sel de bisimidazolium

1. Introduction

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques facilement synthétisés et stables à l'air. De plus, les catalyseurs sont très stables thermiquement, et sont peu sensibles à l'hydrolyse et envers les oxydants. Ceci est dû à la remarquable stabilité de la liaison métal-carbène [3]. Dans l'intention de préparer de nouveaux matériaux hybrides (organique - inorganiques), nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau cation de sel de bis-imidazolium.

2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec le méthyle imidazole dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6 heures.

- Le chlorure de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)

- Mode opératoire :

On mélange (1.64 g; 20 mmol.) de 1-méthyle imidazole avec (1.748 g; 10 mmol.) de dichloro-xylène-bis (chlorométhyl)benzene dans un reflux de DMF (40 ml) pendant 6 heures sous une température de 120°C. Un précipité de sel se forme à chaud et après refroidissement, la solution est filtrée sous vide et le solide sera lavé avec l'éther sec (100 ml). Enfin, le solide est séché sous vide (20°C) pendant 1 heure.

3. Schéma de la réaction

La figure 21 indique la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium).

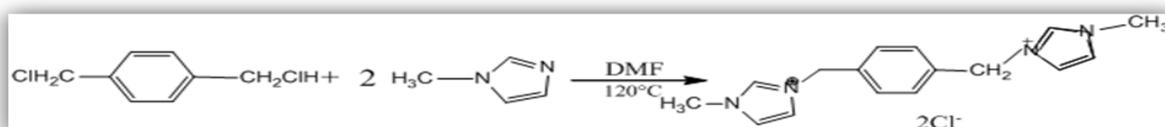
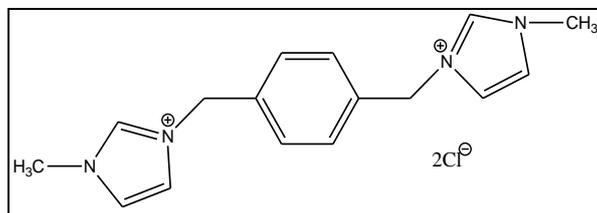


Figure 21: la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium.)

4. Caractérisations du produit de synthèse

-Produit de synthèse:

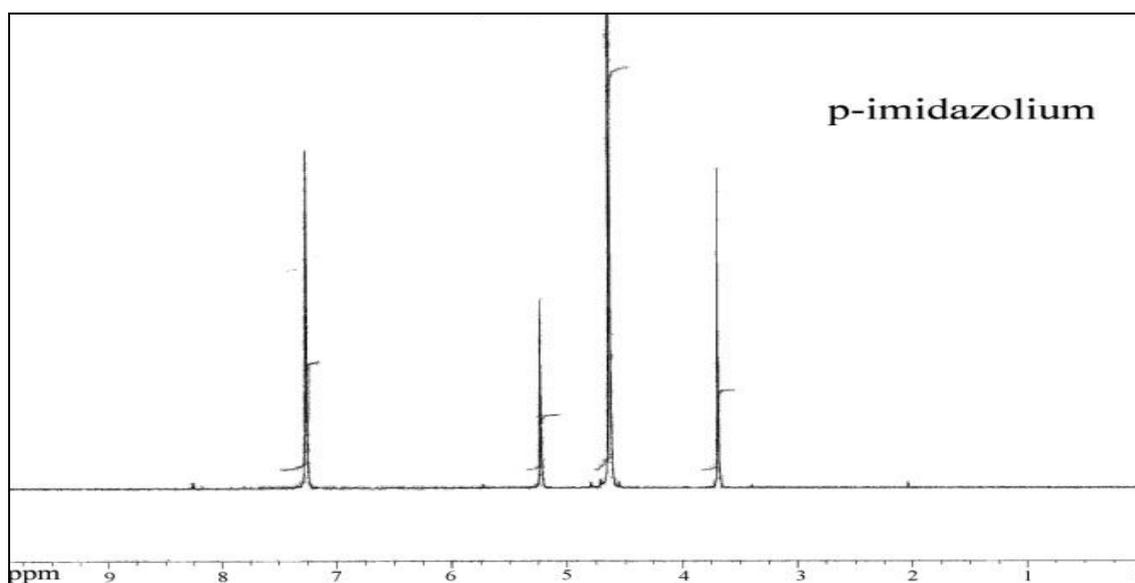
3,3'-(1,4-phenylenebis(methylene)bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium))



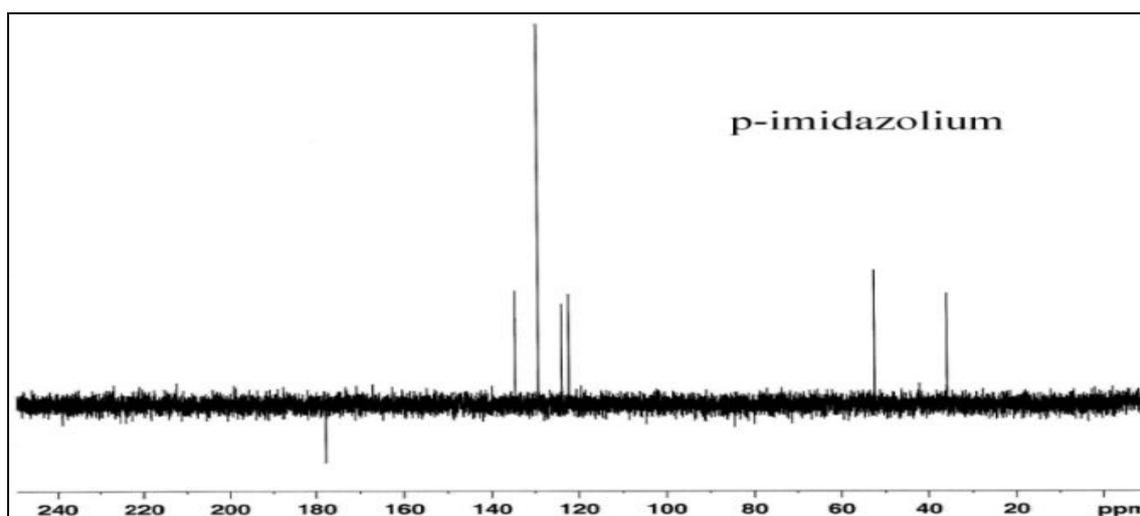
Masse molaire : 339.26 g.mol⁻¹ (C₁₆H₂₀N₄Cl₂)

Aspect: poudre blanche, Eb : >280°C, Rendement : 89 %

RMN ¹H:

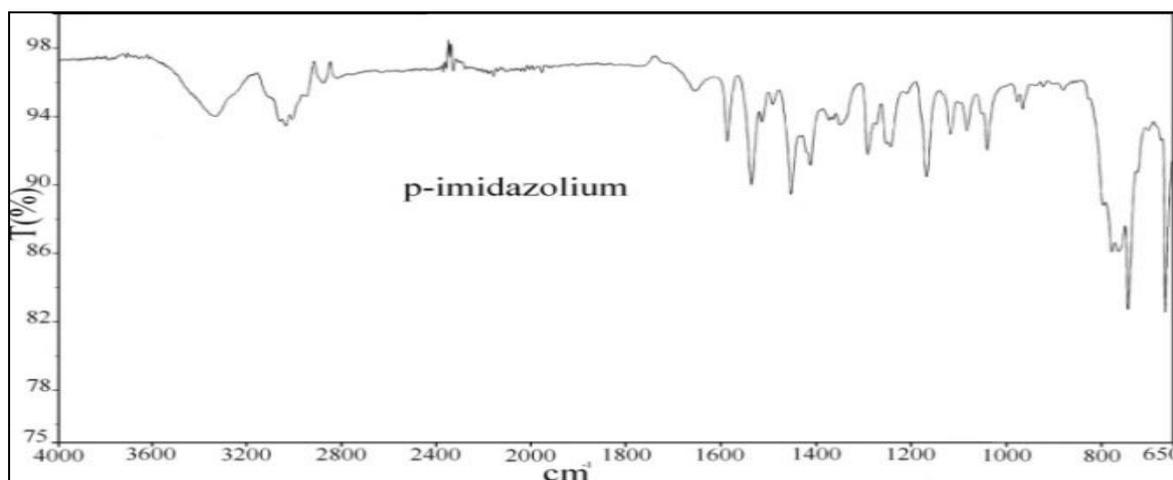


RMN ¹H (D₂O) δ_H (ppm): 3.68(CH₃, 6H, d), 5.22(CH₂, 4H, d), 7.25 (8H, m).

RMN ^{13}C :

RMN $^{13}\text{C}(\text{D}_2\text{O})$ δ_{C} (ppm): 2C(35.69), 2C(52.25), 4C_{imd}(122.21), 2C_{arm}(123.80), 4C_{arm} (129.23), 2C_{imid}(134.58).

FT-IR:



FT-IR ν (cm^{-1}): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 (CH_3), 1450 (C= arm), 1562 (C=N).

II. Préparation de la bentonite intercalée par le bisimidazolium

1. Prélèvement et préparation de l'échantillon

Pour tenir compte de la représentabilité de l'échantillon, la quantité prélevée est de quelques kilogrammes provenant de quatre points différents de la carrière Roussel (Hammam Boughrara).

1.1. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des bentonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Les échantillons (approximativement 100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300°C pendant 12 heures sous un vide poussé. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-195°C).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des échantillons de bentonite avant et après purification sont présentées sur la figure 22. Le tableau 5 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau 5: Adsorption d'azote sur la bentonite (naturelle et purifiée).

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite naturelle	Bentonite purifiée
Surface (m^2/g)	Surface spécifique à $P/P_0 = 0,2496$	46,55	88,17
	Surface spécifique BET	47,20	88,88
	Surface spécifique Langmuir	-	128,76
	Surface spécifique externe	34,88	59,87
	Surface des micropores	12,32	29
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des	37,32	65,72
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des	49,12	109,86
Volume (mL/g)	Volume total des pores (>103 nm à $P/P^{\circ} = 0,9803$)	0,064668	0,137761
	Volume des micropores par t-plot	0,005528	0,013482
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des	0,088548	0,141826
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des	0,099828	0,159125
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	5,4801	4,2795
	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	9,4894	8,6309
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	8,1282	5,7934

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux; avec une surface spécifique égale à $47,20 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume micro-poreux de $5,52 \cdot 10^{-3} \text{ mL}/\text{g}$. On peut dire que ces propriétés sont insuffisantes pour l'utilisation de cette bentonite comme matériau adsorbant.

La bentonite purifiée et sodifiée présente une surface spécifique ($88,88 \text{ m}^2/\text{g}$) plus importante que celle de la bentonite brute ($47,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette différence observée après sodification est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés.

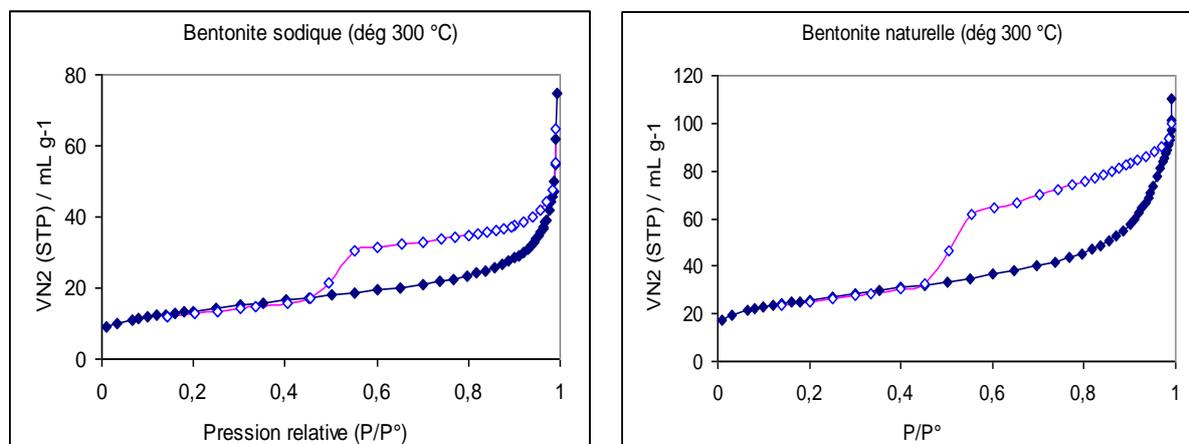


Figure 22: Isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite avant et après purification.

2. Préparation des bentonites pontées

Les complexes organo-bentonites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies, mais un traitement organique de surface est nécessaire pour assurer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Le traitement organique convertit typiquement la surface de la bentonite inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de la bentonite d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-bentonite (COB).

Le but de cette partie de notre travail est de préparer une nouvelle matrice adsorbante à la fois hydrophobe et organophile.

2.1. Protocole de modification

En se basant sur les données de la littérature, la modification de la bentonite par le sel effectuée comme suite:

- dans un ballon de 100 mL, on agite 4g de bentonite sodifiée et 40 mL d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- La quantité nécessaire de sel de bis-imidazolium qui assure la stœchiométrie surfactant/argile égale à 2 CEC est ajoutée. La valeur de CEC de notre bentonite est égale à 91 meq/100g.
- On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.
- Après l'opération de pontage, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavée en deux étapes : d'abord 6 fois avec l'eau distillée et ensuite 6 fois avec le mélange

eau/éthanol (50/50 en volume). La présence d'ion chlorure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.

➤ Après lavage, la bentonite est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

3. Caractérisation de la bentonite modifiée

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX de la bentonite modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite- Na^+ présente une distance interfoliaire ($d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

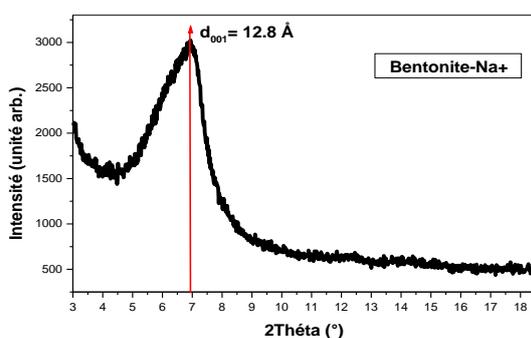


Figure 23: DRX de la bentonite sodique.

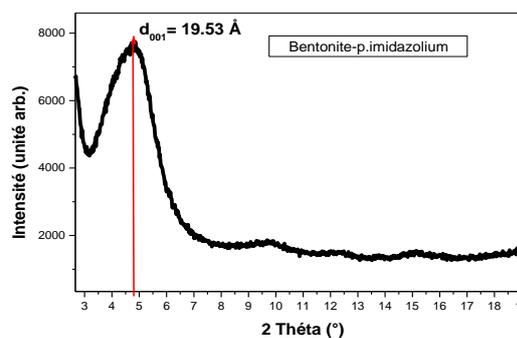


Figure 24: DRX de la Bt - p.MBIM.

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d_{001} . L'intercalation obtenue par l'utilisation de p-MBIM est importante, la distance réticulaire passe de $12,8 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,92^\circ$) dans la bentonite sodique à 19.53 \AA ($2\theta = 4,86^\circ$) dans le p-MBIM -bentonite. Une augmentation de 7 \AA dans la distance réticulaire de la bentonite est remarquée, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la bentonite par les cations de bisimidazolium.

3.2. Caractérisation par Infrarouge :

➤ La bentonite

La figure 25 présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

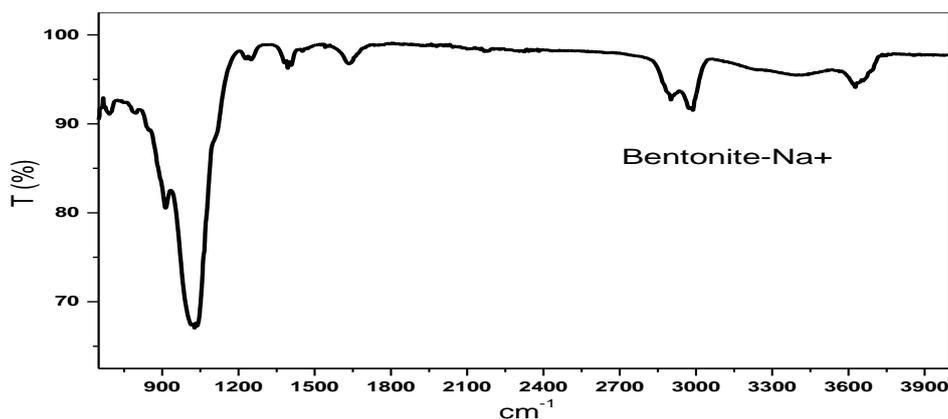


Figure 25: Spectre IRTF de la bentonite sodique.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 6.

Tableau 6: Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹): Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹): Al ^{VI} -OH
Bentonite-Na ⁺	3626, 1634	1027	692	913

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- Liaisons O-H

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

- Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm⁻¹. Cette bande est centrée vers 1027,42 cm⁻¹, elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm⁻¹. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al³⁺) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons Si-O-M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm⁻¹ [4].

- Liaisons $M^{VI}-OH$ ($M^{VI} = Al, Mg, \text{ et } Fe$)

Dans les montmorillonites, les vibrations $Al^{VI}-OH$ se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de $815-915\text{ cm}^{-1}$, c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 913 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à $1034, 915, 798$ et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite ($CaCO_3$).

➤ La bentonite modifiée

Le spectre IRTF de la bentonite modifiée par le sel bisimidazolium (p.MBIM)

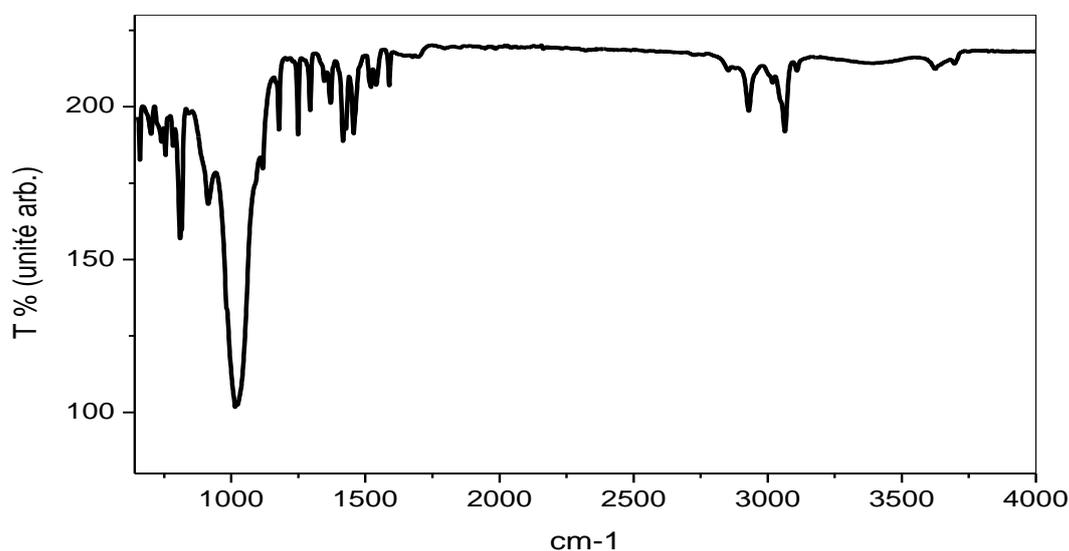


Figure 26: Spectre IRTF de la Bt – p.MBIM.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons dans le tableau 7.

Tableau 7: bandes infrarouge de la bentonite modifiée.

	Les bandes IR des bentonites modifiées (cm ⁻¹)	
	Liées aux sels d'imidazolium	Liées à la bentonite
p.MBIM-bent	728, 1160, 1218, 1330, 1562	768, 910, 1023, 1448, 1646, 3314

➤ Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3200–3800 cm⁻¹ et entre 1600-1700 cm⁻¹. La bande à 1634 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle 3400–3700 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm⁻¹, le premier correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée et le deuxième caractérise les vibrations de déformation des molécules H₂O.

➤ la bande intense située entre 1000–1100 cm⁻¹ et centrée vers 1020 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si–O. Dans la bentonite sodique elle est située à 1027 cm⁻¹.

➤ les bandes de vibrations des Al–OH sont observées entre 910 et 913 cm⁻¹ pour la bentonite modifiée. Le déplacement de cette bande est dû au partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique [5].

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans la bentonite modifiée, confirmant la réalité de l'insertion des molécules des sels organiques dans la bentonite. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules.

3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

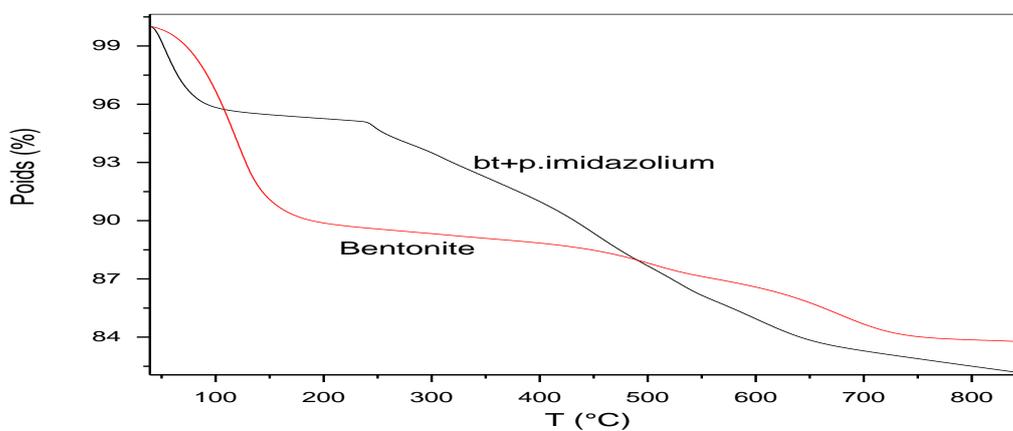
Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage utilisée est de 15 °C/min, l'intervalle de température entre 40 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min).

La quantité de produit intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir de la courbe ATG. Le tableau 8 montre une comparaison entre la perte de masse de la bentonite naturelle et de la bentonite modifiée en fonction de la température, ainsi que le pourcentage de produit intercalé dans la bentonite.

Tableau 8 : Perte de masse dans différents intervalles de température.

Référence	Perte de masse (%)					(%) de produit intercalé
	T < 200°C	T: 200-350°C	T: 350-500°C	T: 500-700°C	T: 700-800°C	
Bentonite	9.5	0.62	1.25	3.10	0.4	-
Bentonite-p.imidazolium	4.53	2.06	4.12	5.44	0.9	6.65

Dans la courbe ATG de la bentonite modifiée par le sel de bisimidazolium, les pertes en poids due à la présence du produit dans la bentonite sont clairement notées. La figure 27 montre les résultats d'analyse TG de la bentonite et la bentonite modifiée.

**Figure 27** : ATG de la bentonite et de la bentonite modifiée par le p.MBIM.

Pour la courbe de la bentonite naturelle, on remarque une perte de poids de 9,5% dans le domaine de température entre 40–200°C et une perte de 4,75% entre 350–800°C. La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite. La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques).

Pour la bentonite modifiée, une perte de poids importante est observée entre 200 et 500°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du produit organique intercalé dans les couches de la bentonite. Cette perte est plus importante par rapport à celle observée pour la bentonite avant modification (envers 350°C). Pour des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface de bentonite modifiée est plus petite par rapport à celle observée pour la bentonite sodique, cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par le sel organique. Sur la figure 27, nous avons reporté un exemple qui montre la dérivée de la perte de masse par rapport à la température permettant de mieux visualiser les divers mécanismes de décomposition.

III. Adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II)

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption des métaux comme polluants, sur la bentonite sodique et la bentonite modifiée comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

2. ADSORPTION ET PROCEDURE D'ANALYSE

Le procédé d'adsorption utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de 18 mL de la solution aqueuse contenant l'élément à extraire avec une concentration connue, et 0,015 g de chaque adsorbant utilisé, sous une forte agitation (700 tpm). Les deux phases liquides et solides sont séparées, la phase liquide est analysée par la spectroscopie d'adsorption atomique. Le rendement d'adsorption est donné par l'équation (13) :

$$\text{Rendement d'adsorption \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (13)$$

La capacité d'adsorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (14)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse ($mg.L^{-1}$),

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

V : le volume de la solution aqueuse (18 mL),

m : la masse de l'adsorbant solide (0,015g).

La préparation des solutions étalons de chrome (III) et du nickel (II), à partir des solutions mères de chaque métal (20 ppm) a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations aux longueurs d'ondes correspondantes à 428,98 nm pour le chrome (III) et 341,48 nm pour le nickel (II).

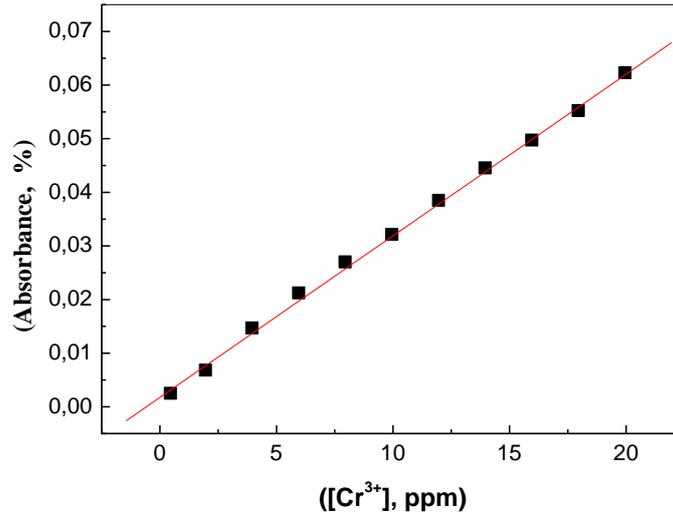


Figure 28: Courbe d'étalonnage du chrome (III).

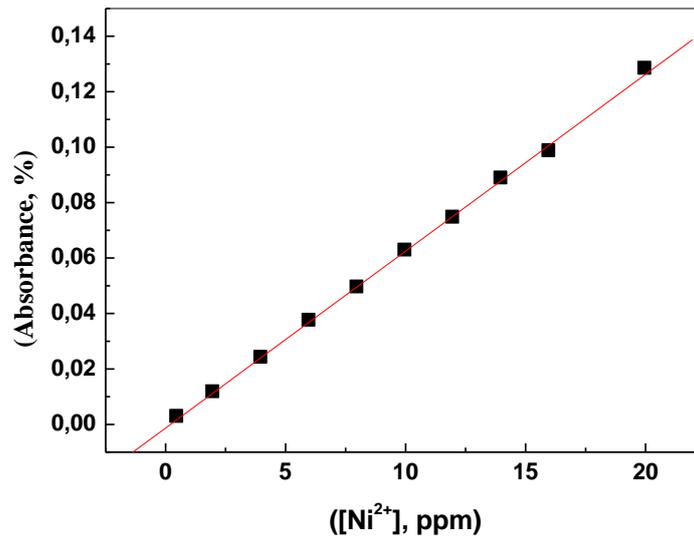


Figure 29: Courbe d'étalonnage du nickel (II).

Tableau 9: Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage.

Métaux	Equation de régression	R
Cr(III)	Abs = 0,003 [Cr ³⁺] + 0,0018	0.999
Ni(II)	Abs = 0,006 [Ni ²⁺] - 0,001	0.996

3. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE SODIQUE

Dans cette partie, l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) à partir des solutions chlorée est faite par la bentonite sodique.

Les conditions générales d'adsorption sont les suivantes: $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$, $V=18\text{mL}$; $m(\text{bentonite})=0,015\text{g}$, $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=22\pm 2^\circ\text{C}$.

3.1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds

Le temps de contact est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le métal et la bentonite sodique. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption des métaux lourds (chrome (III), nickel (II)) de concentration initiale de 20mg.L^{-1} pendant des durées de temps différentes et déterminées. Plusieurs mélanges métal-bentonite sodique sont soumis à une agitation magnétique. Le rendement d'adsorption et la capacité d'adsorption en fonction du temps sont illustrés sur les figures (30, 31, 32, 33) respectivement.

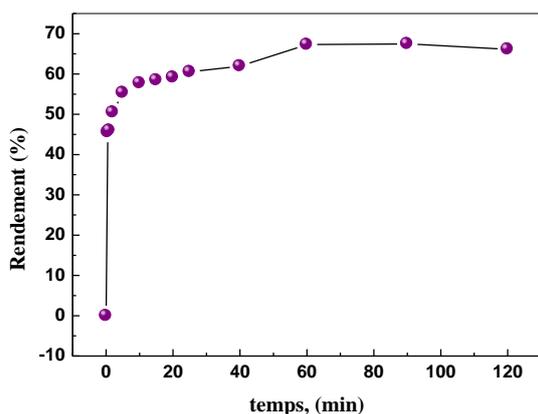


Figure 30: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du chrome (III).

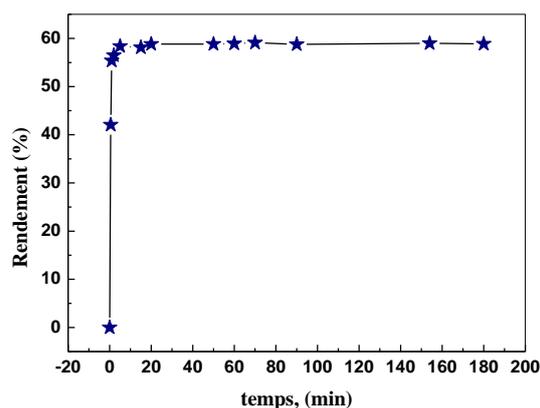


Figure 31: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du nickel (II).

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2^\circ\text{C})$).

D'après les figures (30, 31), la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la bentonite sodique présente une allure caractérisée par une forte adsorption de métal sur la bentonite dès les premières minutes de contact des métaux avec la bentonite sodique. La figure 30 montre que le processus d'adsorption de Cr (III) peut être séparé en trois étapes : la première étape ($0 < t < 10\text{ min}$) présente une cinétique d'adsorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'adsorbant, de la disponibilité des sites fonctionnels [6]; durant la deuxième étape ($10 < t < 60\text{ min}$) la cinétique d'adsorption devient lente, ce phénomène est expliquée par la diffusion des ions dans les pores du solide [7, 8];

dans la troisième étape ($t > 60$ min), le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Cependant, le processus d'adsorption de Ni (II) peut être séparé en deux étapes, une adsorption rapide après 20 minutes d'agitation dans la première étape suivie par un équilibre d'adsorption.

Les figures 32, 33 présentent la capacité de rétention de Cr (III) et de Ni (II) séparément sur la bentonite sodique. On peut constater une forte augmentation de la capacité d'adsorption des deux cations métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}). Les capacités d'adsorption en ions Cr (III) et Ni (II) sont respectivement $q_e = 16,14$ et $14,11$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. L'équilibre est atteint après 60 minutes pour le chrome (III) et 20 minutes pour le nickel (II).

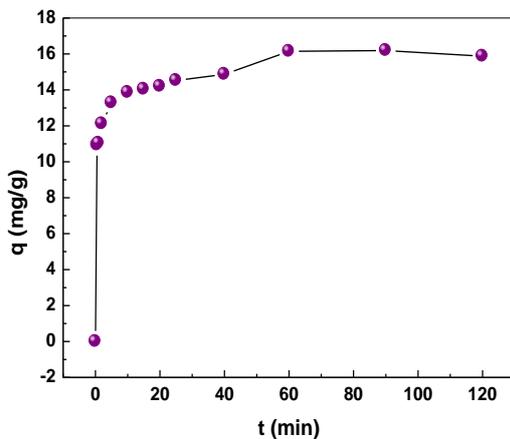


Figure 32: Cinétiques d'adsorption du Cr (III) sur la bentonite sodique.

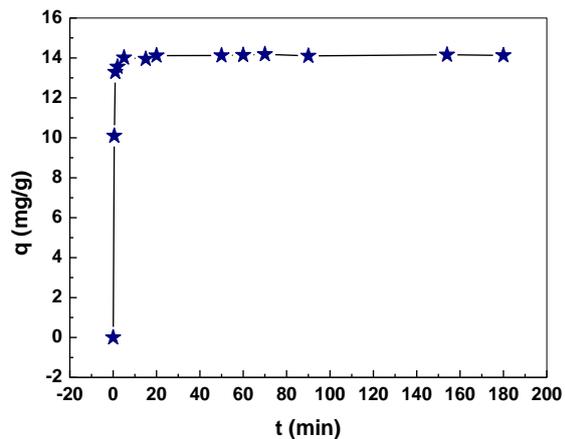


Figure 33: Cinétique d'adsorption du Ni (II) sur la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

3.2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds

Pour déterminer le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques d'adsorption. Deux modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.2) (figures 34, 35) et le modèle de pseudo-second ordre (éq. 4) (figures 36, 37). Les constantes de vitesse d'adsorption des métaux sur la bentonite sodique sont déterminées graphiquement et illustrées dans le tableau 10.

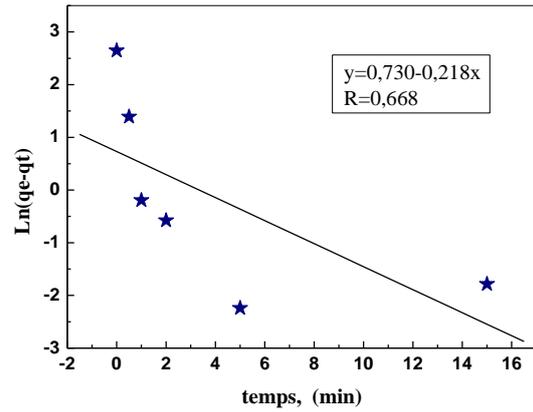
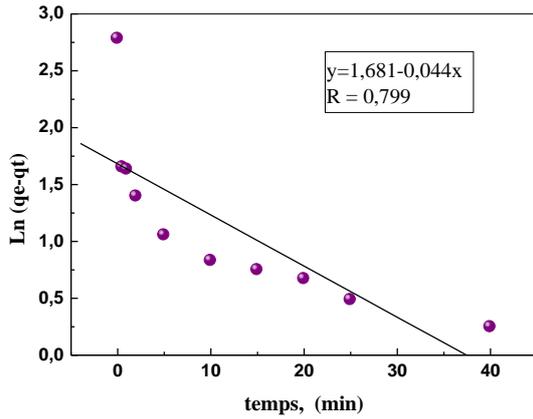


Figure 34: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite sodique.

Figure 35: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

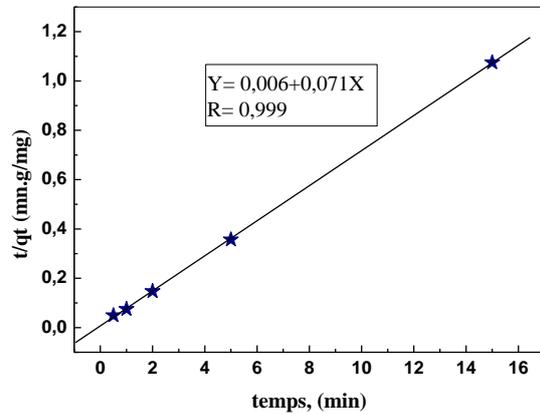
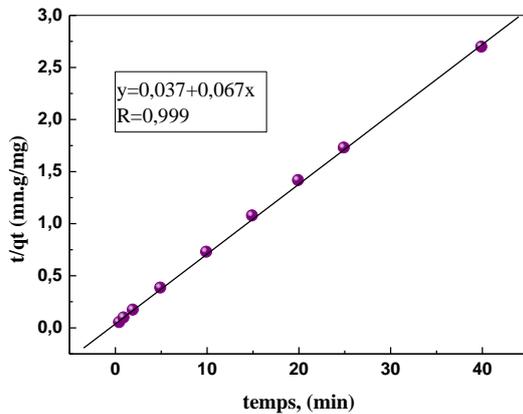


Figure 36: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de chrome (III) par la bentonite sodique.

Figure 37: Courbe du pseudo- second ordre pour l'adsorption de nickel (II) par la bentonite sodique.

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Tableau10: Paramètres cinétiques d'adsorption de Cr (III) et Ni (II) par la bentonite sodique.

	q_e (exp.), mg.g^{-1}	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Cr^{3+}	16,15	$R = 0,799$ $q_e(\text{calc.})= 5,37 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,044$	$R = 0,999$ $q_e(\text{calc.})= 15 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,1213$
Ni^{2+}	14,11	$R = 0,668$ $q_e(\text{calc.})= 2,08 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1=0,218$	$R = 0,999$ $q_e(\text{calc.})=14,08 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2=0,84$

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 10 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 2 et 4, on remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus importants que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité (0.999 pour le chrome et le nickel), ceci confirme la linéarité des points. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 16.15 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 15 \text{ mg.g}^{-1}$) pour le chrome, et les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 14,11 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 14,08 \text{ mg.g}^{-1}$) pour le nickel sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de pseudo-premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes : pour le chrome ($q_{\text{exp}} = 16.15$ et $q_{\text{cal}} = 5,37 \text{ mg.g}^{-1}$), et pour le nickel ($q_{\text{exp}} = 14,11$ et $q_{\text{cal}} = 2,08 \text{ mg.g}^{-1}$). On conclue que l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) par la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second ordre.

3.3. Application du modèle de Morris–Weber

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du métal sur la bentonite sodique, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticule Morris-Weber [9]. Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité d'adsorption des ions Cr (III) ou Ni (II) (q_t), en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation 15 :

$$q_t = k_3\sqrt{t} + S$$

Où S est une constante qui explique l'effet de couche limite.

Les résultats de la modélisation sont illustrés par les figures (38 et 39).

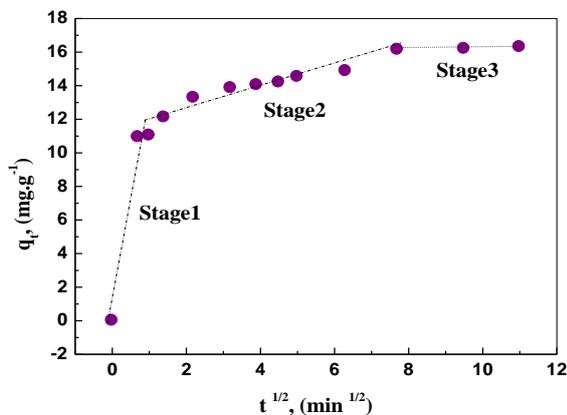


Figure 38: Modèle de la diffusion intraparticules pour le chrome (III).

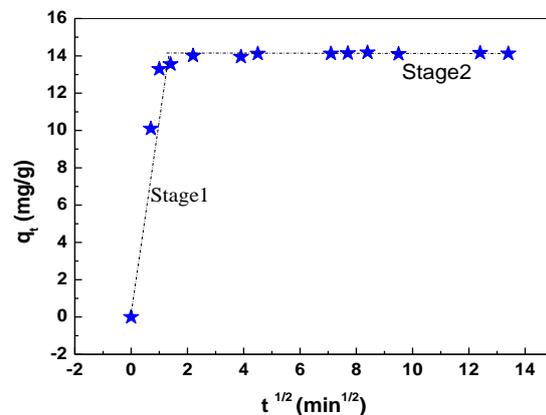


Figure 39: Modèle de la diffusion intraparticules pour le nickel (II).

Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté par les figures (38, 39) n'est pas une droite qui passe par l'origine et la constante K_3 est inversement proportionnelle à la concentration. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (k_3 et R) sont présentés dans le tableau 11; le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption des ions de Cr (III) et Ni (II) sur la bentonite sodique. Il faut noter que d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption [10]. Des courbes (38 et 39), on peut supposer que la diffusion intra-particulaire des ions de Ni (II) au sein de la bentonite sodique suit deux étapes et elle suit trois étapes pour le Cr (III). La première étape est attribuée à la diffusion des ions de nickel (II) et de chrome (III) au sein des macrospores (représente le transfert des ions externe à travers le film), alors que la deuxième étape représente la diffusion des ions dans les feuillets de la bentonite sodique (représente la diffusion intraparticule et la liaison des ions métalliques dans les sites actifs internes de la bentonite sodique). La troisième étape, pour l'adsorption de Cr (III), indique la saturation du processus d'adsorption [11].

Tableau 11: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules .

Les paramètres cinétiques de modèle de Morris-Weber			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Cr (III)	R =0,959 K= 11,85mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R =0,99664 K=0,0047 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R =0,99664 K=0,0047 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}
Ni (II)	R = 0,95689 K= 2,626mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	R = 0,97323 K= 0,0346 mg.g ⁻¹ .min ^{0.5}	

3.4. Etude de la diffusion des ions

Le mécanisme diffusionnel a fait l'objet d'une étude plus approfondie qui a révélé plusieurs explications différentes concernant le mode de diffusion intraparticulaire, donnant lieu à différents modèles pour la prédiction et la description du processus.

L'étude de l'adsorption d'ions métalliques rapportée par Riaz Qadeer et Javed Hanif a permis de mettre en évidence les trois étapes suivantes [7]:

1-Transport des ions métalliques en solution la surface de l'adsorbant; si la diffusion est contrôlée par cette étape, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (16) (figure 40):

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (16)$$

F c'est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (17)$$

2-Transfert externe impliquant la diffusion d'ions métalliques à travers les feuillets de la bentonite sodique, si le processus d'adsorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (18) (figure 41):

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (18)$$

3-Diffusion des ions dans le volume des pores du solide et /ou le long de sur surface des parois vers un site actif d'adsorption, si cette étape contrôle le processus de diffusion, l'expression (19) est envisagée (figure 42):

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (19)$$

Où t c'est le temps et K est la constant de vitesse.

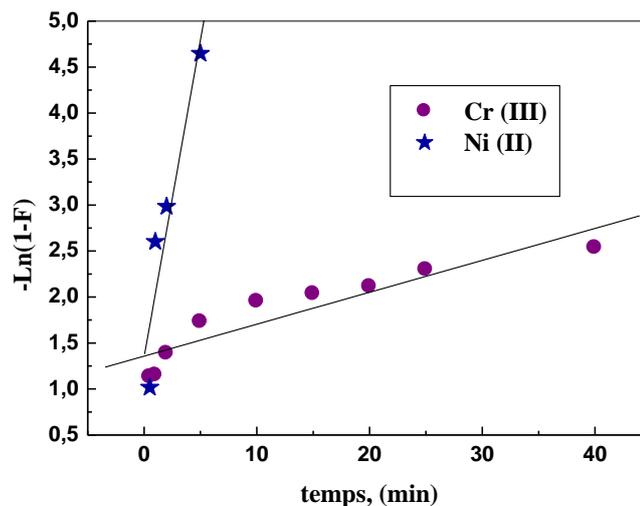


Figure 40: Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps,

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

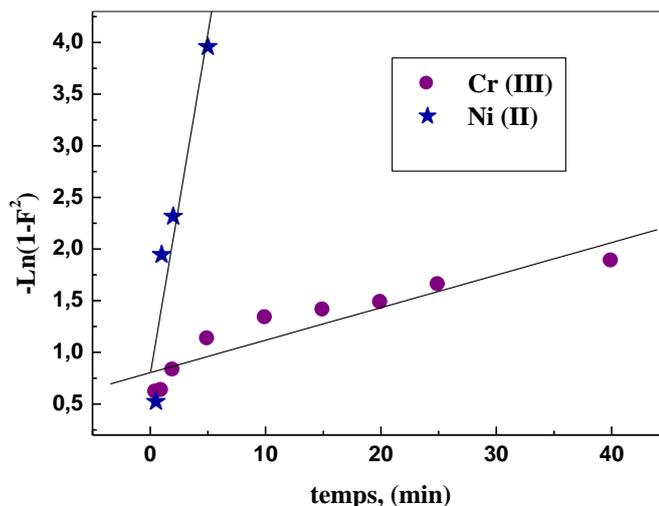


Figure 41: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps,

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

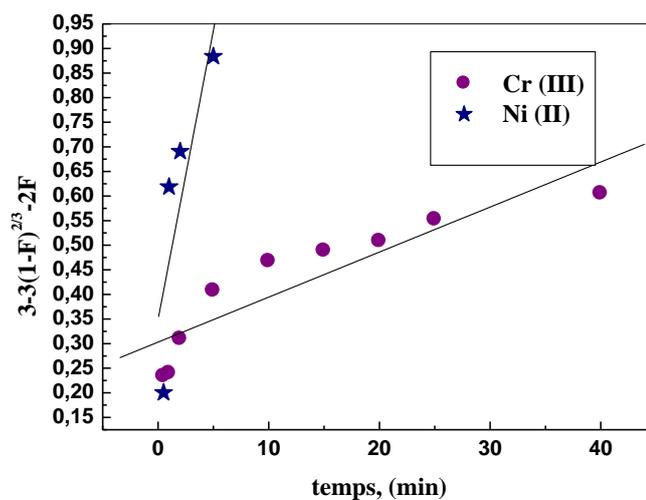


Figure 42: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps,

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de Cr (III) et Ni (II) sont rapportés dans le tableau 12. En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles pour les deux métaux, on constate que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire (à travers les feuillets de la bentonite sodique) assistée par la diffusion à travers le film liquide.

Tableau 12: Paramètres cinétiques de la diffusion de Cr^{3+} et Ni^{2+} dans la bentonite sodique.

La bentonite sodique	diffusion à travers le film (Eq.16)	Diffusion intraparticule (Eq.18)	Diffusion vers les sites actifs (Eq.19)
Cr^{3+}	$K = 0,034 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,923$	$K = 0,031 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,931$	$K = 0,009 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,903$
Ni^{2+}	$K = 0,69 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,933$	$K = 0,66 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,943$	$K = 0,117 \text{ min}^{-1}$ $R = 0,823$

4. ETUDE PARAMETRIQUE

L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption des ions métalliques est une étape essentielle dans le procédé d'adsorption. Elle permet d'une part d'étudier l'effet de pH initial sur l'adsorption des métaux et d'autre part de déterminer la quantité maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

4.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [12]. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. Afin d'étudier cet effet, des solutions de chrome(III) et de nickel(II) sont préparées à différents pH. La quantité de la bentonite sodique, la concentration initiale et le temps de contact sont maintenus constants.

Le rendement d'adsorption des deux ions métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}) séparément sur la bentonite sodique à différents pH est montré sur les figures (43 et 44).

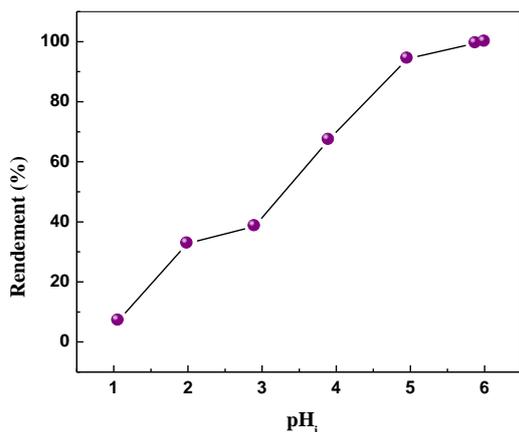


Figure 43: Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III).

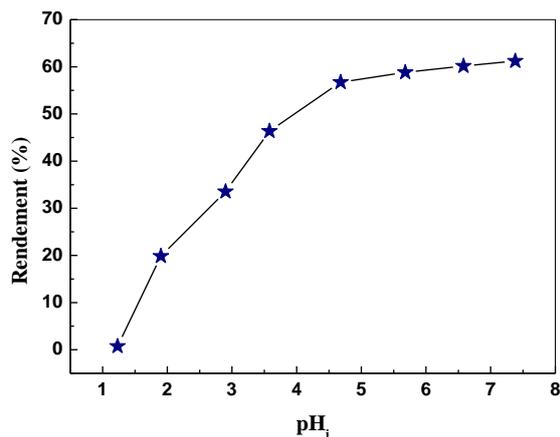


Figure 44: Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $t_{(\text{Cr}^{3+})}=60\text{min}$; $t_{(\text{Ni}^{2+})}=60\text{min}$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Les résultats obtenus dans ces figures montrent que le pH de la solution initiale influe directement sur le rendement d'adsorption des ions métalliques par la bentonite sodique. Pour les deux ions considérés le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation des pH_i.

A pH fortement acide (pH > 2): la bentonite sodique ne peut pas adsorber les ions métalliques et il est constaté que l'adsorption est négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[\text{H}^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des H^+ avec les ions métalliques pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de la bentonite sodique, ce qui résulte d'une sorption faible de chaque métal; il peut être expliqué aussi par la protonation des groupes actifs [13, 14, 15]. Il y aurait également une compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide afin de former des liaisons avec les sites [16].

A pH = 3: la concentration des H^+ diminue par contre celle des ions métalliques reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption [17];

A des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue et la déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable des cations, ce qui explique l'adsorption élevée de ces deux métaux dans cette gamme de pH [17];

A pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% pour le chrome (III) à un pH=6, et 61,22% à un pH=7,38 pour le nickel (II), cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de chrome ou nickel avec la bentonite sodique dans ces pH [18], ainsi, au grand nombre de sites actifs

d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des ions dans ces valeurs de pH.

4.2. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques

L'influence de la vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et à la détermination de la quantité maximale d'ion adsorbé [19].

Les vitesses d'agitations utilisées dans ce travail sont: 100 ; 300 ; 500 ; 700 ; 900 et 1100 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures (45,46).

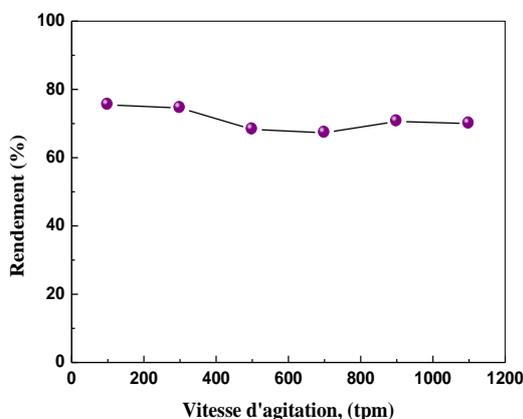


Figure 45: Influence de vitesse d'agitation sur l'adsorption de chrome(III).

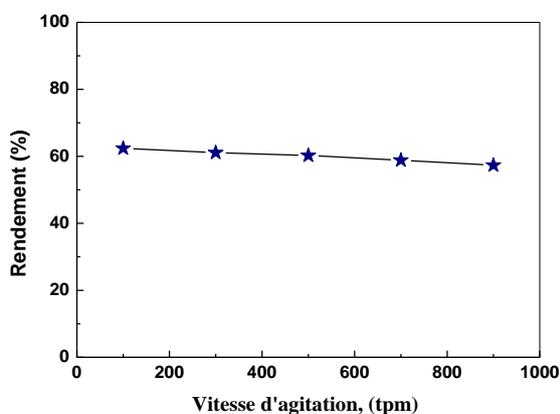


Figure 46: Influence de vitesse d'agitation sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V=18\text{mL}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

D'après ces résultats, la vitesse d'agitation n'a pas un effet notable sur le rendement d'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) par la bentonite sodique. Les figures montrent que le rendement d'adsorption de Cr (III) et de Ni (II) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ainsi l'adsorption des deux ions métalliques par la bentonite sodique est indépendante de leur vitesse d'agitation dans la solution.

4.3. Effet de la concentration initiale en métal

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en Cr(III) et en Ni(II) sur les capacités d'adsorption du chaque métal (q) par la bentonite sodique. Les figures (47,48) représentent la quantité des ions métalliques Cr^{3+} ou Ni^{2+} adsorbés par la bentonite sodique en fonction de la concentration initiale de chaque métal.

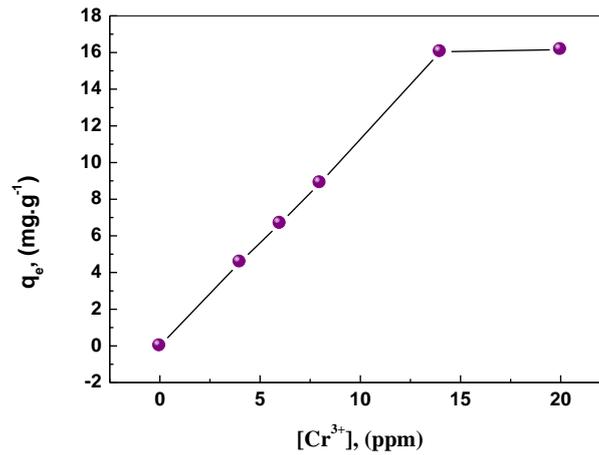


Figure 47: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite sodique.
($\text{pH}_i=3,90$, $V=18\text{mL}$, $m=0,015\text{g}$, $t=60\text{min}$, $T=22\pm 2^\circ\text{C}$).

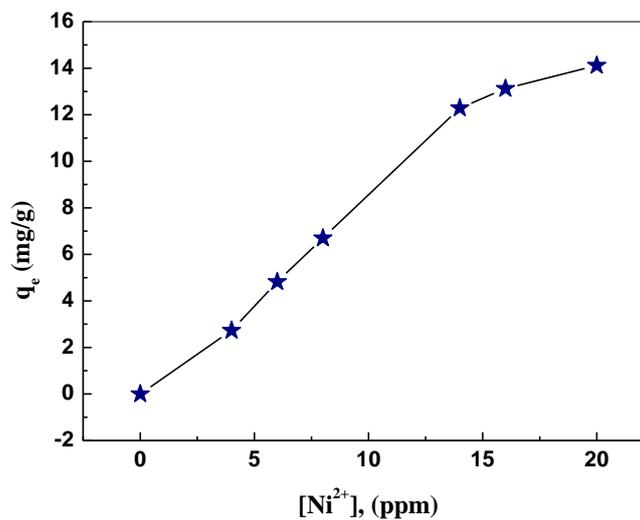


Figure 48: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite sodique.
($\text{pH}_i=4,11$, $V=18\text{mL}$, $m=0,015\text{g}$, $t=20\text{min}$, $T=22\pm 2^\circ\text{C}$).

Le tracé de q_e en fonction de C (les figures 47, 48) indique que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Les courbes d'adsorption obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre la bentonite sodique et les cations. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions métalliques ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de métal dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Ensuite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

La capacité maximale d'adsorption est de $16,15 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le chrome(III) et $14,11 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le nickel(II). Ces valeurs indiquent que la bentonite sodique est un adsorbant efficace dans le traitement de solutions du chrome(III) et du nickel(II). Ces capacités d'adsorption sont relativement supérieures à certains autres matériaux adsorbants rapportés dans la littérature (tableaux 13 et 14). D'après ces résultats, la bentonite sodique peut être un matériau prometteur pour l'adsorption, l'immobilisation et la préconcentration du chrome(III) et du nickel(II) à grand volume de solution.

Tableau13: La comparaison de la capacité d'adsorption du chrome (III) par la bentonite sodique avec celles de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

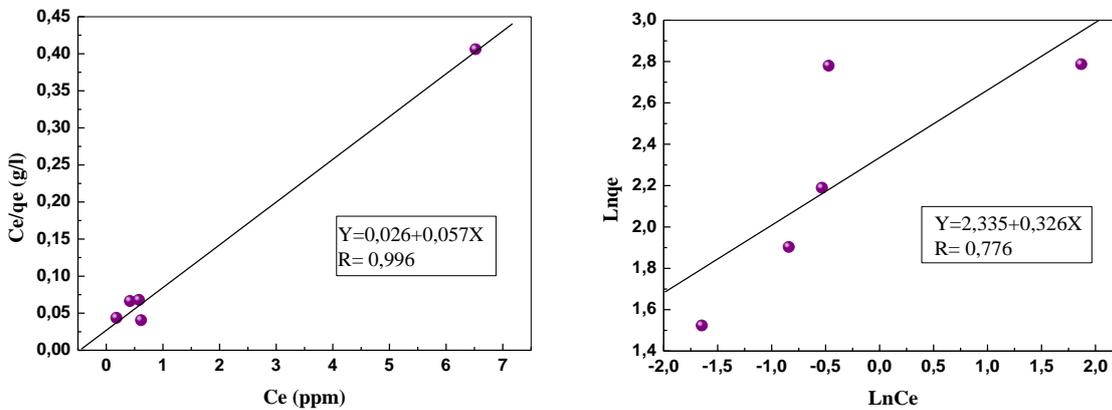
Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g^{-1})	Références
Coir pith	11,56	[20]
Agave lechuguilla biomass	14,2	[21]
Diatomite treated with Microemulsion	11,55	[22]
Esterified satbush	7,1	[23]
Aspergillus biomass	15,6	[24]
Cork powder	6,3	[25]
Biogas residual slurry	7,8	[26]
Natural zeolite	6,9	[27]
Bagasse fly ash	4,4	[28]
Bentonite sodique	16,15	Ce travail

Tableau14: La comparaison de la capacité d'adsorption du nickel (II) par la bentonite sodique avec celles de différents adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g^{-1})	Références
Kaolinite	1,669	[29]
Eerbeek sludge	12,02	[30]
Nedalco sludge	13,33	[30]
Coir pith	15,95	[20]
Brown seaweed	18,58	[31]
Lignite	13,0	[32]
Beysehkir lignite	12,0	[32]
Bentonite sodique	14,11	Ce travail

4.4. Isotherme d'adsorption des ions Cr (III) et Ni (II)

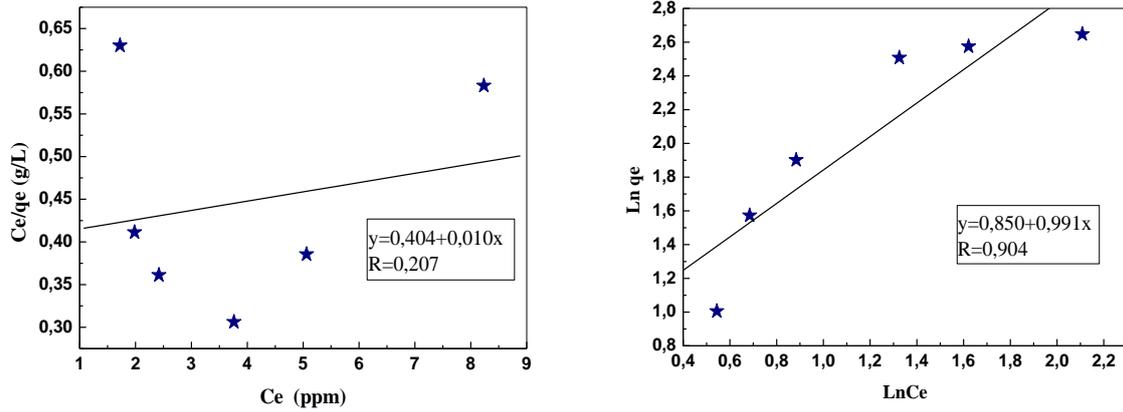
Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Cr (III) ou Ni (II), des modèles d'adsorption classiques, Langmuir (Eq. 9) et Freundlich (Eq. 12), ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de Cr (III) ou Ni (II) et la bentonite sodique. Les figures (49, 50) montrent respectivement l'isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de chrome (III) et le nickel (II) sur la bentonite sodique.



a). Modèle de Langmuir.

b). Modèle de Freundlich.

Figure 49: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le chrome (III).



a). Modèle de Langmuir.

b). Modèle de Freundlich.

Figure 50: Linéarisation des modèles d'adsorption pour le nickel (II).

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour les deux métaux étudiés sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau15: Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.

	isotherme Langmuir	isotherme Freundlich
Cr ³⁺	R = 0,996 K _L =2,19 q _m =17,54 mg.g ⁻¹	R =0,776 K _F = 10,33 n=3,07
Ni ²⁺	R =0,207 K _L =0,025 q _m =100 mg.g ⁻¹	R =0,904 K _F = 2,34 n=1,01

D'après les figures (49, 50), et d'après les résultats du tableau 15, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec les données théoriques du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cr (III) par la bentonite sodique. La capacité de sorption maximale trouvée théoriquement $q_m = 17,54 \text{ mg.g}^{-1}$ est proche de celle trouvée expérimentalement $16,15 \text{ mg.g}^{-1}$. Le coefficient de corrélation R confirme que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Cr (III) par la bentonite sodique. Par contre, En comparant les coefficients de corrélation (Tableau 15), on remarque que l'isotherme de Freundlich, une adsorption multicouche, décrit mieux l'adsorption de Ni (II) par la bentonite sodique.

4.5. Détermination de la qualité de l'adsorption

Après détermination des valeurs des quantités maximales adsorbées et les valeurs des constantes des deux modèles Langmuir et Freundlich à l'équilibre des ions considérés, nous pouvons déterminer la qualité de l'adsorption, autrement dit, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat en calculant le rapport R_L [33]. Ce dernier est une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable si R_L tend vers zéro et plus défavorable si R_L tend vers un [34]. R_L est calculé en fonction de la constante de Langmuir (K_L) et des valeurs des concentrations initiales:

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0)$$

R_L : rapport indiquant la qualité de l'adsorption,

K_L : constante de Langmuir à l'équilibre,

C_0 : concentration initiale de la solution.

Du tableau 16, nous remarquons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux cations étudiés et tend vers zéro. Ce résultat nous permet de conclure que la bentonite sodique utilisée présente une bonne capacité d'adsorption aux conditions opératoires optimales et adsorption est favorable pour les deux cations métalliques.

Tableau 16: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale de nickel, et de chrome.

	Rapport R_L	
	Cr^{3+}	Ni^{2+}
4	0,102	0,909
6	0,070	0,870
8	0,054	0,833
14	0,032	0,741
20	0,022	0,667

4.6. Effet de volume de la phase aqueuse

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution synthétique de métal (20 mg.L^{-1}) et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats de rendements sont présentés dans les Figures (51, 52).

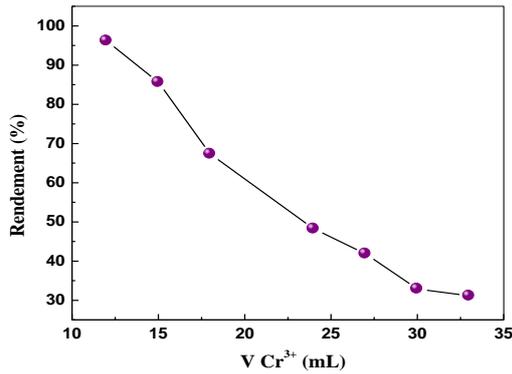


Figure 51: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de chrome(III).

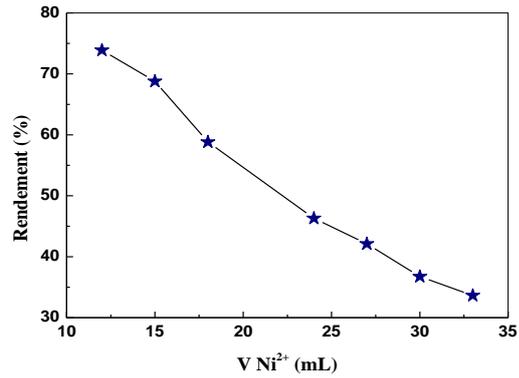


Figure 52: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $m=0,015\text{g}$; $\text{pH}_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $\text{pH}_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Les figures 51 et 52 montrent que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse, cela est due à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la bentonite sodique.

5. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température [35].

5.1. Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des adsorptions aux différentes températures : 22°C, 28°C, 40°C, 53°C. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'adsorption de Cr (III) et de Ni (II) par la bentonite sodique. Les résultats obtenus sont mentionnés dans et les figures ci-dessous:

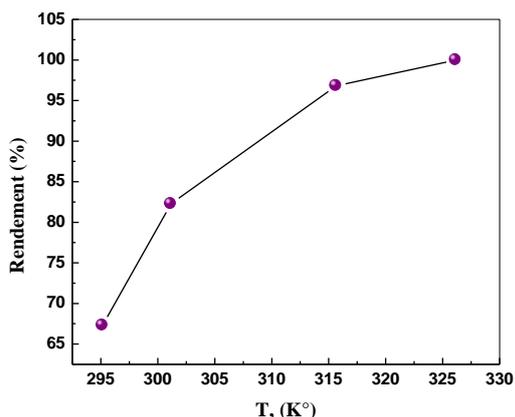


Figure 53: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III).

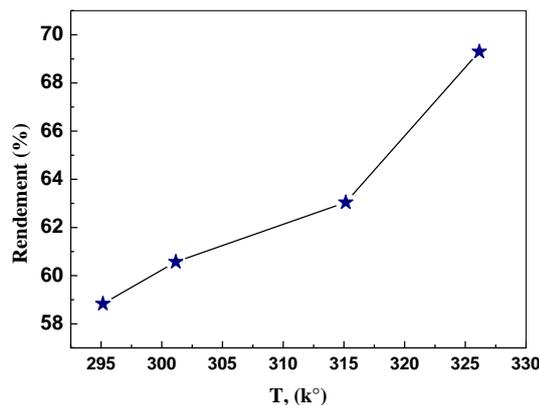


Figure 54: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II).

Les deux figures précédentes montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 67,31% à 100% pour le chrome (III) et de 58,83 % à 69,3 % pour le nickel (II). Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) atteint son maximum à la température de 53°C. Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la bentonite sodique sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de la bentonite sodique, ce qui nous donne une adsorption optimale. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Cr (III) et Ni (II) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température.

Les résultats de l'adsorption des ions Cr^{3+} et Ni^{2+} , sur la bentonite sodique, en fonction de la température, permettent de dégager les observations suivantes :

- ✓ La quantité maximale d'ion adsorbé diffère d'un élément à l'autre et croît dans l'ordre: $\text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$
- ✓ L'augmentation de température a un effet favorable sur l'adsorption des deux ions métalliques dans le domaine de température considéré.

5.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'adsorption de Cr (III) et de Ni (II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques : la variation de l'enthalpie ΔH , la variation de l'entropie ΔS et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG .

La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

De ces deux équations, les paramètres thermodynamiques peuvent être liés au coefficient de distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide (K_d) par l'équation suivante [36]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (20)$$

R : la constante des gaz parfait.

T : la température, K.

K_d : le coefficient de distribution de métal (Cr^{3+} , Ni^{2+}) entre la phase aqueuse et solide.

Le K_d est défini par la relation suivante :

$$K_d = \frac{\overline{\text{Métal}}}{\text{Métal}_{\text{aq}}} \quad \text{L/Kg} \quad (21)$$

$\overline{\text{Métal}}$: La concentration de chaque métal dans la phase solide.

Métal_{aq} : La concentration de chaque métal dans la phase aqueuse.

Dans notre travail le K_d va être calculé avec la relation suivante :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)v}{C_e m} \quad \text{L/Kg} \quad (22)$$

C_i : La concentration initial de chaque métal, 20 mg.L⁻¹,

C_e : La concentration à l'équilibre, en mg.L⁻¹,

V : Le volume de chaque solution utilisée, 18 mL,

m: la masse de la résine utilisée, 0,015 10⁻³ Kg.

Le tracé linéaire de $\ln K_d$ en fonction de (1000/T) est représenté dans la figure 55 pour le chrome (III) et dans la figure 56 pour le nickel (II).

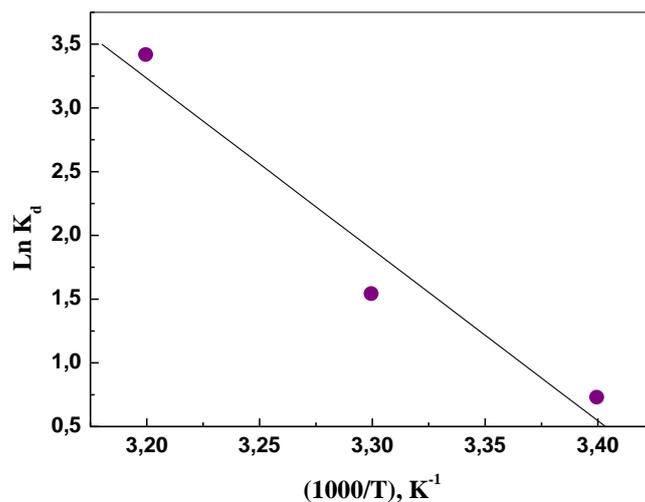


Figure 55: L'évolution de l'équation thermodynamique d'adsorption de chrome (III),
($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,015 \text{ g}$; $\text{pH}_i=3,90$; $V= 18 \text{ mL}$; $t= 60 \text{ min}$).

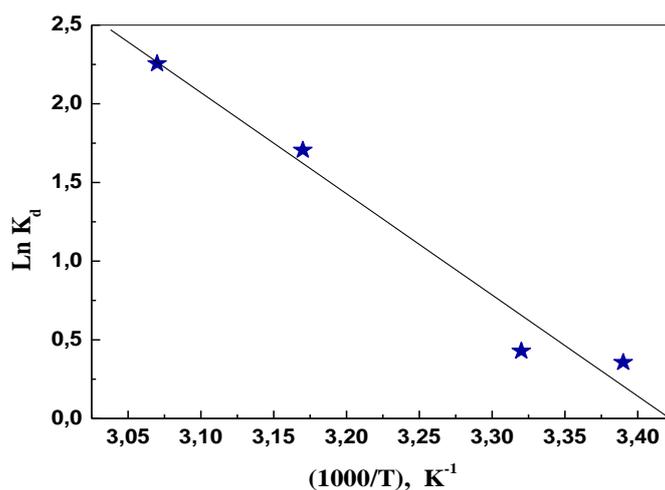


Figure 56: L'évolution de l'équation thermodynamique d'adsorption de nickel (II),
($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,015 \text{ g}$; $\text{pH}=4,11$; $V= 18 \text{ mL}$; $t= 20 \text{ min}$).

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG), sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenu, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 17: les paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cr^{3+} et du Ni^{2+} sur la bentonite sodique.

	ΔH (J.mol^{-1})	ΔS ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\Delta G(\text{kJ.mol}^{-1})$			
			T=295 K	T=301 K	T=315 K	T=326K
Cr^{3+}	111,65	384,27	-113,24	-115,55	-120,93	/
Ni^{2+}	53,48	182,99	-53,92	-55,02	-57,58	-59,60

Les valeurs positives des ΔH trouvées confirment que l'adsorption des ions métalliques de chrome(III) et de nickel(II) sur la bentonite sodique est un processus endothermique; elle nous informe également que la cinétique d'adsorption est lente. Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané et favorables, où on remarque une diminution de $-113,24$ à $-120,93$ KJ.mol^{-1} pour le chrome et de $-53,92$ à $-59,60$ KJ.mol^{-1} pour le nickel lors de l'augmentation de température ce qui confirme que l'adsorption est meilleur dans des températures élevées. Les valeurs positives de ΔS , indiquent l'augmentation du désordre pendant l'adsorption entre les deux phases, solides et aqueuses.

6. MECANISME D'ADSORPTION

Le mécanisme d'adsorption des métaux a été proposé par certains auteurs dans leurs travaux pour interpréter ce phénomène. L'adsorption de ces métaux peut être attribuée par les sites négatifs dans la surface de la bentonite sodique selon les équations (23, 24) [37]. La figure 57 illustre le mécanisme d'adsorption de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ par la bentonite sodique via les sites tétraédriques et octaédriques [38].

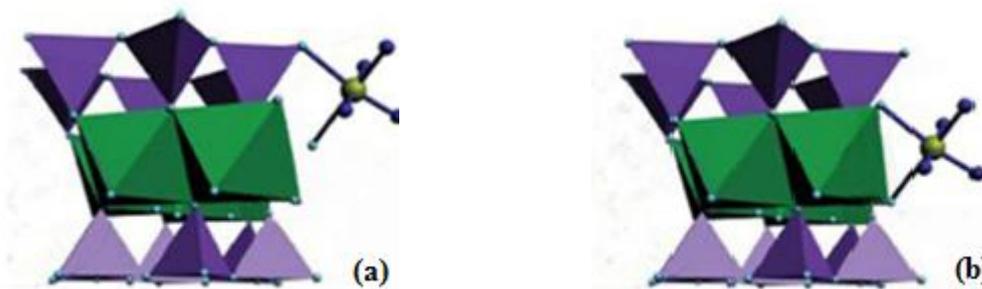


Figure 57: mécanisme d'adsorption de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ sur la surface de la bentonite sodique :
(a) sur les sites tétraédriques, (b) sur les sites octaédriques.

L'adsorption de ces métaux peut être effectuée par échange d'ions qui se fait entre les ions métalliques et le métal alcalin Na^+ de la bentonite sodique. La figure 58 montre l'échange de Na^+ avec les cations métalliques.

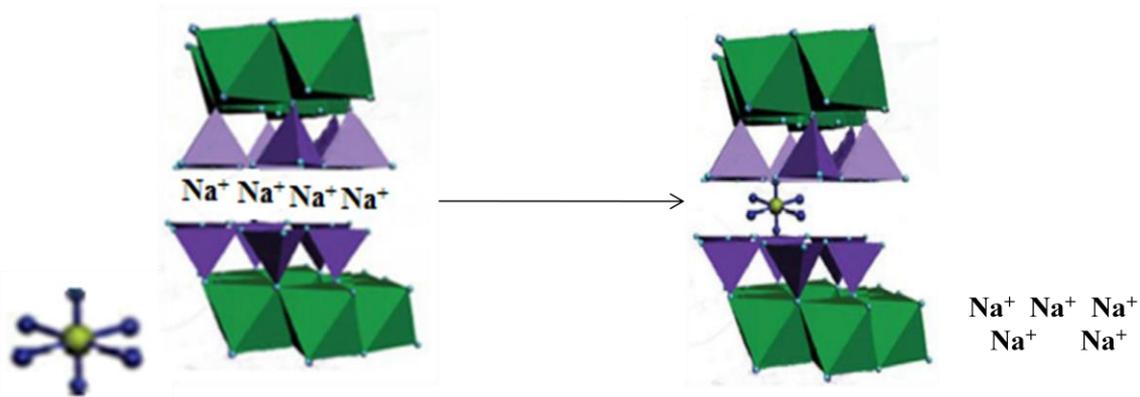


Figure 58 : mécanisme d'adsorption de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ par échange de sodium avec les ions métalliques.

7. ADSORPTION DU MELANGE CHROME(III)-NICKEL(II) A PROPORTION EGALE SUR LA BENTONITE SODIQUE

Dans cette étude, l'adsorption en phase solide des métaux à partir d'une solution bimétallique 20 mg.L^{-1} de chaque métal (chrome (III) et de nickel (II)) est réalisée par la bentonite sodique. Cette étude est effectuée par agitation sur une plaque agitatrice 700 tr/min, 0,015 g de la bentonite sodique, pH du milieu: 4,11, température du milieu $22 \text{ }^\circ\text{C}$ et 18 mL de la solution bimétallique. Afin d'optimiser les conditions d'adsorption, une étude paramétrique est menée.

7.1. Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique de l'adsorption des deux métaux à partir d'une solution bimétallique est réalisée à différents instants de temps, allant de 1 jusqu'à 90 minutes. Le rendement d'adsorption en fonction de temps est présentée dans les figures 59, 60. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint à 60 minutes pour Cr^{3+} et Ni^{2+} dans le mélange nickel-chrome.

Les résultats des figures 61 et 62 montrent aussi que la quantité de métal retenue par un gramme de la bentonite sodique est plus importante pour le Cr^{3+} ($13,88 \text{ mg.g}^{-1}$) que celle de Ni^{2+} ($4,14 \text{ mg.g}^{-1}$) dans la solution bimétallique.

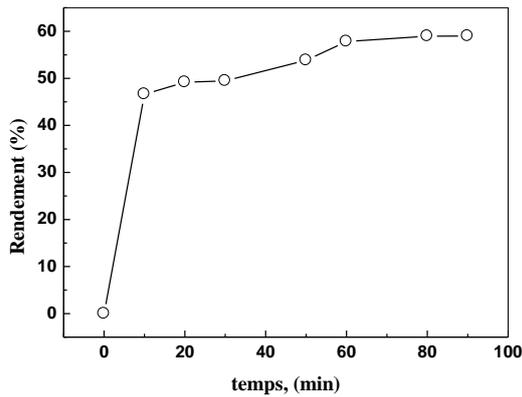


Figure 59: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(III) dans le mélange Cr-Ni.

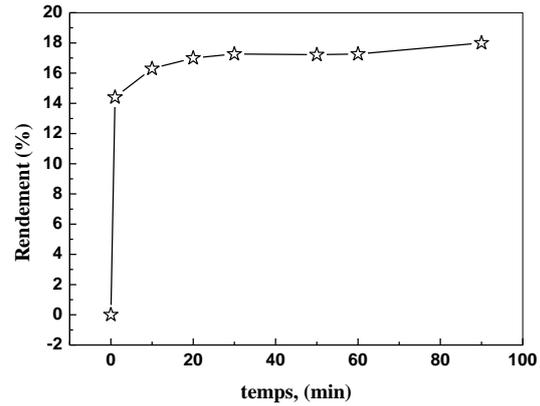


Figure 60: Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption Ni (II) dans le mélange Cr-Ni.

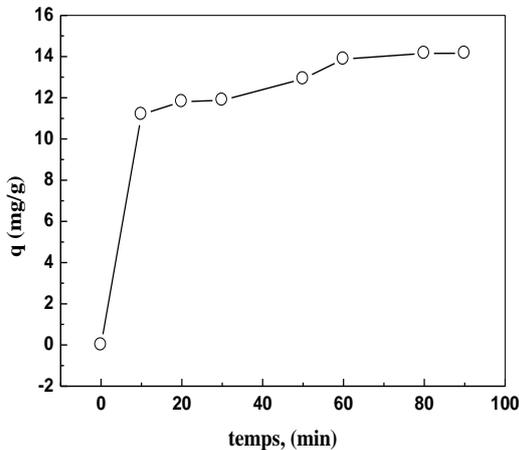


Figure 61: Cinétiques d'adsorption du Cr(III) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique.

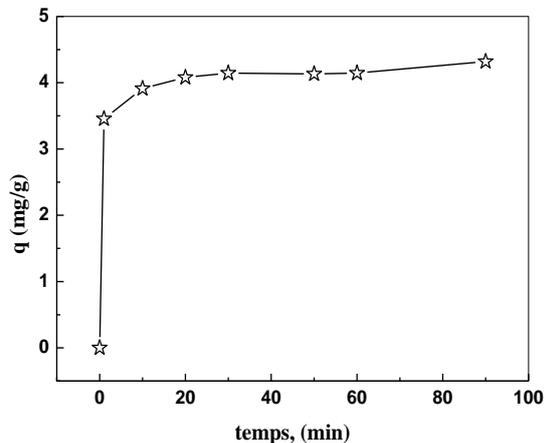


Figure 62: Cinétique d'adsorption du Ni(II) dans le mélange Cr-Ni sur la bentonite sodique.

7.2 Etude cinétique d'adsorption

Cette étude est basée sur les résultats de l'effet du temps de contact. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption des deux métaux lourds de la solution bimétallique dans la bentonite sodique, deux modèles cinétiques sont testés: le modèle de pseudo-premier ordre (éq.2), le modèle de pseudo-second ordre (éq.4). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 18 sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des fig. 63 et 64.

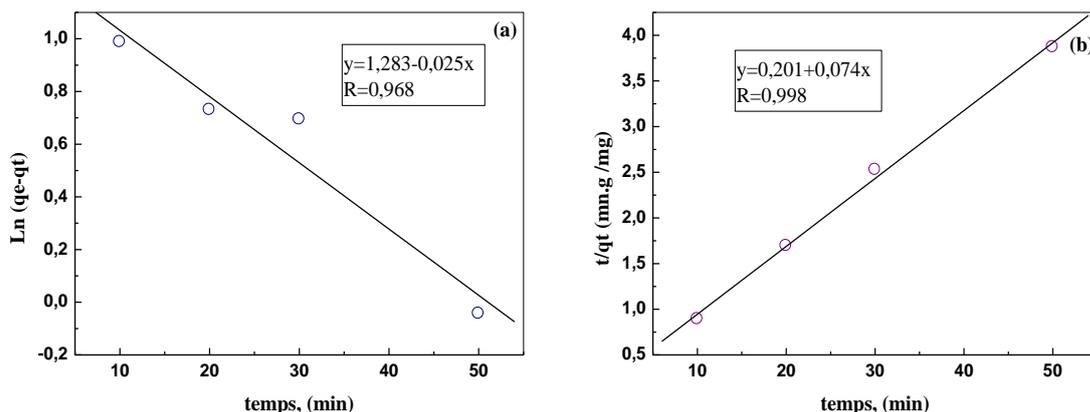


Figure 63: Application des modèles cinétiques d'adsorption de chrome (III) dans le mélange Cr-Ni. (a): pseudo-premier ordre, (b): pseudo-seconde ordre.

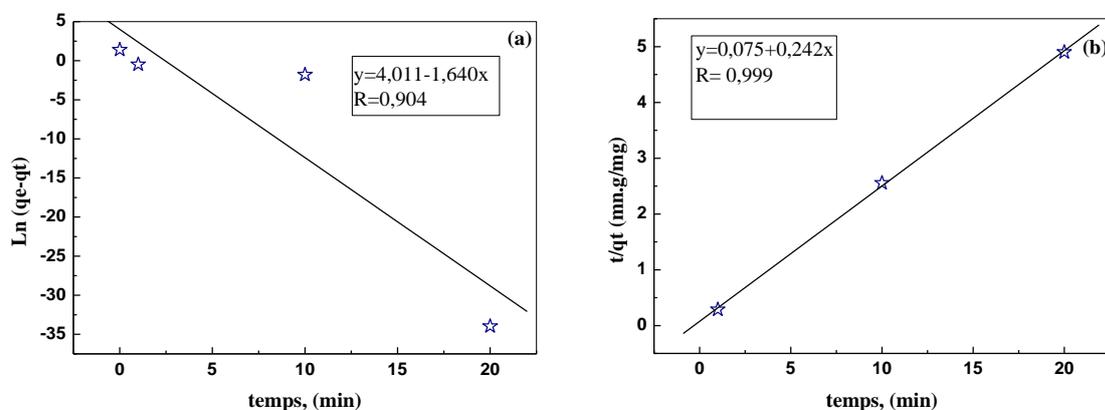


Figure 64: Application des modèles cinétiques d'adsorption de nickel (II) dans le mélange Cr-Ni. (a): pseudo-premier ordre, (b): pseudo-seconde ordre.

Tableau18: Paramètres cinétiques d'adsorption de par la bentonite sodique.

	q_e (exp.), $mg.g^{-1}$	Pseudo-premier order	Pseudo-second order
Cr^{3+}	13,88	R = 0,968 q_e (calc.)= 3,61 $mg.g^{-1}$ $K_1=0,025$	R = 0,998 q_e (calc.)= 13,51 $mg.g^{-1}$ $K_2=0,027$
Ni^{2+}	4,14	R = 0,904 q_e (calc.)= 55,20 $mg.g^{-1}$ $K_1=1,904$	R = 0,999 q_e (calc.)= 4,13 $mg.g^{-1}$ $K_2=0,782$

D'après les figures 63 et 64, et d'après les résultats du tableau 18, l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) dans le mélange (Cr-Ni) par la bentonite sodique suit le modèle de pseudo-second ordre; ces résultats sont confirmés par les valeurs de coefficient de corrélation et les valeurs théoriques de q_e trouvées (tableau 18).

7.3. Effet de pH sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni

L'étude de l'effet du pH initial sur l'adsorption de Cr^{3+} et de Ni^{2+} dans le mélange a été réalisé en variant le pH de la phase aqueuse et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures (65,66).

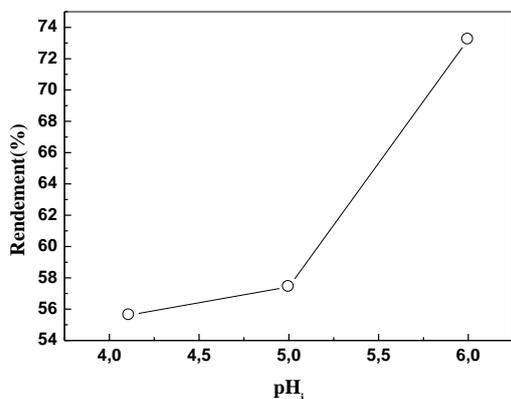


Figure 65: Influence du pH sur l'adsorption de chrome (III) dans le mélange Cr-Ni.

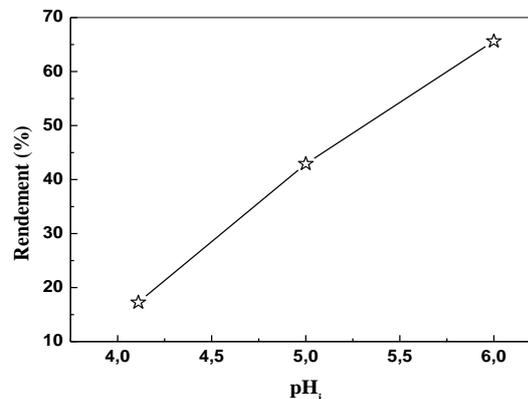


Figure 66: Influence du pH sur l'adsorption de nickel (II) dans le mélange Cr-Ni.

Les deux figures précédentes montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de pH où il passe de 57,82 % à 73,23% pour le chrome (III) et de 17,27 % à 65,64 % pour le nickel. Ces résultats montrent que l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) dans le mélange Cr-Ni atteint son maximum à un pH de 6. Ces résultats sont attribués à la déprotonation du milieu lors de l'augmentation de pH qui diminue la compétition entre les deux ions métalliques et les protons du milieu acide sur les sites d'adsorption [12- 14, 39].

7.4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange binaire Cr-Ni

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome (III) et du nickel (II) dans le mélange Cr-Ni par la bentonite sodique a été réalisé dans les conditions opératoires déjà citées (paragraphe 7) et pour des solutions synthétique de l'ordre de : 10 et 20 mg.L^{-1} . Les résultats de mesure obtenus sont présentés dans le tableau 19.

D'après le tableau 19, nous constatons que les valeurs des quantités maximales adsorbées des éléments considérés par un gramme de bentonite sodique en mélange sont inférieures à celles mesurées en éléments séparément et l'adsorption du chrome (III) dans la solution bimétallique est la plus importante. Pour le nickel (II), son adsorption sur la bentonite sodique en mélange est moyennement faible. Ces résultats peuvent être expliqués par la

différence des rayons atomiques et ioniques des ions métalliques considérés [40]; d'autre part, l'adsorption des métaux dépend principalement de sa nature et de sa taille[41].

Tableau 19: Résultats de l'effet de la variation de la concentration de Cr(III) sur le rendement d'adsorption.

	C_0 (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	R (%)	q (mg.g ⁻¹)
Cr^{3+}	10	1,934	80,66	9,679
	20	8,876	55,62	13,349
Ni^{2+}	10	7,263	27,37	3,284
	20	16,022	19,89	4,774

8. ADSORPTION DU CHROME (III) PAR LA BENTONITE MODIFIEE

Dans cette partie, l'adsorption du chrome(III) est effectuée par la bentonite modifiée organiquement par le sel de bisimidazolium afin de comparer l'efficacité de cette bentonite avec la bentonite sodique dans les mêmes conditions opératoires: $pHi=3,9$, Température=22°C, $[Cr^{3+}]_0=20$ mg.L⁻¹ et $m=0.015$ g.

8.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du Cr^{3+} par la bentonite modifiée est réalisée jusqu'à 180 minutes. La figure 67 représente le rendement d'adsorption de Cr (III) en fonction du temps.

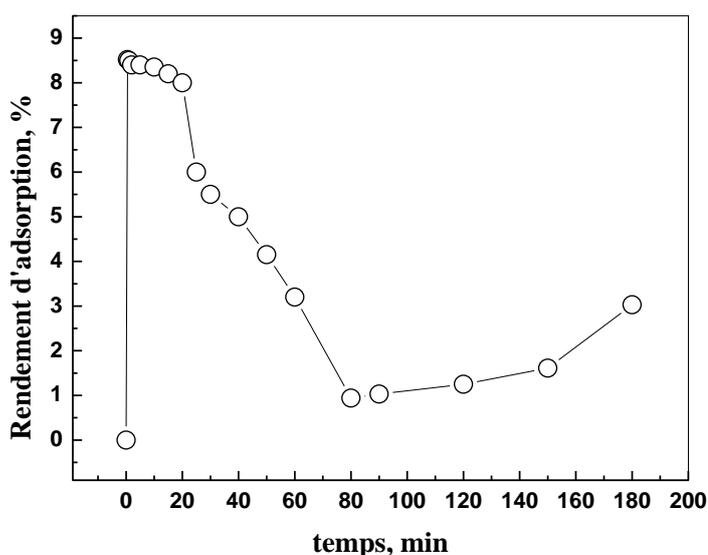


Figure 67 : Rendement d'adsorption de chrome (III) par la bentonite modifiée en fonction de temps, ($[Cr(III)]_0=20$ mg.L⁻¹, $pHi=3,9$, $m=0,015$ g, $V=18$ mL, $T=22$ °C).

D'après la courbe obtenue, on constate que l'adsorption de Cr (III) est rapide, l'efficacité de la bentonite modifiée est optimal entre 0,5 et 20 minutes avec un faible rendement d'adsorption compris entre 8,5 et 8,4 % ; après ce temps d'agitation on observe une forte diminution du ce rendement, on explique ce résultat par le fait que des complexes formés peuvent être relargués dans la phase aqueuse [42]. Après 80 minutes d'agitation, on remarque que la bentonite modifiée reprend l'adsorption de chrome (III). Afin d'éviter le phénomène de relargage, le temps de contact est maintenu à 15 minutes.

8.2. Effet de volume de la phase aqueuse

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution de chrome(III) (20 mg.L^{-1}) et en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats de rendements d'adsorption en fonction de volume de chrome (III) sont présentés dans la Figure 68.

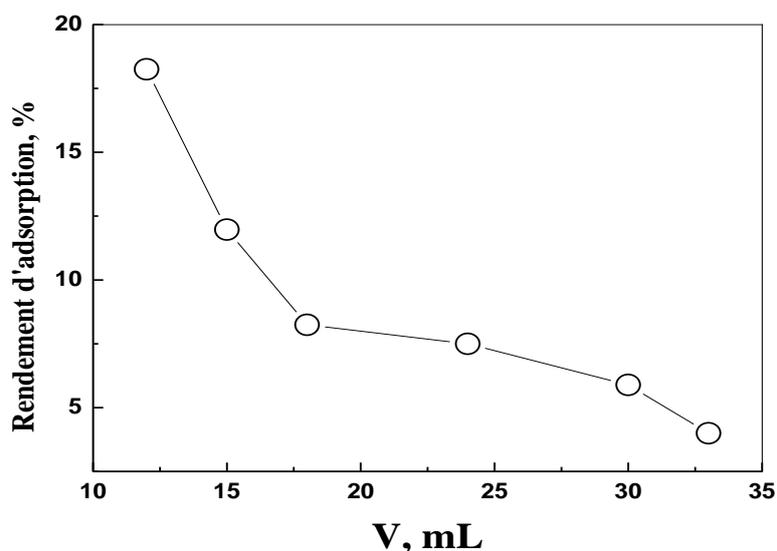


Figure 68: Rendement d'adsorption de chrome (III) par la bentonite modifiée en fonction de volume,
($[\text{Cr(III)}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pHi} = 3,9$, $m = 0,015 \text{ g}$, $T = 22^\circ\text{C}$).

La figure 67 montre que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse. Ce résultat peut être expliqué par la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la bentonite modifiée.

8.3. Effet de la concentration initiale de Cr (III)

L'effet de la concentration initiale en Cr(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Cr(III) entre 4 et 20 mg.L⁻¹ et en utilisant 0,015g de la bentonite modifiée.

La vitesse d'agitation (700 tpm) et le temps de contact (15 min) sont gardés constants. Le volume de la solution de Cr(III) dans cette étude est égal à 18 mL. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 69.

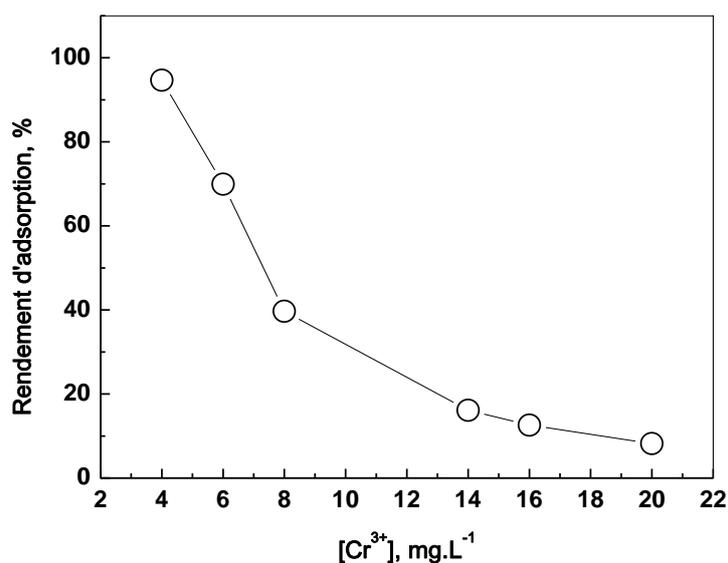


Figure 69: Rendement d'adsorption de chrome (III) par la bentonite modifiée en fonction de $[Cr(III)]_0$, ($pHi=3,9$, $m=0,015$ g, $V=18$ mL, $T=22^{\circ}C$).

La courbe de la Figure 69 montre que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de chrome (III).

Le rendement diminue jusqu'à atteindre la valeur 8,21% pour une concentration égale à 20 mg.L⁻¹. A des concentrations plus élevées le rendement d'adsorption continue de baisser ; ce comportement peut être attribué à :

- La grande quantité de Cr (III) disponible dans la phase aqueuse et le déplacement de l'équilibre dans le sens de complexer le Cr (III) dans la phase solide (principe de Le Chatelier).
- La diminution du rendement d'adsorption est due à la saturation de la bentonite modifiée.



Références bibliographiques

- [1].Ch. Abdellaoui., «Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges», mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie, (2007).
- [2].P. Hlavackova., «Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies», Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France, (2005).
- [3].C. Heinemann., Müller T., Apeloig Y., Schwarz H., J. Am. Chem. Soc. 118, 2023, (1996).
- [4].O. Bouras., «Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation», Thèse de doctorat, Université de Limoges, Janvier, (2003).
- [5].V.C. Farmer., «The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society». Monograph 4, London, p.539, (1974).
- [6].M.J. Kassim, A. Pizzi; «Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), Industrial Crops and Products», 30 152–161, (2009).
- [7].R. Quadeer, J. Hanif., «Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions», Carbon, 32(8), p1433, (1994).
- [8].C. Airoidi, S. A. M. Critter., «Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na», Clays and clay Minerals» 45 (2) , P125, (1997).
- [9].W.J. Weber, J.C. Morris., «Kinetics of Adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering», Division ASCE 89, 31, (1963).
- [10].N. FERRAH., «Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)», Thèse de doctorat d'Université de Tlemcen, (2013).
- [11].B. Makhokhi, M. Djab, M.A .Didi., «Adsorption of Telen dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering», 3 1384–1392, (2015).
- [12].O. Abderrahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemin., «A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin», J Radioanal Nucl Chem 290: 267–275, (2011).
- [13].M.A. Didi, B. Moreau, D. Villemin, O. Abderrahim., «A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid», Solv Extr Ion Exch 24: 943–955, (2006).
- [14].O. Abderrahim , M.A. Didi, D. Villemin., «Polyethyleneimine methylenephosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II)», Anal Lett 42: 1233–1244, (2009).
- [15].A. Joubert, M. Jauzein, L. Lucas, C. Joulain, F. Garrido., «Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère», Rapport de fin de première année de thèse. BRGM/RP-54483-FR, 151 p, (2006).
- [16].S. Cousin., «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 3ème Cycle, Université Paris V, France, (1980).
- [17].S. Saygideger, O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel., «Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment», J Hazard Mater 126: 96–104, (2005).

- [18].N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin., «Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: phosphonic acid grafted Merrifield resin», *J Radioanal Nucl Chem* 289: 721–730, (2011).
- [19].X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang, Y.Qin., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite», *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, (2007).
- [20].H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem*», 41,609–615, (2006).
- [21].J. Romero-González, JR. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado, JL. Gardea-Torresdey., «Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies», *Bioresour Technol*, 97, 178–182, (2006).
- [22].TN. De castro dantas, AA. Dantas neto, A. Moura MCPDe., «Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion», *Water Res*;35:2219–2224, (2001).
- [23].M.G. Saualha, J.L. Cardea-Torresdey, J.G. Parsons, G. Saupe, J.R. Peralta-Videa., «Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES, *Microchem*», J. 81 122–132, (2005).
- [24].K.C. Sekhar, S. Subramanian, J.M. Modak, K.A. Natarajan., «Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner*», *Process*. 53, 107–120, (1998).
- [25].R. Machado, J.R.M. Carvalho, J.N. Correia., «Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, *J. Chem. Technol. Biotechnol*», 77, 1340–1349, (2002).
- [26].C. Namasivayam, R.T. Yamuna., «Studies on chromium (III) removal from aqueous solution by adsorption onto biogas residual slurry and its application to tannery wastewater treatment, *Water Air Soil Pollut*», 113, 371–384, (1999).
- [27].V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou., «Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, *Water Res*», 36, 2784–2792, (2002).
- [28].V.K. Gupta, I. Ali., «Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci*», 271, 321–328, (2004).
- [29].O.Yavuz, Y.Altunkaynak, F. Guzel., «Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite», *Water Res*;37:948–952, (2003).
- [30].ED. Van Hullebusch, A. Peerbolte, MH. Zandvoort, PNL. Lens., «Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction», *Chemosphere*;58:493–505, (2005).
- [31].K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan., «Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies», *Sep Purif Technol*; 44:53–59, (2005).
- [32].E. Pehlivan., G. Arslan., «Removal of metal ions using lignite in aqueous solution low cost biosorbents», *Fuel Process. Technol.* 88, 99-106, (2007).
- [33].M. Dogan, M. Alkan., «Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite», *J. Colloid Interf.Sci*, 267 (1), 32–41, (2003).
- [34].F. AL Mardini., «Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles», Thèse de l'université de Poitiers France, (2008).
- [35].T. Chouchane, S. Chouchane, A. Boukari., «Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique», Université de Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie, (2013).

- [36].B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait., «Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies», *Applied Clay Science*, (2008).
- [37].M. Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat de l'Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2015).
- [38].L. Zhanhui, H. Zhiqi, W. Jian, C. Lei., «Efficient removal of europium from aqueous solutions using attapulgite-iron oxide magnetic composites», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, JIEC-2752; No. of Pages 8, (2015).
- [39].Tu.Yao-Jen, Lo. Sheng-Chung, You. Chen-Feng., «Selective and fast recovery of neodymium from seawater by magnetic iron oxide Fe₃O₄», *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 966–972, (2014).
- [40].T. Chouchane., «Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique», Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [41].P.W. Atkins, *Physical Chemistry*. 5 th Edition, Oxford Oxford University Press, (1995).
- [42]. O. ABDERRAHIM., thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique, Université de Tlemcen, (2006).



CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels que le chrome(III) et le nickel(II) dans l'eau. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

Dans ce mémoire, nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une bentonite sodique, des matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles. L'intercalation de la bentonite sodique par les cations de bisimidazolium nous a permis de préparer une bentonite pontée avec un espace basal de 19.53 Å.

Dans cette étude, l'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) est menée par la bentonite sodique séparément et dans un mélange bimétallique, ainsi l'adsorption de chrome (III) est réalisée par la bentonite modifiée. Afin d'optimiser les conditions d'adsorption de ces métaux, différents paramètres ont été étudiés: le pH initial de la solution aqueuse, la température, la concentration initiale, le volume de la phase aqueuse et la vitesse d'agitation.

L'adsorption des deux métaux a abouti, en revanche, à des résultats déférents, selon la nature de la bentonite et selon la nature de métal.

Pour la première partie qui concerne l'adsorption des deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} séparément:

- ✓ Le temps d'équilibre cation-bentonite sodique, déterminé expérimentalement est 60 minutes pour le chrome (III) et 20 minutes pour le nickel (II). L'adsorption des ions métalliques suit le modèle du pseudo-seconde ordre qui s'applique particulièrement mieux que celui du pseudo-premier ordre; ce qui est confirmé par la valeur de capacité maximale calculée et la quantité maximale mesurée pour les deux cations métalliques (Cr^{3+} , Ni^{2+}).
- ✓ L'étude de l'effet du pH des solutions étudiés (le chrome (III) et le nickel (II)) montre que le comportement d'adsorption de la bentonite sodique dépend du pH de la solution, le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'adsorption des cations métalliques par le solide. Le rendement d'adsorption est optimal (100%) à un pH= 6,0 pour le chrome (III) et à un pH=7,38 (61,22%) pour le nickel (II).

- ✓ L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de rendement d'adsorption avec la bentonite sodique, indiquant le caractère endothermique du phénomène d'adsorption. L'étude thermodynamique du Cr (III) et du Ni (II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative). L'efficacité de la bentonite sodique est meilleure à une température de 53°C pour les deux métaux.
- ✓ La vitesse d'agitation n'a aucun effet sur le rendement d'adsorption au-delà de 700 tpm pour les deux métaux. Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de métal. La rétention de deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} augmente avec la concentration initiale de métal pour la bentonite sodique. La capacité d'adsorption des deux ions métalliques séparément Cr (III) et Ni (II) sur la bentonite sodique égales 16,15 et 14,11 mg/g respectivement. L'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cr(III) par la bentonite sodique. Donc une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant et pas d'interactions entre les ions adsorbés, par contre le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement de l'adsorption du Ni(II) sur la bentonite sodique.

Pour la deuxième partie qui concerne l'adsorption des deux ions métalliques Cr^{3+} et Ni^{2+} dans un mélange bimétallique de $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$:

- ✓ L'étude cinétique montre que le rendement d'adsorption augmente rapidement avec le temps, l'équilibre est atteint à 60 minutes pour Cr^{3+} et Ni^{2+} dans le mélange. L'étude de pH initial de la solution aqueuse montre que la meilleure d'adsorption est observée à un pH=6,0 pour les deux cations. La capacité de sorption atteint 13,88 mg.g^{-1} pour le chrome (III) et 4,14 mg.g^{-1} à une concentration de 20 mg.L^{-1} . Les données expérimentales sont en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre.
- ✓ Les capacités d'adsorption des ions métalliques montrent que l'adsorption de Cr^{3+} par la bentonite sodique dans le mélange ou séparément est plus sélective que l'adsorption de Ni^{2+} . Cette conclusion peut être attribuée à la taille et la nature des ions métalliques. Nous remarquons également que la bentonite sodique n'adsorbe que partiellement les ions Cr^{3+} et Ni^{2+} contenus dans la solution aqueuse. En effet, même pour les faibles concentrations, il subsiste dans la solution une quantité d'ions métalliques non adsorbée, appelée concentration résiduelle.

La troisième partie consacrée à l'adsorption de Cr^{3+} par la bentonite modifiée:

- ✓ L'étude de l'effet du temps de contact des deux phases aqueuse et solide, sur le rendement d'adsorption du Cr (III), a montré que la cinétique d'adsorption du chrome (III) est de 15 minutes. L'étude de l'effet de volume montre que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de métal. Le rendement d'adsorption de chrome diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de métal.
- ✓ D'après ces résultats, on constate que la modification de la bentonite sodique par le sel de bisimidazolium diminue le rendement et l'efficacité d'adsorption de chrome (III) par la bentonite sodique.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que notre bentonite sodique est un matériau prometteur dans le domaine d'adsorption des métaux.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى استخلاص بعض المعادن كالكروم (III) والنيكل (II) على حدة أو في خليط من المعدنين من أوساط سائلة باستعمال بنتونيت الصوديوم. ويهدف هذا العمل أيضا إلى تعديل هذه البنتونيت بملح عضوي وتطبيقها في استخلاص الكروم. مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة على غرار زمن المزج، عامل الحموضة، والتركيز. من أجل تفعيل جودة هذه المستخلصات قمنا بدراسة الجانب الحركي والانتشاري لطريقة استخلاص هذه المعادن الصلبة من الأوساط السائلة. من أجل وصف التوازن بين الكروم (III) أو النيكل (II) والبنتونيت الصوديوم، تم اختبار نموذجي الامتصاص Langmuir و Freundlich.

الكلمات الرئيسية: استخلاص، النيكل (II)، الكروم (III)، البنتونيت الصوديوم، إقحام، ملح عضوي

Résumé

Ce travail porte sur l'étude d'adsorption de chrome (III) et de nickel (II) séparément puis dans un mélange bimétallique Cr^{3+}/Ni^{2+} par la bentonite sodique, ainsi, sur la modification de cette bentonite par un sel organique qui est le bisimidazolium et son application dans l'adsorption de chrome (III). Les paramètres étudiés sont: le temps de contact, la concentration initiale, le pH initial de la phase aqueuse, la vitesse d'agitation, la température,...etc.

Ce manuscrit est approfondi par une modélisation cinétique, diffusionnelle, et thermodynamiques afin de valider la performance de la bentonite sodique. Deux modèles d'adsorption, Langmuir et Freundlich, ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de Cr (III) ou Ni (II) et la bentonite sodique.

Mots clés : Adsorption, chrome (III), nickel (II), bentonite, intercalation, sel organique, bisimidazolium.

Abstract:

In this study, the liquid-solid extraction chromium (III) and nickel (II) separately and in a mixture bimetallic Cr^{3+}/Ni^{2+} by sodium bentonite was reported. So, on the modification of this bentonite by an organic salt which is the bisimidazolium and its application in the adsorption of chromium (III). Various parameters, such as: the time, metal concentration, ionic strength, effect of initial pH,... Etc, have been studied.

This manuscript is explored by a kinetic modeling, diffusionnel, and thermodynamic to validate the performance of the sodium bentonite. Two adsorption models, Langmuir and Freundlich, were used to describe the equilibrium between ions of Cr (III) or Ni (II) and sodium bentonite.

Keywords: Adsorption, chromium (III), nickel (II), bentonite, organic salt, bisimidazolium.