

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

N° D'ORDRE:

SERIE:

**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA
VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN CHIMIE DES MATERIAUX INORGANIQUES

Par

Mme Bouzeghaia El Atra

***Etude de l'adsorption de quelques cations
métalliques sur un matériau poreux***

Soutenue le / /2021, devant le jury composé de :

Mme Azizi Soulef

Maitre de conférences A, Université Oum El Bouaghi

Présidente de jury

Mr Hafsi Said

Professeur, Université Oum El Bouaghi

Rapporteur

Mr Ouahrani Mohammed Ridha

Professeur, Université El Oued

Examineur

Mr Laouini Salah Eddine

Professeur, Université El Oued

Examineur

« Quand le dernier arbre aura été abattu,
Quand la dernière rivière aura été empoisonnée
Quand le dernier poisson aura été pêché
Alors l'homme s'apercevra que l'argent ne se mange pas. »

Indiens Cree

REMERCIEMENTS

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur. Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

Je tiens à adresser mes remerciements d'abord à Monsieur Hafsi Said, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour son encadrement, son soutien, ses recommandations et ses précieux conseils, qu'il trouve ici le témoignage de mon respect et de mes respectueuses gratitude.

Je remercie Madame Azizi Soulef, Maître de conférences A à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour m'avoir fait l'honneur de tenir la présidence du jury de thèse.

J'adresse les plus sincères remerciements à Monsieur Ouahrani Mohammed Ridha, Professeur à l'Université d'El Oued qui m'a honoré en acceptant d'examiner mon travail.

Je tiens aussi à remercier très vivement Monsieur Laouini Salah Eddine, Professeur à l'Université d'El Oued qui a bien voulu accepter de mobiliser son temps et ses compétences pour juger mon travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Gherraf Noureddine, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi qui m'a accompagné jusqu'au bout avec ses conseils, son soutien et sa sympathie. L'attention dont il a fait preuve à mon égard scientifiquement mais aussi humainement m'a énormément touchée.

Je remercie très respectueusement Monsieur Chebbah Mahmoud, Maître de conférences à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour son aide et son encouragement.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur Laaraba Rachid, Directeur technique au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Bousmail Tipaza, pour la réalisation des mesures de la surface spécifique par la méthode de BET et l'analyse de la morphologie des échantillons par le microscope électronique à balayage MEB.

Je tiens aussi remercier Monsieur Belaid Serkhacne, Directeur des Laboratoires du Centre d'Etudes et de Services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de Construction (CETIM), Boumerdes, pour la réalisation des analyses de la diffraction des rayons X et la fluorescence.

J'exprime également ma gratitude à Madame Gherraf Nadia, Ingénieure au Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux d'Oum El Bouaghi de m'avoir permis d'analyser mes échantillons par l'infrarouge.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des Complexes Kaolins d'El Milia, je remercie particulièrement Monsieur Laamouche youssouf, pour sa précieuse aide et sa disponibilité.

Un gros merci à toute l'équipe de Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM) que j'ai pu côtoyer au cours des cinq années de thèse, et tous mes collègues que j'ai croisé lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux des bons moments.

Ce travail n'aurait certainement jamais vu ce jour sans l'inconditionnel soutien de ma chère mère Abdi Fatma et ma sœur Bouzeghaia Nora, je suis extrêmement reconnaissant. Je sais combien vous êtes fiers de moi !

Une reconnaissance toute particulière pour mon époux Boulakhras Hamza, qui m'a partagé tous les moments de joie et également les moments les plus difficiles, pour sa patience, son soutien et son encouragement.

Enfin, Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

RESUME

L'objectif de ce présent travail consiste à réaliser une étude détaillée sur la performance d'une marne locale échantillonné dans la région d'Oum El Bouaghi pour l'élimination de cuivre(II), de chrome(VI) et de manganèse (II/VII) en solution aqueuse. La caractérisation physico-chimique de ce nouveau matériau a été effectuée par différentes techniques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de fluorescence X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB), outre la détermination de quelques propriétés physico-chimiques comme la surface spécifique (Méthode BET), la capacité d'échange cationique (CEC), le pH naturel et le potentiel zêta. Ceci nous a permis d'établir une série de données avec les différentes propriétés de ce matériau. Les différents paramètres tels que : la masse, le pH, la vitesse d'agitation, la concentration initiale et la température ont été étudiés. La modélisation des résultats expérimentaux par l'utilisation de la méthode de régression non linéaire montre que la rétention de cuivre (II) et de manganèse (II/VII) obéissent au modèle de Langmuir tandis que le chrome(VI) suit le modèle de Freundlich. L'étude cinétique montre que le modèle pseudo-premier ordre décrit bien les résultats expérimentaux des trois cations métalliques. Les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , et ΔS°) indiquent que le processus d'adsorption de Cu(II) ou de Mn(II/VII) par la marne est de type physique, endothermique, et spontané ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs positives de ΔS° montrent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide. L'étude de l'adsorption des cations métalliques par la marne a révélé que le cuivre (II) et le chrome (VI) ont plus d'affinité que le manganèse (II/VII).

Mots clés: adsorption ; propriétés physico-chimiques ; environnement ; pollution ; cuivre(II) ; chrome (VI) ; manganèse (II/VII) ; cinétique ; isotherme d'adsorption ; adsorbants naturels ; argiles.

ABSTRACT

The objective of this present work is to carry out a detailed study on the performance of a local marl sampled in the region of Oum El Bouaghi for the elimination of copper (II), chromium (VI) and manganese (II/VII) in aqueous solution. The physicochemical characterization of this new material was carried out by different techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectrometry (FRX), X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscope (SEM), in addition to the determination of some physicochemical properties such as the specific surface (BET method), the cation exchange capacity (CEC), the natural pH and the zeta potential. This allowed us to establish a series of data with the different properties of this material. The various parameters such as: mass, pH, stirring speed, initial concentration and temperature were studied. The modeling of the experimental results by the use of the non linear regression method shows that the retention of copper (II) and manganese (II/VII) obey the Langmuir model while chromium (VI) follows the Freundlich model. The kinetic study shows that the pseudo-first order model describes well the experimental results of the three metal cations. The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) indicate that the process of adsorption of Cu(II) or Mn(II/VII) by marl is physical, endothermic, and spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$). Positive values of ΔS° show an increase in disorder at the solid-liquid interface. The study of the adsorption of metal cations by marl revealed that copper (II) and chromium (VI) have more affinity than manganese (II /VII).

Keywords: adsorption; physico-chemical properties; environment; pollution; copper (II); chromium (VI); manganese (II/VII); kinetics; adsorption isotherm; natural adsorbents; clays.

الهدف من العمل المقدم هو القيام بدراسة مفصلة حول فعالية المارن المحلية التي تم جمعها من منطقة أم البواقي وذلك بغرض استخدامها لنزع النحاس (II) ، الكروم(VI) و المنغنيز(II/IV) من محلول مائي. الكشف عن الخصائص الفيزيائية الكيميائية لهذه المادة الجديدة تم باستخدام عدة تقنيات : مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، إنكسار الأشعة السينية (RXD)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية مثل مساحة السطح (طريقة BET) ، قدرة تبادل الكاتيونات (CEC) ، pH الطبيعي، القدرة زيتا، حيث يتيح لنا ذلك إنشاء سلسلة من البيانات التي تشمل مختلف خصائص هذه المادة. تمت دراسة مختلف العوامل المرافقة لإمتزاز الملوثات على المارن مثل: كتلة المادة المازة ، pH ، سرعة الاهتزاز ، التركيز الابتدائي و درجة الحرارة . توضح نمذجة النتائج التجريبية باستخدام الطريقة الغير خطية أن إمتزاز النحاس (II) والمنغنيز (II/VII) يخضع كل منهما لنموذج لانغمير بينما يتبع الكروم (VI) نموذج فرونلتيش . إن دراسة حركية هذه الكاتيونات المعدنية الثلاثة أثبتت أنها تتبع الرتبة الأولى. أظهرت مقادير الديناميكية الحرارية ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) أن عملية إمتزاز Cu(II) و $(II/IV)Mn$ ذات طابع فيزيائي، ماص للحرارة وتلقائي ($\Delta G^\circ < 0$) بينما أكدت القيم الموجبة (ΔS°) على زيادة الإضطراب على السطح البيئي صلب/سائل. إن دراسة إمتزاز الكاتيونات المعدنية على المارن بينت أن النحاس (II) و المنغنيز(II/VII) أكثر ملاءمة من الكروم(VI).

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز ، الخصائص الفيزيائية والكيميائية، البيئة، التلوث، النحاس(II)، الكروم(IV)، المنغنيز(II/VII) ، حركية ، إيزوتارم الإمتزاز ، ممتزات طبيعية، طين.

SOMMAIRE

Introduction générale	16
Chapitre I Synthèse bibliographique	18
I.1. La pollution par les métaux lourds et les procédés de traitements des eaux pollués.....	18
I.1.1. Généralités sur les métaux lourds.....	18
I.1.2. Origine des métaux lourds.....	18
I.1.3. Toxicité des métaux lourds	19
I.1.4. Normes et réglementation.....	20
I.1.5. Contamination des eaux par les métaux lourds en Algérie.....	21
I.1.6. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	22
I.2. Argiles et minéraux argileux.....	27
I.2.1. Les argiles.....	27
I.2.2. Structure des minéraux argileux.....	28
I.2.3. Classification des minéraux argileux.....	30
I.2.4. Propriétés des argiles.....	35
I.3. Adsorption.....	41
I.3.1. Généralité	41
I.3.2. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	41
I.3.3. Interactions entre les surfaces adsorbantes et les molécules d'adsorbats.....	43
I.3.4. Isothermes d'adsorption	44
I.3.5. Classification des Isothermes d'adsorption	44
I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	45
I.3.7. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	47
I.3.8. Cinétique d'adsorption.....	48

I.3.9. Analyse statistique.....	49
Chapitre II Matériels et méthodes.....	51
II.1. Echantillonnage de la marne	51
II.2. Techniques de caractérisation.....	51
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
II.2.2. Spectrométrie de fluorescence X (FRX).....	52
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	53
II.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	54
II.2.5. Mesure de la surface spécifique.....	55
II.2.6. Mesure du potentiel zêta	56
II.2.7. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	56
II.2.8. Mesure du pH.....	57
II.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	57
II.3.1. Solutions de polluants métalliques.....	57
II.3.2. Expériences en batch.....	57
II.3.3. Effet de la masse	57
II.3.4. Effet du pH.....	58
II.3.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	58
II.3.6. Effet de la concentration initiale.....	58
II.3.7. Effet de la température.....	58
II.3.8. Isothermes d'adsorption.....	58
II.3.9. Dosage des métaux.....	59
Chapitre III Caractérisation physico-chimique de la marne.....	62
III.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	62
III.2. Etude par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	63
III.3. Analyse par fluorescence X (FRX).....	65
III.4. Morphologie de la marne naturelle par MEB.....	66

III.5. Propriétés physico-chimiques de matériau étudié.....	66
Chapitre IV Etude de l'adsorption du cuivre(II) sur la marne.....	70
IV.1. Paramètres d'adsorption du cuivre.....	70
IV.1.1. Effet de la masse.....	70
IV.1.2. Effet du pH.....	70
IV.1.3. Effet de la vitesse d'agitation.....	73
VI.1.4. Effet de la concentration initiale.....	73
IV.1.5. Effet de la température.....	74
IV.2. Isothermes d'adsorption.....	75
IV.3. Etude thermodynamique.....	79
IV.4. Cinétique d'adsorption.....	80
Chapitre V Etude de l'adsorption du chrome (VI) sur la marne.....	82
V.1. Paramètres d'adsorption du chrome.....	82
V.1.1. Effet de la masse.....	82
V.1.2. Effet du pH.....	82
V.1.3. Effet de la vitesse d'agitation.....	85
V.1.4. Effet de la concentration initiale.....	86
V.1.5. Effet de la température.....	87
V.2. Isothermes d'adsorption.....	87
V.3. Etude thermodynamique.....	91
V.4. Cinétique d'adsorption.....	91
Chapitre VI Etude de l'adsorption du manganèse (II/VII) sur la marne.....	93
VI.1. Paramètres d'adsorption du manganèse.....	93
VI.1.1. Effet de la masse.....	93
VI.1.2. Effet du pH.....	93
VI.1.3. Effet de la vitesse d'agitation.....	95
VI.1.4. Effet de la concentration initiale.....	96

VI.1.5. Effet de la température.....	96
VI.2. Isothermes d'adsorption.....	97
VI.3. Etude thermodynamique.....	100
VI.4. Cinétique d'adsorption.....	101
Conclusion générale.....	104
Bibliographies.....	106

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	28
Fig. I.2 : Eléments structuraux : les octaèdres.....	29
Fig. I.3 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite.....	31
Fig. I.4 : Schéma de la structure d'illite.....	32
Fig. I.5 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite	34
Fig. I.6 : Schéma de la structure de la chlorite.....	35
Fig. I.7 : Forme des particules argileuses.....	36
Fig. 1.8 : Surfaces externe et interne des particules argileuses.....	37
Fig. I.9 : Représentation schématique du modèle de Stern.....	39
Fig. I.10: Concept du potentiel zêta.....	40
Fig. I.11: Classes des isothermes.....	45
Fig. II.1: Localisation de la montagne de R'ghiss.....	51
Fig. II.2: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	52
Fig. II.3: Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.....	55
Fig. II.4: Schéma de principe.....	59
Fig. II.5: Courbes d'étalonnage pour les solutions de cuivre, de chrome et de manganèse....	61
Fig. III.1: Digramme de diffraction des rayons X de la marne.....	63
Fig. III.2: Spectre infrarouge de la marne	64
Fig. III.3: Images de MEB de la marne.....	66
Fig. III.4: variation du potentiel zêta de la marne en fonction du pH.....	69
Fig. IV.1: Effet de la masse sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C= 2000 mg/L, pH=8, T=293K, v=475 trs/min).....	70
Fig. IV.2: Effet du pH sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).....	72
Fig. IV.3: Répartition des espèces de Cu(II) en fonction du pH	73
Fig. IV.4: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, T=293K, m=0,4g).....	73

Fig. IV.5: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (pH=8, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4 g).....	74
Fig. IV.6: Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, v=475 trs/min, m=0,4g).....	75
Fig. IV.7: Isothermes d'adsorption du cuivre(II) à différentes températures.....	76
Fig. IV.8: Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption de Cu(II) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).....	77
Fig. IV.9: Représentation de la variation de $\text{Ln}K_e^\circ$ en fonction de $1/T$ pour Cu(II).....	79
Fig. IV.10: Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cu(II) sur la marne.....	80
Fig. V.1 : Effet de la masse sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, T=293K, v=475 trs/min).....	82
Fig. V.2 : Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).....	84
Fig. V.3 : Répartition des espèces de Cr(VI) en fonction du pH.....	85
Fig. V.4 : Effet du pH sur l'adsorption de Cr(III) par la marne.....	85
Fig. V.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, T=293K, m=0,4g).....	85
Fig. V.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (pH=8, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).....	86
Fig. V.7 : Effet de la température sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, v=475 trs/min, m=0,4g).....	87
Fig. V.8 : Isothermes d'adsorption du chrome(VI) à différentes températures.....	88
Fig. V.9 : Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption de Cr(VI) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).....	89
Fig. V.10: Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur la marne.....	91
Fig.VI.1 : Effet de la masse sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne (C=10 mg/L, pH=3, T=293K, v=475 trs/min)	93
Fig.VI.2 : Effet du pH sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne (C=10 mg/L, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).....	95
Fig.VI.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne (C=10 mg/L, pH=3, T=293K, m=0,4g)	95

Fig. VI.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne (pH=3, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).....	96
Fig. VI.5 : Effet de la température sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne (C=10 mg/L, pH=3, v=475 trs/min, m=0,4g).....	97
Fig. VI.6 : Isothermes d'adsorption du manganèse (II/VII) à différentes températures.....	98
Fig. VI.7 : Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption des ions Mn(II/VII) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).....	99
Fig. VI.8 : Représentation de la variation de $\ln K_e^\circ$ en fonction de $1/T$	101
Fig. VI.9 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions Mn(II/VII) sur la marne.....	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Effets courants de quelques métaux lourds sur la santé humaine.....	19
Tableau I.2	: Limites admissibles des métaux lourds dans l'eau potable.....	20
Tableau I.3	: Normes algérienne pour la qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.....	21
Tableau I.4	: Surface spécifique des particules argileuses.....	36
Tableau III.1	: Composition minéralogique de la marne.....	63
Tableau III.2	: Composition chimique de marne.....	65
Tableau IV.1	: Constantes de stabilité pour les réactions d'hydrolyse de Cu (II).....	71
Tableau IV.2	: Paramètres des isothermes d'adsorption de Cu(II) par la marne.....	78
Tableau IV.3	: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu (II) par la marne.....	79
Tableau IV.4	: Paramètres cinétiques d'adsorption de Cu (II) par la marne.....	81
Tableau V.1	: Constantes de stabilité pour les réactions d'hydrolyse de Cr(VI).....	84
Tableau V.2	: Paramètres des isothermes d'adsorption de Cr(VI) par la marne.....	90
Tableau V.3	: Paramètres cinétiques d'adsorption de Cr(VI) par la marne.....	92
Tableau VI.1	: Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne..	99
Tableau VI.2	: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne.....	101
Tableau VI.3	: Paramètres cinétiques d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne.....	102

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la source de la vie. L'amélioration de la qualité des eaux et la protection de l'environnement devient un but de plusieurs organisations (l'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne) qui donnent des recommandations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA) des polluants.

Les sources de la pollution des milieux aquatiques ou sols sont généralement d'origine industrielle. Les eaux usées déversées par les localités et par les industries dans la nature vers les rivières, les océans ou le sol contribuent à la dégradation de la qualité des eaux. En Algérie, de nombreuses études ont clairement montré la pollution des eaux (Maoui et al., 2011; Bouchelouche et al., 2020; Saal et al., 2020; Ziouch et al., 2020; Loucif et al., 2020). Ces rejets possèdent un effet négatif sur l'environnement et la santé humaine, en particulier les métaux lourds vu leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs.

Plusieurs procédés, tel que la coagulation, la précipitation, les échanges d'ions, la séparation membranaire, l'adsorption...etc. ont été largement utilisés pour le traitement des eaux et l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition des déséquilibres au niveau des écosystèmes. Parmi ces procédés, l'adsorption reste la méthode de traitement la plus adoptée, car elle est simple à mettre en place, peu coûteuse, flexible et efficace.

Actuellement, les recherches dans le domaine de traitement des effluents urbains ou industriels sont orientées vers l'utilisation des adsorbants naturels, abondants et économiquement rentable. Des bioadsorbants (sciures de bois, les déchets solides agricoles, charbons actifs...etc.) et les matériaux naturels tels que les argiles ont montré un grand potentiel pour la récupération des métaux lourds en solution.

Notre travail est orienté vers l'étude de l'adsorption de quelques métaux lourds sur une marne locale située dans la région d'Oum El Bouaghi. Les marnes sont des roches sédimentaires formé par l'érosion d'autres roches (Millot, 1970; Sokouti et al., 2015). Seules quelques études ont été rapportées dans la littérature sur l'adsorption de métaux toxiques sur la marne,

telles que : l'adsorption de césium (Cornell, 1992), de nickel (Cornell et al., 1992) et de chrome (Jabari et al., 2009).

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif dans une première étape, la caractérisation physico-chimique et l'identification d'une marne locale. Dans une deuxième étape, l'étude de l'adsorption de trois cations métalliques : le cuivre, le chrome, et le manganèse par la marne. Ces études ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres (la masse, le pH, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, et la température). En outre, la modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption selon la méthode de la régression non linéaire et l'étude thermodynamique permettant d'avoir la compréhension du comportement de ce genre de polluants à l'interface entre les particules d'adsorbant et la solution aqueuse.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres. Le premier chapitre est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à la pollution par les métaux lourds et les procédés de traitements des eaux pollués. La deuxième partie traite les structures et les propriétés physico-chimiques des argiles. La troisième partie est focalisée sur le mécanisme et la cinétique d'adsorption suivie par différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption. Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale. En commençant par la localisation de la marne et les différentes techniques de caractérisation adaptées pour la détermination des propriétés physico-chimiques de ce matériau naturel. Après, un aperçu sur les méthodes de dosage et le protocole expérimental d'adsorption des ions métalliques. Le troisième chapitre consiste à présenter les différents résultats obtenus de la caractérisation physicochimique et l'évaluation de la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, et la mesure du potentiel zêta. Le quatrième, le cinquième et le sixième chapitre sont consacrés à l'étude l'adsorption du cuivre (II), du chrome (VI) et du manganèse (II/VII) respectivement par la marne.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBILOGRAPHIQUE

I.1. La pollution par les métaux lourds et les procédés de traitements des eaux pollués

I.1.1. Généralités sur les métaux lourds

On parle généralement de «métaux lourds» pour des éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 kg par décimètre cube. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes. Cependant, il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux lourds ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (l'arsenic par exemple). Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents «en traces». La plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « métaux lourds », celle d'éléments en trace métalliques (ETM) ou par extension « éléments traces » ou « métaux traces » (Chiffolleau et al., 2001; Chim et al., 2018; Deschamps et al., 2006). Compte tenu la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement (Biney, 1994).

I.1.2. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole (Biney, 1994).

- **Sources d'origine naturelle**

Les métaux sont des composants naturels de l'écorce terrestre dans laquelle on les rencontre généralement sous forme de minerais, associés entre eux et à de nombreux éléments (oxygène et soufre en particulier). Les volcans, l'altération des continents et les

incendies de forêts, sont des sources naturelles importantes de métaux pour la géosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère (Zoller, 1984).

- **Sources d'origine anthropique**

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (Mckenzie, 1997). Les principales sources anthropogènes sont les suivantes : les effluents d'extraction minière, les effluents d'ordures ménagères, les effluents industriels, et les effluents domestiques (Biney, 1994).

I.1.3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants principalement pour les raisons suivantes (Boland, 2005):

- ils sont non biodégradable au cours du temps, ces métaux lourds vont s'accumuler et persister dans l'environnement et deviennent amplement toxiques ;
- ils sont toxiques à des faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques, leurs effets peuvent alarmants sur la santé (tableau I.1)

Tableau I.1: Effets courants de quelques métaux lourds sur la santé humaine.

Métal lourd	Effets	Référence
Pb	Anémie, néphropathie, maladie cardiaque, maladie du système nerveux	Chen et al., 2011
Hg	Maladie de Minamata, hépatopathie, maladie de la peau, maladies digestives et des systèmes respiratoires	Feng et al., 2008
Cu	Cirrhose hépatique, gastro-entérite aiguë	Xiong et al., 2005

Cd	Insuffisance rénale, maladies des os et du système digestif	Nordberg, 2009
Cr	Diabète, hypertension, insuffisance rénale, maladie respiratoire, tumeur	Wang et al., 2011
Mn	retard de croissance, infertilité, fièvre, cécité	Ahmaruzzaman, 2011

I.1.4. Normes et réglementation

L'accumulation des métaux lourds peut passer les niveaux de sécurité et entraîner des problèmes dangereux, il est indispensable de mettre en place des normes et des réglementations strictes et adaptées pour garantir la protection de la santé publique. Le tableau I.2 montre les limites maximales admissibles de quelques métaux lourds dans l'eau potable.

Tableau I.2 : Limites admissibles des métaux lourds dans l'eau potable.

Métal	Normes O.M.S (WHO, 2008), (mg/L)	Normes Algériennes (Jora, 2011), (µg/L)
Plomb	0,01	10
Mercure	0,001	6
Cuivre	2	2
Cadmium	0,003	3
Chrome totale	0,05	50
Manganèse	0,4	50

En Algérie, l'exploitation des ressources hydriques tant souterraines que superficielles est très intense avec les besoins grandissants liés à l'essor démographique et le développement accéléré des activités économiques, notamment l'agriculture en irrigué et l'industrie ([Achour et al., 2017](#)). Les eaux superficielles et souterraines destinées à la consommation humaine font l'objet d'une autre réglementation publiée dans le décret du 19

juin 2011 (Jora, 2011). Ce décret précise les valeurs limites de concentration de métaux lourds qui doivent être respectées (tableau I.3).

Tableau I.3 : Normes algérienne pour la qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.

Métal	Unité	Eaux superficielles	Eaux souterraines
Plomb	µg/L	50	10
Mercure	µg/L	10	6
Cuivre	mg/L	2	0,05
Cadmium	µg/L	5	5
Chrome totale	µg/L	100	50
Manganèse	mg/L	1	0,05

I.1.5. Contamination des eaux par les métaux lourds en Algérie

Plusieurs travaux réalisés pour apparaître la pollution des ressources en eau par des métaux lourds notamment le cuivre, le chrome et le manganèse ce qui présentent un réel danger pour les écosystèmes. Les travaux de Khelfaoui et al., (2012) révèlent que la concentration de cuivre des eaux souterraines polluées par les rejets industriels à Annaba se trouve dans l'intervalle de 0,065 à 1,98 mg/L. Ces teneurs dépassent la norme algérienne de l'eau potable et entrent dans les normes admises par l'OMS. Ces teneurs peuvent augmenter à long terme par infiltration des eaux. Les mesures effectuées par Djorfi et al., (2010) dans les secteurs situés en aval de la décharge d'Annaba (Berka Zerga) montrent une contamination de cuivre varie de 4,05 à 26,74 mg/L. La répartition de ces teneurs montre que, les concentrations les plus élevées ont été relevées au niveau des points situés à proximité de l'Oued Zied et de la décharge, alors que les faibles valeurs, qui restent largement supérieure à la norme, ont été enregistrées au niveau des points situés au centre de la plaine, loin de toute source de pollution. Leghouchi et al., (2009) ont estimé les effets de la pollution environnementale causée par les effluents de la tannerie de Jijel. L'étude a porté sur quatre stations sur la rivière Mouttas situées avant et après la tannerie. Les prélèvements menée dans un délai de 6 mois. La valeur maximale a été enregistrée dans la station (S3) qui situé 30 m en aval de la point de rejet des eaux usées de la tannerie avec concentration en chrome total

jusqu'à $1,463 \pm 0,135$ mg/L, tandis que le minimum a été observée dans la station(S1) qui situé en amont à 2 km de la tannerie (Cette station ne reçoit que de l'eau assez propre ou parfois peu contaminée provenant des zones rurales) avec une concentration de $0,0017 \pm 0,004$ mg/L. Ainsi, les concentrations de Cr dans les échantillons d'eau dans (S3) étaient jusqu'à 860 fois plus élevés que celles de (S1). De ce fait, l'impact des eaux usées de la tannerie sur la pollution de la rivière Mouttas par les sels de chrome est indéniable. Bougherira et al., (2014) ont trouvés une couche superficielle de contamination de la plaine basse de Seybouse par le chrome qui est a l'origine des déchets de galvanoplastie. Le chrome est également apparu dans la nappe phréatique sous deux formes de complexes trivalentes et hexavalentes. Les valeurs minimale et maximale enregistrées sont 2,39 mg/L et 9,13 mg/L respectivement. Ces teneurs dépassent largement les normes pour les effluents. Une étude menée par Yebdri et al., (2010) sur les aquifères de Bredeah de la région d'Oran a révélé des teneurs en Mn entre 0,03 mg/L et 0,35 mg/L qui peuvent parfois dépasser la norme des eaux souterraines (0,05 mg/L). En revanche, Bougherira et al., (2017) ont étudiés la pollution d'Oued Meboudja (Annaba) par le manganèse. Les teneurs en manganèse (0,1–2,1mg/L) ont été également obtenues notamment autour du complexe sidérurgique et en bordure de l'Oued Meboudja. La contamination des eaux superficielles d'Oued Meboudja par le manganèse est due à l'apport important en eau des rejets urbains et industriels.

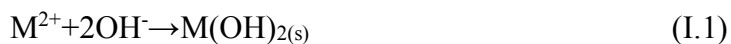
I.1.6. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargées en métaux lourds

Dans cette partie, on va présenter le principe, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes utilisées pour éliminer les métaux lourds en solution aqueuse.

I.1.6.1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est largement utilisée pour l'élimination les métaux toxiques dissous dans les eaux usées. L'efficacité du processus de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs, notamment la concentration des métaux ioniques présents dans la solution, le précipitant utilisé et la présence d'autres constituants pouvant inhiber la réaction de la précipitation. La précipitation chimique implique l'ajout de produits chimiques en élevant le pH pour former des solides métalliques. Les produits chimiques couramment utilisés sont les hydroxydes de sodium ou les hydroxydes de calcium (Oncel et al., 2013). Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée. Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas

l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement (Abdel-Halim et al., 2003). Ces concentrations sont souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires. De tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant la méthode économiquement coûteuse. Les ions hydroxyde réagissent avec les métaux pour former des hydroxydes métalliques insolubles selon les réactions (I.1) et (I.2) :



Les hydroxydes métalliques insolubles tels que $M(OH)_{2(s)}$ et $M(OH)_{3(s)}$ sont des précipités. La précipitation d'hydroxyde peut avoir certaines limites: (i) la précipitation d'hydroxyde produit des déchets secondaires tels que des boues d'hydroxydes métalliques et du gypse qui sont très réglementés et ont des exigences d'élimination coûteuses; (ii) certains hydroxydes métalliques sont amphotères, et les métaux mixtes créent un problème en utilisant la précipitation d'hydroxyde puisque le pH idéal pour un métal peut remettre un autre métal en solution; (iii) lorsque des agents complexants se trouvent dans les eaux usées, ils inhibent la précipitation de l'hydroxyde métallique (Matlock et al., 2002).

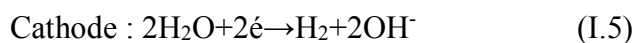
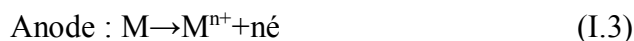
I.1.6.2. Coagulation et floculation

Coagulation et floculation sont à la base du traitement de clarification des eaux. Ces techniques, souvent associées, ont pour but de neutraliser, coaguler et flocculer des particules colloïdales. Ces particules sont caractérisées par un diamètre très faible et une charge négative ce qui engendre une répulsion intercolloïdale. A l'origine, coagulation et floculation ont été utilisées sans distinction. Le terme coagulation doit être réservé au procédé qui consiste en la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des forces qui les séparent, par exemple en introduisant dans une suspension colloïdale stable un réactif chimique. La durée de ce processus est très courte (de l'ordre de la seconde) à condition que la mise en contact entre la solution et le produit chimique introduit soit rapide. Le produit introduit s'appelle un coagulant (Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, 1993). De nombreux coagulants sont largement utilisés dans les procédés conventionnels de traitement des eaux usées tels que le sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$, le chlorure ferrique $FeCl_3$, et le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ (Fu et al., 2011). La seconde phase de la formation de particules décantables à partir de la solution déstabilisée,

c'est-à-dire le grossissement des particules jusqu'à une taille capable de décanter s'appelle la floculation. La floculation est principalement due à un pontage chimique ([Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, 1993](#)). Généralement, la coagulation et la floculation ne peuvent pas traiter complètement l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Par conséquent, la coagulation et la floculation doit être suivie d'une décantation et d'une filtration ([Chang et al., 2007](#)).

I.1.6.3. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un processus physico-chimique de traitement des eaux ([Chawaloeshonsiya et al., 2018](#)). Le principe de cette technique repose sur la génération de coagulants in situ en dissolvant des anodes sacrificielles telles que l'aluminium ou le fer lors de l'application d'un courant continu. Les réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:



Les cations produits pour la coagulation dans l'électrocoagulation dépendent des matériaux des électrodes. L'hydrolyse à l'anode et à la cathode permet de libérer des microbulles (de 10 à 100 μm) ([Essadki et al., 2008](#)), bien que la majorité des bulles soient de l'hydrogène gazeux (H_2) de la cathode. Par conséquent, la coagulation et la flottation peuvent se produire simultanément ([Chawaloeshonsiya et al., 2018](#)). La formation des hydroxydes métalliques favorisent la formation de floes faciles à éliminer par un procédé physique classique tel que la décantation, la flottation, ou la filtration. L'électrocoagulation présente plusieurs avantages par rapport à la méthode classique de coagulation-floculation car elle ne consomme pas de composés chimiques. Par conséquent, le coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs. En revanche, elle ne provoque pas de pollution secondaire. Cette technique présente également l'avantage d'éliminer des colloïdes très fins ([Kannan et al., 2006](#)). Le temps de traitement ainsi est plus court à cause de la formation rapide des ions métalliques ([Cenkin et al., 1985](#)). Cependant, elle comporte un inconvénient majeur liée à la conductivité de l'effluent qui est souvent insuffisante pour permettre le passage du courant entre les électrodes. C'est ainsi que, l'ajout d'un électrolyte

tel que NaCl est essentielle pour débloquent ce dysfonctionnement (Yang et al., 2002). L'un des problèmes opérationnels du processus d'électrocoagulation est la passivation des électrodes. Au cours du processus, une couche d'oxyde se forme sur l'anode car les surfaces de l'anode sont oxydées en un aspect grossier, rouillé, avec une utilisation accrue et la passivation des électrodes entraîne une diminution de la génération du métal (Jiang, 1986; Lakshmanan et al., 2010).

I.1.6.4. Echanges ioniques

Le processus d'échange d'ions a été utilisé pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison de leur nombreux avantages, tels que la capacité de traitement élevée, l'efficacité d'élimination élevée et la cinétique rapide (Kang et al., 2004). Cette technique est basée sur la circulation de l'eau contaminée sur une série de résines capable d'échanger ces ions inoffensifs contre les contaminants chargés de l'eau. L'adsorption des ions de métaux lourds par les résines échangeuses d'ions est plutôt affectée par certaines variables telles que le pH, la température, la concentration initiale en métal et le temps de contact (Gode et al., 2006). Les résines synthétiques sont généralement préférées pour l'élimination des métaux lourds en solution (Alyüz et al., 2009) car ces résines sont principalement reconnues par leur rapidité d'échange, leur durabilité, ainsi que leur capacité d'adsorption élevée comparativement aux autres adsorbants et aux résines naturelles (Gupta et al., 2009). L'utilisation de cette technique est un peu limitée en raison de l'existence d'autres ions compétitifs et le coût élevé de ces résines.

I.1.6.5. Les techniques membranaires

Les procédés membranes sont utilisés pour concentrer des molécules ou des ions en solution, purifier une solution, séparer des espèces dissoutes et/ou des particules et microorganismes en suspension dans un liquide, en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers la barrière sélective que constitue la membrane. Une membrane peut être, en effet, définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert. La force motrice nécessaire à la réalisation de la séparation peut être un gradient de concentration, un gradient de potentiel électrique, un gradient de pression hydrostatique ou tout autre gradient. Les procédés de séparation en phase liquide utilisant une différence de pression comme force de transfert constituent les procédés baromembranaires. Ceux ci sont

au nombre de quatre : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces procédés se distinguent par la taille des pores ou la taille des espèces à séparer (Crini et al., 2009). Lorsque la force de transfert est un gradient de concentration qui peut exister de part et d'autre de la membrane pour une espèce de molécule capable de la traverser, on parle de dialyse. Si un champ électrique est appliqué pour accélérer les transferts d'ions on parle d'électrodialyse, classées généralement en tant que techniques électromembranaires (gradient de potentiel électrique) (Bazerli et al., 2013). Les techniques de filtration membranaire sont des méthodes très importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement parce que ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Cependant ces procédés sont très chers et nécessitent des moyens importants d'opération et de maintenance, outre la nécessité de reminéralisation de l'eau après le traitement. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m/s), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée (Renou et al., 2008; Trifi, 2012).

I.1.6.6. Adsorption

L'adsorption est l'un des méthodes des traitements, les plus répandues dans la dépollution des eaux. Son principe est de piéger les molécules d'un gaz ou d'un liquide par un matériau solide appelé adsorbant (Badot et al., 2007). Les techniques d'adsorption présentent des avantages significatifs, tels que rentabilité, disponibilité, faible coût (par exemple, le prix de l'adsorption par la vermiculite n'est que de 20% de la technologie de membrane osmotique), haute efficacité (par exemple, l'efficacité d'adsorption du cyanite pour Cu(II) peut atteindre 100%), et la facilité d'utilisation par rapport à d'autres techniques (Ajmal et al., 2001 ; Keng et al., 2014). De plus, il offre un fonctionnement simple et une efficacité élevée (l'efficacité maximale peut atteindre 100%) dans l'élimination des métaux lourds toxiques, même à l'état de traces (Musyoka et al., 2013). La clé de la technologie d'adsorption est l'utilisation des adsorbants respectueux de l'environnement, peu coûteux et efficaces.

Divers matériaux naturels et produits chimiques ont été également étudiés (Ijagbemi et al., 2009) et développés pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées (Gu et al., 2019). La plupart des recherches ont montré que les matériaux naturels peuvent agir comme de bons adsorbants pour les espèces dangereuses, y compris les métaux lourds (Ali et al., 2017). Jalees et al., (2019) ont étudié l'adsorption de quelques métaux lourds sur la kaolinite. Ozsin et al., (2019) ont rapporté que les déchets agricoles utilisés comme adsorbant présentent des potentialités de séquestration des métaux lourds très intéressantes. D'autres chercheurs ont examiné des sous-produits industriels (Taneez et al., 2018), les zéolithes naturelles (Elboughdiri, 2020), et les argiles (Es-sahbany et al., 2019 ; Esmaeili et al., 2019).

Les argiles naturelles sont considérées comme des bons matériaux adsorbants en raison de leur faible coût, leur abondance sur tous les continents (Satlaoui et al., 2019). Elles se composent principalement d'eau, d'alumine et de silice (Murray, 1991). Les matériaux argileux comprennent également des cations échangeables, notamment Na^+ , Ca^{2+} et K^+ , ce qui en fait des adsorbants efficaces (Srinivasan, 2011). La plupart des minéraux argileux sont chargés négativement et sont largement appliqués pour l'élimination des cations de métaux lourds des eaux usées en raison de leur grande surface spécifique et de leur grande capacité d'échange cationique (Yuan et al., 2013). L'adsorption des métaux lourds par les argiles consiste une série de mécanismes d'adsorption complexes, y compris l'échange d'ions, la complexation de surface (Catalano et al., 2005 ; Deng et al., 2006 ; Sari et al., 2007).

I.2. Argiles et minéraux argileux

I.2.1. Les argiles

Le mot argile désigne tout d'abord une fraction granulométrique. Il s'agit, dans les sols, les sédiments et les matériaux naturels, de la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$. Cette fraction $< 2\mu\text{m}$, est essentiellement constituée de silicates, quelque fois fibreux mais le plus souvent phylliteux. C'est la raison pour laquelle, ces silicates sont communément appelés argiles. Dans les réservoirs, les minéraux associés aux argiles sont nombreux. On trouve le quartz (SiO_2), la calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la halite (NaCl), l'anhydrite (CaSO_4) et de nombreux autres minéraux accessoires. Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont des minéraux de petite taille, montrant une grande variété de composition et d'organisation à différentes

échelles. Les défauts de structure sont nombreux, les surfaces spécifiques variables, mais généralement importantes, les sites d'adsorptions sont divers (Tardy, 1985). Les différentes propriétés physico-chimiques d'argile comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, contribuent à l'appliquer dans nombreux domaines tels que la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux, la production des médicaments (Rautureau et al., 2010 ; Gilles, 2017).

I.2.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont principalement des minéraux phyllosilicatés caractérisés par une structure en feuillets, dans la plus part des cas (Velde, 1995). Il existe deux types de couches de cristaux de base, tétraédrique et octaédrique. Leur constitution se différencie par le mode d'empilement de ces couches et par les divers liants et ions métalliques contenus dans le treillis cristallin.

1. La couche tétraédrique (T) est une combinaison d'unités tétraédriques de silice composées de quatre atomes d'oxygène aux sommets entourant un atome unique de silicium (figure I.1). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

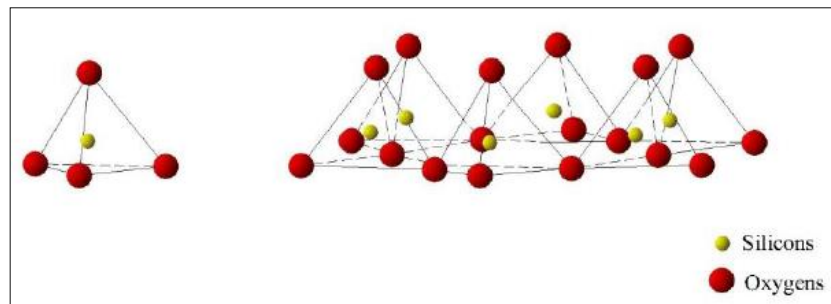


Fig. I.1: Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger, 1988).

2. La couche octaédrique (O) est une combinaison d'unités octaédriques composées de six atomes d'oxygène ou d'hydroxyde entourant un atome d'aluminium, de magnésium, de fer ou d'un autre élément (figure I.2). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

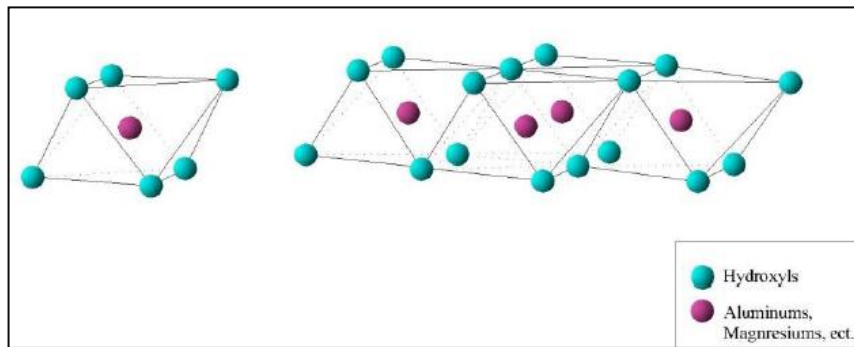


Fig. I.2: Éléments structuraux : les octaèdres (Eslinger, 1988).

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. Dans les cavités d'unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches. L'espace entre deux couches parallèles s'appelle espace interfoliaire. La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les couches (T) ou (O). Lorsque deux cavités sur trois de la couche (O) sont occupées par un ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique. Si par contre la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. La substitution de différents cations dans la couche octaédrique est fréquente et elle est à l'origine de différents minéraux argileux. Lorsque les ions de rechange sont à peu près de la même dimension, on qualifie cette substitution d'isomorphe. Il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$), ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) ou octaédriques ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Il arrive parfois qu'un cation ne soit pas présent dans chaque couche ; on obtient alors une structure cristalline et un minéral argileux de nature quelque peu modifiée, dont les propriétés physiques sont légèrement différentes. Lorsque tous les anions de la couche octaédrique sont des hydroxyles et que les deux tiers des positions cation sont occupées par des atomes d'aluminium, on appelle ce minéral une gibbsite. Si le magnésium remplace l'aluminium dans la couche et qu'il occupe la position cation, on donne alors au minéral de brucite. Les variations de la structure des couches de base sont à l'origine de douzaine de minéraux argileux identifiés jusqu'à maintenant. Tous les minéraux argileux sont constitués de deux couches de base qui sont empilés d'une façon caractéristique et qui comportent certains cations dans les couches tétraédrique et octaédrique (Mbuyi, 2012).

I.2.3. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) et ceux de Pedro ont abouti à une classification dont les critères fondamentaux sont (Mbuyi, 2012; Raoul, 2003; Ildefonse et al., 1997):

- Type de feuillets: T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1....
- Charge globale du feuillet ;
- Type de cation contenu dans l'octaèdre (di ou trioctaédrique) ;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Quatre groupes sont alors distingués :

➤ Minéraux à 7Å ou de type 1 :1 (TO)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Elle est qualifiée T/O ou 1/1. Son espace basal est d'environ 7Å. A ce type correspond la kaolinite qui est constituée d'une succession de feuillets alternés de couches tétraédriques et de couches octaédriques. A cause de l'empilement d'un feuillet de chacun des deux couches de base, on considère la kaolinite comme un minéral argileux 1:1 (figure I.3). Ce feuillet a une épaisseur d'environ 0,72 nm et elle s'étend indéfiniment dans les deux autres directions. un cristal de kaolinite donc est constitué d'un empilement de quelques couches de base de 0,72 nm d'épaisseur et de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$. Les feuillets de base successive sont maintenus ensemble par les liens d'hydrogène entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique. Les liens d'hydrogène étant très forts, ils empêchent l'hydratation, ce qui permet un empilement relativement important de feuillets et la formation d'un cristal d'assez grandes dimensions. Un cristal de kaolin peut être constitué d'une succession de 70 à 100 feuillets (Holtz et al., 1991). Les kaolinites sont stables parce que l'eau ne pénètre pas entre les feuillets de la particule. Cela explique aussi son relativement faible gonflement (Kalenda, 2014). Les substitutions isomorphiques sont faibles d'où l'absence de déficit de charge. La capacité d'échange cationique CEC est donc faible vue qu'elle provient seulement du caractère amphotère des groupements de surface. La kaolinite est la principale composante de la porcelaine; on l'utilise également dans l'industrie du papier, de la peinture et de la pharmacie.

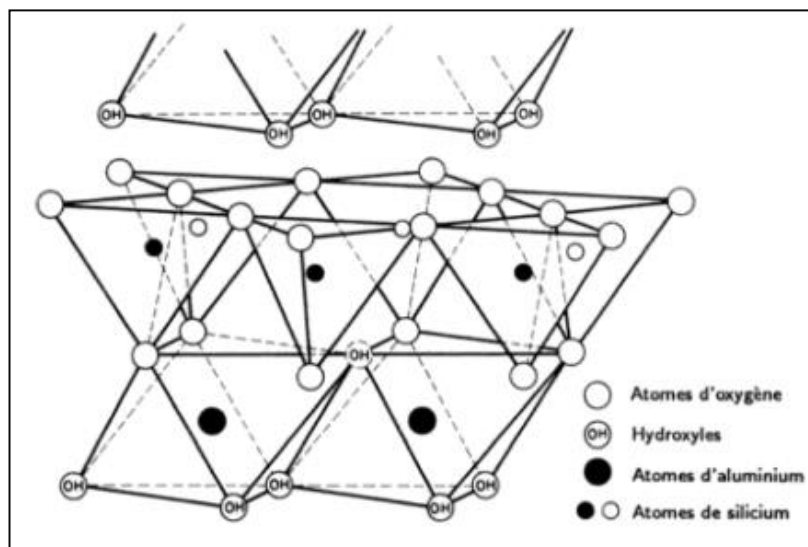


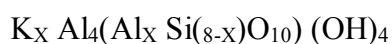
Fig. I.3 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite (Grim, 1968).

➤ **Minéraux à 10 Å ou de type 2:1 (TOT)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. L'espace basal est d'environ 10Å. Cette épaisseur peut varier en générale selon la nature du cation interfoliaire et sa sphère d'hydratation. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites.

a) L'illite

L'illite est une autre composante importante des sols argileux. Elle a une structure 2:1; cependant, la substitution partielle de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche octaédrique crée un déficit de charge qui est compensé par les ions K^+ de l'espace interfoliaire. Ces ions sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible CEC. Les espaces entre les couches sont donc reliés par un atome de potassium (figure I.4). Le diamètre du trou hexagonal dans la couche de silice correspond exactement à l'atome de potassium qui, en le comblant, crée un lien très fort entre les feuillets. On peut aussi rencontrer, dans la couche tétraédrique, certaines substitutions isomorphes de silicium par l'aluminium. Sa formule chimique est la suivante :



Les illites sont des minéraux argileux dont la structure est très proche de celle des micas. Elles présentent cependant des différences par rapport aux micas bien cristallisés:

- Il y a moins de substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} . Dans les micas, le taux de remplacement de Si^{4+} est de un pour quatre alors que dans les illites, il est fréquemment de un pour six.
- La dimension des particules est plus petite, de 1 à 2 μm ou moins.
- Les cations compensateurs ne sont pas totalement des cations K^+ . Ceux-ci pouvant être remplacés par d'autres cations comme Ca^{2+} , Mg^{2+} et H^+ (Holtz et al., 1991).
- La liaison entre les feuillets est moins forte car l'illite contient moins de potassium et plus d'eau que les véritables micas ce qui empêche le gonflement de ces minéraux.
- L'empilement des feuillets dans la direction c peut être plus irrégulière que dans les micas bien cristallisés.

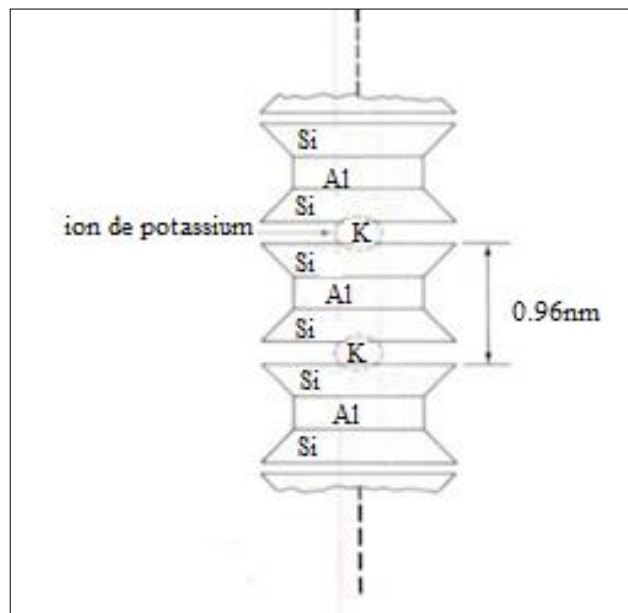


Fig. I.4 : Schéma de la structure d'illite (Grim, 1968).

Les illites sont plus actives que les kaolinites, qui renferment moins d'ions et ont un pouvoir absorbant plus faible (Duraffourd et al., 2002).

b) Les smectites

Les smectites ont des propriétés pratiquement opposées aux kaolinites. La charge de leurs feuillets 2:1 est compensée par des cations interfoliaires hydratés qui, dans les smectites naturelles, sont le plus souvent des ions calcium, magnésium ou sodium. L'énergie d'hydratation importante de ces ions permet à l'eau de pénétrer l'espace interfoliaire (c'est le gonflement intracristallin). Ce qui les rend facilement échangeables par d'autres cations

métalliques ou organiques (Holtz et al., 1991). L'épaisseur est donc tributaire du taux d'hydratation des cations compensateurs.

La montmorillonite, parfois appelée smectite, est un minéral argileux important, composé de deux couches de silice (T) et d'une couche d'alumine (O) (la figure I.5). L'épaisseur de chaque feuillet 2:1 est d'environ 0,96 nm; à l'instar de la kaolinite, les feuillets peuvent se prolonger indéfiniment dans les deux autres directions. La montmorillonite est la smectite la plus abondante : elle possède des substitutions isomorphiques dans les deux types de couches mais celles localisées dans la couche octaédrique sont plus nombreuses : l'aluminium en position octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, ou Ni (Vatan, 1967). Les forces de Van der Waals qui soudent les sommets des couches de silice sont faibles; cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans la couche octaédrique. Pour cette raison, les ions échangeables (le plus souvent Na^+ , mais aussi parfois Ca^{2+} . Cet ion Na^+ ou Ca^{2+} , moins lié que les ions K^+ des micas, s'échange facilement avec d'autres cations et permet l'extension de la couche) peuvent pénétrer dans la structure et séparer les feuillets. Bien que les cristaux de montmorillonite puissent être très petits, ils ont une forte affinité avec l'eau. Les sols qui contiennent de la montmorillonite peuvent être gonflants lorsque leur teneur en eau augmente; les pressions de gonflement qui en résultent peuvent facilement causer des dommages aux structures légères et aux pavages.

La formule générale de la montmorillonite est :



La montmorillonite est la principale composante des boues de forage et des litières pour chats; on la rencontre aussi fréquemment dans les produits industriels et pharmaceutiques.

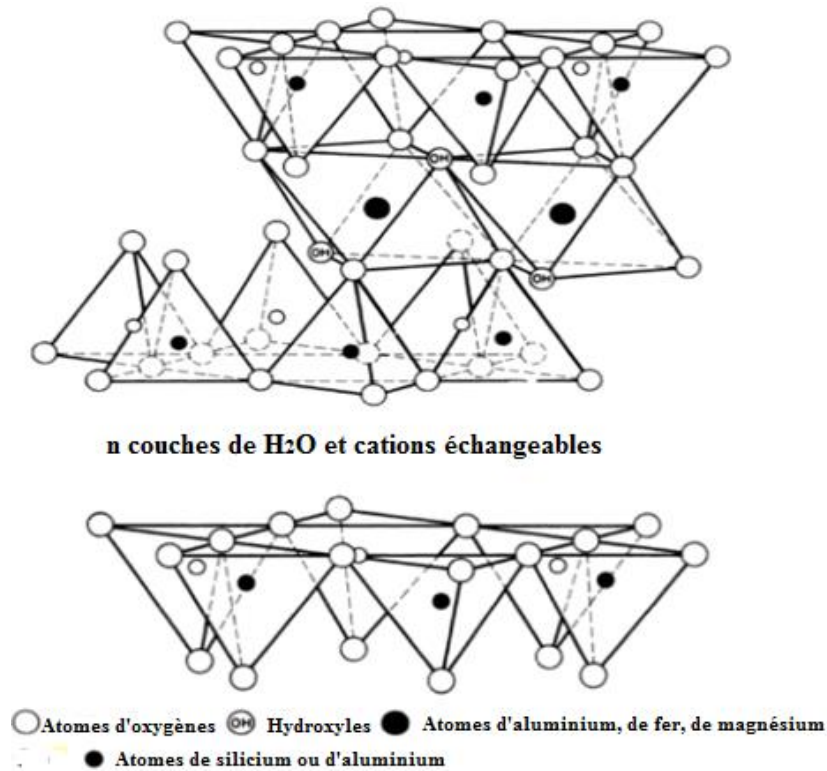


Fig. I.5 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite (Grim, 1968).

➤ **Minéraux à 14 Å ou de type 2 : 1 : 1 (TOTO)**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet 2/1 et de couches octaédriques interfoliaires. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille de la chlorite.

Les chlorites se subdivisent en deux feuillets (Grim, 1968): un feuillet hydroxyde qui chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite et un feuillet TOT (figure I.6). La capacité d'échange cationique est limitée. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles. Ces minéraux existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques et ils sont également formés pendant la diagénèse des roches sédimentaires.

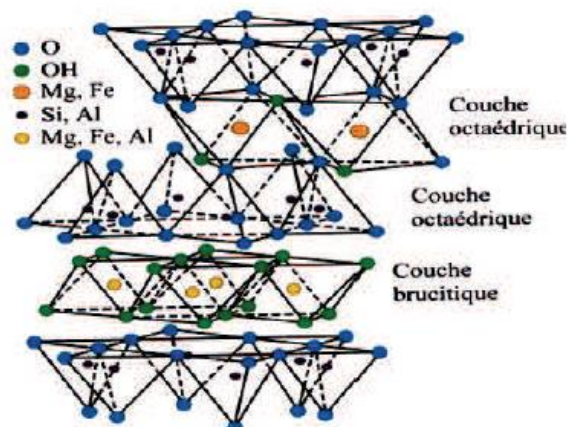


Fig. I.6 : Schéma de la structure de la chlorite (Grim, 1968).

➤ Minéraux interstratifiés

Ils se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux (ou plus) types de feuillets. Il ne s'agit pas d'un simple mélange physique mais d'un minéral à part entière dont l'épaisseur du feuillet est variable. Il semblerait que ces minéraux soient fréquents dans la nature mais sont souvent négligés car difficiles à détecter et à quantifier par diffraction des rayons X. Il existe deux types d'interstratification : interstratification régulière caractérisée par une périodicité d'empilement des différents feuillets et interstratification irrégulière qui correspond à un empilement aléatoire des feuillets de nature différente. Par ailleurs, il existe une autre catégorie concernant les minéraux argileux amorphes qu'ils n'ont pas de structure cristalline régulière à savoir la sépiolite et la palygorskite.

I.2.4. Propriétés des argiles

Les propriétés principales des minéraux argileux sont: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, leur charge de surface, et leur capacité d'échange cationique (Mbuyi, 2012).

I.2.4.1. Forme et surface spécifique des argiles

Les argiles se présentent sous trois formes principales (figure I.7):

- En flocons : avec une même dimension dans deux directions et une épaisseur d'environ le vingtième de la longueur :

- En lattes : avec une dimension plus longue et toujours une épaisseur d'environ le vingtième de la longueur ;
- En aiguilles : avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande.

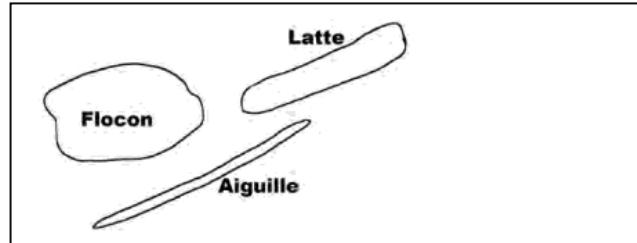


Fig. I.7 : Forme des particules argileuses.

Les argiles sont des minéraux de petite taille qui leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de forme différente. Ainsi, les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface. Le tableau I.4 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (figure I.8).

Tableau I.4 : Surface spécifique des particules argileuses.

Argile	Surface (m ² /g)		
	Interne	Externe	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

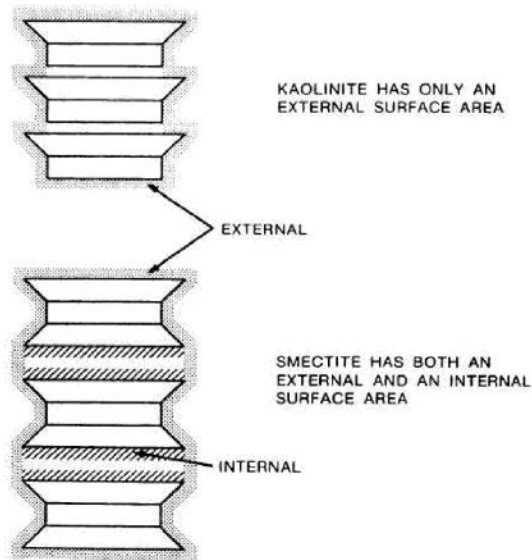


Fig. I.8 : Surfaces externe et interne des particules argileuses (Aghzzaf, 2014).

I.2.4.2. Capacité d'adsorption d'eau et de gonflement

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constitués par des minéraux argileux et d'autres minéraux associés. La texture des argiles joue aussi un rôle primordial dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est liée aussi au site d'échantillonnage ce qui génère une spécificité pour chaque type d'argile selon sa genèse et son milieu de formation. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume qui peut atteindre 95%. Signalons qu'il existe des minéraux ayant une grande capacité d'absorption d'eau mais qui n'ont pas de propriétés de gonflement, c'est le cas du groupe des argiles fibreuses.

I.2.4.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non-neutre. Il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques de signe négatif (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).
- Une charge de surface liée à l'hydrolyse de liens Si-OH et Al-OH rompus le long des surfaces. Cette charge est positive, négative ou nulle selon le pH du milieu. Lorsque $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. Lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou "au point de charge zéro" (ZPC), lorsque $\text{pH} = \text{pH}_{\text{zpc}}$, il n'existe pas de capacité d'échange (Schroeder, 2002).

➤ **Concept de double couche électrique**

Le modèle de Stern permet d'expliquer les interactions entre la surface des argiles et les solutions environnantes. Ce modèle combine le modèle de Helmholtz et le modèle de Gouy Chapman, il ne considère que les interactions coulombiennes et ne prend pas en compte l'affinité chimique. Au cours du temps, ce modèle s'est encore affiné et on considère désormais que la couche de Stern est divisée en deux sous-couches et le modèle obtenu comporte alors trois couches (figure I.9). La première couche (la couche interne d'Helmholtz), au contact de la surface, contient les ions fortement adsorbés. La deuxième couche (la couche externe d'Helmholtz) est une couche intermédiaire où les ions sont faiblement adsorbés. La troisième couche correspond à la couche diffuse, elle contient les contre-ions de la solution qui assurent l'électroneutralité en compensant l'excès de charges électriques apporté par la surface du solide. Cette approche correspond à la théorie dite de DLVO (Derjaguin et Landau (1941), Verwey et Overbeek (1948)). C'est une théorie qui permet l'estimation de l'énergie potentielle entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée. La première couche et la deuxième couche (couche compacte) sont séparées par un plan appelé plan interne de Helmholtz (PIH), tandis que les deuxième et troisième couches sont séparées par le plan externe de Helmholtz (PEH). Le potentiel varie linéairement puis exponentiellement jusqu'à la valeur nulle (Joud et al., 2015).

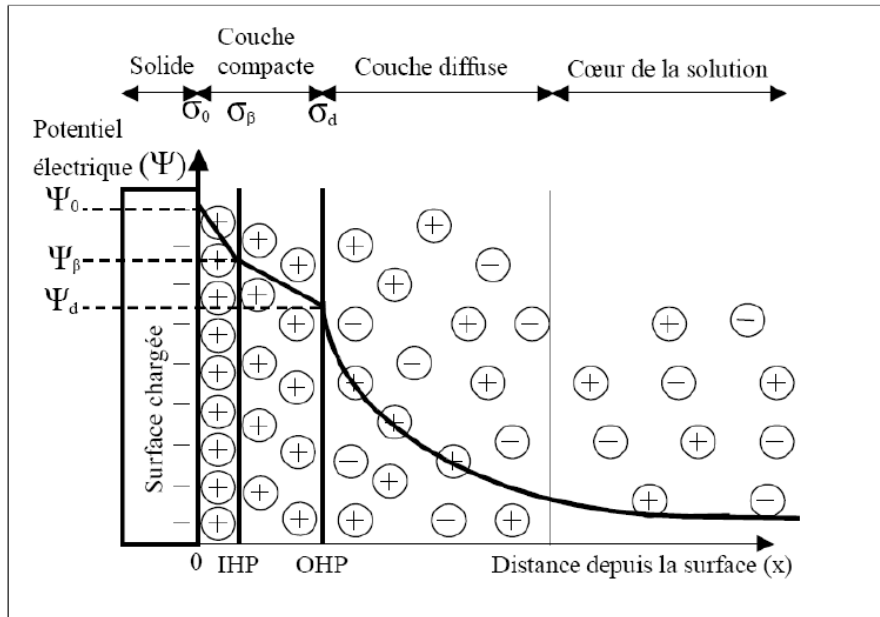


Fig. I.9 : Représentation schématique du modèle de Stern (Konan, 2006).

➤ Potentiel zêta

Les forces de répulsion, type électrostatique, existant à la surface de la particule; sont responsables d'un potentiel dit "potentiel zêta". Le potentiel zêta (ζ) est défini alors comme le potentiel au plan de cisaillement entre la couche fixe et la couche diffuse, quand la particule chargée se met en mouvement. Une représentation schématique de ce potentiel est illustrée à la figure I.10 (Liese et al., 2013).

Ce potentiel donne une information sur la répulsion entre les solutés chargés et par conséquent, sur la stabilité de la dispersion colloïdale. En effet, la dispersion est d'autant plus stable que le potentiel zêta est élevé (Sincero et al., 2002). Le potentiel zêta et les forces répulsives peuvent diminuer e raison de l'action des forces type Van der Waals qui peuvent conduire à l'agglomération des particules. La tendance l'agglomération s'accroît avec :

- Une augmentation de la concentration ionique;
- Une augmentation de la valence des ions;
- Une diminution de la constante diélectrique;
- Une diminution de la taille des ions hydratés.

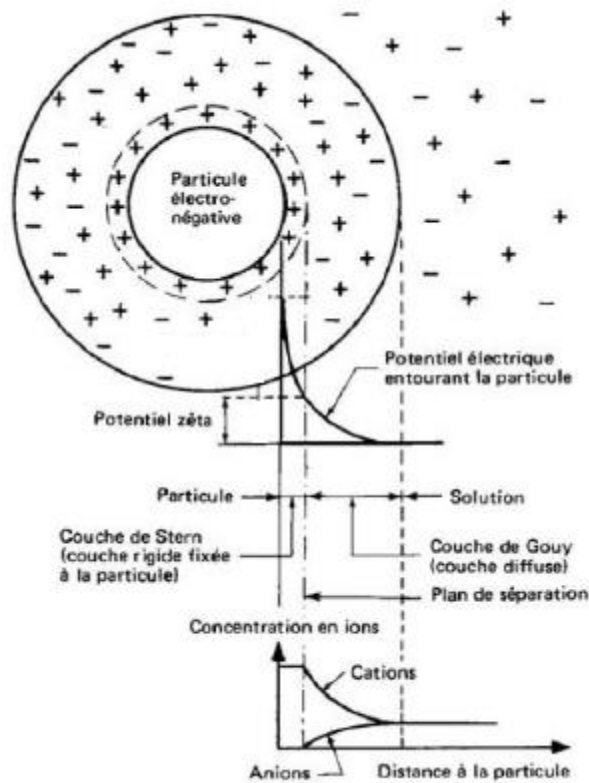


Fig. I.10 : Concept du potentiel zéta.

I.2.4.4. La capacité d'échange cationique (CEC)

Elle représente la quantité de cations que les particules du sol peuvent retenir à leur surface par attraction électrostatique. Sous l'action de charges inhérentes dans les cristaux des particules, les cations échangeables peuvent être remplacés par des cations provenant d'une solution environnante en contact avec la particule. La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur la surface externe. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, les molécules d'eau s'y introduisent et il y a apparition des groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH). Ces groupements fonctionnels peuvent, en fonction du pH, capter ou libérer les protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges des bordures de feuillet seront directement liés au pH. Les substitutions de certains cations du réseau cristallin par d'autres de valence inférieure qui sont à la base de la CEC. Elle s'exprime en centimole par kg. Ce qui se traduit dans les unités internationales en milliéquivalent pour 100 g de produit (méq/100 g) (Kalenda, 2014).

I.3. Adsorption

I.3.1. Généralité

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées dans la surface, ou une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée dans la surface d'un matériau solide (ou adsorbant). Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (physisorption) se manifeste dans le cas où les forces engendrées par la surface solide sont de nature physique (forces de Van der Waals, forces coulombiennes). Globalement, le phénomène d'adsorption physique se traduit par une attraction entre les molécules d'adsorbat et les molécules constituant la surface du solide adsorbant. Des interactions entre les molécules adsorbées peuvent aussi se produire, surtout lorsque la couche moléculaire est assez dense. Cette couche de molécules pourra elle-même être en interaction avec les molécules non adsorbées. Une seconde couche adsorbée pourra se former, puis une troisième, etc. La physisorption est donc un phénomène potentiellement multicouches. De plus, les chaleurs mises en jeu sont relativement faibles et, de ce fait, les processus sont plus facilement réversibles ([Wauquier, 1998](#)).
- L'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction; il y'a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible. Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer ([Badot, 2007](#)).

I.3.2. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant, desquels nous citons :

a) Structure des adsorbants

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de la structure et la nature d'adsorbant utilisé. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales caractéristiques qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté (Boualla et al., 2011). Parmi les adsorbants naturels, les argiles présentent une structure laminée, une granulométrie fine, une grande surface et une grande capacité d'échange cationique. Leurs caractéristiques permettent de les considérer comme des bons adsorbants (Tsai et al., 2007). Les zéolites font également partie des adsorbants naturels qui se caractérisent par une grande capacité d'adsorption. Cette capacité est due essentiellement à leurs fibres et à leurs surfaces spécifiques importante (Wu et al., 2019).

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est largement utilisé à l'échelle industrielle en raison de sa grande surface et sa capacité d'adsorption élevée (Ozsin et al., 2019). D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Ces matériaux sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments (Bolisetty et al., 2019).

b) Influence de l'adsorbat

Les caractéristiques de l'adsorbat conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa masse molaire, sa solubilité, son pka, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores des adsorbants, (Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile), de la solubilité qui détermine les interactions hydrophobes et du pka qui contrôle la dissociation de la molécule (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques; En revanche, la présence possible d'autres solutés dans la solution génère une concurrence entre les espèces contentant dans la solution vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire (Badot, 2007).

c) Influence du pH

L'adsorption dépend fortement du pH car il est attribué l'état ionique et la distribution de différentes espèces adsorbées dans le milieu ainsi que la charge de surface et le degré d'ionisation d'adsorbant (Anirudhan et al., 2013). L'ionisation a une influence considérable

sur l'adsorption, puisque les cations, les anions et les molécules non ionisées ont des comportements totalement différents (Calvet, 2005). Dans la plupart des cas, le milieu acide favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

d) Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique ou endothermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (Errais, 2011).

I.3.3. Interactions entre les surfaces adsorbantes et les molécules d'adsorbats

La composition et la structure des molécules d'adsorbat, d'une part, et les caractéristiques des surfaces des constituants des sols, d'autre part, font que plusieurs interactions peuvent s'établir et être à l'origine d'une attraction ou d'une répulsion. Dans le cas d'une attraction, si les molécules qui en font l'objet restent associées aux surfaces, elles sont adsorbées et les endroits où elles le sont s'appellent des sites d'adsorption. Il faut signaler que les surfaces des minéraux sont principalement hydrophiles en raison de la présence des groupes hydroxyles et des cations compensateurs. En revanche, les matières organiques et les substances humiques en particulier, possèdent à la fois des surfaces hydrophiles et des surfaces hydrophobes. Les interactions qui mettent en jeu des molécules ionisées peuvent être à l'origine d'une attraction et être une des causes de la rétention par adsorption (adsorption positive) ou, au contraire, donner lieu à une répulsion (adsorption négative) et la limiter. Parmi les interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces adsorbantes : les forces de Van der Waals, les forces coulombiennes, les liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes et les liaisons covalentes. Ces interactions qui ont été également introduites pour expliquer les mécanismes d'adsorption (Crini et al., 2009). Quand l'adsorption est due à la formation de liaisons covalentes, elle est qualifiée de chimisorption. Les autres situations correspondent à l'adsorption physique ou encore physisorption. Les interactions qui en sont responsables dépendent à la fois des propriétés des surfaces adsorbantes et des propriétés des molécules.

L'adsorption des ions présente un certain nombre de caractères particuliers liés aux phénomènes d'échanges d'ions et de complexation sur des surfaces dont les charges

électriques dépendent en partie ou en totalité des conditions physico-chimiques de la phase aqueuse (Calvet, 2005).

I.3.4. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes ou plus simplement isothermes. Ces courbes décrivent la relation existant, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité d'adsorbant retenue par gramme d'adsorbant et la concentration du même adsorbant en solution à l'équilibre à une température donnée constante. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbant en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation (I.6):

$$q_e = (C_i - C_e)V/m \quad (I.6)$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_i : concentration initiale de soluté en (mg/L) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L) ;

V : volume du soluté en litre (L) ;

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

I.3.5. Classification des Isothermes d'adsorption

Les isothermes ont été, en effet, classifiées en quatre types par Giles (1960) (figure I.11): type-L (ou isotherme de Langmuir, la plus utilisée), type-S (ou isotherme sigmoïde, adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbant-adsorbant), type-C (ou partition constante des adsorbants pour l'adsorbant) et type-H (ou isotherme haute affinité, forte interaction entre adsorbant et adsorbant). Ces classes sont elles-mêmes divisées en sous-groupes suivant les caractéristiques des isothermes à concentration élevée (sous-groupe 1 pour les isothermes incomplètes, sous-groupe 2 pour l'isotherme à palier, sous-groupes 3 et 4 pour les isothermes à point d'inflexion).

La forme de la courbe d'équilibre permet d'expliquer certains phénomènes associés à l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par conséquent, la forme d'isotherme fournit non seulement des informations sur l'affinité entre les molécules, mais reflète également le mode d'interaction possible entre l'adsorbat et l'adsorbant (Crini, 2009, Wong et al., 2004).

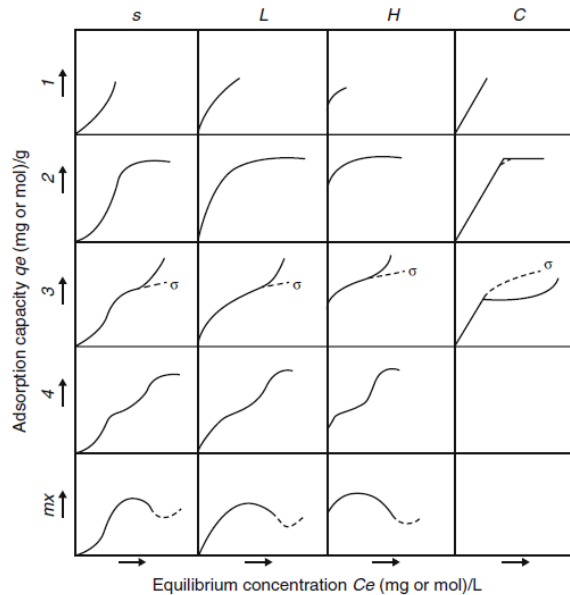


Fig. I.11 : Classes des isothermes (Piccinni et al., 2017).

I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles (simples, ou complexes) dans la littérature pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Dans notre étude, Différents modèles (Langmuir, Freundlich, et Temkin) ont été utilisées. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur l'influence de la quantité adsorbée (taux de recouvrement) sur la chaleur d'adsorption.

I.3.6.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (1906) est un modèle empirique décrivant l'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont la distribution énergétique des sites d'adsorption n'est pas tous équivalente. L'isotherme de Freundlich est présentée par l'équation (I.7) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorption (mg/g) ;

K_F : constante d'isotherme de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$);
 $1/n$: constante de Freundlich qui exprime l'intensité d'adsorption (sans unité).

Les valeurs $1/n=1$, $1/n<1$ et $1/n>1$ représentent une partition indépendante de la concentration entre les deux phases, une isotherme normale de Langmuir et une adsorption coopérative respectivement (Fytianos et al., 2000).

I.3.6.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) est basé sur les hypothèses suivantes:

- La formation d'une monocouche d'adsorbant sur la surface extérieure de l'adsorbant;
- L'adsorbant a une capacité d'adsorption limitée, notée q_m ;
- Tous les sites d'adsorption sont identiques et ils ne peuvent réagir que par une molécule de soluté;
- Il n'existe pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation (I.8) :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.8})$$

Avec:

K_L : constante de Langmuir (L/mg) ;

q_m : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide (mg/g).

I.3.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin (1940) suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue de façon linéaire avec la couverture de surface en raison des interactions adsorbant-adsorbant. Le modèle d'isotherme de Temkin est défini par l'équation (I.9):

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T C_e \quad (\text{I.9})$$

On peut écrire l'équation de Temkin comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (\text{I.10})$$

dont $b_T = \frac{RT}{\Delta Q}$

Avec:

K_T : constante d'isotherme de Temkin (L/mg) ;

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J/mol)

b_T : constante d'isotherme de Temkin (J.g/mol²) ;

T : température absolue (K) ;

R : constante de gaz universelle (8,314 J/mol.K).

I.3.7. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), le changement d'enthalpie standard (ΔH°) et le changement d'entropie standard (ΔS°), expriment la faisabilité du processus d'adsorption. L'équation de Van't Hoff (équation (I.11)) a été couramment utilisée pour déterminer ces paramètres en mesurant les changements de la constante d'équilibre avec les variations de températures. Par conséquent, la constante d'équilibre est la condition essentielle pour obtenir des valeurs correctes des paramètres thermodynamiques.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (\text{I.11})$$

Avec :

K_e° : constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension)

Considérant le 3^{ème} principe de la thermodynamique (équation (I.12)) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.12})$$

La combinaison des équations (I.11) et (I.12), donne l'équation (I.13) :

$$\ln(K_e^\circ) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.13})$$

Il est possible ΔS° et ΔH° à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de $\ln(K_e^\circ) = f(1/T)$. La méthode correcte pour calculer la constante d'équilibre (K_e°) du système d'adsorption est décrite par Lima et al., (2019) qui consiste à tracer des isothermes d'adsorption à différentes températures selon la régression non linéaire. La constante d'équilibre est obtenue à partir du modèle le mieux ajusté. Cette constante d'équilibre généralement exprimée en (L/mg), elle doit devenir sans dimension pour être appliquée dans

l'équation de Vant'Hoff. En ce sens, il est nécessaire d'utiliser l'équation ci-dessous (équation (I.14)) pour calculer les paramètres thermodynamiques par l'équation de Vant'Hoff (équation (I.13)).

$$K_e^\circ = \frac{(1000.K_g.masse\ moleculaire\ d'adsorbat).[Adsorbat]^\circ}{\gamma} \quad (I.14)$$

Avec :

γ : coefficient d'activité (sans dimension) ;

$[Adsorbat]^\circ$: concentration standard de l'adsorbat (1 mol/L);

K_g : constante d'équilibre du meilleur modèle d'isotherme ajusté (L/mg) (tel que : K la constante d'équilibre de Liu, ou K_s du modèle d'isotherme Sips, ou K_L la constante d'équilibre de Langmuir).

I.3.8. Cinétique d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact et permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant.

Dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier la cinétique des polluants à la surface de la marne, à savoir le modèle cinétique pseudo-premier ordre, et le modèle cinétique pseudo-second ordre.

I.3.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren (1898). Ce modèle est basé sur l'évaluation de la capacité d'adsorption à différents intervalles de temps et représenté par l'équation (I.15):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.15)$$

L'intégration de l'équation (I.15) conduit à la forme non linéaire (équation (I.16)) :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (I.16)$$

Avec

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

k_1 : constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

t : temps de contact (min).

I.3.8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ho et McKay (1999) ont conçu le modèle cinétique pseudo-second ordre. Ce modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une adsorption rapide des solutés sur les sites les plus réactifs (d'énergie élevée) et celui une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (I.18) conduit à la forme non linéaire suivante :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{I.18})$$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale d'adsorption h_0 (mg/g. min) en utilisant l'équation (I.19):

$$h_0 = k_2(q_e)^2 \quad (\text{I.19})$$

I.3.9. Analyse statistique

Dans notre travail, l'ajustement des données expérimentales aux modèles des isothermes et aux modèles cinétiques a été effectué selon la régression non linéaire. La régression non linéaire est la meilleure méthode pour déterminer les paramètres cinétiques et les paramètres des isothermes (Jasper et al., 2020). Six différentes fonctions d'erreur (SSE, SD, χ^2 , ARE, R^2 , et R^2_{adj}) ont été analysées pour examiner la validité des modèles mathématiques et prédire les meilleurs modèles. Les fonctions d'erreur sont présentées par les équations suivantes :

1. La somme des carrés des écarts(SSE)

$$SSE = \sum_{i=1}^N (q_{t,cal} - q_{t,exp})_i^2 \quad (\text{I.20})$$

2. La déviation standard (SD)

$$SD = \sqrt{\frac{1}{(N-P)} \sum_{i=1}^N (q_{t,cal} - q_{t,exp})_i^2} \quad (I.21)$$

3. Le test statistique chi-carré (χ^2)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{q_{t,cal}} \right]_i \quad (I.22)$$

4. L'erreur relative moyenne (ARE)

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{t,cal} - q_{t,exp}}{q_{t,exp}} \right|_i \quad (I.23)$$

5. Le coefficient de détermination (R^2)

$$R^2 = \frac{(q_{t,exp} - \overline{q_{t,cal}})_i^2}{\sum_{i=1}^N (q_{t,exp} - \overline{q_{t,cal}})^2 + (q_{t,exp} - q_{t,cal})^2} \quad (I.24)$$

6. R^2 ajusté

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{(N-1)(1-R^2)}{(N-P)} \quad (I.25)$$

Avec:

$q_{t,cal}$: capacité d'adsorption calculée (mg/g) ;

$q_{t,exp}$: capacité d'adsorption expérimentale (mg/g) ;

$\overline{q_{t,cal}}$: capacité d'adsorption moyenne calculée (mg/g) ;

N : nombre de points de données expérimentales ;

P : nombre des paramètres du modèle ajusté.

Il est à noter que les résultats expérimentaux concordent avec les modèles théoriques lorsque les valeurs des SEE, χ^2 SD, ARE tendent vers 0, et les coefficients R^2 et R_{adj}^2 tendent vers 1.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II.1. Echantillonnage de la marne

Dans cette étude, nous avons choisi une marne noire très abondante, inexploitée située sur la montagne R'ghiss dans la région d'Oum El Bouaghi (Algérie). Les coordonnées géographiques sont les suivantes : latitude $35^{\circ}54'11.83$ nord, longitude $7^{\circ}07'24.45$ (figure II.1). La marne recueillie a été lavée par l'eau distillée puis exposée à l'air libre pendant une semaine pour séchage, ensuite broyée dans un mortier en agate et tamisée sur un tamis à mailles de $180\mu\text{m}$ (Retsch).

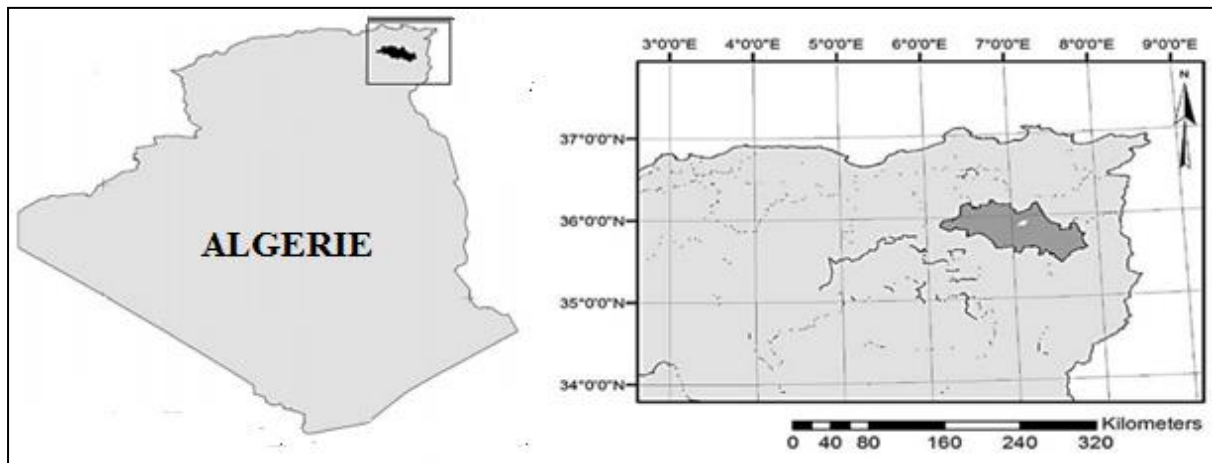


Fig .II.1: Localisation de la montagne de R'ghiss.

II.2. Techniques de caractérisation

Les caractéristiques physicochimiques de la marne ont été déterminées par différentes méthodes d'analyses qualitative et quantitative.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique employée pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle sert à identifier les phases argileuses, les minéraux associés (impuretés), les répartitions entre les phases et les empilements entre les feuillets.

Cette technique est basée sur le phénomène de la diffusion des rayons X par la matière. La disposition des particules dans les solides cristallins exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont cohérentes et constructives appelées pics de diffractions obéissent à la loi de Bragg (équation (II.1)).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire, exprimé en Å. C'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : angle de diffraction ($^{\circ}$), l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X utilisée (nm) lié à la nature de l'anticathode.

La figure II.2 explique d'une manière simple le principe de cette méthode.

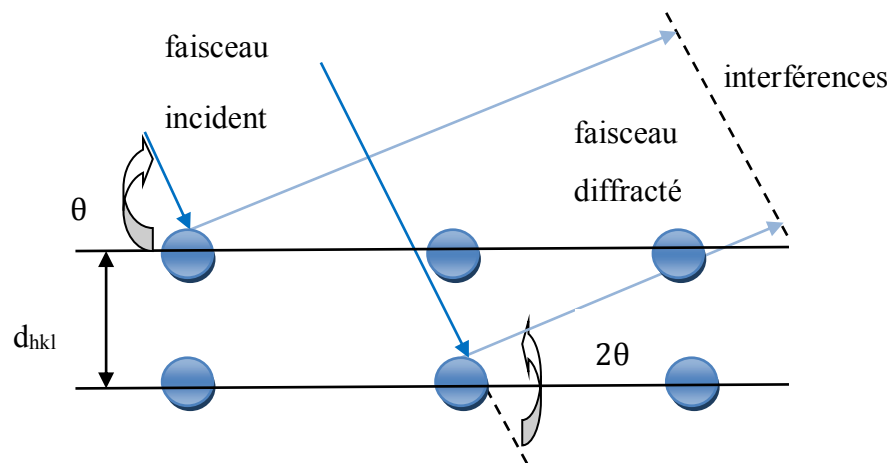


Fig .II.2: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

II.2.2. Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour la caractérisation des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres, sous forme solide ou liquide.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon (Thirion-Merle, 2014). L'analyse des rayonnements X secondaires caractéristiques émis par l'échantillon renseigne sur:

- ✓ la nature des éléments contenus dans l'échantillon ;
- ✓ la concentration massique de l'élément concerné.

La méthode peut être non destructive : les échantillons pulvérulents peuvent être réutilisés pour des mesures ultérieures, si nécessaire (Lynch, 2001).

Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage : les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) et les spectromètres à dispersion en énergie (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) (Thirion-Merle, 2014).

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR) est l'un des outils spectroscopiques les plus adoptés pour la caractérisation des matériaux. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge fournissent l'empreinte d'une molécule comportant des liaisons covalentes, ce qui conduit, dans certains cas à l'identification de celle-ci. Dans cette même région du spectre électromagnétique, le spectre IR obtenu peut aussi permettre de détecter la présence, dans la molécule, d'un groupe fonctionnel bien déterminé, d'obtenir des informations sur les modes de vibrations des molécules (Ménager, 2009). On distingue les vibrations de valence ou d'élongation (stretching), des vibrations de déformation (Biemont, 2008 ; Denis et al., 1997). Le domaine infrarouge s'étend de 12800 cm^{-1} à 10 cm^{-1} environ. Il est assez commode de diviser ce domaine spectral en trois régions à savoir l'infrarouge proche (de 12800 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (de 4000 cm^{-1} à 200 cm^{-1}) et l'infrarouge lointain (de 200 cm^{-1} à 10 cm^{-1}) (Biemont, 2008; Douglas, 2003). Généralement, la région de l'infrarouge moyen est la plus étudiée.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur le principe d'absorption d'un rayonnement infrarouge par la molécule analysée lorsque la longueur d'onde générée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Il en résulte une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Pour une molécule de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la molécule (Beaudeau et al., 2011).

II.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes les plus utilisées pour observer la topographie des matériaux (Landolt, 2003). Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, afin d'obtenir des images de haute résolution (Chennell, 2018).

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon (figure II.3). L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Ces particules émises par l'échantillon sont détectées par différents détecteurs qui amplifient le signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief sachant que les électrons secondaires donnent principalement des informations sur la morphologie, alors que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon (Michler, 2008; Boutamine, 2014).

L'appareil de microscopie électronique à balayage peut s'associer à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS: X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) ce qui permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques. En effet, les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément (atome) qui les a émis, d'où la possibilité de faire des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans l'échantillon et/ou des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément.

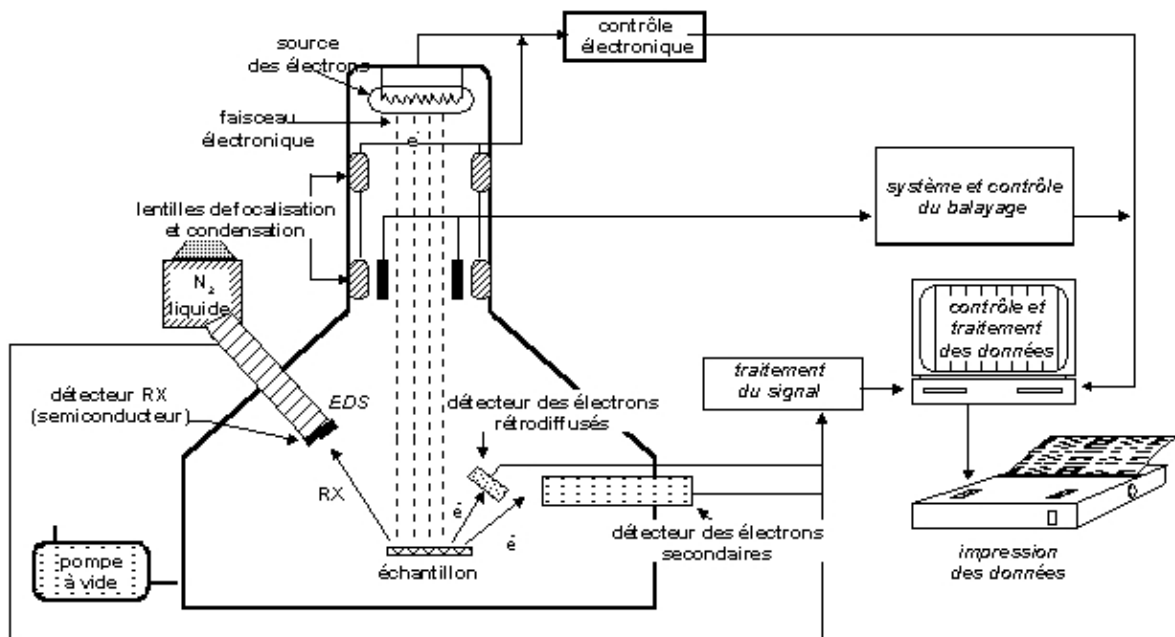


Fig. II.3: Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

II.2.5. Mesure de la surface spécifique

Le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides. Le principe de cette méthode consiste à déterminer le volume d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche à la surface de l'échantillon étudié. Le gaz le plus utilisé dans cette méthode est l'azote car il ne présente aucune interaction spécifique pendant le processus d'adsorption (Lynch, 2001). L'expression mathématique du modèle BET s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

P : pression d'équilibre de la substance adsorbée (Pa) ;

P₀: pression de la saturation à la température d'adsorption (Pa) ;

V : volume du gaz adsorbé par un gramme du solide (L) à la pression p ;

V_m : volume nécessaire pour former une monocouche (L) ;

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

En traçant de P/V(P₀-P), en fonction de P/P₀, on obtient une droite de pente C-1/V_m.C et l'ordonnée à l'origine 1/V_m.C. La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des

points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C . A partir de V_m , il devient possible de calculer la surface spécifique S . La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} (m^2/g) = N \cdot V_m \cdot \sigma_m / w \quad (II.3)$$

Avec :

S_{BET} : surface totale de l'échantillon (m^2/g) ;

σ_m : aire occupée par une molécule d'adsorbat à 77K (m^2/g) ;

N : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$);

w : volume molaire (22,414 L/mol).

Le modèle BET reste valable dans le domaine de pression $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

II.2.6. Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta permet de déterminer la charge électrique d'une particule en suspension, et ainsi de rendre compte de la nature des interactions entre les particules et les espèces chargées présentes en solution. Lorsque la charge des particules est nulle, les charges positives et négatives se compensent, il n'y a pas d'interactions électrostatiques entre les particules. A ce pH, le solide existe sous un potentiel électrique nul appelé pH_{zpc} . Pour des pH en dessous du pH_{zpc} , la charge de surface est positive alors que pour des pH en dessus de pH_{zpc} , elle est négative.

II.2.7. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les phyllosilicates sont caractérisés par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents, qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile, à un pH donné. La CEC est exprimé en milliéquivalents pour 100g d'adsorbant (méq/100g) (Baize, 2000). Par rapport à la cationique, la capacité d'échange anionique CEA est peu importante, de l'ordre de quelques pour cent pour les smectites; elle ne devient importante, relativement à la CEC, que pour des Kaolinites pures. Les anions ne sont que faiblement échangés et restent généralement fixés aux cations. Par exemple, le phosphore échangeable ne présente que 1% du phosphore totale du sol (Gobat et al., 2010).

II.2.8. Mesure du pH

La détermination du pH est nécessaire pour préciser le caractère acide, basique ou neutre de la suspension du matériau. Lorsque le solide est mis en contact avec la solution.

II.3. Protocole expérimental d'adsorption

II.3.1. Solutions de polluants métalliques

Les solutions de cuivre, de chrome et de manganèse ont été préparées en dissolvant une quantité appropriée de ces sels : le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 249,68 \text{ g/mol}$, pureté: 99%, Riedel-de Haën), le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $M=294,19 \text{ g/mol}$, pureté : 99,5%, Merck) et le permanganate de potassium (KMnO_4 , $M=158,04 \text{ g/mol}$, pureté : 99%, Merck) dans l'eau distillée. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant une solution de HCl (0,1N, pureté : 37%, Merck) et (NaOH 0,1N, pureté : 98%, Riedel-de Haën) dont les mesures de pH ont été effectuées à l'aide du pH-mètre (Jenway).

II.3.2. Expériences en batch

Pour étudier la rétention du cuivre, du chrome et du manganèse, plusieurs paramètres réactionnels ont été étudiés en fonction du temps tels que la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, la température et le pH. Les expériences ont été réalisées dans des réacteurs fermés (batch). Dans une série de flacons en verre de 500ml, la marne est mise en contact avec 25ml de la solution (l'adsorbat). Les suspensions sont prélevés dans des intervalles du temps bien définis puis centrifugées pendant 5 minutes sous une vitesse de 3500 trs/min dans une centrifugeuse modèle Hettich Universal. Les filtrats ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible (spectrophotomètre Spectronic 70).

II.3.3. Effet de la masse

L'effet de la masse sur l'adsorption a été étudié à une vitesse d'agitation de 475 trs/min, à température de 293K. Les expériences du cuivre et du chrome ont été réalisées à une concentration initiale de 2000 mg/L à pH=8, tandis que, les expériences du manganèse ont été réalisées à une concentration initiale de 10 mg/L à pH=3. Les quantités de la marne utilisées sont 400mg, 600mg, 800mg et 1000 mg.

II.3.4. Effet du pH

Nous avons réalisé les expériences d'adsorption en système batch, en faisant varier le pH de 2 à 8, dans les mêmes conditions opératoires (vitesse d'agitation=475 trs/min, T=293K, masse d'adsorbant=0,4g, concentration de cuivre ou de chrome =2000 mg/L, concentration de manganèse =10 mg/L). Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

II.3.5. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cuivre, du chrome et du manganèse a été réalisée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes conditions expérimentales mentionnées précédemment dont les vitesses d'agitation allant de 200 trs/min à 475 trs/min.

II.3.6. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale a été effectué à pH=8 (pour le cuivre et le chrome) et à pH=3 (pour le manganèse), en agitant à une vitesse égale à 475 trs/min, 25 ml de solutions mélangé avec 0,4 g de marne à température de 293K. La concentration initiale du cuivre et du chrome varie de 1000 à 4000 mg/L alors que la concentration initiale du manganèse est comprise entre 4 mg/L et 10 mg/L.

II.3.7. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du cuivre, du chrome et du manganèse par la marne a été étudié pour les températures : 293K, 298K et 303K. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un bain marie thermostaté en utilisant les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment.

II.3.8. Isothermes d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à contrôler la fixation des métaux étudiés, en fonction de la concentration initiale.

Expérimentalement, nous avons établi les isothermes d'adsorption à des températures variant de 293 à 303K. Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes que ceux indiqués précédemment. Les suspensions ont été agitées sous une vitesse 475 trs/min pour une durée

de temps qui correspond au temps d'équilibre déterminé par l'étude cinétique d'adsorption. Les résultats ont été modélisés par des modèles empiriques selon la régression non linéaire, ce qui facilite la compréhension du mécanisme d'adsorption.

II.3.9. Dosage des métaux

La technique la plus appliquée pour la détermination de concentration molaire ou massique des ions métalliques en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique d'analyse quantitative qui utilise la loi de Beer-Lambert, dont le principe repose sur l'absorption de la lumière monochromatique par les molécules pouvant être schématisée comme suit (figure II.4) :

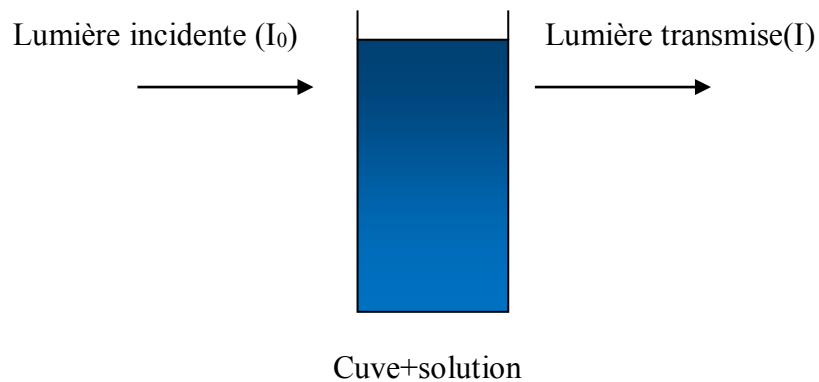


Fig. II.4: Schéma de principe.

Soit un faisceau de lumière monochromatique qui traverse une cuve d'épaisseur l (cm) contenant une solution de concentration C (mol/L). Si l'intensité du faisceau incident est I_0 , l'absorption par la solution conduit à une intensité du faisceau émergent (transmis) I , telle que $I < I_0$.

La loi de Beer-Lambert s'exprime par l'équation (II.4) :

$$A = -\log(T) = \epsilon l C \quad (\text{II.4})$$

Avec:

A : absorbance (sans unité) ;

T : transmission (%);

l : distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm) ;

C : concentration des espèces absorbantes (mol/L);

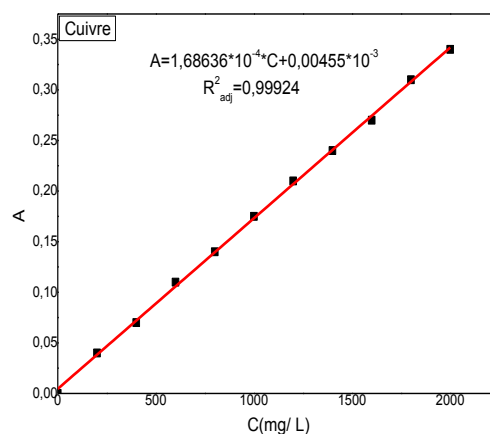
ϵ : coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Il est exprimé en L/mol.cm.

Le dosage consiste à tracer pour chaque composé étudié, une courbe d'étalonnage en portant l'absorbance de solutions de différentes concentrations connues, $A=f(C)$. Il faut bien se placer à la longueur d'onde à laquelle le composé absorbe le maximum de flux (Cachau-Herreillat, 2009). Le tracé de cette courbe permet de déterminer la concentration de la solution à doser.

Concernant notre travail, la détermination de la concentration des métaux a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption dans le visible. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont 810nm, 540nm et 525nm pour le cuivre, le chrome et le manganèse respectivement obtenues directement après un balayage automatique entre 200nm et 800nm sur un spectrophotomètre (Specord 200 Plus Analytic Jena) piloté par un ordinateur. Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du métal (figure II.5). L'étalonnage du chrome hexavalent a été réalisé après complexation avec la 1,5 diphénylcarbazide en milieu fortement acide (Singh et al., 2009). En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazide (DPC) ($C(NH)_4O(C_6H_5)_2$), pour former un complexe fortement coloré. La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible.

Le protocole de complexation du chrome hexavalent comprend les étapes suivantes :

- Solution mère de chrome hexavalent à 1 g/L : On dissout 2,8289g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans 1 L d'eau distillée.
- Solution acide de diphénylcarbazide : On dissout 0,25g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pur dans 100ml d'acétone. On ajoute ensuite 400mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L. Cette solution placée dans un flacon teinté et conservée au réfrigérateur, reste stable pendant un mois environ.



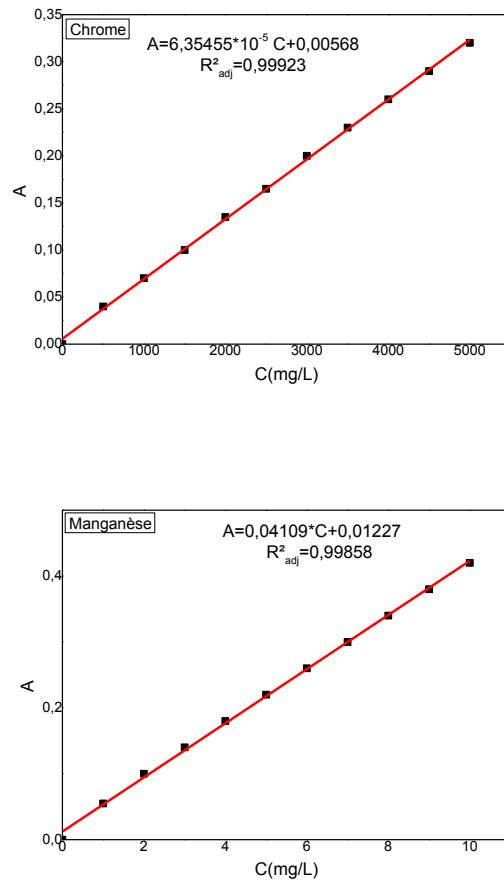


Fig. II.5: Courbes d'étalonnage pour les solutions de cuivre, de chrome et de manganèse.

CHAPITRE III

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MARNE

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La marne a été broyée et tamisée à travers un tamis dont la dimension des pores est de 180 μm . La poudre obtenue a été compactée sur une lame de verre à afin d'obtenir une surface bien plane. La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X-Pert Pro MPD équipé d'un détecteur X'Celerator. La radiation monochromatique Cu K α de longueur d'onde $\lambda=1,541\text{\AA}$ est produit par une anticathode de cuivre, sous une tension de 45 kV et une intensité de 40MA dans un domaine angulaire en Θ allant de 0°–100° avec un pas 0,017° et avec un temps de comptage de 62,027s. Le spectre de DRX obtenu pour la marne étudiée est présenté sur la figure III.1, et la composition mineralogique estimative (semi quantitative) est portée dans le tableau III.1. Les phases présentes dans la marne ont été déterminées par l'analyse des données par simulation, en utilisant le logiciel de traitement (X'Pert data Collector).

Le spectre de diffraction révèle la présence des minéraux argileux, essentiellement constituée d'illite, de montmorillonite et de kaolinite. La présence de la montmorillonite avec un pourcentage 20% est extrêmement intéressante, car la montmorillonite est largement utilisée dans l'élimination des métaux lourds des effluents liquides ([Abollino et al., 2003](#); [Guo et al., 2011](#); [Akpomie et al., 2016](#)). Nous soulignons la présence de la calcite qui représente (CaCO₃) 17% de la composition minéralogique de la marne ce qui montre que cette marne de type marne argileuse ([Boudlal et al., 2014](#)). Le quartz et l'albite sont aussi présents dans le solide comme minéraux associés.

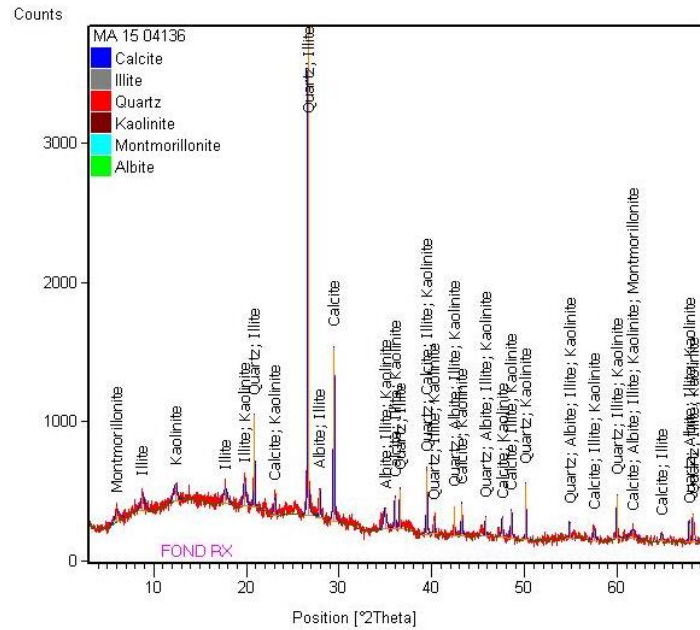


Fig. III.1 : Digramme de diffraction des rayons X de la marne.

Tableau III.1 : Composition minéralogique de la marne.

Minéraux présents	Composition minéralogique en [%]
Quartz SiO ₂	15
Calcite CaCO ₃	17
Albite NaAlSi ₃ O ₈	05
Illite 2K ₂ OAl ₂ O ₃ 24SiO ₂ 2H ₂ O	23
Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	13
Montmorillonite Al ₂ (Si ₄ Al)O ₁₀ (OH) ₂ H ₂ O	20
Minéraux Ferrugineux + Autres	07

III.2. Etude par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'étude par spectroscopie d'infrarouge FTIR a pour but de déterminer les différents groupes fonctionnels présents à la surface de la marne. L'échantillon est mélangé avec une quantité donnée de KBr et pressé sous forme d'une pastille puis analysé. Le spectre infrarouge est enregistré à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque, Bruker Vertex 70 équipé D-LaTGS-détecteur. Les mesures ont été effectuées dans le domaine 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ en mode de transmission avec un nombre de scan de 51 et une

résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse du spectre de la figure III.2 montre que la marne possède les bandes d'absorption suivantes:

- bande d'adsorption située vers 3627 cm^{-1} correspond à la vibration interne de OH attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Al-OH et Si-OH (Golbashy et al., 2016; Chidambaram et al., 2013) ;
- bandes situées approximativement vers 1634 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du groupement OH des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets d'argile (Aytas et al., 2019) ;
- doublet localisé vers 798 cm^{-1} et 778 cm^{-1} caractérise les bandes de déformation de Si-O dans le quartz (Chidambaram et al., 2013, Vaculikova et al., 2011; Maramis et al., 2012) ;
- bande centrée vers 1001 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de Si-O (Raji et al., 2016 ; Bellaloui et al., 2017) ;
- bandes situées à 528 cm^{-1} et 467 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-M (M désigne les métaux Al, Mg et Fe) et Si-O-Si (Wu et al., 2011).
- bande située à 1417 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CO_3^{2-} , tandis que les bandes situées à 871 cm^{-1} et 712 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la déformation hors du plan et dans le plan du groupement CO_3^{2-} (Muüller et al., 2015).

On remarque l'absence totale des bandes caractéristiques des matières organiques.

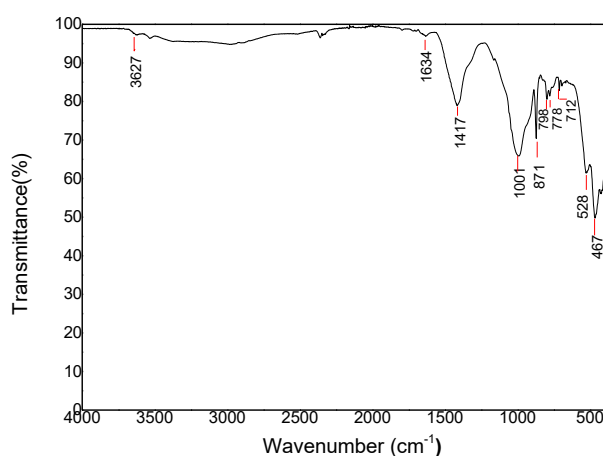


Fig. III.2 : Spectre infrarouge de la marne.

III.3. Analyse par fluorescence X (FRX)

Une analyse par fluorescence X a été effectuée sur la marne afin de déterminer sa composition chimique. Dans le cadre de ce travail, la composition chimique de la marne a été déterminée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X Séquentiel Panalytical pro-Magix. Le tableau III.2 rassemble des résultats obtenus. D'après ces résultats, nous constatons une dominance en Al_2O_3 et SiO_2 , avec un rapport massique silice/alumine de 2,62. Cette valeur est supérieure à celle du kaolin pur (environ 1,1), ce qui indique la présence de silice libre (quartz) en excès (Carroll et al., 1953). La perte au feu (PF) indiquée dans le tableau III.2, correspond à la perte de masse liée à la décomposition de la matière organique et des carbonates résultants de la calcination sous haute température (500°C à 1000°C) de la marne analysée. On observe que, la valeur de perte au feu est 12,59%. Ce résultat reflète la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale ce qui en accord avec les analyse de l'infrarouge précédente, le spectre IR a montré une absence totale des bandes caractéristiques de la matière organique.

Tableau III.2 : Composition chimique de marne.

Composés	Teneur en%
SiO_2	46,63
Al_2O_3	17,78
Fe_2O_3	7,05
CaO	9,30
MgO	1,84
SO_3	0,02
K_2O	3,22
Na_2O	0,64
P_2O_5	0,19
TiO_2	0,74
PF	12,59

III.4. Morphologie de la marne naturelle par MEB

Préalablement à l'examen microscopique, les échantillons ont été métallisés au carbone pour assurer la conductivité et éviter les effets de charge. La morphologie structurale a été explorée en utilisant un microscope électronique à balayage Quanta FEC 250 sous une tension d'accélération de 25kV.

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la marne naturelle à deux agrandissements sont présentées dans la figure III.3. Ces micrographies révèlent une surface poreuse présentant des zones très hétérogènes, rugueuses où les grains ont des formes irrégulières.

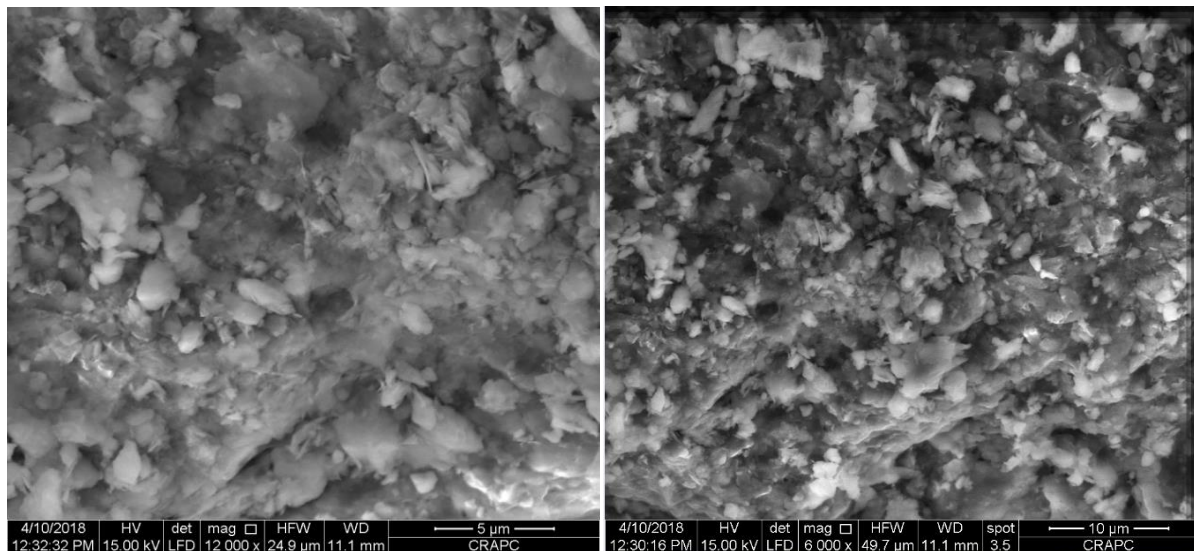


Fig. III.3 : Images de MEB de la marne.

III.5. Propriétés physico-chimiques de matériau étudié

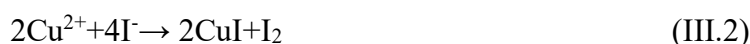
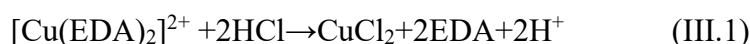
Dans notre travail, les principales caractéristiques physicochimiques déterminées sont : la capacité d'échange cationique (CEC), la surface spécifique par la méthode de BET, le pH de la solution argileuse et le potentiel zêta.

La capacité d'échange cationique de la marne a été estimée en utilisant la méthode du complexe éthylène diamine de cuivre $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ (méthode de Mantin) (Gupta et al., 2006) qui repose sur la détermination de la quantité de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ fixée sur l'échantillon étudié.

La méthode consiste à mélanger une masse (m) 0,5g de marne avec 25ml du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]\text{Cl}_2$ de concentration 0,01M. La suspension obtenue est soumise à une

agitation pendant 30 minutes dans un bain d'eau thermostatique puis à une centrifugation. La concentration de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ restant dans la phase aqueuse de surnageant est déterminée par la méthode iodométrique. Un volume de 5ml du surnageant est mélangé avec 5ml de HCl (0,1M) pour détruire le complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$. Une quantité de 2,5g de sel KI a été ajoutée au mélange. Le mélange est titré par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,02M) en ajoutant de l'amidon comme indicateur.

Les réactions mises en jeu dans ce dosage sont les suivantes ([Amor B, 2015](#)) :



Le dosage de I_2 formé, nous permet de déterminer la quantité de cuivre échangé par l'argile. La CEC est calculée à partir de la formule suivante (équation (III.4)):

$$\text{CEC}(\text{még}/100\text{g}) = \text{MSV}(x - y)/1000m \quad (\text{III.4})$$

Avec :

M: masse molaire du complexe (g/mol);

S : force de la solution de thiosulfate de sodium (mol/L) ;

V : volume du complexe pris pour faire le titrage iodométrique (ml);

m : masse d'adsorbant (g) ;

x : volume de thiosulfate de sodium versé lors du dosage de l'essai du blanc (ml) (sans l'adsorbant) ;

y : volume de thiosulfate de sodium versé lors du dosage de l'échantillon (ml) (avec l'adsorbant).

La valeur de la CEC de marne étudiée est 12,5 még/100g. Ce qui justifie la présence des minéraux non gonflants tels que la kaolinite, l'illite. Cette valeur est en accord avec celles citées dans la littérature, 5 még/100 g à 15 még/100 g ([Cornell et al., 1991](#)).

Pour déterminer le pH de la solution argileuse, un mélange de 1g de marne et 100ml d'eau distillée est homogénéisée par un agitateur magnétique et agité pendant 120min puis centrifugé. La lecture de pH de la solution est faite directement sur un pH-mètre.

Le pH de marne est 8, la solution est légèrement basique, ceci peut être résulte de la présence des carbonates (Neina, 2019 ; Gverić et al., 2018).

La mesure de la surface spécifique de notre échantillon a été effectuée à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type ASAP 2020 MICROMERITICS qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77 K selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon (0,2g) sous vide (à pression $<10^{-4}$ torr) et à une température de 200°C pendant 4 heures.

La surface spécifique est de l'ordre de 14,60 m²/g. Généralement, la méthode BET conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faible, qui ne sont représentatifs que de la surface externe des phyllosilicates (Borjan et al., 1998).

Les mesures du potentiel zêta en fonction du pH sont illustrées dans la figure III.4. Nous avons mesuré le potentiel zêta de la marne afin de pouvoir déterminer sa charge de surface et par conséquent prédire le type d'interaction entre les particules de solide et les molécules adsorbées. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil Malvern zetameter modèle Zetasizer 2000. Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de suspensions de marne avec un rapport, m/v=1g/L, dans des solutions de NaCl 0,01M à pH bien précis et agitées pendant 24 heures avant la mesure. La détermination du potentiel zêta a été effectuée à différents pH (de 2 à 9) dont le pH est ajusté avec HCl (0,1M) et NaOH (0,1M).

Nous remarquons que les valeurs du potentiel zêta sont négatifs lorsque le pH varie de 4 à 9 du pH ce qui confirme que la marne présente une surface anionique dans cet intervalle, en outre la charge de surface de marne devient plus négative avec l'augmentation du pH en raison de la déprotonation des groupes silanols (SiOH) et aluminols (AlOH) sur les sites des bordures (Bentahar et al., 2019). Plusieurs études antérieures ont montré que les argiles se caractérisent par une charge superficielle négative dépendant du pH (Yukselen et al., 2003; Zhao et al., 2003). La charge négative permanente est due d'une part de la substitution isomorphique qui indépendante du pH et d'autre part de la charge des groupes hydroxyles présents sur les faces latérales qui possèdent un caractère amphotère dépendant du pH (Bentahar et al., 2016).

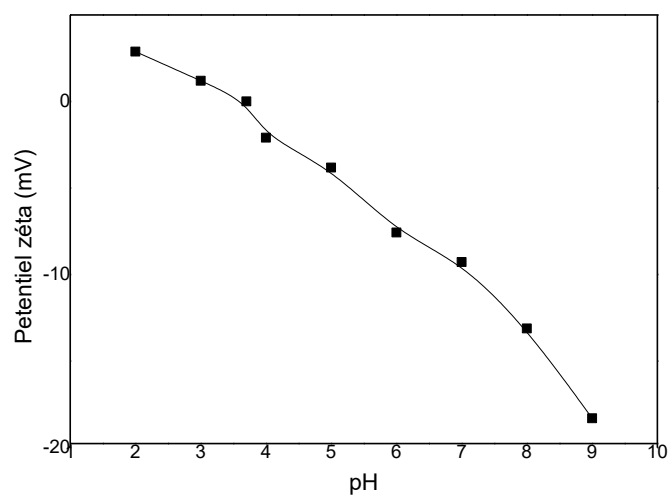


Fig. III.4 : Variation du potentiel zéta de la marne en fonction du pH.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DU CUIVRE (II) SUR LA MARNE

IV.1. Paramètres d'adsorption du cuivre

IV.1.1. Effet de la masse

L'influence de la masse de la marne a été étudiée dans la gamme 400mg-1000mg. Les résultats obtenus sont illustrés par la courbe de la figure IV.1. On remarque que, lorsque la quantité d'adsorbant augmente, la quantité de Cu^{2+} adsorbée a diminué de 104,45 mg/g à 42,82 mg/g. Ce phénomène peut-être expliqué par la formation des agrégats stables entre les cations en solution et les particules d'argile. Les argiles contenues dans les marnes ont une charge électrostatique négative et les cations en solution ont une charge positive. Les charges électrostatiques des sites de la surface attirent les cations de la solution ce qui permet de créer des ponts cationiques et de former des agrégats. Ce comportement réduit la surface spécifique de l'argile.

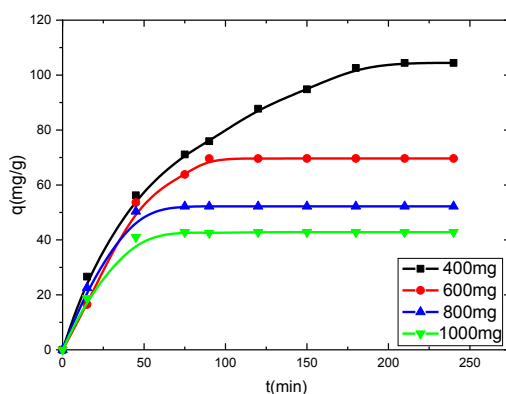


Fig. IV.1 : Effet de la masse sur l'adsorption de Cu(II) par la marne ($C= 2000 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=8$, $T=293\text{K}$, $v=475 \text{ trs/min}$).

IV.1.2. Effet du pH

L'adsorption des ions Cu(II) par la marne a été étudié en fonction du pH dans un intervalle allant de 2 à 8. Des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) et de soude NaOH (0,1M) sont utilisées pour l'ajustement du pH, selon le pH désiré. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.2.

On remarque que, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente progressivement avec le pH jusqu'à pH=3 en raison de la diminution de la compétition entre les ions hydronium et les ions Cu (II), puis elle se stabilise sur le reste de l'intervalle du pH.

L'élément de cuivre forme en fonction du pH, différentes espèces hydroxo (tableau IV.1) (Das et al., 2006; Weng et al., 2007; Yen, 2007).

Tableau IV.1 : Constantes de stabilité pour les réactions d'hydrolyse de Cu (II).

Réaction	log β
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})^+$	6,5
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	14,7
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	16,4
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	17,6



Avec :

β : constantes de stabilité.

K_{sp} : produit de solubilité de l'hydroxyde de métal.

La concentration totale en espèces dissoutes de cuivre est désignée par s (s est exprimé en tenant compte des cinq ions existants en solution) :

$$s = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] \quad (\text{IV.1})$$

$$s = \frac{K_{sp}}{k_w^2} [H^+]^2 + \frac{K_{sp}\beta_1}{k_w} [H^+] + \frac{K_{sp}\beta_2 k_w}{[H^+]} + \frac{K_{sp}\beta_3 k_w^2}{[H^+]^2} + \frac{2K_{sp}^2\beta_4 [H^+]^2}{k_w^2} \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

K_w est le produit ionique de l'eau.

$$x_i = [i] / s$$

[i] montre la contribution de l'ion i dans l'expression de s.

La distribution des espèces du cuivre(II) en fonction du pH est illustrée sur la figure IV.3. Pour les valeurs de pH \leq 6, seule la forme Cu^{2+} est majoritaire en solution. Pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, seules les formes Cu^{2+} et CuOH^+ subsistent en solution aqueuses. L'élévation du pH favorise la précipitation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Les

espèces Cu^{2+} , CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont adsorbées par la marne par le mécanisme d'échange ionique, et/ou par la formation des liaisons hydrogènes (Ajmal et al., 1998), comme indiqué ci-dessous:

Echange ionique :



Liaison hydrogène :



S représente les sites de surface de la marne Si- ou Al-.

En revanche, une augmentation du pH de la solution fait augmenter la déprotonation des groupements silanols ou aluminols, qui deviennent disponibles pour des interactions électrostatiques. Ceci facilite également la rétention du cuivre par la marne.

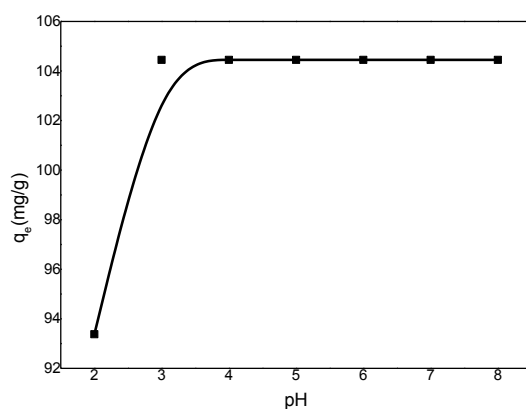


Fig. IV.2 : Effet du pH sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).

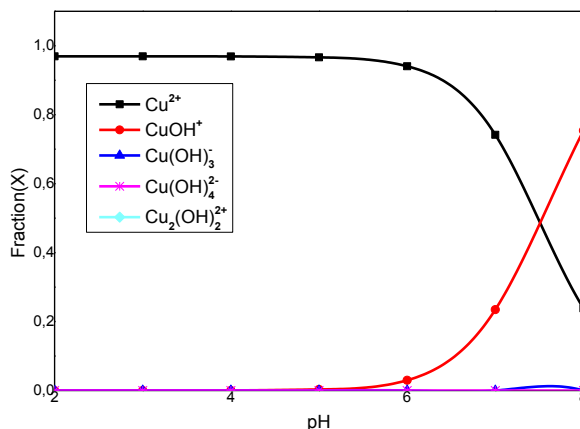


Fig. IV.3 : Répartition des espèces de Cu(II) en fonction du pH.

IV.1.3. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse de l'agitateur a été variée entre 200 trs/min à 475 trs/min. Les résultats obtenus sont portés sur les courbes de la figure IV.4. Dans le cas étudié, la vitesse d'agitation a très peu d'influence sur le processus d'adsorption, ce qui montre que la répartition des composants du système adsorbant-adsorbé est homogène dans l'intervalle des vitesses étudiées.

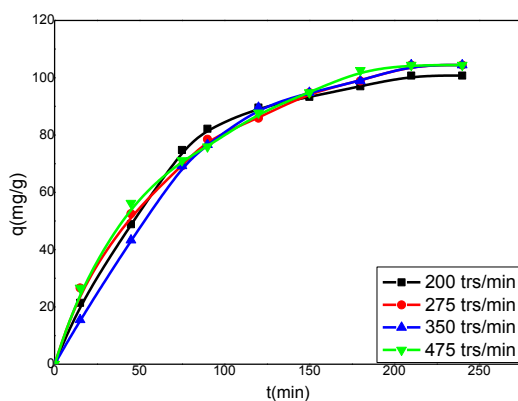


Fig. IV.4 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, T=293K, m=0,4g).

VI.1.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale de Cu^{2+} a été étudié dans l'intervalle allant de 1000 mg/L à 4000 mg/L. Les résultats obtenus sont portés sur les courbes de la figure IV.5. D'après ces résultats, on constate que, l'accroissement de la concentration initiale entraîne l'augmentation de la quantité de cuivre adsorbée. A l'équilibre, cette quantité passe de 42

mg/g pour une concentration de 1000 mg/L à 122 mg/g pour une concentration de 4000 mg/L. Cela peut être interprété par le fait de la diffusion des ions cuivriques à la surface de l'adsorbant. Ce mouvement est accéléré par l'augmentation de la concentration en adsorbat.

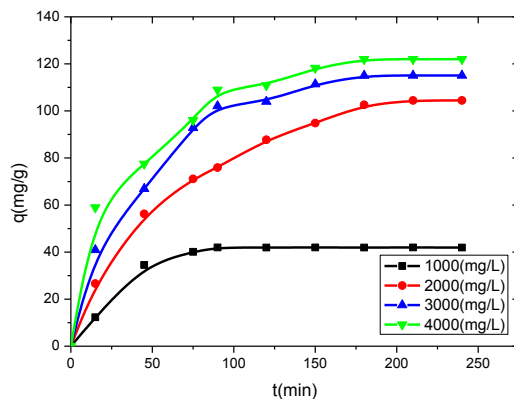


Fig. IV.5: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (pH=8, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4 g).

IV.1.5. Effet de la température

La température est un paramètre important à prendre en compte dans les études d'adsorption, puisque le processus est basé sur le transfert de chaleur entre une phase liquide et une autre solide qui peut être exothermique ou endothermique. L'effet de la température sur l'adsorption des ions Cu^{2+} sur la marne a été étudié pour les températures de 293K, 298K et 303K. Les fioles contenant les solutions, sont introduites dans un bain thermostaté, réglé à la température étudiée. Les résultats obtenus sont reportés sur les courbes de la figure IV.6. L'analyse de ces courbes, montre que, la vitesse initiale du processus d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, puis le système tend vers son état d'équilibre.

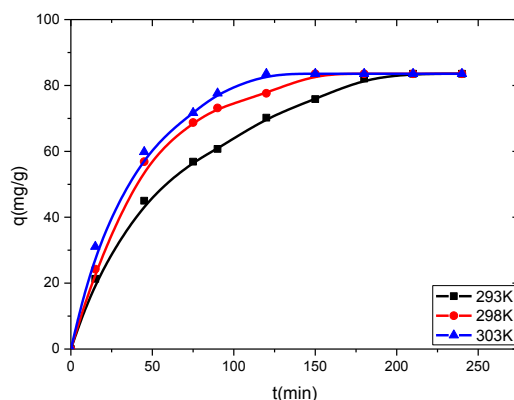


Fig. IV. 6: Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, v=475 trs/min, m=0,4g).

IV.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues à trois températures différentes 293K, 298K et 303K (figure IV.7). Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- concentration en soluté= 2000 mg/L;
- masse de la marne= 0,4g;
- vitesse d'agitation= 475trs/min;
- temps d'agitation=210 min;
- pH=8

Plusieurs modèles d'isothermes sont proposées dans la littérature pour décrire l'équilibre d'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide. Parmi ces modèles, on a choisi des modèles fréquemment utilisés dans des cas similaires au notre, il s'agit des isothermes à deux paramètres, Langmuir, Freundlich et Temkin. L'ajustement des valeurs expérimentales aux modèles choisis, est réalisé grâce à la méthode de la régression non linéaire. Les résultats de modélisation sont présentés dans les figures IV.8a, IV.8b et IV.8c. Le tableau IV.2 regroupe les différents paramètres des isothermes utilisées dans cette étude.

La forme des isothermes présentés précédemment est de type L, selon la classification de Giles (1960) pour l'adsorption liquide-solide. Les isothermes de cette classe, présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible.

D'après les résultats du tableau IV.2, nous constatons que, la constante de Langmuir K_L augmente avec l'augmentation de température. L'amélioration de la capacité d'adsorption avec l'accroissement de la température indique que le processus d'adsorption de cuivre par la marne est endothermique (Dong et al., 2017).

La valeur de la constante de Freundlich n nous renseigne si l'adsorption de Cu^{2+} sur la marne est favorable ou non, et comme cette valeur est supérieure à 1 ($5,35 \leq n \leq 6,49$) alors l'adsorption est favorable.

Le modèle d'adsorption Temkin donne des informations énergétiques sur le processus d'adsorption. Toutes les constantes b_T sont positives. Et par conséquent, les interactions marne-cuivre ont un caractère attractif. Cette déduction est confirmée par les modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Pour choisir parmi les isothermes, celle qui modélise mieux les résultats expérimentaux, nous avons fait des calculs statistiques par des fonctions d'erreur. La comparaison entre les valeurs des erreurs, montre que l'isotherme de Langmuir donne le meilleur ajustement des données expérimentales avec des valeurs de R^2 et R^2_{adj} plus proche de l'unité. Les valeurs de SSE, SD, χ^2 , ARE correspondent à l'isotherme de Langmuir sont inférieurs à celles obtenues par les isothermes de Freundlich et de Temkin.

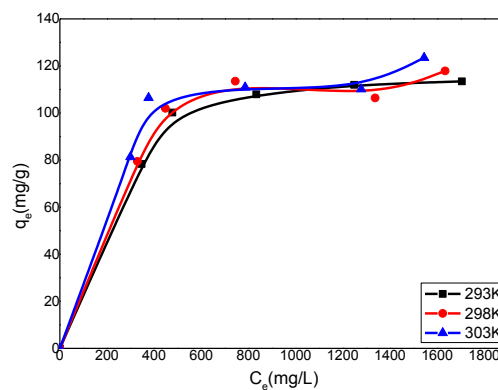


Fig. IV.7 : Isothermes d'adsorption du cuivre(II) à différentes températures.

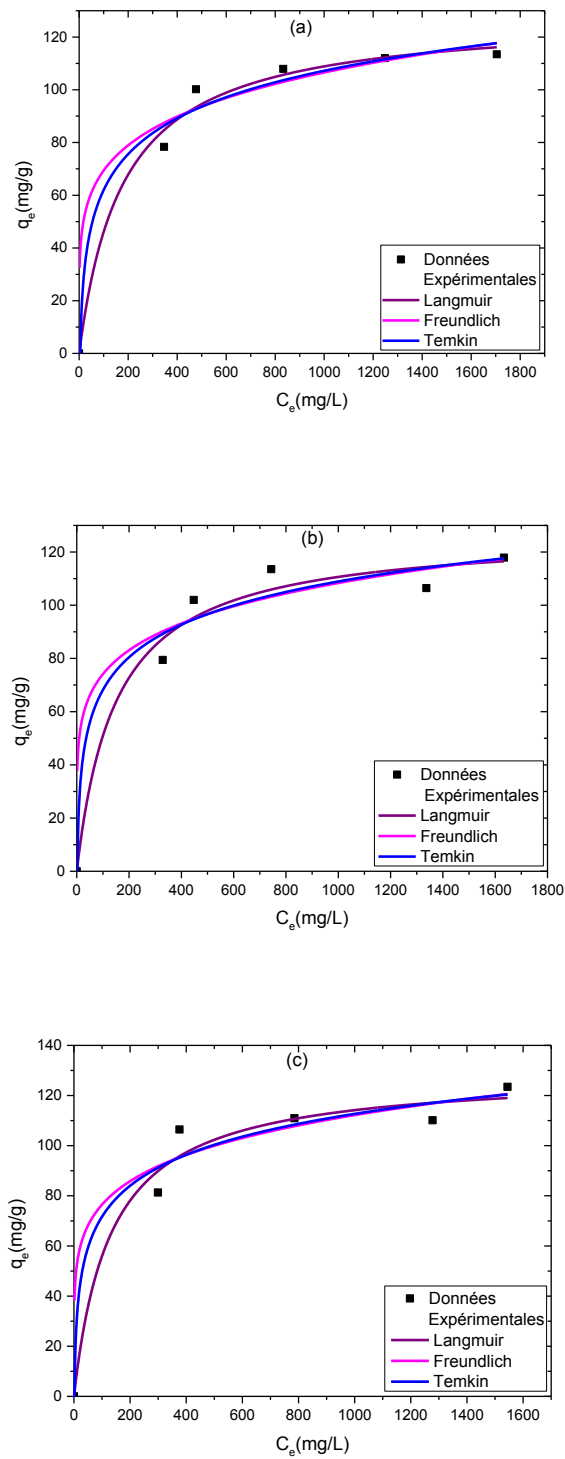


Fig. IV.8 : Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption de Cu(II) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).

Tableau IV.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Cu(II) par la marne.

Isotherme	Paramètre	T(K)		
		293	298	303
Langmuir	$K_L(\text{L/mg}) \cdot 10^{-3}$	5,23	6,29	7,57
	$q_m(\text{mg/g})$	130,70	129,11	129,41
	SSE	109,16	239,17	254,89
	SD	4,672	6,916	7,14
	χ^2	1,15	2,35	2,58
	ARE	3,78	5,47	5,14
	R^2	0,990	0,978	0,977
	R^2_{adj}	0,988	0,974	0,969
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	29,29	34,66	38,32
	1/n	0,187	0,165	0,154
	n	5,35	6,06	6,49
	SSE	180,78	325,34	306,99
	SD	6,723	9,019	8,76
	χ^2	1,93	3,31	3,13
	ARE	4,70	6,12	6,26
	R^2_{adj}	0,803	0,652	0,668
Temkin	$K_T(\text{L/mg}) \cdot 10^{-3}$	222,145	456,371	781,584
	$b_T(\text{J.g/ mol}^2)$	7,81	8,84	9,53
	SSE	158,46	304,601	293,273
	SD	6,294	8,726	8,563
	χ^2	1,693	3,081	2,995
	ARE	4,35	5,94	6,036
	R^2	0,862	0,739	0,746
	R^2_{adj}	0,827	0,674	0,683

IV.3. Etude thermodynamique

La connaissance des paramètres thermodynamiques permet d'évaluer la faisabilité du processus d'adsorption et de prédire en principe la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le tracé de la courbe de $\text{Ln} K_e^\circ$ en fonction de $1/T$ (figure IV.9) donne une droite avec une pente $-\Delta H^\circ/R$ et une intersection de $\Delta S^\circ/R$. Les paramètres d'étude thermodynamique sont résumés dans le tableau IV.3.

Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 40 kJ/mol (Gusain et al., 2014), alors que les énergies d'une liaison chimique sont supérieurs à 80 kJ/mol. Dans notre cas, la valeur de l'enthalpie ΔH° est de 27,292 kJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption du Cu^{2+} par la marne est de nature physique. Les valeurs négatives de ΔG° prouvent que l'adsorption est spontanée et que la spontanéité augmente avec la température. La diminution de ΔG° avec la température implique une adsorption plus efficace à des températures plus élevées. La valeur positive de l'entropie ΔS° montre une bonne affinité du Cu^{2+} vis-à-vis de marne et un désordre croissant au niveau de l'interface solide-solution (Baker, 2009; Nuhoglu et al., 2009).

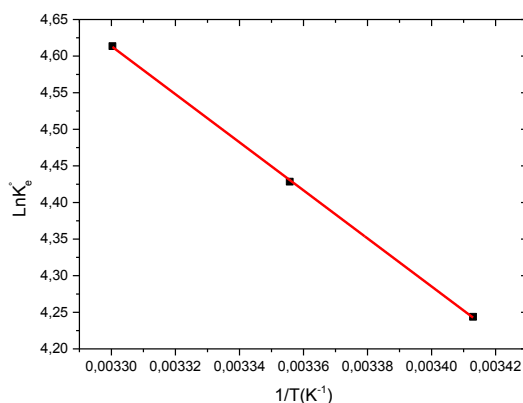


Fig. IV.9 : Représentation de la variation de $\text{Ln} K_e^\circ$ en fonction de $1/T$ pour Cu(II).

Tableau IV.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu(II) par la marne.

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔH° (kJ/mol)	R^2_{adj}
293	-14.14	141,41	27,29	0,99
298	-14.84			
303	-15.56			

IV.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des ions cuivriques sur la marne a été étudiée dans le cadre des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, pour trois températures différentes 293K, 298K et 303K. Les résultats obtenus sont illustrés sur les courbes des figures IV.10a, et IV.10b et les paramètres cinétiques et les erreurs sont présentés dans le tableau IV.4.

Les résultats des calculs montrent que la cinétique d'adsorption de Cu(II) sur la marne en solution aqueuse est bien décrite par le modèle pseudo-premier ordre. Les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) calculés par ce modèle (107,31 mg/g, 105,46 mg/g et 105,39 mg/g) sont plus proches de celle trouvée expérimentalement (104,45 mg/g). L'analyse statistique montre que les valeurs de SSE, SD, χ^2 , ARE du modèle pseudo-premier ordre sont les plus faibles et les valeurs R^2 et R^2_{adj} sont les plus élevées.

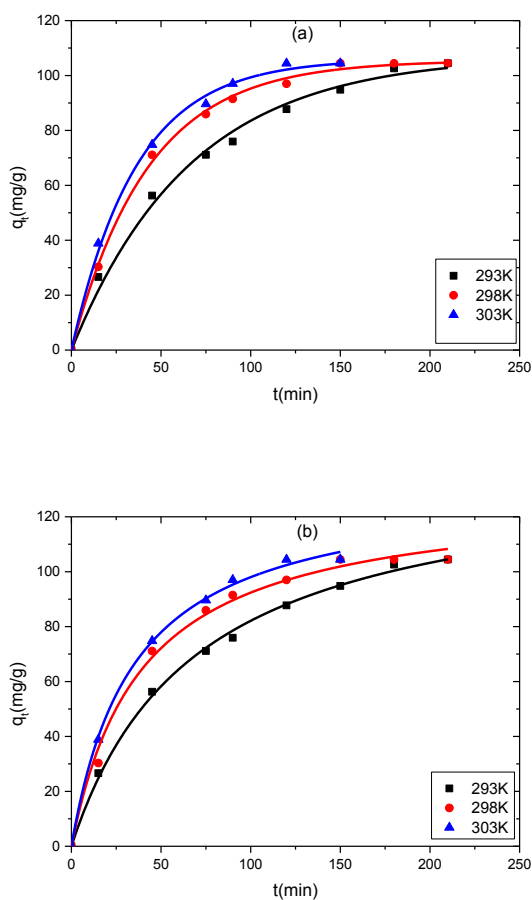


Fig. IV.10: Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre, b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cu(II) sur la marne.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques d'adsorption de Cu(II) par la marne.

Modèle cinétique	Paramètre	Température		
		293 K	298 K	303 K
Pseudo-premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1}) \cdot 10^{-2}$	1,506	2,333	2,81
	$q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	104,45	104,45	104,45
	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	107,31	105,46	105,39
	SSE	19,122	19,016	16,834
	SD	1,653	1,648	1,835
	χ^2	2,422	2,054	1,575
	ARE	2,217	0,138	1,52
	R^2	0,993	0,998	0,998
	R^2_{adj}	0,992	0,997	0,996
	Pseudo-seconde ordre	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min}) \cdot 10^{-4}$	1,038	2,001
$q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$		104,45	104,45	104,45
$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$		138,99	128,40	124,14
$h_0(\text{mg/g} \cdot \text{min})$		2,005	3,299	4,229
SSE		27,757	62,283	26,731
SD		2,151	2,983	2,312
χ^2		3,506	6,503	2,19
ARE		2,668	3,997	2,726
R^2		0,998	0,994	0,998
R^2_{adj}		0,997	0,993	0,997

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR LA MARNE

V.1. Paramètres d'adsorption du chrome

V.1.1. Effet de la masse

L'influence de la masse de la marne sur l'élimination des ions Cr(VI) est illustrée sur la figure V.1. Nous constatons que, l'augmentation de masse conduit à une diminution de la quantité adsorbée de Cr(VI). Cela s'explique par la diminution des sites d'adsorption due à la formation des agrégats de marne.

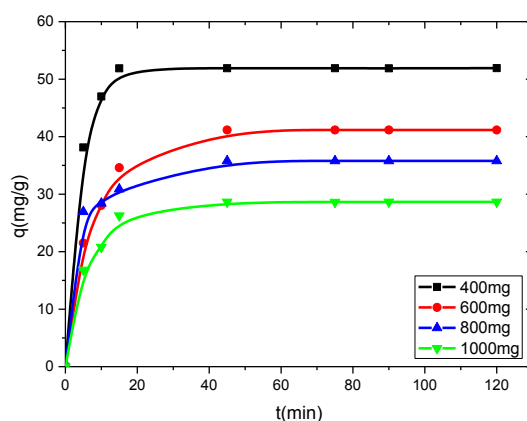


Fig. V.1: Effet de la masse sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne ($C=2000$ mg/L, $pH=8$, $T=293K$, $v=475$ trs/min).

V.1.2. Effet du pH

La figure V.2 montre l'effet du pH sur l'adsorption du chrome par la marne dans l'intervalle de pH [2-8]. Lorsque le pH augmente de 2 à 4, la quantité adsorbée augmente légèrement. Lorsque les valeurs de pH sont supérieures à 4, la quantité de chrome adsorbée reste constante et on obtient un plateau. Plusieurs études montrent que, l'élimination du chrome est élevée en milieu acide (Albadarin et al., 2012; Bamukyaye et al., 2017; Kara et al., 2012; Zhao et al., 2013; Kar et al., 2019).

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de chrome (VI) par la marne, nous avons établi le diagramme de répartition des espèces de Cr(VI) en fonction du pH du

milieu réactionnel (figure V.3) et ceci en se basant sur les constantes de stabilité pour les réactions d'hydrolyse de Cr(VI) (tableau V.1). Selon ce diagramme, on constate que, les espèces prédominantes pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4 sont HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

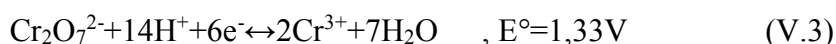
La protonation de la surface de marne, conduit à une interaction électrostatique entre différentes espèces chromiques et les groupes S-OH_2^+ (Elyahyaoui et al., 2017).

Les sites de surface sont formulés comme montrent les expressions (V.1) et (V.2) :



dont S-OH_2^+ , S-OH et S-O^- représentent les groupes hydroxyles protonés, neutres et déprotonés respectivement.

La réduction de Cr(VI) à Cr(III) peut également se produire en milieu acide (Jiang et al., 2013) ou en présence de matière organique (Li et al., 2014; Zhao et al., 2017) grâce à son grand potentiel Redox (Vijayvergiya, 2016 ; Shanker et al., 2005). La réduction de Cr(VI) à Cr(III) est exprimée par les équations (V.3) et (V.4) (Kučić et al., 2017):



Si on considère que :

$$[\text{Cr}]_{\text{total}} = [\text{Cr}]_{\text{adsorbé}} + [\text{Cr}]_{\text{non adsorbé}} \quad (\text{V.5})$$

Si on néglige Cr non adsorbé :

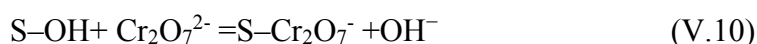
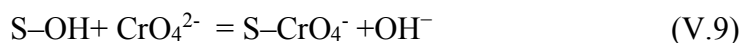
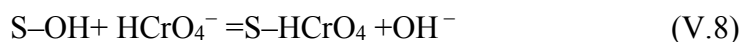
$$[\text{Cr}]_{\text{total}} = [\text{Cr(VI)}]_{\text{adsorbé}} + [\text{Cr(III)}]_{\text{adsorbé}} \quad (\text{V.6})$$

$$[\text{Cr(III)}]_{\text{adsorbé}} = [\text{Cr}]_{\text{total}} - [\text{Cr(VI)}]_{\text{adsorbé}} \quad (\text{V.7})$$

Les résultats des calculs de l'adsorption de Cr(III) en fonction du pH (figure V.4) confirment, que la réduction de Cr(VI) à Cr(III) est très faible et insignifiante. Des résultats similaires ont été observés sur différents types de sols par G. Choppala et al., (2013).

Lorsque le pH augmente de 4 à 8, les sites actifs de la surface sont déprotonés. Ceci conduit à une répulsion électrostatique et donc une diminution de l'adsorption. Et par conséquent, la stabilisation de la quantité adsorbée sur notre matériau peut être expliquée par les raisons suivants:

- Les groupes hydroxyles neutres permet de la rétention des anions et ceci implique la complexation de la surface et forme des liaisons chimiques (équations (V.8), (V.9), (V.10)) (Weng et al., 2008).



- Si la surface porte une charge négative, l'affinité des anions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vis à vis les oxydes métalliques est supérieure à celle de OH^- . L'échange anionique avec l'hydroxyde de la surface peut se produire sur la marne (Hu et al., 2005), comme montré dans les équations (V.11) et (V.12):

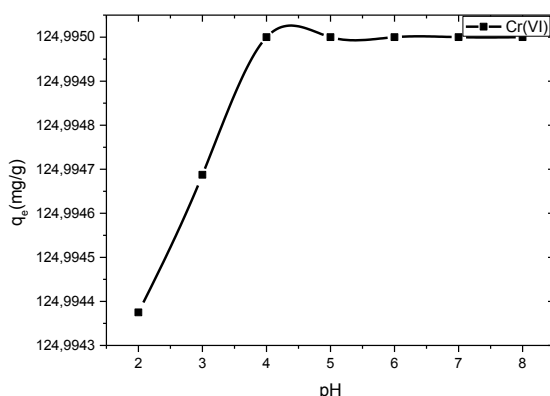


Fig. V.2 : Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).

Tableau V.1: Constantes de stabilité pour les réactions d'hydrolyse de Cr(VI) (Smith et al., 1977)

Equilibre	logβ (I=0M)
$\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) = \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$	0,20
$\text{HCrO}_4^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-6,51
$2\text{HCrO}_4^- = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1,53

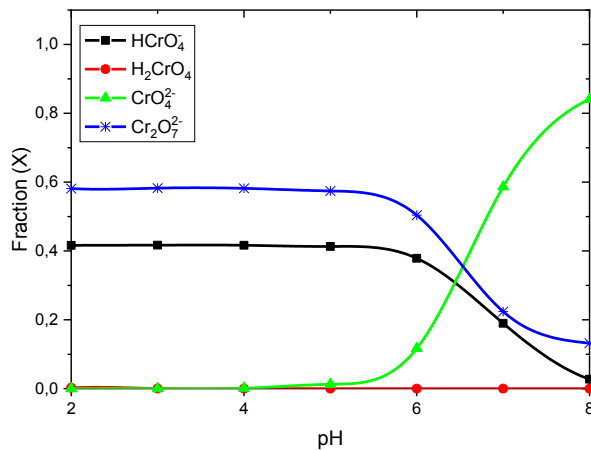


Fig. V.3 : Répartition des espèces de Cr(VI) en fonction du pH.

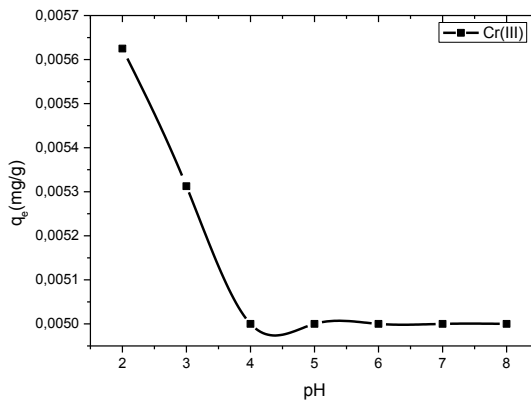


Fig. V.4 : Effet du pH sur l'adsorption de Cr(III) par la marne.

V.1.3. Effet de la vitesse d'agitation

La figure V.5 représente l'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption. On constate que, le changement de la quantité adsorbée est insignifiant lorsque la vitesse d'agitation varie entre 200 trs/min et 475 trs/min. Ceci confirme, que la variation de l'épaisseur du film de l'adsorbat autour des particules de la marne est négligeable (Crini et al., 2009 ; Markandeya et al., 2017).

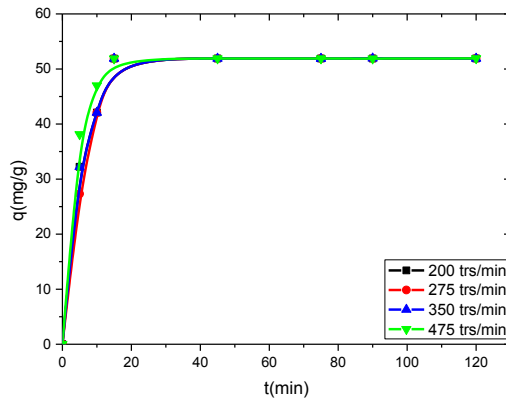


Fig. V.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, T=293K, m=0,4g).

V.1.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome (VI) a été examiné avec différentes concentrations de 1000 à 4000 mg/L. Les résultats obtenus sont portés sur la figure V.6. On remarque que, l'augmentation de la concentration en Cr(VI) entraîne un accroissement de la capacité d'adsorption. Ce comportement peut être expliqué par la disponibilité d'un grand nombre d'ions Cr(VI) en solution, impliquant une augmentation de la force motrice qui surmonte les diverses résistances de transfert de masses des ions métalliques de la phase aqueuse vers la phase solide. Par conséquent, le nombre des collisions entre les ions Cr(VI) et les sites actifs de l'adsorbant accroît, ceci conduit à l'élévation de la quantité adsorbée (Pandey et al., 2010).

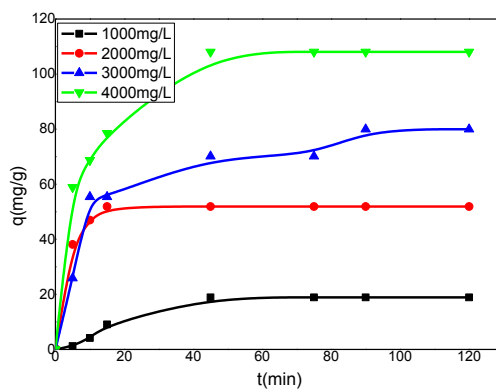


Fig. V.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (pH=8, T=293K, v=475 trs/min, m=0,4g).

V.1.5. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des ions Cr(VI) a été étudié à 293K, 298K et 303K. Les résultats obtenus sont portés sur les courbes de la figure V.7. On constate une amélioration de la capacité de fixation du chrome(VI) avec l'élévation de la température. Ceci confirme la nature endothermique de l'adsorption.

L'accroissement de la capacité d'adsorption pourrait être du aussi à l'augmentation de la diffusion des ions métalliques (Banerjee et al., 2004) ou à l'augmentation des interactions chimiques entre les ions métalliques et les particules adsorbantes (Ilyas et al., 2014). De nombreux travaux ont rapporté, que l'élévation de la température a un impact positif sur l'adsorption des ions de chromiques (Nouacer et al., 2016 ; Li et al., 2012 ; Kara et al 2012 ; Sharma, 2001 ; Prasanthi et al., 2016).

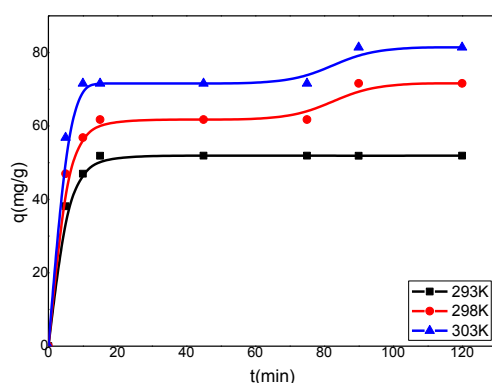


Fig. V.7 : Effet de la température sur l'adsorption de Cr(VI) par la marne (C=2000 mg/L, pH=8, v=475 trs/min, m=0,4g).

V.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du chrome (VI) sur la marne à différentes températures (293K, 298K et 303K) (figure V.8) ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- concentration en soluté= 2000 mg/L;
- masse de la marne=0,4g;
- vitesse d'agitation= 475trs /min;
- temps d'agitation=45min;
- pH=8

L'ajustement des résultats expérimentaux par les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin, est illustré sur les courbes de la figure V.9. Le tableau V.2 résume les différents paramètres et les erreurs calculés.

L'ajustement des données expérimentales par les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin est présenté dans les figures V.9a, V.9b et V.9c. Le tableau V.2 résume les différents paramètres et les erreurs calculés. Nous soulignons que la forme des courbes des isothermes est de type S selon la classification de Giles et al., (1960). Ce sigmoïde indique une affinité croissante entre l'adsorbat et la marne ce qui signifie que l'augmentation de concentration permet de fixer des molécules supplémentaires d'adsorbat afin d'obtenir une association côte à côte entre les molécules du soluté et les molécules qui sont déjà adsorbées (Djebbar et al., 2012). L'interaction entre la marne et les anions chromiques qui sont orientées verticalement vers la surface est faible (Elkhatib et al., 2017 ; Inglezakis et al., 2018). Reddy et al., (2017) et Carrillo Pedroza et al., (2017) ont été également obtenus des isothermes de forme sigmoïdal pour l'adsorption du Cr(VI) en solution aqueuse.

D'après l'analyse des résultats d'application de différents modèles des isothermes, nous constatons que, les valeurs de l'exposant n de l'isotherme de Freundlich sont inférieures à 1, ce qui suggère une adsorption coopérative résultante des interactions soluté – adsorbat (Ali fil et al., 2014). Et par conséquent, cette coopération conduit à une adsorption en multicouche (Liu, 2015) sachant que pour les systèmes qui donnent lieu à un isotherme de type S, les multicouches sont en train de se constituer sur la surface, alors que la monocouche est encore incomplète dans d'autres parties (Giles, 1974). La modélisation des données selon la régression non linéaire montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. Les valeurs des constants de Temkin K_T augmentent avec l'élévation de température de 293 à 303K ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique (Pholosi et al., 2018). Pour l'isotherme de Langmuir, les valeurs négatives de q_m et K_L indiquent que ce modèle est inconvenable pour modéliser les résultats expérimentaux.

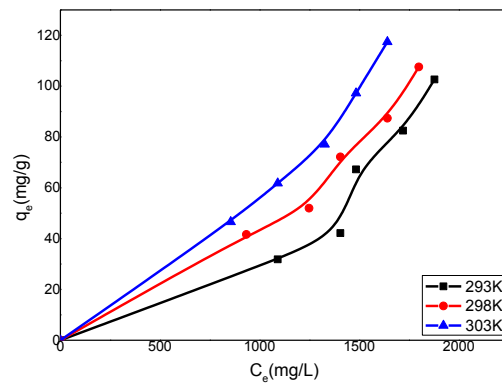
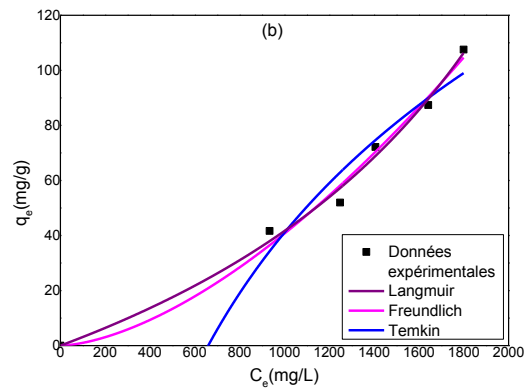
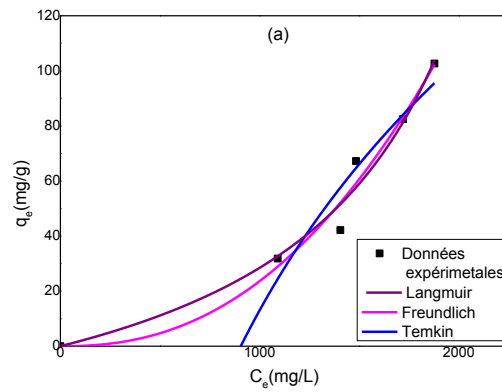


Fig. V.8 : Isothermes d'adsorption du chrome(VI) à différentes températures.



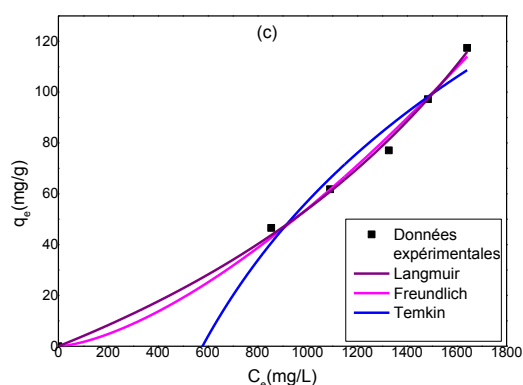


Fig. V.9 : Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption de Cr(VI) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).

Tableau V.2: Paramètres des isothermes d'adsorption de Cr(VI) par la marne.

Isotherme	Paramètre	T(K)		
		293	298	303
Langmuir	$K_L(L/mg).10^{-4}$	-3,562	-2,697	-2,691
	$q_m(mg/g)$	-51,436	-112,787	-146,404
Freundlich	$K_F(mg^{(1-n)}.L^n.g^{-1})$	$2,48.10^{-6}$	$6,155.10^{-4}$	$1,68.10^{-3}$
	$1/n$	2,326	1,607	1,503
	n	0,423	0,622	0,665
	SSE	174,09	85,314	59,281
	SD	7,618	5,333	4,445
	χ^2	3,609	1,60	0,84
	ARE	9,266	6,574	3,87
	R^2	0,948	0,97	0,981
	R^2_{adj}	0,931	0,96	0,975
	Temkin	$K_T(L/mg).10^{-3}$	1,104	1,516
$b_T(J.g/mol^2).10^6$		0,967	1,306	1,25
SSE		353,172	260,653	218,591
SD		10,85	9,321	8,536
χ^2		8,009	4,457	2,848
ARE		14,505	10,624	8,036
R^2		0,894	0,908	0,931
R^2_{adj}	0,859	0,877	0,907	

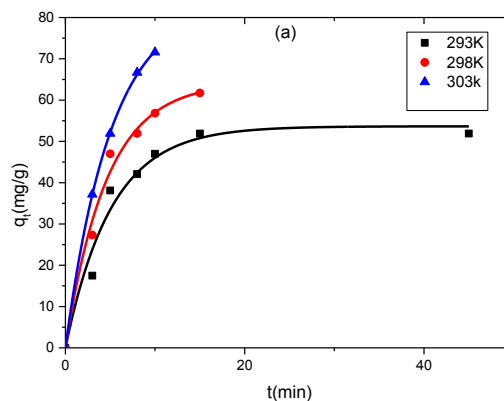
V.3. Etude thermodynamique

Etant donné que, les valeurs de K_L (constantes de Langmuir) sont négatives ce qui exclut le calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , et ΔS°) par l'équation de Vant'Hoff.

V.4. Cinétique d'adsorption

Dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été utilisés selon la régression non linéaire pour décrire le mécanisme d'adsorption de chrome (VI) par la marne : le modèle cinétique pseudo-premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux, ainsi que, les courbes de modélisation sont présentés dans les figures V.10a et V.10b. Les différents paramètres cinétiques et les erreurs relatives sont regroupés dans le tableau V.3.

A partir du tableau V.3, il apparait que les erreurs relatives au modèle de pseudo-premier ordre sont inférieures à celles déterminées par le modèle de pseudo-second ordre. De plus, les valeurs de q_e calculées à partir de modèle pseudo-premier ordre sont très proches des valeurs (q_e) expérimentales. A cet effet, on peut conclure que, le mécanisme cinétique du pseudo-premier ordre est prédominant dans le processus d'adsorption du Cr(VI) sur la marne.



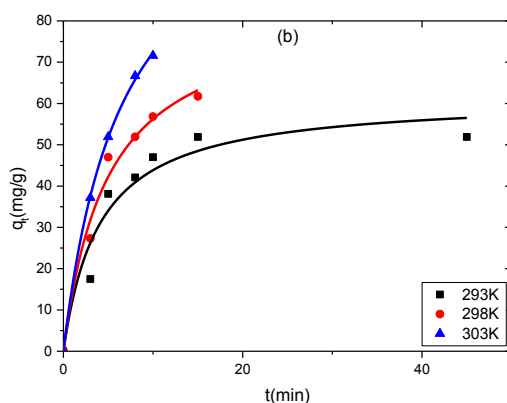


Fig. V.10: Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur la marne.

Tableau V.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de Cr(VI) par la marne.

Modèle cinétique	Paramètre	Temperature		
		293 K	298 K	303 K
Pseudo-premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1}) \cdot 10^{-2}$	19,524	21,75	19,497
	$q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	51,903	61,738	71,574
	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	53,654	64,319	83,792
	SSE	66,942	32,454	0,426
	SD	3,659	2,848	0,377
	χ^2	2,43	0,865	0,0067
	ARE	9,43	4,95	0,463
	R^2	0,971	0,988	0,999
Pseudo-second ordre	R^2_{adj}	0,965	0,985	0,999
	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min}) \cdot 10^{-3}$	4,01	2,41	1,27
	$q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	51,903	61,738	71,574
	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	61,593	84,018	119,718
	$h_0(\text{mg/g} \cdot \text{min})$	15,219	17	18,246
	SSE	137,058	44,359	1,529
	SD	5,236	3,33	0,874
	χ^2	4,276	1,184	0,024
ARE	14,274	5,934	0,926	

R^2	0,940	0,983	0,999
R^2_{adj}	0,927	0,979	0,999

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ADSORPTION DU MANGANESE (II/VII) SUR LA MARNE

VI.1. Paramètres d'adsorption du manganèse

VI.1.1. Effet de la masse

L'effet de différentes quantités d'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination du manganèse en solution aqueuse a été étudié. Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés graphiquement sur les courbes de la figure VI.1. On constate d'après ces courbes que, la rétention du manganèse du manganèse diminue avec l'augmentation de masse d'adsorbant. Ce comportement est similaire pour les deux métaux étudiés précédemment. En général, l'accroissance de la quantité d'adsorbant aide d'obtenir un plus grand nombre de sites d'adsorption sur la surface de la marne, permettant ainsi d'augmenter l'élimination de manganèse sous forme d'ions permanganate (El-Hamshary et al., 2014). En revanche, la diminution peut être attribuée à la formation des agrégats.

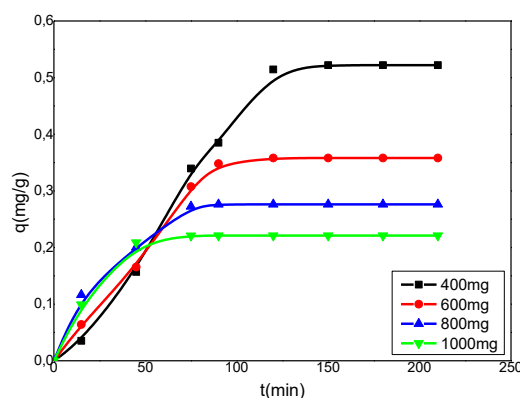


Fig.VI.1 : Effet de la masse sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne ($C=10$ mg/L, $pH=3$, $T=293K$, $v=475$ trs/min).

VI.1.2. Effet du pH

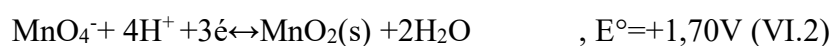
L'adsorption de manganèse a été réalisée en milieu acide, neutre et basique dans la plage de pH de 2 à 8 comme indiqué sur la figure VI.2.

Les réactions impliquant KMnO_4 dépendent également de la valeur du pH de la solution. En milieu de forte acidité, KMnO_4 présente une réactivité oxydante élevée et son produit réducteur est le manganèse(II) selon l'équation (VI.1). D'autre part, KMnO_4 dans les conditions de pH acide-neutre et alcalin produit le dioxyde de manganèse, comme illustré par les équations (VI.2) et (VI.3) (Liu et al., 2010).

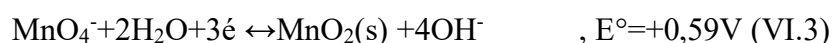
En milieu de forte acidité :



En milieu acide-neutre:



En milieu alcalin:



Les résultats montrent clairement que l'extraction du manganèse en solution aqueuse augmente jusqu'à pH 3. Dans ce cas, l'élimination de Mn(VII) par la marne est liée à l'attraction électrostatique entre les ions MnO_4^- et les groupes protonés de la surface impliquant la formation d'un appariement ionique et favorisant l'élimination de Mn(VII) en solution aqueuse.

Ainsi, on observe que, la quantité de manganèse fixée sur la marne diminue avec l'accroissement du pH entre 3 et 8 à cause de l'augmentation des forces de répulsion électrostatique entre les ions MnO_4^- et les sites actifs de la surface.

La déprotonation de la surface également abaisse la concurrence entre les ions H^+ et les ions Mn^{2+} entraînant une décroissance des répulsions électrostatiques (Akpomie et al., 2014), ensuite ces ions manganèse(II) résultant de la réduction de MnO_4^- s'adsorbent sur la marne par la formation des complexes avec les groupes fonctionnels actifs de surface (OH) (Mahmoud et al., 2016) et /ou par un échange cationique avec les cations situés dans les sites échangeables de l'argile (Eba et al., 2010). L'adsorption maximale des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ a été observée à pH=3.

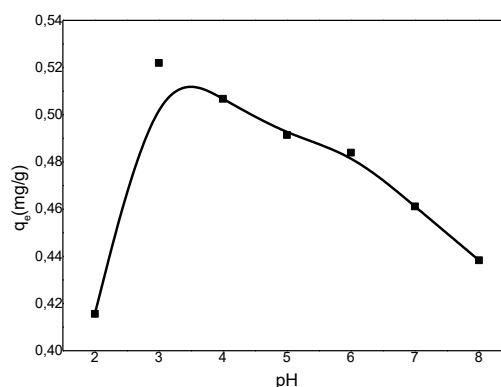


Fig.VI.2 : Effet du pH sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne ($C=10$ mg/L, $T=293K$, $v=475$ trs/min, $m=0,4g$).

VI.1.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'élimination des ions $Mn^{2+ / 7+}$ par la marne brute a été étudié sur une plage de vitesse entre 200 et 475 trs/min. Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure VI.3. D'après ces résultats, on note que, la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption. Ceci peut être expliqué par le fait que la vitesse d'agitation dans l'intervalle étudié est suffisante pour transférer efficacement les ions métalliques vers la surface d'adsorbant.

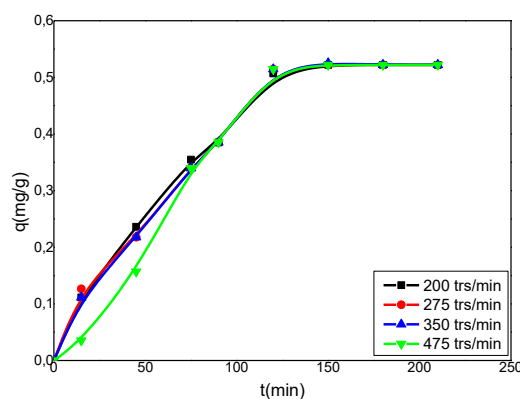


Fig.VI.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne ($C=10$ mg/L, $pH=3$, $T=293K$, $m=0,4g$).

VI.1.4. Effet de la concentration initiale

Lorsque la concentration initiale de la solution KMnO_4 accroît, la capacité d'adsorption des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ s'améliore, comme le montre la figure VI.4. Ceci peut être expliqué par le fait de la force motrice qui renforce la diffusion des molécules d'adsorbats vers la surface du solide (Al-Aoh., 2019). Et par conséquent, l'enlèvement des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ dépend fortement de la concentration initiale.

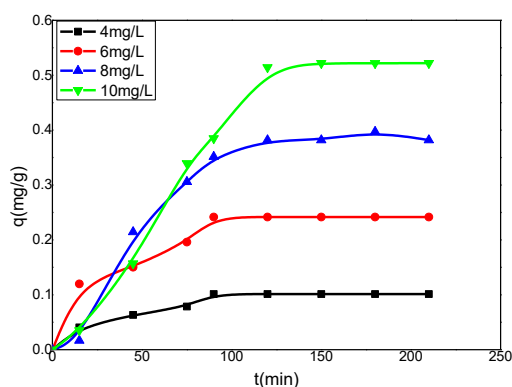


Fig. VI.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne ($\text{pH}=3$, $T=293\text{K}$, $v=475$ trs/min, $m=0,4\text{g}$).

VI.1.5. Effet de la température

L'évolution d'élimination de MnO_4^- est étudiée à différentes températures (293K, 298K, et 303K), les résultats obtenus sont illustrés sur les courbes de la figure VI.5. Nous constatons une légère augmentation de la quantité adsorbée des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ avec l'augmentation de la température, Ce constat peut être expliqué par l'acquisition d'énergie cinétique supplémentaire permettant de faciliter la diffusion et l'élimination de Mn (Al-Aoh., 2019).

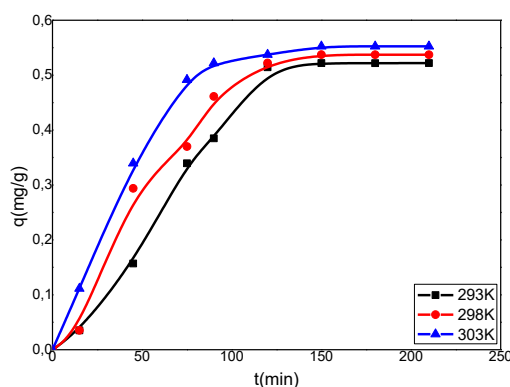


Fig. VI.5 : Effet de la température sur l'adsorption de MnO_4^- par la marne ($C=10$ mg/L, $pH=3$, $v=475$ trs/min, $m=0,4g$).

VI.2. Isothermes d'adsorption

Dans notre étude, les données expérimentales correspondant à l'équilibre sont analysées à différentes températures (293K, 298K, et 303K) (figure VI.6). Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- concentration en soluté= 10 mg/L;
- masse de la marne= 0,4g;
- vitesse d'agitation= 475tr/min;
- temps d'agitation=180 min;
- $pH=3$

Les résultats de la modélisation par les modèles des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont illustrés sur la figure VI.7. Les valeurs des paramètres et les erreurs calculées sont rassemblés dans le tableau VI.1.

Une légère amélioration de l'adsorption du manganèse a été constatée avec l'accroissement de la température, ce qui révèle que le processus d'adsorption est endothermique, des résultats similaires sont trouvés par Kebabi et al (2017). Les valeurs de paramètre de Freundlich (n) se situent entre $1,894 \leq n \leq 2,459$, ce qui indique que, l'adsorption de Mn sur la marne est favorable, l'exposant n donne une indication sur la favorabilité d'adsorption, ainsi que les constantes de Temkin et Langmuir ont été calculés, les valeurs positives de Temkin (b_T) confirment la nature attractive qui se traduit par l'existence des forces électrostatiques d'attraction entre la surface d'adsorbant et les ions métalliques. Il est

visible que, la valeur de q_m augmente avec l'augmentation de température, ceci confirme que, l'adsorption des ions $Mn^{2+/7+}$ sur la marne est de nature endothermique. Alors que, K_L passe de 0,903 à 1,103 avec l'élévation de température de 293K à 303K ce qui signifie que, l'affinité entre les ions de manganèse et la marne se développe avec l'accroissement de la température. On souligne que, le modèle d'isotherme de Langmuir révèle un bon ajustement de ces données par rapport aux modèles des isothermes de Freundlich et de Temkin avec des valeurs de R^2 et R^2_{adj} proches de l'unité et de l'ordre supérieur à 0,98. Ce résultat concorde avec d'autres travaux cités dans la littérature (Taffarel et al., 2009 ; Shavandi et al., 2012 ; Moreno et al., 2010 ; AL-Aoh., 2019 ; Alcaraz et al., 2020). En se basant sur les valeurs des erreurs statistiques, les meilleures corrélations observées suivent l'ordre ci-dessous:

Langmuir > Temkin > Freundlich.

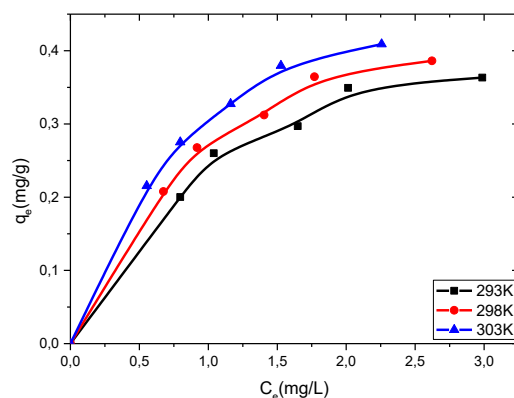
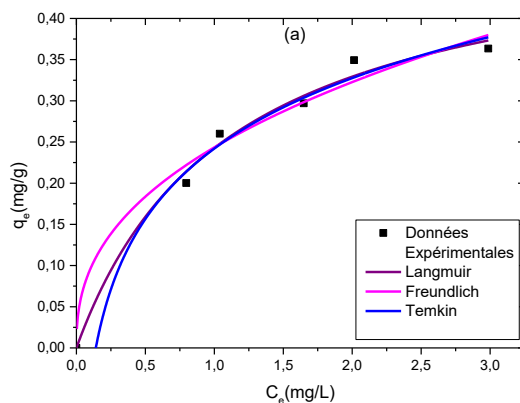


Fig.VI.6 : Isothermes d'adsorption du manganèse(II/VII) à différentes températures.



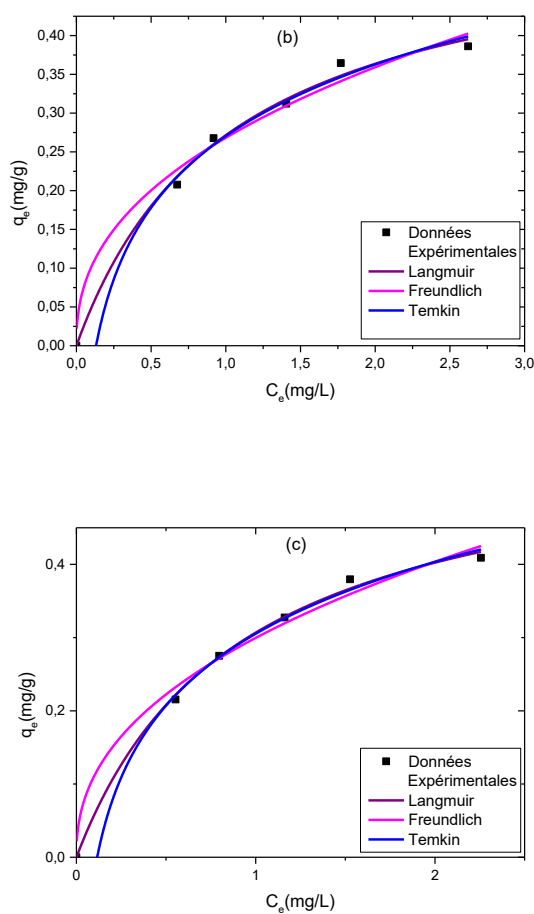


Fig. VI.7 : Ajustement non linéaire des données expérimentales obtenues pour l'adsorption des ions Mn(II/VII) sur la marne à 293K(a), 298K(b), 303K(c).

Tableau VI.1 : Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne.

Isotherme	Paramètre	T(K)		
		293	298	303
Langmuir	K_L (L/mg)	0,903	0,974	1,103
	q_m (mg/g)	0,512	0,55	0,585
	SSE	$8,92 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$	$2,716 \cdot 10^{-4}$
	SD	0,014	0,012	0,008
	χ^2	$31,5 \cdot 10^{-4}$	$18,2 \cdot 10^{-4}$	$7,904 \cdot 10^{-4}$
	ARE	4,58	3,33	1,835
	R^2	0,99	0,994	0,997

	R^2_{adj}	0,987	0,993	0,997
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	0,243	0,268	0,3
	1/n	0,407	0,421	0,43
	n	2,459	2,374	1,894
	SSE	$15,7 \cdot 10^{-4}$	$12,8 \cdot 10^{-4}$	$10,3 \cdot 10^{-4}$
	SD	0,023	0,021	0,018
	χ^2	$55,5 \cdot 10^{-4}$	$42,7 \cdot 10^{-4}$	$32,2 \cdot 10^{-4}$
	ARE	5,618	4,845	4,156
	R^2	0,912	0,939	0,958
	R^2_{adj}	0,883	0,919	0,944
	Temkin	$K_T(\text{L/mg})$	7,11	7,595
$b_T(\text{J} \cdot \text{g/mol}^2) \cdot 10^9$		1,0846	1,0204	0,977
SSE		$10,3 \cdot 10^{-4}$	$6,765 \cdot 10^{-4}$	$3,833 \cdot 10^{-4}$
SD		0,016	0,013	0,01
χ^2		$35,7 \cdot 10^{-4}$	$21,4 \cdot 10^{-4}$	$10,7 \cdot 10^{-4}$
ARE		4,792	3,5	2,094
R^2		0,988	0,993	0,996
R^2_{adj}		0,986	0,991	0,996

VI.3. Etude thermodynamique

Les valeurs de paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) sont déterminées à partir la courbe de variation de $\text{Ln}K_e^\circ$ en fonction de $(1/T)$ (figure VI.8). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2.

Les résultats montrent que, la valeur de ΔG° diminue de -28,244 à -29,714 kJ/mol avec l'augmentation de la température de 293K à 303K, ces valeurs négatives indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ sur la marne. La valeur positive de ΔH° (14,806 kJ/mol) montre que le processus d'adsorption est endothermique ce qui en accord avec les résultats trouvés précédemment dans ce travail. La valeur positive du changement d'entropie standard (146,857 J/K.mol) fournit la preuve que le processus d'adsorption a un comportement aléatoire croissant au niveau de l'interface solide – solution.

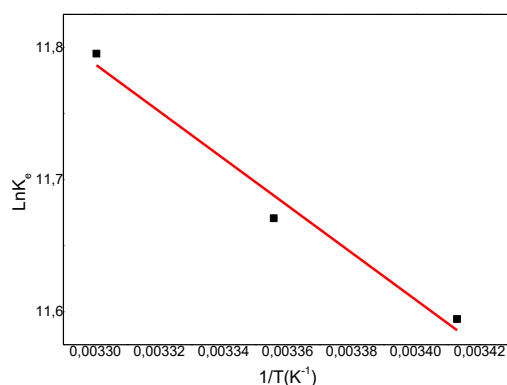


Fig. VI.8 : Représentation de la variation de $\text{Ln}K_e^0$ en fonction de $1/T$.

Tableau VI.2 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne.

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔH° (kJ/mol)	R^2_{adj}
293	-28,24	146,86	14,81	0,96
298	-28,91			
303	-29,71			

VI.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du manganèse par la marne a été étudiée à différentes températures (293K, 298K, 303K) avec les modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre selon la régression non linéaire (figure VI.9). Les paramètres cinétiques et les erreurs statistiques sont présentés dans le tableau VI.3.

Selon les résultats trouvés, on remarque que, les données expérimentales s'accordent mieux avec le modèle cinétique pseudo-premier ordre ce qui indique que la physisorption prédomine lors de l'adsorption des ions $\text{Mn}^{2+/7+}$ sur la marne. Ce résultat est justifié par les faibles valeurs des fonctions d'erreurs. En outre, les valeurs (q_e) calculées par cinétique de pseudo-premier ordre sont relativement proches aux résultats expérimentaux.

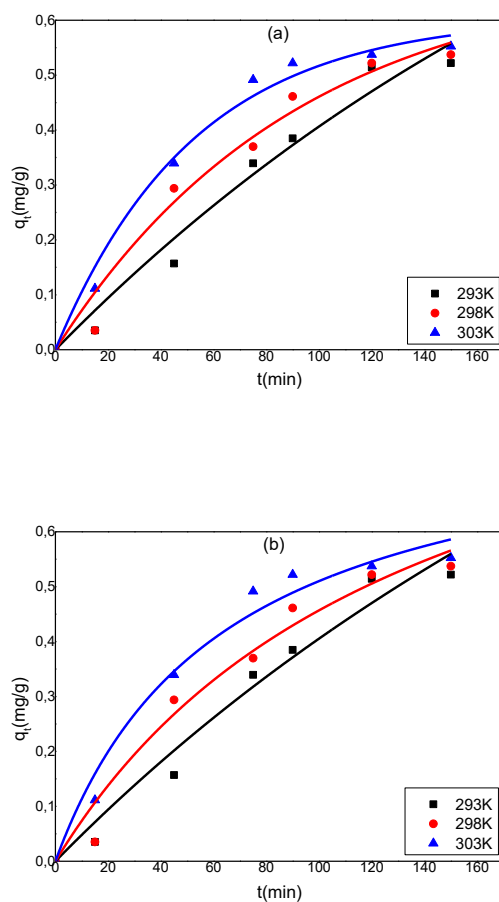


Fig. VI.9: Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions Mn(II/VII) sur la marne.

Tableau VI.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption des ions Mn(II/VII) par la marne.

Modèle cinétique	Paramètre	Température		
		293 K	298 K	303 K
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1}). 10^{-2}	0,389	1,086	1,908
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	0,522	0,537	0,552
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,262	0,696	0,607
	SSE	$0,716 \cdot 10^{-2}$	$0,721 \cdot 10^{-2}$	$0,361 \cdot 10^{-2}$
	SD	0,038	0,038	0,027
	χ^2	0,037	0,052	0,015
	ARE	26,098	37,147	9,099
	R^2	0,974	0,975	0,988

	R^2_{adj}	0,969	0,971	0,986
	$k_2(\text{g/mg.min}).10^{-4}$	8,909	67,5	188,5
	$q_{e,exp}(\text{mg/g})$	0,522	0,537	0,552
	$q_{e,cal}(\text{mg/g})$	2,345	1,082	0,834
	$h_0(\text{mg/g.min}).10^{-2}$	0,49	0,791	1,313
	SSE	$0,733.10^{-2}$	$0,81.10^{-2}$	$0,623.10^{-2}$
Pseudo-second ordre	SD	0,038	0,04	0,035
	χ^2	0,037	0,055	0,02
	ARE	26,082	38,521	11,184
	R^2	0,974	0,972	0,979
	R^2_{adj}	0,969	0,967	0,975

CONCLUSION GENERALE

La problématique de la recherche menée dans le cadre de ce travail de thèse est la recherche de nouveaux adsorbants naturels peu coûteux et ayant un pouvoir d'adsorption élevé vis-à-vis des polluants présents dans les eaux, en particuliers les métaux lourds. Nous avons choisi dans ce travail une marne largement répandue au niveau de la région d'Oum El Bouaghi (montagne de R'ghiss). Les marnes sont des roches sédimentaires intermédiaires entre les calcaires et les argiles.

Nous avons procédé dans un premier temps à la caractérisation physico-chimique de la marne par diverses méthodes. La détermination de la composition minéralogique de la marne par la diffraction des rayons X a révélée la présence de minéraux argileux et de phases cristallines, essentiellement constituée d'illite, de montmorillonite et de kaolinite. Le pourcentage de CaCO_3 est 17%, ce qui indique que cette marne est de type marne argileuse.

L'étude par la spectroscopie infrarouge indique l'absence des bandes d'absorption caractéristiques des groupements aromatiques et aliphatiques, donc on peut dire que la teneur en matière organique dans la marne est pratiquement négligeable.

L'analyse chimique de la marne par fluorescence X indique la présence de silice libre (quartz), des carbonates, et des oxydes métalliques K_2O , MgO , TiO_2 , Na_2O , SO_3 et Fe_2O_3 . La valeur de la perte au feu est estimée à 12,59%. Ce résultat reflète la faible teneur en matière organique par rapport à la fraction minérale ceci est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

L'analyse morphologique et la surface spécifique de la marne ont été évaluées par MEB et la méthode BET respectivement. L'analyse morphologique a révélée une surface poreuse présentant des zones très hétérogènes, rugueuses où les grains sont clairement visibles. La structuration des grains laisse suggérer une porosité limitée, ceci est confirmé par la valeur de la surface spécifique par la méthode BET ($14,6026 \text{ m}^2/\text{g}$).

La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) est liée à la variation des CEC des composants basiques de la marne. La valeur du pH signifie que la marne utilisée a un comportement basique due à la présence des groupes basiques (CO_3^{2-}). Concernant la charge de la surface, la mesure du potentiel zêta confirme que la charge superficielle globale est négative.

L'effet des différents paramètres expérimentaux (masse de l'adsorbant, pH, vitesse d'agitation, concentration initiale en adsorbat et la température) sur l'adsorption ont été étudiés en utilisant une technique en batch. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. La modélisation des isothermes d'adsorption selon la régression non linéaire par les modèles de deux paramètres a montré que l'adsorption de Cu(II) et de Mn(VII/II) par la marne est en parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir, par ailleurs le chrome(VI) obéit au modèle de Freundlich.
2. La cinétique d'adsorption pour les trois cas étudiés obéit au modèle du pseudo-premier ordre.
3. L'étude thermodynamique pour le cuivre (II), le manganèse (II/VII) a révélé que le processus d'adsorption est de type physisorption et de nature endothermique.
4. L'étude de l'adsorption des cations métalliques a montré que le cuivre (II) et le manganèse (II/VII) ont plus d'affinité vers la marne que le chrome (VI).

Les perspectives sont d'une part, la régénération de la surface de la marne et l'amélioration de la capacité de rétention des polluants par la modification progressive de la marne et le contrôle sa charge superficielle. D'autre part, l'application de ce matériau à l'échelle des stations de traitement des polluants industriels.

BIBIOGRAPHIES

A

Abdel-Halim S H., Schehata A M A., El-Shahat M F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of naturals material. *Water Research* 37(7) (2003) 1678-1683.

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Saizaninin C., Mentasti E. Adsorption of heavy metals on Na–montmorillonite: effect of pH and organic substances. *Water Research* 37 (2003) 619–27.

Achour S., Chabbi F., Tibermacine A A. Le fer et le manganèse dans les eaux naturelles et procédés d'oxydation chimique. Cas des eaux algériennes. *Larhyss Journal* 4(14) (2017)139-154.

Aghzzaf A A. Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. These doctorat, Université de Lorraine (2014).

Aharoni C., Tompkins F.C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation, in: Eley D D., Pines H., Weisz P B (eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, vol. 21, Academic Press, New York (1970) 1–49.

Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science* 116 (2011) 36-59.

Ajmal M., Khan A H, Ahmad S, Ahmad A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water research*, 32(10) (1998) 3085-3091.

Ajmal M., Rao R A, Ahmad R, Ahmad J, Rao L A. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 87(1–3) (2001) 127–137.

Akpomie K G., Dawodu F A. Efficient abstraction of nickel(II) and manganese(II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science* 8 (2014) 343–356.

Akpomie K G., Dawodu F A. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent ,beni-suef university. *Journal of Basic and Applied Sciences* 5 (2016) 1–12.

Al-Aoh H A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic study for potassium permanganate adsorption by Neem leaves powder. *Desalination Water Treatment* 170 (2019) 101-110.

Albadarin A B., Mangwandi C., Ala'a H., Walker G M., Allen S J., Ahmad M N M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 193– 202.

Alcaraz L., Alguacil FJ., López FA. Microporous adsorbent from winemaking waste for the recovery of Mn(VII) in liquid solutions. *Canadian Society for Chemical Engineering* 99 (2021) 447–457.

Ali fil B., Korkmaz M., Özmetin C. An empirical model for adsorption thermodynamics of copper (II) from solutions onto illite clay-batch process design. *Journal of the Chilean Chemical Society* 4 (2014) 2686–2691.

Ali M M., El-Sayed E E. Capability of natural bentonite for removing organic and inorganic pollutants from wastewater. *Journal of Water Research-Photon Foundation* 138 (2017) 361–370.

Alyüz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 482-488.

Amor B. Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers : étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption en réacteur fermé et colonne de percolation. *Sciences de la Terre. These doctorat, Université de Strasbourg* (2015).

Anirudhan S., Nima J., Divya P.L. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Applied Surface Science* 279 (2013) 441–449.

Aytas S., Yurtlu M., Donat R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally active bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 667-674.

B

Badot P M., Conte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Universitaires de Franche-Comté (2007).

Baize D. Guide des analyses en pédologie, 2^{ème} ed revue et augmentée, Institut National de la Recherche Agronomique(INRA), Paris (2000).

Baker H. Characterization for the Interaction of Nickel(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions with Natural Silicate Minerals. *Desalination* 244 (2009) 48–58.

Bamukyaye S., Wanasolo W. Performance of Egg- Shell and Fish-Scale as Adsorbent Materials for Chromium (VI) Removal from Effluents of Tannery Industries in Eastern Uganda. *Open Access Library Journal* 4 (2017) 3732.

Banerjee S S., Joshi M V., Jayaram R V. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from Aqueous Solutions Using Fly Ash and Impregnated Fly Ash. *Séparation Science and Technology* 39(7) (2004) 1611–1629.

Bazerli A., Esnault L. Ecogeosafe; les procédés de concentration des effluents aqueux état de l'art, RECORD 11-0332/1A (2013).

Beaudeau J L., Durand G. Biochimie medicale, Marqueurs actuels et perspectives, 2^{ème} ed revue et augmentée, Medecine sciences Publications-Lavoisier, Paris (2011).

Bellaloui M., Metouchi A., Foukrache A. Larabi S.,Semaoune F. Retention of a heavy metal by marl collected from aquifer substratum. *Arabian Journal of Geosciences* 10 (2017) 425.

Bentahar Y., Hurel C, Draoui K., Khairoun S., Marmier N. Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution. *Applied Clay Science* 119 (2016) 385–392.

Bentahar Y., Draoui K., Hurel C., Ajouyed O., Khairoun S., Marmier N. Physico-chemical characterization and valorization of swelling and nonswelling Moroccan clays in basic dye removal from aqueous solutions. *Journal of African Earth Sciences* 154 (2019) 80–88.

Biemont E. Spectroscopie moléculaire ,structures moléculaires et analyse spectrale, 1^{ère} ed, De Boeck, Bruxelles (2008).

Biney C., Amuzu A T., Calamari D., Kaba N., Mbome I L., Naeve H., Ochumba O., Osibanjo O., Radegonde V., Saad M A H. Etude des métaux lourds. Revue de la Pollution dans l'Environnement Aquatique Africain, FAO 25 (1994) 7–24.

Boland J. L'agriculture urbaine, 2 ed, Foondation Agromisa, Wageningen (2005).

Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. Chemical Society Reviews 48(2) (2019) 409–724.

Bojan M. J., Steele W A. Computer simulation in pores with rectangular cross-sections. Carbon 36(10) (1998) 1417-1423.

Boualla N., Benziane A. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science 07(2) (2011) 56 – 73.

Bouchelouche D., Arab A. Bioaccumulation of heavy metals in an aquatic insect (Baetis pavidus; Baetidae; Ephemeroptera) in the El Harrach Wadi (Algeria). Arabian Journal of Geosciences 13 (2020) 672.

Bouddal O., Khattaoui M., Kichi H. Caractérisation des marnes de la grande kabylie (Algérie). Characterisation of marls of great kabyilia (Algeria). Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur JNGG2014, Beauvais 8 (2014).

Bougherira N., Hani A., Djabri L., Sedratia N., Haied N., Toumi F. Mobility of chromium and tin associated with geochemical dynamics in groundwater in Meboudja plain. Energy Procedia 50 (2014) 685 – 691.

Bougherira N., Hani A., Toumi F., Haied N., Djabri L. Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). Hydrological Sciences Journal 62(8) (2017) 1290-1300.

Boutamine M. Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces. Thèse de doctorat de l'université de Constantine (2014).

C

Cachau-Herreillat D. Des expériences de la famille Acide –Base, 3^{ème} ed, De Boeck, Bruxelles (2009).

Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Bedos C., Charnay M.P., Coquet Y. Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales, France Agricole, Paris (2005).

Calvet R. Le sol : Propriétés et fonctions, Tome1, Constitution, Structure, Phénomènes aux interfaces, France Agricole. Paris (2003).

Carroll D., Hathaway J C. Clay minerals in a limestone soil profile. Second National Conference on Clays and Clay Minerals, U. S Geological Survey, Washington (1953) 171-182.

Carrillo Pedroza F R., Soria Aguilar M D J., Sanchez Castillo M A., Martinez Luevanos A., Picazo Rodriguez N G. Adsorption of chromium from steel plating wastewater using blast furnace dust. *Revista Internacional De Contaminacion Ambiental* 33(4) (2017) 591-603.

Catalano J G., Brown G E. Uranyl adsorption onto montmorillonite: evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(12) (2005) 2995–3005.

Cenkin E V, Belevstev N A. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent and Water Treatment Journal* 25 (1985) 243-247.

Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens. Circuits eau de mer: Traitements et Matériaux, Technip, Paris (1993).

Chang Q., Wang G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 4636-4643.

Chawaloeshonsiya N., Thongtaluang N., Painmnakul P. Science and Technology Behind Nanoemulsions, IntechOpen, London (2018).

Chennell P. Préparation et caractérisation de surfaces poreuses ordonnées en polymères en vue d'applications médicales. Thèse de Doctorat, Université Clermont Auvergne (2018).

Chen Y Y., Wang J., Shi G T., Sun X J., Chen Z L., Xu S Y. Human health risk assessment of lead pollution in atmospheric deposition in Baoshan District, Shanghai. *Environmental Geochemistry and Health* 33(6) (2011) 515–523.

Chidambaram S., Manikandan S., Ramanathan A L., Prasanna M V., Thivya C., Karmegam U., Thilagavathi R., Rajkumar K. A study on the defluoridation in water by using natural soil. *Applied Water Science* 3 (2013) 741–751.

Chiffolleau J F. La contamination scientifique, Ifremer, Plouzané (2001).

Chim Y., Jost J P. Les plantes hyperaccumulatrices de métaux lourds: Une solution à la pollution des sols et de l'eau, Connaissances et Savoirs, Paris (2018).

Choppala G., Bolan N., Lamb D., Kunhikrishnan A. Comparative Sorption and Mobility of Cr(III) and Cr(VI) Species in a Range of Soils: Implications to Bioavailability. *Water, Air and Soil Pollution* 224 (12) (2013) 1699.

Cornell R. M. Adsorption Behaviour of Cesium on Marl, *Clay Minerals* 27 (1992) 363-371.

Cornell R M., Aksoyoglu E S. Simultaneous determination of the cation exchange capacity and the exchangeable cations on marl. *Clay Minerals* 26 (1991) 567-570.

Cornell R. M., Aksoyoglu E S. Sorption of Nickel on Marl. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters* 164 (1992) 389-396.

Crini G., Badot P M., Guibal E. Chitine et Chitosane du Biopolymere à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté (2009).

D

Das N., Jana R K. Adsorption of Some Bivalent Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Manganese Nodule Leached Residues. *Journal Colloid and Interface Science* 293 (2006) 253–262.

Deng Y J., Dixon J B., White G N. Bonding mechanisms and conformation of poly(ethylene oxide)-based surfactants in interlayer of smectite. *Colloid and Polymer Science* 284(4) (2006) 347–356.

Denis J., Briant J., Hipeaux J C. Pysico-chimie des lubrifiants analyses et essais, Technip, Paris (1997).

Derjaguin B V., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochimica URSS* 14 (1941) 633-662.

Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T., Mbonimpa M. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO* 7 (2006) 1-11.

Djebbar M., Djafri F., Bouchekara M., Djafri A. Adsorption of phenol on natural clay. *Applied Water Science* 2 (2012) 77–86.

Djorfi S., Fofou A., Majour H., Belloulou L., Hani A., Djabri L. Impact de la décharge publique de Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zied, *Communication Science and Communication technologie* n  8, Oran (2010) 151-157.

Dong L., Wen C., Junxia Y., Yigang D. Polyamine Chitosan Adsorbent for the Enhanced Adsorption of Anionic Dyes from Water. *Journal of Dispersion Science and Technology* 38 (2017) 1832-1841.

Duraffourd C., Lapraz J C. *Traité de phytothérapie clinique: endobiog nie et médecine*, Masson, Paris (2002).

E

Eba F., Gueu S., Eya'A-Mvongbote A., Ondo J A., Yao, B K., Ndong N J., Kouya B R. Evaluation of the absorption capacity of the natural clay from Bikougou (Gabon) to remove Mn(II) from aqueous solution. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(10) (2010) 5001-5016.

Elboughdiri N. The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater (Reviewing editor). *Cogent Engineering* 7(1) (2020).

El-Hamshary H., Fouda M M G., Moydeen M., Al-Deyab S S. Removal of heavy metal using poly (N-vinyl imidazole)-grafted-carboxymethylated starch. *International Journal of Biological Macromolecules* 66 (2014) 289–294.

Elkhatib E., Moharem M., A Mahdy., Mesalem M. Sorption, Release and Forms of Mercury in Contaminated Soils Stabilized with Water Treatment Residual Nanoparticles. *Land Degradation and Development* 28(2) (2016) 752-761.

Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2011).

Eslinger E., Peaver D R. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, Collection SEPM Short course n°22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, OK (1988).

Esmaeili A., Mobini M., Eslami H. Removal of heavy metals from acid mine drainage by native natural clay minerals, batch and continuous studies. *Applied Water Science* 9 (2019) 97.

Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial C., Azzi M., Delmas H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study. *Chemical Engineering and Processing* 47 (8) (2008) 1211-1223.

Es-sahbany H., Berradi M., Nkhili S., Hsissou R., Allaoui M., Loutfi M., Bassir D., Belfaquir M., El Youbi M.S. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Materials Today: Proceedings* 13 (2019) 866–875.

F

Feng X B., Qiu GL. Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China: an overview. *Science of the Total Environment* 400(1–3) (2008) 227–237.

Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry* 57 (1906) 385-470.

Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.

Fytianos K., Voudrias E., Kokkalis E. Sorption and desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere* 40 (2000) (1) 3-6.

G

Giles C H., MacEwan T H., Nakhwa S N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* 10 (1960) 3973–3993.

Giles C H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal Colloid and Interface Science* 47(3) (1974) 755-765.

Gilles M. *Sédimentologie: Faciès et environnements sédimentaires*, De Boeck Supérieur, Paris (2017).

Gobat J M., Aragno M., Matthey W. *Le sol vivant, Bases de pédologie –Biologie des sols*, 3^{ème} ed revue et augmenté, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2010).

Gode F., Pehlivan E. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 330-337.

Golbashy M., Sabahi H., Allahdadi I., Nazokdast H., Hosseini M. Synthesis the Montmorillonite- Pomegranate (*Punica granatum L.*) Peel Polyphenols Nanostructure as a Drug Delivery Vehicle. *Biomedical and Pharmacology Journal* 9(1) (2016) 385-392.

Grim R E. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York (1968).

Guo Z., Li Y., Zhang S., Niu H., Chen Z., Xu J. Enhanced sorption of radiocobalt from water by Bi (III) modified montmorillonite: a novel adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 168–75.

Gupta S S., Bhattacharyya K G. Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 21–32.

Gupta V., Agarwal J., Sharma M., Solanki P. Adsorption Analysis of Mn(VII) from Aqueous Medium by Natural Polymer Chitin and Chitosan, *Asian Journal of Chemistry* 20(8) (2008) 6195-6198.

Gupta V., Carrott P., Ribeiro Carrott M. Suhas. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(10) (2009) 783-842.

Gusain D., Srivastava V., Sharma Y C. Kinetic and Thermodynamic Studies on the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Modified Sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 841–847.

Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E., Wang C. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters* 17 (2019) 629–654.

Gverić Z., Kampić Š., Paradžik A., Vrbanec P., Tomašić N. Clay mineralogy of soils developed on Miocene marl sections of Mt Medvednica, NW Croatia: Origin and transformation in temperate humid climate, In 9th Mid-European Clay Conference MEC, Zagreb (2018) 51-51.

H

Holtz R D., Kovacs W D. Introduction à la géotechnique, Editions de l'Ecole de polytechnique de Montréal (1991).

HO Y S., McKAY G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.

Hu J., Lo I M., Chen G. Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsonite (MnFe₂O₄) nanoparticles. *Langmuir* 21(24) (2005) 11173-11179.

I

Ijagbemi C O., Baek M H., Kim D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166 (1) (2009) 538–546.

Ildefonse B., Allain C., Coussot P. Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable: introduction aux suspensions en géologie et en physique, 1^{ère} ed, Quae (1997).

Ilyas M., Khan N., Sultana Q. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 36(6) (2014) 1003-1012.

Inglezakis V J., Pouloupoulos S G., Kazemian H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials* 272 (2018) 166-176.

J

Jabari M., Aqra F., Shahin S., Khatib A. The Treatment of Chromium Tanning Wastewater Using Natural Marl. *Chemical Speciation and Bioavailability* 21 (2009) 185-191.

Jalees M I., Farooq M U., Basheer S., Asghar S. Removal of Heavy Metals from Drinking Water Using Chikni Mitti (Kaolinite): Isotherm and Kinetics. *Arabian Journal for Science and Engineering* 44 (2019) 6351–6359.

Jasper E E., Ajibola V O, Onwuka J C. Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science* 10(2020) (6) 1-11.

Jiang J Q. Study on the anodic passivation of the electrocoagulation in water treatment process. *Water Treatment* 3 (1986) 344–352.

Jiang Y., Yu X., Luo T., Jia Y., Liu J., Huang X. γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated millimeter-sized magnetic chitosan beads for removal of Cr(VI) from water: thermodynamics, kinetics, regeneration, and uptake mechanisms. *Journal of Chemical and Engineering Data* 58 (2013) 3142–3149.

JORA. Décret exécutif n° 11-125 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine, *Journal Officiel de la république Algérienne*, Algérie (2011).

JORA. Décret exécutif n° 11-122 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine, *Journal Officiel de la république Algérienne*, Algérie (2011).

Joud J C., Barthés-Labrousse M G. *Physico-chimie des surfaces et acido-basicité*, Collection Science des matériaux, ISTE editions LTD, London (2015).

Juang R S., Chen M L. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (1997) 813–820.

K

Kalenda G M. Comportement des sols latéritiques compactés dans les remblais et digues de retenue des rejets miniers du katanga (RDC).Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (2014).

Kang S Y., LeeJ.U., Moon S H., Kim K W. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56 (2004) 141-147.

Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 1803-1809.

Kara A., Demirbel E. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly (divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads. *Water, Air, and Soil Pollution* 223 (2012) 2387–2403.

Kar S., Equeenuddin SM. Adsorption of Hexavalent Chromium using Natural Goethite: Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Study. *Journal of the Geological Society of India* 93 (2019) 285–292.

Kebabi B., Terchi S., Bougherara H., Reinert L., Duclaux L. Removal of manganese (II) by edge site adsorption on raw and milled vermiculites. *Applied Clay Science* 139 (2017) 92–98.

Keng P S., Lee S L, Ha S T., Hung Y T., Ong S T. Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. *Environmental Chemistry Letters* 12(1) (2014) 15–25.

Khelfaoui H., Chaffai H., Hani A., Laouar R. Impacts des rejets industriels sur les eaux de la région de Berrahal (Nord Est Algérien). *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie* 25 (2012) 71- 81.

Konan K L. Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Université de Limoges (2006).

Kučić D., Simonič M., Furač L. Batch Adsorption of Cr(VI) Ions on Zeolite and Agroindustrial Waste. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 31 (4) (2017) 497–507.

L

Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) 1-39.

Lakshmanan D., Clifford D A., Gautam S. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 3853–3859.

Landolt D. *Traité des matériaux, vol 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2003).

Langmuir I. The adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.

Leghouchi E., Laib E., Guerbet M. Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of Jijel (Algeria): a case study. *Environmental Monitoring and Assessment* 153 (2009) 111–117.

Liese A., Hilterhaus L. Evaluation of immobilized enzymes for industrial applications. *Chemical Society Reviews* 42 (15) (2013) 6236-6249.

Lima E C., Hosseini-Bandegharai A., Moreno-Piraján J C., Anastopoulos I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 425–434.

Li T., Shen J., Huang S., Li N., Ye M. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. *Applied Clay Science* 93-94 (2014) 48–55.

Liu R., Liu H., Zhao X., Qu J., Zhang R. Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 926–931.

Liu S. Cooperative adsorption on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 450 (2015) 224–238.

Liu Y., Liu Y J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 229–242.

Li W., Tang Y., Zeng Y., Tong Z., Liang D., Cui W. Adsorption behavior of Cr(VI) ions on tannin-immobilized activated clay. *Chemical Engineering Journal* 193–194 (2012) 88–95.

Loucif K., Neffar S., Menasria T., Maazi M C., Houhamdi M., Chenchouni H. Physico-chemical and bacteriological quality assessment of surface water at Lake Tonga in Algeria. *Environmental Nanotechnology. Monitoring and Management* 13 (2020) 1002844.

Lynch J. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation, Technip, Paris (2001).

M

Mahmoud M E., Yakout A A., Saad S R., Osman M M. Removal of potassium permanganate from water by modified carbonaceous materials *Desalination and Water Treatment* 57(33 (2016) 15559-15569.

Maoui M., Kherouf M., Derradji F. Évolution de la pollution des eaux de l'Oued El Mellah (Djelfa région steppique de l'Algérie). *Afrique Science* 07(3) (2011) 49–54.

Maramis V., Kurniawan A., Ayucitra A., Sunarso J., Ismadji S S. Removal of copper ion from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite). *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 6(1) (2012) 58-66.

Markandeya S P., Shukla and D. Mohan. Toxicity of Disperse Dyes and its Removal from Wastewater Using Various Adsorbents: A Review. *Research Journal of Environmental Toxicology* 11(2) (2017) 72-89.

Matlock M M., Howerton B S., Atwood D A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research* 36 (2002) 4757–4764.

Mbome I L., Naeve H., Ochumla P B O., Osibanjo O., Radeconde V., et Saad M.H.A. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain , Fao, Rome (1994).

Mbuyi J S. Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits ; cas de la province du Kasai oriental en République démocratique du Congo. Presses universitaires de Louvain (2012).

Mckenzie A B. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in Scottish ombrotrophic peats. *Science of the Total Environment* 203(2) (1997)115-127.

Ménager M T.; Garnier-Laplace J., Goyffon M. Toxicologie nucléaire environnementale et humaine, Tec & Doc-EM-Inter-Lavoisier, Paris (2009).

Millot G. *Geology of Clays*, Springer -Verlag, New York (1970).

Michler G H. Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Laboratory, Springer, Berlin (2008).

Mitchell J K. *Fundamentals of soil behaviour*. 1^{ère} ed, John Wiley and Sons, New York (1976).

Moreno J C., Gómez R., Giraldo L. Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials* 3 (2010) 452-466.

Müller C M., Pejčić B., Esteban L., Piane C D., Raven M., Mizaikoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Science Reports* 4 (2015) 6764.

Murray H H. Overview: clay mineral applications. *Applied Clay Science* 5(5) (1991) 379–395.

Musyoka S M., Ngila J C., Mamba B B. Remediation studies of trace metals in natural and treated water using surface modified biopolymer nanofibers. *Physics and Chemistry of the Earth* 66 (2013) 45–50.

N

Neina D. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science* (2019) ID 5794869.

Nordberg G F. Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicology and Applied Pharmacology* 238(3) (2009) 192–200.

Nouacer S., Hazourli S., Djellabi R., Khelaifia F Z., Hachani R., Ziati M. Using a New Lignocellulosic Material Based on Palm Stems for Hexavalent Chromium Adsorption in Aqueous Solution. *International Journal of Environmental Research* 10(1) (2016) 41-50.

Nuhoglu Y., Malkoc E. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pumice of olive oil factory. *Bioresource Technology* 100 (2009) 2375–2380.

O

Oncel M.S., Muhcu A., Demirbas E., Kobya M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 989–995.

Ozsin G., Kılıç M., Apaydın-Varol E., Pütün A E. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science* 9 (2019) 56.

P

Pandey P K., Sharma S K., Sambhi S S. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7 (2) (2010) 395-404.

Pholosi A., Naidoo E., Ofomaja A. Removal of Ni(II) and Co(II) from Aqueous Solution Using Pine Cone: A Mechanism Study. In: *Emerging Trends in Chemical Sciences* Ramasami P., Gupta Bhowon M., Jhaumeer Laulloo S., Li Kam Wah H. (eds), Springer International Publishing, Cham (2018).

Piccinni J S., Cadaval T R S., Pinto L A A., Dotto G L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: *Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D., Reynel-Ávila H. (eds) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.* Springer (2017).

Prasanthi M R., Jayasravanthi M., Nadh R V. Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using agro-waste biomaterials, casuarina equisetifolia L. and sorghum bicolor. *Korean Journal of Chemical Engineering* 33 (2016) 2374–2383.

R

Raji M., Mekhzoum M E M., Qaiss A K., Bouhfid R. Nanoclay Modification and Functionalization for Nanocomposites Development: Effect on the Structural, Morphological, Mechanical and Rheological Properties. In: Jawaid M., Qaiss A., Bouhfid R. (eds) Nanoclay Reinforced Polymer Composites. Engineering Materials, Springer, Singapore (2016).

Rautureau M., Liewig Nicole., Gomes Celso., Katouzian-safadi M. Argiles et Santé - Propriétés, usages thérapeutiques, Cachan, Collection Médecine, Médicales Internationales-Lavoisier, Paris (2010).

Reddy T V., Chauhan S., Chakraborty S. Adsorption isotherm and kinetics analysis of hexavalent chromium and mercury on mustard oil cake. Environmental Engineering Research 22(1) (2017) 95–107.

Renou S., Givaudan J G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 468-493.

S

Saal I., Bouchelouche D., Hamache C., Arab A. Evaluation of the surface quality in the Kebir-Rhumel catchment area (northeast Algeria) using biotic indices and physico-chemical analyses. Environmental Science and Pollution Research (2020) ID 221372804.

Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials 149(2) (2007) 283– 291.

Satlaoui Y., Trifi M., Romdhane D. F., Charef A., Azouzi R. Removal properties, mechanisms, and performance of methyl green from aqueous solution using raw and purified Sejnane clay type. Journal of Chemistry 2019 (2019) ID 4121864.

Schroeder P A. Infrared Spectroscopy in clay science: In CMS Workshop Lectures, vol 11, Teaching Clay Science, Rule A., Guggenheim S. (eds), The Clay Mineral Society, Aurora, CO (2002) 181-206.

Shanker A K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31 (2005) 739–753.

Sharma Y C. Effect of Temperature on Interfacial Adsorption of Cr(VI) on Wollastonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 233 (2001) 265–270.

Shavandi M A., Haddadian Z., Ismail M H S., Abdullah N., Abidin Z Z. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 750–759.

Sincero A P., Sincero G A. Physical-chemical treatment of water and wastewater, 1^{ère} ed CRC Press, Boca Raton (2002).

Singh K K., Hasan S H., Talat M., Singh V.K., Gangwar S.K. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 113–121.

Skoog D A., F J Holler., T A Nieman. Principes d'analyse instrumentales, De Boeck, 1^{ère} ed Paris Bruxelles (2003).

Smith R M., Martell A E. Critical Stability Constants, Inorganic Complexes , vol. 4 Plenum Press, New York (1976) .

Smith R M., Martell A E. Critical Stability Constants Inorganic Complexes, vol. 3, Plenum Press, New York (1977).

Sokouti R., Razagi S. Erodibility and Loss of Marly Drived Soils. *Eurasian Journal of Soil Science* 4 (2015) 279-286.

Srinivasan R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering* 2011 (2011) ID 872531.

T

Taffarel S R., Rubio J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* 22 (2009) 336–343.

Taneez M., Hurel C., Mady F., Francour P. Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: Evaluation of inorganic pollutants immobilization. *Environmental Pollution* 239 (2018) 714-721.

Tardy Y. Interactions solide-liquide dans les milieux poreux (Solid-liquid interactions in porous media), Technip, Paris (1985).

Tempkin M J., yzhev V P. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica URSS*. 12(1940) 217–222.

Thirion-Merle V. Spectrométrie de fluorescence X, Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Collection Sciences Archéologiques, Editions des archives contemporaines, Paris (2014).

Tiwari R K., Ghosh S K., Rupainwar D C., Sharma Y C. Managing aqueous solutions rich in Mn(II): an inexpensive technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 70 (1993) 131-137.

Toth J. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae* 69 (1971) 311–317.

Trifi I M. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est (2012).

Taffarel S R., Rubio J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering* 23(14) (2010) 1131-1138.

Tsai W T., Hsu H C., Su T Y., Lin K Y., Lin C M., Dai T H. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *Journal of Hazardous Materials* 147 (3) (2007) 1056–1062.

V

Vaculikova L., Plevova E., Vallova S., Koutnik I. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geromaterialia* 8(1) (2011)59–67.

Vatan A. Manuel de sédimentologie, Technip, Paris (1967).

Velde B. Composition and mineralogy of clay minerals. In: *Origin and mineralogy of clays: clays and the environment*, Springer, Berlin (1995) 8–42.

Vijayvergiya P. Adsorption desorption study of Chromium (VI) from Chromium contaminated soil in the industrial belt of Bhilwara, Rajasthan, Thèse de Doctorat, Université Kota (2016).

W

Wang Z X., Chen J Q., Chai L Y., Yang Z H., Huang S H., Zheng Y. Environmental impact and site-specific human health risks of chromium in the vicinity of a ferro-alloy manufactory. China. *Journal of Hazardous Materials* 190(1–3) (2011) 980–985.

Wauquier J P. Raffinage du pétrole (Le). Tome 2. Procédés de séparation, Technip, Paris (1998).

Weng C H., Sharma Y C., Chu S H. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 65–75.

Weng CH., Tsai C Z., Chua S H., Sharma Y C. Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay. *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 187–197.

Werwey E J., Overbeek J T G. Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam (1948).

WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality, Recommendations, 3^{ème} ed, World Health Organisation, Geneva (2008).

Wong Y C., Szeto Y S., Cheung W., McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem* 39 (2004) 695–704.

Wu H., Salles F., Zajac J. A Critical Review of Solid Materials for Low-Temperature Thermochemical Storage of Solar Energy Based on Solid-Vapour Adsorption in View of Space Heating Uses, *Molecules* 24 (2019) 945.

Wu X L., Donglin Z., Yang S T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite. *Desalination* 269 (2011) 84-91.

X

Xiong Z T., Wang H. Copper toxicity and bioaccumulation in Chinese cabbage (*Brassica pekinensis* Rupr.). *Environmental Toxicology* 20(2) (2005) 188–194.

Y

Yang C L., Dluhy R. Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 94 (2002) 239-252.

Yebdri L., Hadji F., Benaabidate L., Dahmani B. Groundwater physico-chemical characteristics of Bredeah area Plain (Oran area, Northwest Algeria). *Journal Black Sea/Mediterranean Environment* 16(2) (2010) 157-166 (2010).

Yen T F. *Chemical Process for Environmental Engineering*, Imperial college Press, London (2007).

Yuan G., Theng B K G ., Churchman G J., Gates W P. Clays and clay minerals for pollution control. *Clays and clay minerals for pollution control*. In: Bergaya F., Lagaly, G. (eds), *Handbook of Clay Science. Part B: Techniques and Applications*. Elsevier, (2013) 587-644.

Yukselen Y., Kaya A: Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 145 (2003) 155-168.

Z

Ziouch O R., Laskrib H., Chenakera H., Ledjedelb NE., Daifallaha T., Ounissi M. Transport of nutrients from the Seybouse River to Annaba Bay (Algeria, SW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* 156 (2020) 111231.

Zoller W H. Anthropogenic perturbations of metal fluxes into the atmosphere'. In: *Changing Metal Cycles and Human Health* (T.O. Nriagu, ed.) Dalhem Konferenzen, Springer Verlag, Berlin (1984).

Zhao S M., Wang DZ., Hu Y H., Liu B D., Xu J. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl) dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering* 16 (2003) 1391–1395.

Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 198–204.