



**HAL**  
open science

# Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes

Bahia Meroufel-Zenasni

► **To cite this version:**

Bahia Meroufel-Zenasni. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0289 . tel-01754582

**HAL Id: tel-01754582**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754582>**

Submitted on 30 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine  
École Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)  
Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le MAteriau Bois (LERMAB)

# THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

## Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par

*Bahia MEROUFEL*

Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes

*Soutenue le vendredi 18 décembre 2015 devant le jury composé de*

Pr. André MERLIN	Université de Lorraine	Directeur de thèse
Dr. Béatrice GEORGE	Université de Lorraine	Co-Directeur de thèse
Pr. Yves GROHENS	Université de Bretagne Sud	Rapporteur-Président du Jury
Pr. Abdelaziz LALLAM	Université de Haute Alsace	Rapporteur
Pr. Jocelyne BRENDLE	Université de Haute Alsace	Examineur
Pr. Mohamed BENYAHIA	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Pr. Saïd BENFARHI	Université de Batna	Invité

## Dédicaces

*A mes chers petits princes*

*Ibrahim El Khalil, Mohamed Jebril, Adam Abderrahmane et Ahmed Nouh*

*A mon très cher époux*

*A mes chers parents*

*A mes chers frères et sœurs*

*A tous ceux et celles qui me sont chers*

# Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur *André MERLIN*, Professeur à l'université de Lorraine, pour avoir accepté de diriger cette thèse de doctorat. Je tiens à témoigner de toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques, qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse Madame *Béatrice GEORGE* Maître de conférence à l'université de Lorraine qui m'a accompagné jusqu'au bout avec ses conseils, son soutien et sa sympathie.

J'adresse les plus sincères remerciements à Monsieur *Yves GROHENS* Professeur à l'université de Bretagne Sud et Monsieur *Abdelaziz LALLAM* Professeur à l'université de Haute Alsace qui ont bien voulu accepter de mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger mon travail et être présents à ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier très vivement les examinateurs : Madame *Jocelyne BRENDLE*, Professeur de l'Université de Haute Alsace, Monsieur *Mohamed BENYAHIA*, Professeur de l'Université de Sidi Bel Abbes-Algérie et Monsieur *Saïd BENFARHI* Professeur de l'Université de Batna-Algérie.

Un grand merci à toutes les personnes de LERMAB, surtout à Monsieur *Stéphane MOLINA* et à Madame *Corinne COURTEHOUX* pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour réaliser ce travail.

J'exprime mes chaleureux remerciements à Monsieur *André DONNOT* maître de conférences (HDR) de l'université de Lorraine, qui m'a beaucoup aidé dans l'analyse ATG. Je remercie vivement Monsieur *Yves PILLET* (Faculté des Sciences et Technologie, groupe PGCM, Université de Lorraine, Nancy, France), Professeur Assistant pour ses conseils et son aide efficace, en particulier, dans l'analyse par absorption atomique.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le professeur *Ghouthi MEDJAHED* (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy-France) de m'avoir permis d'analyser mes échantillons par diffraction RX, à Monsieur *Aurelien RENARD* (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, Nancy-France) pour l'analyse XPS, à Monsieur *Ludovic MOUTON* (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses, Nancy-France) pour le MEB et à Monsieur *Jaafar GHANBAJA* (Centre de Compétences en Microscopie Electronique et Microsondes (CC-MEM) à l'Ecole des Mines, Nancy-France) pour le MET.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à mon époux *Mohamed Amine ZENASNI* d'avoir suivi de très près ce travail et du soutien qu'il m'a apporté en toute circonstance. Enfin, Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

### Résumé

Le premier objectif des études présentées dans cette thèse est de caractériser un gisement argileux kaolinique de la région du sud-ouest Algérien qui n'a jamais été exploité au paravent, d'améliorer les propriétés de surface de cette argile suite à des modifications réalisées par revêtement avec un aminosilane (APTES) ou par échange cationique avec un agent tensioactif (CTAB), ce qui nous a permis de développer les sites actifs à la surface de ce matériau. Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, ATG, IRTF, MET et MEB. Deux autres matériaux d'origine végétale d'une grande abondance au sud-ouest Algérien qui sont les racines de la plante *Calotropis Procera* et les noyaux de dattes de Feggous sont aussi caractérisés.

Le second objectif de cette étude est l'application de ces matériaux dans l'élimination de différents types de polluants en solutions aqueuses : métaux lourds (Zn(II) et Mn(II)) et Colorants synthétiques anionique et cationique (Rouge Congo et Violet de gentiane) pour une mise en évidence de l'efficacité des matériaux argileux et végétaux vis-à-vis de l'adsorption de ces polluants.

L'étude de l'adsorption consiste à discuter les effets du temps de contact, pH et la concentration initiale du soluté en utilisant une technique d'adsorption en batch. L'effet de la température a permis de réaliser une étude thermodynamique pour définir la nature des phénomènes d'adsorption. En outre, différents modèles de cinétique (premier et second ordres) et d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont utilisés pour l'évaluation de la capacité des supports kaoliniques naturel et modifiés (K08, KC et KS) et des supports végétaux (CP et ND) à adsorber ces polluants organiques et inorganiques.

Le kaolin naturel (K08) a montré une bonne affinité vis-à-vis tous les polluants avec des capacités d'adsorption remarquables ; cette capacité a considérablement évolué par la modification. Le kaolin modifié (KS) s'avère le meilleur adsorbant pour ces types de polluants (métaux lourds et colorants synthétiques). Les racines de CP présentent une très bonne affinité pour les métaux lourds, alors que les noyaux de dattes donnent des résultats plus remarquables pour la biosorption des colorants.

**Mots clés:** Kaolin; Kaolin modifié; *Calotropis Procera*, Noyaux de dattes, Adsorption; Métaux lourds; Colorants synthétiques; Cinétique; Thermodynamique

## **Abstract**

The first aim of the studies presented in this thesis is to characterize a kaolin clay deposit in south-western Algerian region which has never been exploited, to improve the surface properties of the clay due to changes made by coating with an amino silane (APTES) or cationic exchange with a surfactant (CTAB), which allowed us to develop the active sites on the surface of this material. The prepared materials were characterized by XRD, TGA, FTIR and SEM. Two other vegetable materials of great abundance in the southwest Algerian who are the roots of the plant *Calotropis Procera* and Feggous date stones are also characterized.

The second aim of this study is the application of these materials in removing different kinds of pollutants in aqueous solutions: heavy metals (Zn (II) and Mn (II)) and anionic and cationic synthetic dyes (Congo red and Purple gentian) to the effectiveness demonstration of the clay and vegetable materials to adsorb these pollutants.

The study of adsorption is to discuss the effects of contact time, pH and initial concentration of the solute using a batch adsorption technique. The effect of temperature has achieved a thermodynamic study to define the nature of adsorption phenomena. In addition, different kinetic models (first and second order) and adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) are used to assess the ability of clay materials (K08, KC and KS) and vegetable materials (CP and ND) to adsorb such organic and inorganic pollutants.

The natural clay (K08) showed good affinity towards all pollutants with remarkable adsorption capacity, this capacity has evolved considerably by modifications. The modified kaolin (KS) proves the best adsorbent for these types of pollutants (heavy metals and synthetic dyes). The roots of CP have a very good affinity for heavy metals, while the date stones give more remarkable results for biosorption dyes.

**Keywords:** Kaolin; Modified kaolin; *Calotropis Procera*; date stones; Adsorption; Heavy metals; Synthetic dyes; Kinetics; Thermodynamics.

## Abréviations

- ATG** : Analyse Thermogravimétrique.
- APTES** : 3-aminopropyltriéthoxysilane.
- BM** : Bleu de Méthylène.
- C<sub>0</sub>** : Concentration initiale (mg/L)
- C<sub>e</sub>** : Concentration résiduelle à l'équilibre du polluant (mg/L).
- CEC** : capacité d'échange cationique.
- CP** : Calotropis Procera
- CTAB** : Bromure d'Hexadecyltriméthyl ammonium.
- DCO** : Demande chimique en oxygène
- DRX** : Diffraction des rayons X
- IRFT** : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
- K08** : Kaolin brute de la wilaya de Bechar-Algérie
- KC** : Kaolin modifié par CTAB.
- KS** : Kaolin modifié par APTES
- LTPO** : Laboratoire des Travaux Publics de l'Ouest-Algérie
- m** : Masse de l'adsorbant (g).
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.
- MET** : Microscopie électronique à transmission.
- MS** : Matière Solide
- ND** : Noyaux de Dattes
- q<sub>e</sub>** : Quantité de polluant par unité de masse de support (en mg/g).
- RC** : Rouge Congo
- SAA** : Spectroscopie d'absorption Atomique.
- Ssp** : Surface spécifique.
- V** : Volume de l'adsorbat (L)
- VG** : Violet de Gentiane
- XPS** : Spectroscopie de Photos électrons X.



## Table des matières

<b>DEDICACES</b> .....	<b>I</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>V</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE, CARACTERISATION ET MODIFICATION DU KAOLIN DE LA REGION DE BECHAR-ALGERIE</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>6</b>
<b>I. GENERALITES SUR LES ARGILES</b> .....	<b>6</b>
I.1. STRUCTURE CRISTALLINE DES ARGILES .....	7
I.1.1. Couche tétraédrique (coordinance 4) .....	7
I.1.2. Couche octaédrique (coordinance 6) .....	8
I.2. CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX .....	8
I.3. ARGILES ET ENVIRONNEMENT .....	10
<b>II. KAOLIN</b> .....	<b>10</b>
II. 1. DESCRIPTION .....	10
II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE KAOLIN .....	11
II.3. UTILISATION DU KAOLIN .....	11
II.4. MODIFICATION ORGANOPHILE DU KAOLIN .....	12
II.4.1. Modification par échange cationique .....	12
II.4.2. Modification par greffage d'organosilanes .....	13
II.5. DESCRIPTION DE L'ADSORPTION SUR LA SURFACE ARGILEUSE .....	13
<b>III. SITE DE PRELEVEMENT DU MATERIAU ETUDIE</b> .....	<b>14</b>
<b>IV. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DU MATERIAU</b> .....	<b>15</b>
IV.1. INDICE DE PLASTICITE .....	15
IV.1.1. Limite de liquidité WL .....	15
IV.1.2. Limite de plasticité WP .....	16
IV.2. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE CEC .....	18
IV.3. SURFACE SPECIFIQUE .....	20
IV.4. TAUX D'HUMIDITE .....	21
IV.5. PH ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE .....	21
<b>V. TECHNIQUES DE CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALURGIQUE</b> .....	<b>21</b>
V.1. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) .....	21
V.2. DIFFRACTION A RAYONS X (DRX) .....	22
V.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	24
V.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS) .....	25

V.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) .....	28
V.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) .....	29
<b>VI. MODIFICATION DU KAOLIN.....</b>	<b>34</b>
VI.1. MODIFICATION DU KAOLIN PAR L'ORGANOSILANE.....	34
VI.1.1.Préparation du kaolin modifié par un organosilane (APTES) .....	34
VI.1.2. Mécanisme de modification du kaolin par un organosilane .....	35
VI.1.3. Caractérisation du kaolin modifié KS .....	37
VI.1.3.1. Spectroscopie Infra Rouge IR-TF .....	37
VI.1.3.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX).....	38
VI.1.3.3. Analyse par thermogravimétrie (TGA) .....	38
VI.1.3.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX) .....	39
VI.2. MODIFICATION DU KAOLIN PAR UN ALKYLAMMONIUM (CTAB) .....	41
VI.2.1. Préparation de kaolin modifié KC .....	41
VI.2.2. Caractérisation de kaolin modifié KC .....	42
VI.2.2.1.Spectroscopie infrarouge .....	42
VI.2.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX).....	43
VI.2.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX) .....	45
VI.2.2.4. Analyse par thermogravimétrie (TGA) .....	46
<b>VII. CONCLUSION .....</b>	<b>46</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>49</b>

**CHAPITRE II : ETUDE CARACTERISTIQUE DES RACINES DE CALOTROPIS PROCERA ET DES NOYAUX DE DATTES DE FEGGOUS..... 54**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>55</b>
<b>I. CALOTROPIS PROCERA.....</b>	<b>55</b>
I.2. DESCRIPTION BOTANIQUE .....	56
I.3. NOMS LOCAUX .....	57
I.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES RACINES DE <i>CALOTROPIS PROCERA</i> .....	57
I.5. ORIGINE GEOGRAPHIQUE ET PERIODE DE RECOLTE .....	58
I.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR) DE CP .....	59
I.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) SUR CP .....	60
<b>II. NOYAUX DES DATTES DE FEGGOUS .....</b>	<b>61</b>
II.1. GENERALITES SUR LE PALMIER DATTIER.....	61
II.2. SYSTEMATIQUE DU <i>PHOENIX DACTYLIFERA</i> L .....	61
II.3 REPARTITION GEOGRAPHIQUE DU PALMIER DATTIER EN ALGERIE .....	61
II.4. DESCRIPTION BOTANIQUE .....	62
II.5. VARIETES DES DATTES .....	62
II.6. PRODUCTION DES DATTES DANS LE MONDE ET EN ALGERIE .....	63
II.7. ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES DATTES DE FEGGOUS.....	63
II.8. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET BIOCHIMIQUE DES NOYAUX.....	63
II.9. DESCRIPTION ET PREPARATION DES NOYAUX .....	64
II.10. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR) DES ND .....	64
II.11. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) SUR ND .....	66
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>68</b>

**CHAPITRE III : PHENOMENE D'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LES MATERIAUX ETUDIES ..... 72**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>73</b>
---------------------------	-----------

<b>I. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....</b>	<b>73</b>
I.1 DEFINITION .....	73
I.2. TYPES D'ADSORPTION .....	74
I.2.1. Adsorption physique .....	74
I.2.2. Adsorption chimique .....	74
I.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	74
I.3.1. Classification d'isothermes d'adsorption .....	74
I.3.2. Modélisations des isothermes d'adsorption.....	75
III.3.2.1. Modèle de Langmuir .....	76
III.3.2.2. Modèle de Freundlich .....	77
<b>II. COLORANTS SYNTHETIQUES .....</b>	<b>77</b>
II.1. MISE EN ŒUVRE DES COLORANTS.....	77
II.1.1. Colorants basiques ou cationiques.....	77
II.1.2. Colorants acides ou anioniques.....	78
II.2. TOXICITE DES COLORANTS .....	78
II.2.1. Dangers potentiels .....	78
II.2.2. Dangers à long terme .....	79
<b>III. RETENTION DE ROUGE CONGO PAR LES SUPPORTS ARGILEUX .....</b>	<b>80</b>
III.1. CARACTERISTIQUES DU COLORANT ROUGE CONGO .....	80
III.1.1. Description .....	80
III.1.2. Toxicité du Rouge Congo.....	81
III.2. ESSAIS D'ADSORPTION DU COLORANT ROUGE CONGO SUR LES DIFFERENTS KAOLINS ET PARAMETRES INFLUENÇANT .....	81
III.2.1. Effet du temps de contact .....	82
III.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant RC .....	83
III.2.3. Influence du pH .....	85
III.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION DE RC.....	87
III.4. CINÉTIQUES D'ADSORPTION DU RC .....	89
III.4.1. Modèle du premier ordre.....	89
III.4.2. Modèle du second ordre .....	91
III.5. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE RC .....	92
<b>IV. RÉTENTION DU VIOLET DE GENTIANE PAR LES SUPPORTS ARGILEUX .....</b>	<b>94</b>
IV.1. CARACTERISTIQUES DU COLORANT VIOLET DE GENTIANE .....	95
IV.1.1. Description .....	95
IV.1.2. Toxicité du violet de gentiane .....	96
IV.2. ESSAIS D'ADSORPTION DU COLORANT VIOLET DE GENTIANE PAR DIFFERENTS KAOLINS ET LES PARAMETRES INFLUENÇANT .....	97
IV.2.1. Effet du temps de contact.....	97
IV.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant VG.....	98
IV.2.3. Effet du pH .....	99
IV.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION DE VG .....	100
IV.4. CINÉTIQUES D'ADSORPTION DU VG.....	102
IV.5. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE VG.....	104
<b>V. RETENTION DES DEUX COLORANTS (RC ET VG) SUR LES SUPPORTS VEGETAUX (RACINES CALOTROPIS PROCERA ET NOYAUX DE DATTES DE FEGGOUS) .....</b>	<b>106</b>
V.1.ESSAIS DE BIOSORPTION ET PARAMETRES INFLUENÇANT .....	106
V.1.1. Effet du temps de contact.....	106
V.1.2. Effet de concentration initiale en colorant .....	107
V.1.3. Effet du pH .....	108
V.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	110
V.3. CINÉTIQUES D'ADSORPTION DU RC ET VG .....	113

V.4. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION .....	115
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>117</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>119</b>

**CHAPITRE IV : PHENOMENE D'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES MATERIAUX ETUDIES**  
**.....127**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>128</b>
<b>I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS .....</b>	<b>128</b>
I.1. SOURCES DES METAUX LOURDS.....	128
I.2. TOXICITE DES METAUX LOURDS .....	130
I.3. ZINC.....	130
I.3.1. Effet du zinc sur la santé.....	131
I.3.2. Impact du zinc sur l'environnement.....	132
I.4. MANGANESE .....	132
I.4.1. Effet du manganèse sur la santé .....	132
I.4.2. Impact du manganèse sur l'environnement .....	133
<b>II. ETUDE DE RETENTION DU ZINC PAR LES SUPPORTS ARGILEUX .....</b>	<b>133</b>
II.1. ESSAIS D'ADSORPTION DES CATIONS METALLIQUES Zn(II) PAR LES DIFFERENTS KAOLINS ET PARAMETRES INFLUENÇANT .....	133
II.1.1. Effet du temps de contact .....	134
II.1.2. Effet de la concentration initiale en Zn (II).....	135
II.1.3. Effet du pH.....	136
II.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	139
II.2.1. Modèle de Langmuir .....	140
II.2.2. Modèle de Freundlich .....	141
II.3. CINÉTIQUES D'ADSORPTION .....	142
II.3.1. Modèle du premier ordre.....	142
II.3.2. Modèle du second ordre .....	143
II.4. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION .....	144
<b>III. ETUDE DE RETENTION DU MANGANESE PAR LES SUPPORTS ARGILEUX.....</b>	<b>146</b>
III.1. ESSAIS D'ADSORPTION DES CATIONS METALLIQUES Mn(II) PAR LES DIFFERENTS KAOLINS ET PARAMETRES INFLUENÇANT .....	146
III.1.1. Effet du temps de contact .....	147
III.1.2. Effet de la concentration initiale en Mn (II) .....	148
III.1.3. Effet du pH.....	149
III.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	151
III.2.1. Modèle de Langmuir .....	151
III.2.2. Modèle de Freundlich .....	152
III.3. CINÉTIQUES D'ADSORPTION .....	153
III.4. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION .....	155
<b>IV. RETENTION DES CATIONS METALLIQUES Zn(II) ET Mn(II) PAR LES RACINES DE CALOTROPIS PROCERA (CP) ET LES NOYAUX DE DATTE (ND) .....</b>	<b>157</b>
IV.1. ESSAIS DE BIOSORPTION ET PARAMETRES INFLUENÇANT.....	157
IV.1.1. Effet du temps de contact.....	157
IV.1.2. Effet de la concentration initiale.....	158
IV.1.3. Effet du pH .....	159
IV.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	160
IV.3. CINÉTIQUE D'ADSORPTION .....	162
IV.4. ETUDE THERMODYNAMIQUE .....	164

<b>V. COMPARAISON DE LA RÉTENTION DU ZN (II) ET MN(II) PAR LES SUPPORTS ARGILEUX K08, KC ET KS ET LES SUPPORTS VÉGÉTAUX CP ET ND À D'AUTRES ÉTUDES DE LA LITTÉRATURE.....</b>	<b>165</b>
V.1. RÉTENTION DES IONS MÉTALLIQUES ZN(II) .....	165
V.2. RÉTENTION DES IONS MÉTALLIQUES MN(II).....	166
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>169</b>
<b><u>CONCLUSION GENERALE .....</u></b>	<b><u>176</u></b>

# **Introduction générale**

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...).

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques... etc. L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption.

L'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé. Ainsi, la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère utile.

Les minéraux argileux, en l'occurrence la famille des smectites, sont les matériaux les plus considérés en raison de leurs propriétés réputées d'adsorption et de rétention des polluants ainsi que de la possibilité de leur modification et/ou leur fonctionnalisation.

Les méthodes de fonctionnalisation des argiles sont des techniques assez récentes qui font actuellement l'objet d'efforts soutenus pour une transposition industrielle. La montmorillonite du Wyoming commerciale demeure le minéral le plus étudié et utilisé. L'Algérie, en dépit de son potentiel énorme en argiles, accuse un certain retard dans l'utilisation de ces procédés pour produire de nouveaux matériaux argileux à haute valeur ajoutée susceptibles de conduire à des applications innovantes.

Dans ce contexte, nous situons notre travail qui repose sur la valorisation du kaolin, un matériau local et abondant de la région de Bechar (sud-ouest Algérien) dans la rétention de différents polluants inorganiques tels que les métaux lourds et organiques tels que les colorants (de type anionique et cationique).

La démarche scientifique adoptée consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch. Pour cela nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir adsorbant du matériau utilisé, en particulier, le pH de la solution, la concentration initiale en polluant, le temps de contact et la température. Une modification dans la charge de l'espace interfoliaire du kaolin en utilisant un agent cationique ou anionique, est aussi employée pour étudier l'affinité du kaolin naturel et modifié vis-à-vis la charge de l'espèce polluante afin d'améliorer son utilisation dans le domaine des traitements des eaux.

Comme le sud-ouest Algérien est riche aussi en palmier dattier et d'autres espèces végétales exotiques comme *Calotropis Procera* (CP) nommé aussi pommier de Sodome, nous avons pensé à valoriser aussi les racines de cette plante et les noyaux de dattes (ND) de la région et les utiliser comme matériaux biosorbants pour la dépollution des eaux.

L'objectif de cette thèse est de :

- Valoriser un gisement Algérien de kaolin qui n'a jamais été exploité au paravent.
- Valoriser deux autres matériaux d'origine végétale, les racines de *Calotropis Procera* et les noyaux de dattes qui sont des matériaux abondants et économiques.
- Faciliter le mode de traitement des eaux polluées en utilisant une méthode simple et pas couteuse.
- Améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux de rejet en améliorant les propriétés adsorbantes du support (modification du kaolin).
- Sauvegarder l'environnement des effets néfastes des polluants.

Afin de bien traiter notre sujet nous l'avons divisé en quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude des propriétés, caractérisations et modifications du kaolin. Après un bref aperçu bibliographique, les expériences et les résultats



des différentes techniques de caractérisation physicochimique, d'analyse chimique et minéralurgique, ainsi que les modifications du kaolin de la région de Bechar sont présentés.

L'étude caractéristique et bibliographique des racines de *Calotropis Procera* et des noyaux de dattes de Feggous fait l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la rétention de deux types de colorants synthétiques utilisés dans l'industrie, un anionique qui est le Rouge Congo (RC) et l'autre cationique qui est le Violet de Gentiane (VG) par les supports argileux naturel et modifiés (K08, KS et KC) et par les supports végétaux (CP et ND). Des généralités sur le phénomène d'adsorption et sur les colorants synthétiques suivis par les protocoles expérimentaux utilisés lors de l'adsorption de chaque colorant et les résultats de ces essais d'adsorption feront l'objet de ce chapitre.

La rétention des métaux lourds par ces supports argileux et végétaux a fait l'objet du quatrième chapitre qui consiste à donner quelques généralités sur les métaux lourds suivis des différents résultats concernant l'adsorption de chaque métal ( $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ).

Et enfin, une conclusion qui permet de dégager l'ensemble des résultats de ce travail.

---

# **Chapitre I : Etude, Caractérisation et modification du kaolin de la région de Bechar-Algérie**

---

## Introduction

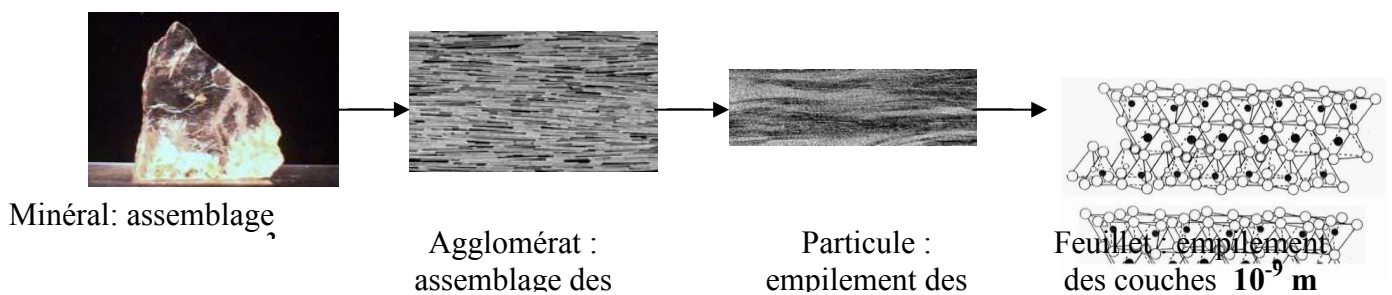
L'argile est une matière première abondante, qui a une énorme variété d'applications et des propriétés qui dépendent largement de sa structure minérale et de sa composition, mais aussi d'autres facteurs supplémentaires: la composition minéralogique non argileuse (ex : sulfates, oxydes de fer, de manganésium...), la présence de matière organique, le type et la quantité des ions échangeables, ainsi que la texture du matériau.

Quelque soient les objectifs recherchés dans une étude, il est de règle d'effectuer initialement l'identification de l'argile concernée. Cette procédure permet d'effectuer une classification des minéraux rencontrés, et surtout d'orienter l'étude souhaitable.

Dans ce chapitre nous donnerons une description à l'adsorbant de type argile, et plus précisément le kaolin sur lequel se basent nos travaux ensuite nous exposons les paramètres de classification nécessaires pour révéler la nature et les propriétés de notre support adsorbant. Les protocoles expérimentaux, les résultats de caractérisation du matériau ainsi que les procédures de sa modification seront aussi détaillés.

### I. Généralités sur les argiles

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « Argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4  $\mu\text{m}$ ), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique (**Baron, 1971**).



**Figure I.3** Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles.

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'un agglomérat (Figure I.3) qu'on peut transformer en une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement inférieur à  $4\mu\text{m}$ ) ; nous allons utiliser le terme "agrégat" pour représenter les argiles à l'état poudreux, Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "feuillet", ces derniers sont reliés entre eux

par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals (Lertwimolnun, 2006).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde se justifie par (Pedro, 1994):

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (montmorillonite, kaolinite.....) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées des oxydes et hydroxydes de silicium (le quartz et le cristobalite), des minéraux ferrifères (hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ ), des carbonates (calcite  $CaCO_3$ , dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ ), des oxydes et hydroxydes d'aluminium (la gibbsite  $Al(OH)_3$ ) et de la matière organique (Benguella, 2009).

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tels que: céramique, agriculture, géologie....etc. Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...). Les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation), les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants. Quel que soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante, car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral.

### **I.1. Structure cristalline des argiles**

Une particule d'argile est formée d'un empilement de feuillets élémentaires constitués par l'association de deux unités structurales de base : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine et éventuellement de magnésium.

#### **I.1.1. Couche tétraédrique (coordination 4)**

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central  $Si^{+4}$  ( $SiO_4^{4-}$ , dominant) et/ou  $Al^{3+}$  ( $AlO_4^{5-}$ , fréquent) et/ou  $Fe^{3+}$  ( $FeO_4^{5-}$ , occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le

quatrième étant l'oxygène apical). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (Figure I.4). La formule générale de cet ensemble est  $n [(Si_2O_5)^{-2}]$ .

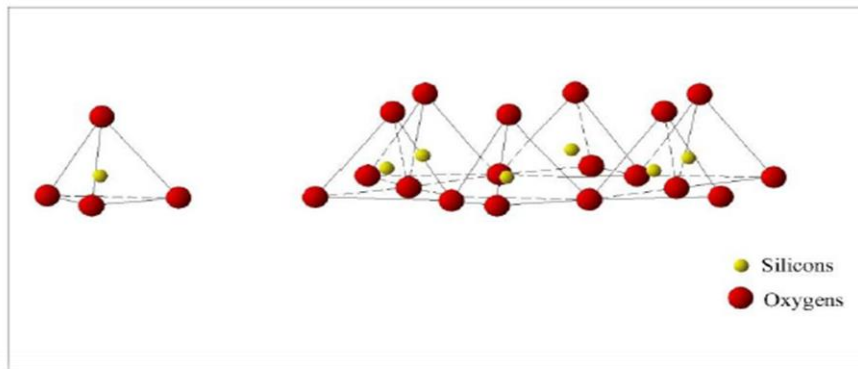


Figure I.4. Eléments structuraux des tétraèdre (Errais, 2011).

### I.1.2. Couche octaédrique (coordinance 6)

Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement  $Al^{3+}$  et/ou  $Fe^{3+}$  et/ou  $Mg^{2+}$  et/ou  $Fe^{2+}$ .

Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique.

Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique (figure I.5). La formule générale de ce groupement est  $n [Al_2(OH)_6]$  ou  $n [Mg_3(OH)_6]$ .

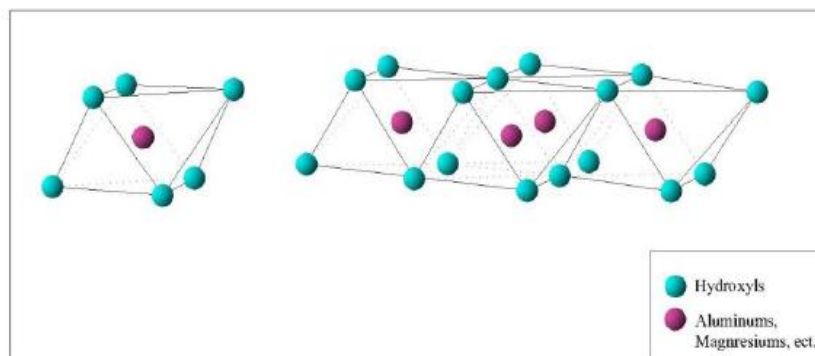


Figure I.5. Eléments structuraux des octaèdre (Errais, 2011).

## I.2. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (Caillère, 1982) et plus tard, ceux de (Pedro, 1994) ont permis d'aboutir à une classification des argiles selon la structure et l'épaisseur du feuillet (tableau I.2).

**Tableau I.2** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèces (Benguella, 2009).

<b>Groupe de Minéraux Argileux</b>	<b>Espèce Minérale</b>	<b>Structure</b> T = Couche de tétraèdres O = Couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O    O-T
Smectites  Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T    T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O    T-O-T-O

Nous distinguons ainsi quatre groupes :

- Minéraux de type 1 / 1 (feuillelet à deux couches ou séries T : O) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- Minéraux de type 2 / 1 (feuillelet à trois couche ou série T : O : T) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuilletts comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :
  1. Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas d=10 Å avec des cations K<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire.
  2. Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec d=15 Å.
- Minéraux de type 2 / 1 / 1 (feuillelet à quatre couches ou série T :O :T :O) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux

couches de tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite  $d=14 \text{ \AA}$ .

- Minéraux interstratifiés : un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Il est considéré comme irrégulier si l'empilement est aléatoire.

### **I.3. Argiles et environnement**

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement:

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl);
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles.

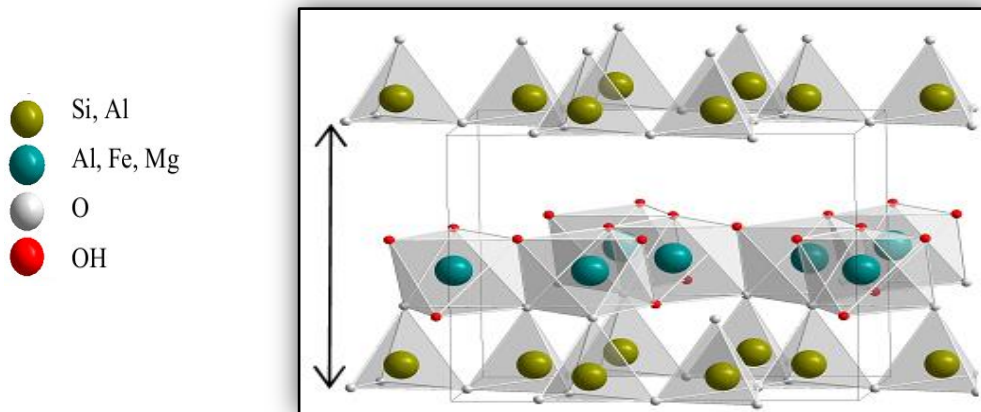
L'argile utilisée dans nos études est le kaolin, les détails concernant la structure et les propriétés de ce silicate sont fournis dans ce qui suit.

## **II. Kaolin**

### **II. 1. Description**

Le kaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  et fait partie de la famille des phyllosilicates. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines. La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, les autres membres étant relativement rares tels que, l'halloysite, la dickite, la nacrite...etc. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert (**Baronnet, 1988**).

Le kaolin fait partie de la famille des phyllosilicates de type 1/1, il est constitué d'une succession alternée de feuillets en tétraèdre (silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium). Les deux feuillets sont liés de telle manière que les sommets du feuillet de silice et ceux d'une des couches du feuillet en octaèdre ne forment qu'une seule et même couche. Les couches de bases successives sont maintenues ensemble par les liens d'hydrogène entre les hydroxyles du feuillet en octaèdre et les atomes d'oxygène du feuillet en tétraèdre (Figure I.6).



**Figure I.6.** Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1 (Delavernhe, 2011)

## II.2. Propriétés physico-chimiques de kaolin

Ces propriétés ont été largement étudiées par Cases (Cases et al., 1991), et Murray (Murray, 1991). Le kaolin est considéré comme :

- Un minéral non gonflant ;
- Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales ;
- pH neutre ou basique ;
- Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment) ;
- Doux et non abrasif ;
- Plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et d'électricité.

## II.3. Utilisation du kaolin

La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin, est utilisé comme charge renforçant dans la fabrication du caoutchouc naturel, de certains caoutchoucs synthétiques, de matières thermoplastiques (résines vinyliques), de peintures antiacides, de savons hydrocarburés. En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, il est utilisé dans la fabrication de porcelaine.



Le kaolin peut également jouer le rôle d'un diluant, adsorbant ou transporteur ; il peut être utilisé comme vecteur de médicament, produit pharmaceutique, produit de beauté comme il peut être utilisé dans la fabrication des engrais, insecticides, détergents et en tannerie de cuirs et polissage (Murray, 1991 ; Bundy, 1993).

Nous sommes intéressés par son rôle d'adsorbant, pour nos études de recherches. Nous l'utilisons à son état naturel et à un état modifié pour une étude comparative.

#### **II.4. Modification organophile du kaolin**

Les minéraux argileux modifiés ont suscité un grand intérêt en raison de leur importance académique et industrielle. Ils ont trouvé de nombreuses applications dans le contrôle rhéologique des peintures et des graisses (Murray, 2000 ; Chtourou et al, 2006), dans l'élimination des contaminants organiques (Witthuhn et al, 2005), et comme précurseurs dans la synthèse de polymères nanocomposites intercalés (Lin et al, 2001). Ils sont également utilisés comme modèles pour étudier la partition des composés organiques dans la matière organique du sol dans le domaine du dépistage de nouvelles fossiles (Zhu, 2003).

Deux principaux procédés sont retenus pour modifier les silicates lamellaires:

- L'échange cationique des ions présents (sodium ou calcium) dans l'espace interfoliaire avec des cations organiques connus, le plus souvent des sels d'alkylammonium (Pavan, 2000) ou de phosphore (Wikie, 2001).
- Le greffage d'organosilanes ou des molécules organiques polaire ou peu polaire dans les galeries interfoliaires des feuillets (Li, 2008)

##### **II.4.1. Modification par échange cationique**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites. Les substitutions isomorphes de la kaolinite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une capacité d'échange cationique suffisamment importante, pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace interfoliaire, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieux aqueux (Khirani, 2007). Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium de la forme générale  $[(CH_3)_3NR]^+$  ou  $[(CH_3)_2NRR']^+$ , où R est un hydrocarbure alkyle (Xi, 2007; Frost, 2008 ; Vidal, 2009).

Le type d'ion alkylammonium joue également un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

#### II.4.2. Modification par greffage d'organosilanes

Un organosilane est un composé organo fonctionnel de formule générale  $R_n Si X_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ), où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate) et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Nous nous focaliserons principalement sur l'APTES, nom abrégé du 3-aminopropyltriéthoxysilane, qui est de la famille des alcoxyorganosilanes.

Les agents modificateurs du silane sont d'abord convertis en formant des réactives du silanol par hydrolyse, qui réagissent alors avec les groupes d'hydroxyles attachés sur la surface argileuse pour créer des bases de Lewis (N-immobilisées) dans l'espace interfoliaire (Zhu, 2009). On peut prévoir alors que le greffage d'organosilanes sur les feuillets d'argile améliorera ses propriétés adsorbantes vis-à-vis les polluants cationiques.

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) était utilisé par divers chercheurs dans le but d'effectuer une modification des argiles, parmi eux nous citons : (Xue, 2011) et (Yang, 2012).

#### II.5. Description de l'adsorption sur la surface argileuse

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (Figure I.7) : les faces basales (plans (00l)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques.

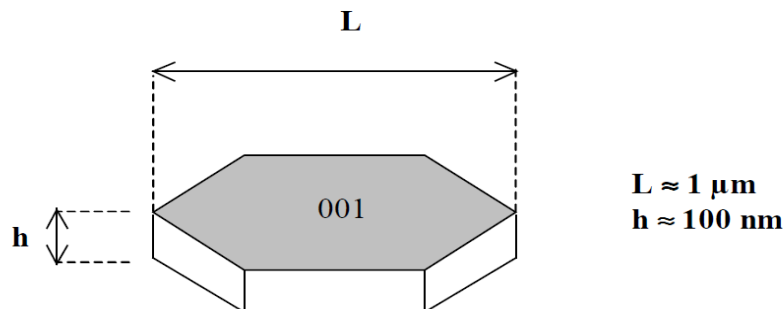


Figure I.7. Structure d'une plaquette de kaolinite (Carty, 1999).

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption, en absence, bien entendu, d'accumulation de matière (ou formation de précipité) à l'interface liquide-solide. De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile (Zhou, 1992). Les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH (Tombàcz, 2004).

### III. Site de prélèvement du matériau étudié

Le matériau minéral qui a servi comme support adsorbant est le kaolin d'origine de Tabelbala qui est située à environ 350 km au sud ouest de la wilaya de Béchar (Figure I.8), d'où nous lui donnons l'abréviation K08 (code postal de la wilaya).

Ce gisement appartient au Silurien des monts d'Ougarta, il est dit aussi le gisement de Makhlouf, qui est près du village de Makhlouf. Il se présente sous forme d'une carrière, prolongée localement par des galeries (Figure I.9) ; il présente des recouvrements faibles. Les autochtones exploitent ce gisement uniquement dans l'amendement des terres agricoles, hautement dominées par la fraction sableuse et aussi dans la confection de l'étanchéité de leurs habitats.



**Figure I.8.** Localisation de la commune Tabelbala dans la wilaya de Bechar en Algérie



Figure I.9. Gisement du kaolin à Tabelbala – Bechar

#### IV. Caractérisation physicochimique du matériau

La démarche expérimentale consiste à effectuer une série d'essais pour déterminer un bon nombre de paramètres et d'indices permettant l'identification du matériau argileux. Les expériences de caractérisation physicochimique ont été réalisées au niveau du Laboratoire des Travaux Publics de l'Ouest (*LTPO*, unité de Bechar) sur un échantillon de sol provenant de la région de Tabelbala. Nous avons pu déterminer un ensemble de paramètres :

- Indice de plasticité
- Capacité d'échange cationique
- Surface spécifique
- Taux d'humidité
- pH
- Conductivité électrique

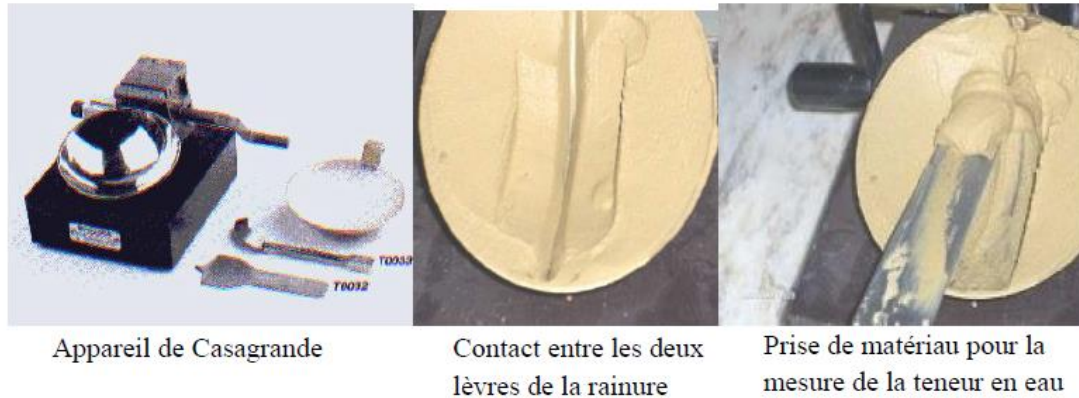
##### IV.1. Indice de plasticité

L'indice de plasticité est donné par les limites d'Atterberg qui permettent de déterminer les teneurs en eau et qui correspondent aux changements de l'état du matériau, il existe deux limites :

##### IV.1.1. Limite de liquidité *WL*

La limite de liquidité se fait par la méthode de la coupelle de Casagrande. Elle caractérise la transition entre un état liquide (le sol est humide et déformable) et un état plastique qui correspond à une fermeture en 25 chocs.

Pour déterminer la limite de liquidité, il faut étendre sur une coupelle une couche du matériau (figure I.10) dans laquelle nous traçons une rainure au moyen d'un instrument en forme de V; l'outil à rainurer devra être tenu perpendiculairement à la coupelle en présentant sa partie biseautée face à la direction du mouvement. Ensuite, imprimer à la coupelle des chocs semblables en comptant le nombre de chocs N nécessaires pour fermer la rainure sur 2 cm (AFNOR, 1995).



**Figure I.10.** Détermination de la limite de liquidité.

Si l'on étudie expérimentalement la relation qui lie le nombre de chocs N à la teneur en eau W, on constate que la courbe représentative de cette relation est une droite en coordonnées semi-logarithmiques (échelle arithmétique pour les teneurs en eau, logarithmiques pour le nombre de chocs) lorsque le nombre de chocs est compris entre 15 et 35, (Costet, 1983).

Pour le même intervalle des valeurs de N, la formule approchée est:

$$WL = W \left( \frac{N}{25} \right)^{0.121} \quad (I.1)$$

Cette formule représente également assez bien les résultats expérimentaux. On peut donc employer cette dernière formule qui permet de déterminer la limite de liquidité à l'aide d'une ou deux mesures seulement. On peut également construire point par point. Il est nécessaire pour cela de réaliser plusieurs essais qui s'échelonnent régulièrement entre 15 et 35 ou mieux 20 et 30 chocs.

#### **IV.1.2. Limite de plasticité WP**

Pour déterminer la limite de plasticité, on roule l'échantillon en forme de cylindre qu'on amincit progressivement (Figure I.11). La limite de plasticité est la teneur en eau du

cylindre qui se brise en petits tronçons de long au moment où son diamètre atteint 3 mm. Il faut donc réaliser des rouleaux de 3 mm de diamètre sans pouvoir faire de rouleaux plus fins. On exécute en général deux essais pour déterminer cette limite (AFNOR, 1995).

Trois cas peuvent se présenter :

- Le bâtonnet confectionné commence à se fissurer quand il atteint une longueur de 10 cm et un diamètre de 3 mm. Dans ce cas, l'argile est à la limite de plasticité et il faut la mesurer.
- L'argile est encore fluide et vous n'arrivez pas à confectionner le bâtonnet. Il faut sécher un peu le matériau.
- Le bâtonnet commence à se fissurer trop tôt, le matériau est sec. Il faut l'humidifier un peu.



Figure I.11. Détermination de la limite de plasticité.

L'indice de plasticité est la différence entre les valeurs de WL et WP il est déterminé comme suit :

$$IP (\%) = WL - WP \quad (I.2)$$

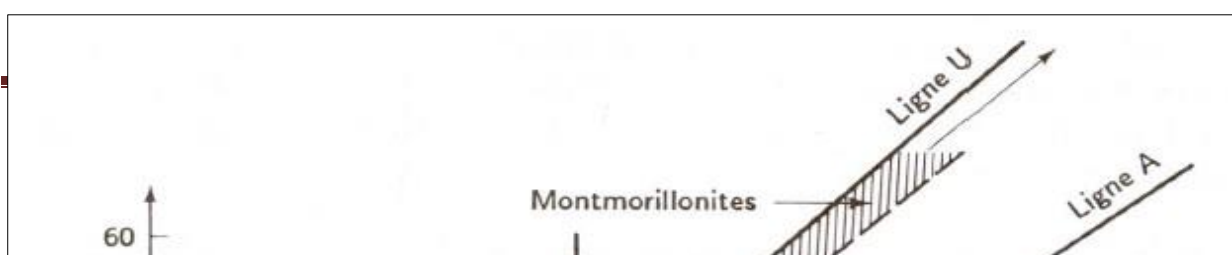
Nos résultats sont mentionnés dans le tableau I.2 :

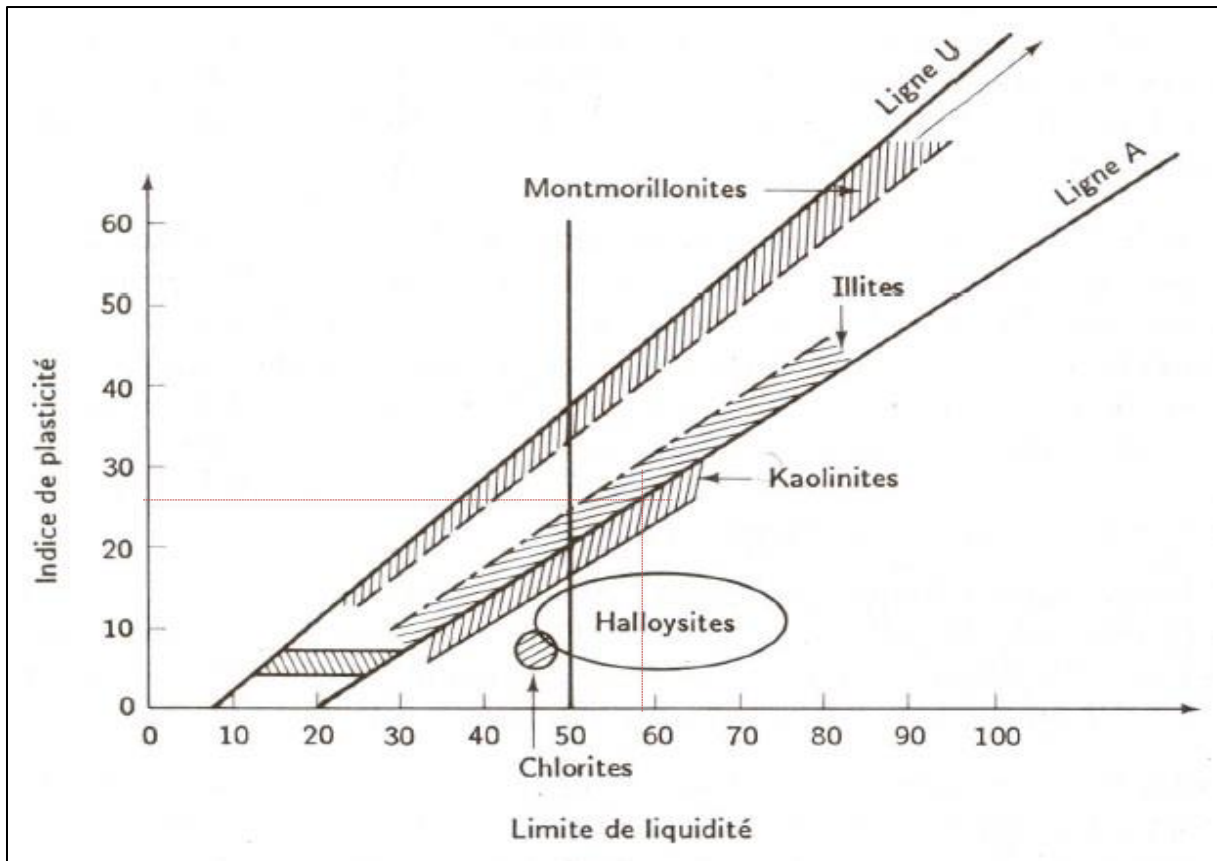
Tableau I.2. Valeurs des limites d'Atterberg de l'échantillon de Tebalbala

WL%	WP%	IP%
58.15	33.04	25.11

Dans un premier temps, ces paramètres de plasticité vont nous permettre d'identifier la nature de notre argile, en se servant de l'abaque de Casagrande (Figure I.12).

Le point de coordonnées (**IP = 25.11%**, **WL = 58.15%**) est situé juste au-dessous de la ligne A dans la zone Hachurée qui indique la Kaolinite, ceci indique que la fraction argileuse identifiée correspond bien à la Kaolinite





**Figure I.12:** Abaque de plasticité de Casagrande et position des minéraux argileux les plus connus (Casagrande, 1948)

#### IV.2. Capacité d'échange cationique CEC

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique, qui est définie comme étant le nombre de cations qu'il est possible de substituer les cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires. La CEC des minéraux argileux est exprimée en meq/100g.

Nous avons utilisé le test du bleu de méthylène pour déterminer la capacité d'échange cationique de notre argile ; pour cela nous avons suivi les étapes suivantes, selon (Azzouz, 2006 ; Tingué, 2010) :

❖ *Détermination du pourcentage du poids sec :*

Placer 1g d'échantillon d'argile dans l'étuve (105°C) et laisser pendant 24h. Peser à nouveau l'échantillon. L'équation (II.4) détermine le pourcentage du poids sec :

$$p_s = \frac{P_{\text{après}}}{P_{\text{avant}}} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

$P_{\text{après}}$  : poids de l'échantillon après l'étuvage.

$P_{\text{avant}}$  : poids de l'échantillon avant l'étuvage.

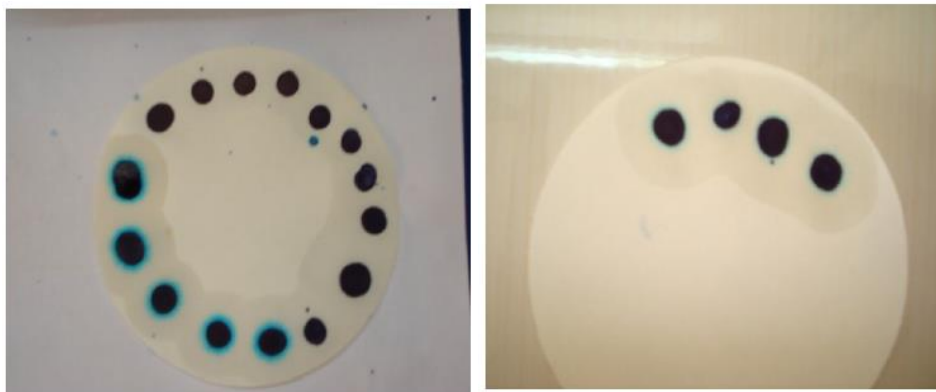
❖ *Préparation de la solution de bleu de méthylène (0,01M)*

❖ *Détermination de la capacité d'échange cationique:*

Peser 1,5g d'argile qui est passée au tamis 80  $\mu\text{m}$ . Ajouter 20 mL d'eau distillée en agitant pendant 2h ensuite laisser reposer 4h. Ajouter 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M pour faciliter le titrage (point de virage claire) ensuite 2 mL du bleu de méthylène, l'agitation est maintenue pendant 5 minutes puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :

- **Test positif** : Nous pouvons dire que le test est positif si la tache déposée sur le papier filtre forme une auréole (figure I.13). Dans ce cas, procéder au test de vérification après 5 minutes d'agitation sans introduire 2 mL du bleu de méthylène ; si les auréoles disparaissent ajouter à nouveau 2 mL ; par contre si les auréoles persistent après 5 minutes, laisser agiter la suspension pendant 20 minutes de plus et répéter le test de la tache ; si les auréoles disparaissent, ajouter prudemment quelques gouttes et procéder au test, si les auréoles persistent après 25 minutes, l'essai sera terminé.
- **Test négatif** : On dira que le test de la tâche est négatif si la tache déposée sur le papier filtre est sans auréole (figure I.14). Dans ce cas, ajouter 2ml de bleu et laisser agiter pendant 5 minutes puis refaire l'essai de la tâche. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire (Tant que le test de la tâche restera négatif).

**Remarque:** Pendant tout le déroulement de l'essai, l'agitation n'est jamais interrompue.



**Figure I.13.** Test positif de la tâche.    **Figure I.14.** Test négatif de la tâche

La valeur de CEC est calculée à partir de la relation suivante (Tingué, 2010):



$$CEC = \left( \frac{100 \cdot V}{P_s \cdot m} \right) \times C_{BM} \quad (I.4)$$

$V$  : volume du bleu de méthylène ajouté (ml).

$m$  : poids de l'échantillon (1,5 g).

$P_s$  : pourcentage du poids sec de l'échantillon.

$C_{BM}$  : concentration du bleu de méthylène.

La capacité d'échange cationique des argiles de type kaolinite est entre 3-15 meq/100g (**Morel, 1996**). Notre argile présente une CEC de 8.01 meq/100g qui est relativement importante dans cette gamme, en comparaison avec un autre kaolin Algérien de Tamazert-Mila qui présente une CEC=5 meq/100g (**Benguella, 2009**), ceci est probablement dû à la présence dans notre kaolin, d'un autre type d'argile autre que la kaolinite tel que l'illite que nous allons le confirmer en DRX par la suite et qui présente une CEC plus élevée.

### IV.3. Surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation des argiles. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule y compris la porosité.

Pour déterminer la surface spécifique développée par les grains du kaolin, nous avons procédé aussi au test de la tâche du bleu de méthylène, ensuite nous nous servant de l'équation suivante :

$$S_{sp} = \left( \frac{V_B}{100} \right) \cdot \left( \frac{N}{373} \right) \cdot 130 \cdot 10^{-20} \quad (I.5)$$

$$\Rightarrow S_{sp} = 20.93 V_B \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Sachant que la masse moléculaire du bleu de méthylène = 373g et la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de  $130 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ,  $N$  est le nombre d'Avogadro.

La surface spécifique de notre Kaolin est de  $10.60 \text{ m}^2\text{/g}$  ; elle se situe bien dans l'intervalle de  $5 - 20 \text{ m}^2\text{/g}$  qui correspond la surface spécifique totale des argiles de type kaolinite selon (**Harrat, 2007**).

#### **IV.4. Taux d'humidité**

Pour révéler ce paramètre, il faut :

Sécher 10g d'argile ( $m_0$ ) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24h à 105°C). Peser l'échantillon séché ( $m_1$ ). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante (**Inglethorpe, 1993**) :

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (I.6)$$

Le taux d'humidité de notre argile est de 1.4%, un pourcentage très faible et tout à fait normale pour une argile d'une zone aride.

#### **IV.5. pH et Conductivité électrique**

Après avoir préparé une suspension d'argile dans de l'eau distillée et la mettre sous agitation nous pouvons mesurer le pH et la conductivité électrique avec pH mètre et un conductimètre. Les références des appareils utilisés sont respectivement (TitraLab Model TIM800) et (Phyme 13701.93 Germany).

Le pH obtenu pour notre argile qui est de 6.9 révèle un caractère relativement neutre et sa conductivité est de 0.37 $\mu$ s/cm, ce qui est tout à fait normale pour un matériau faiblement conducteur d'électricité comme le kaolin.

Ces valeurs sont en accord avec la littérature qui montre un pH neutre ou basique et une conductivité < 1 pour les kaolins. Nous citons par exemple les travaux de (**Michot, 2008** et **Kaya, 2001**).

### **V. Techniques de caractérisation chimique et minéralurgique**

Nous avons pu caractériser nos échantillons avec différentes Techniques d'analyse: IR, RX, XPS, ATG, MEB et MET à l'université de Nancy-France.

#### **V.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres FTIR dans la zone centrale (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été obtenus avec un spectromètre RERKIN ELMER 2000 FTIR par la technique de KBr disque pressé (1 mg de l'échantillon et de 200 mg de KBr).

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Le spectre du kaolin brut est montré à la figure I.15. Les principales bandes observées à  $3698\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la vibration d'élongation O-H. L'étirement  $\text{H}_2\text{O}$  a été également trouvé à  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes à  $1033\text{ cm}^{-1}$  et  $984\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées aux liaisons Si-O dans les  $\text{SiO}_4$  (Granizo, 2007). L'autre bande à  $913\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration de  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$  (San Cristóbal, 2010) et les bandes à  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  et  $694\text{ cm}^{-1}$  à l'élongation symétrique Si-O (Galan, 1996). En fin l'absorption à  $535\text{ cm}^{-1}$  a été affecté en tant que Si-O- $\text{Al}^{\text{VI}}$ , où l'Al est en coordination octaédrique (San Cristóbal, 2010).

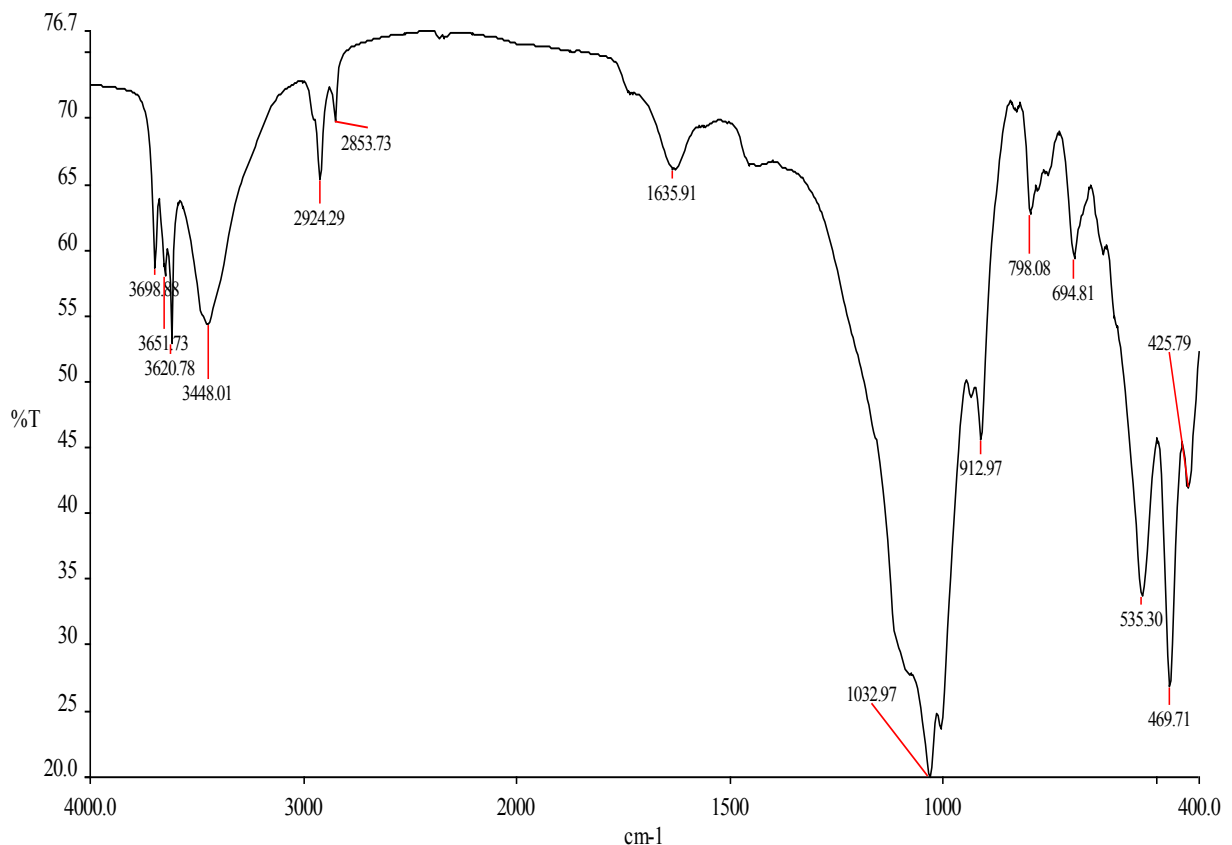


Figure I.15. Spectre IR du Kaolin.

## V.2. Diffraction à rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre de marque PANALYTICAL MPD.

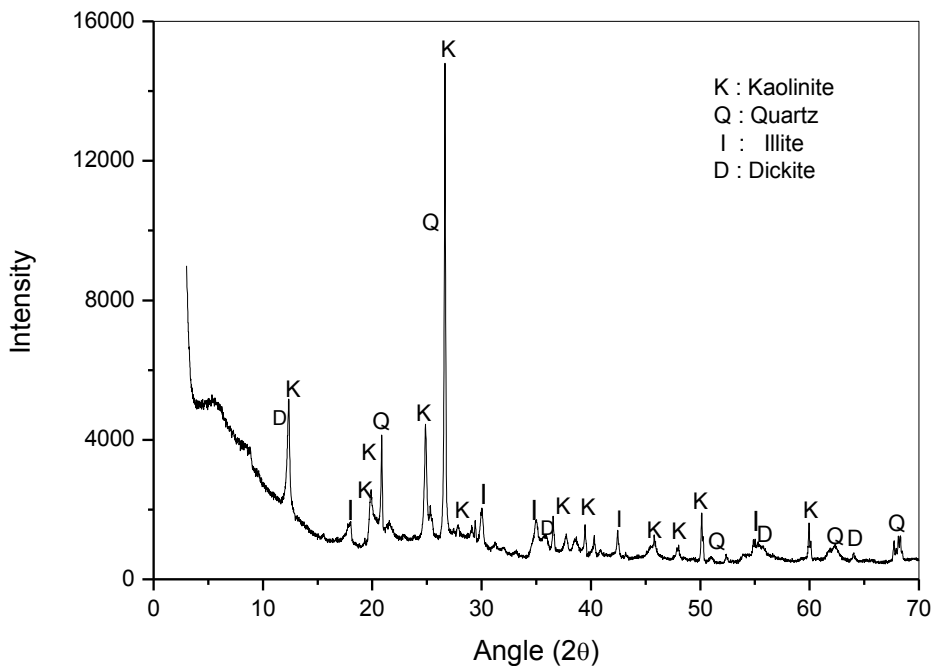
Une Analyse quantitative réalisée avec le logiciel Topas (Bruker XAS) avec un facteur rwp = 16% a révélé la présence de Kaolinite (qui est le minéral majoritaire), d'illite, de quartz et une

faible proportion de dickite ; l'ensemble forme notre kaolin. Selon (Murray, 2007), l'illite, la dickite et d'autres espèces argileuses telles que l'halloysite, et la nacrite sont considérées comme impuretés communes dans les kaolins.

La dickite fait partie du groupe kaolinite, ce qui fait que sa composition est la même  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  et elle est aussi de type 1/1, seulement, l'orientation des hydroxyles est différente ce qui donne un angle planaire différent et par la suite une diffraction de rayons X différente.

L'illite est un phyllosilicate 2/1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites telles que la montmorillonite, qui est compensée par des ions potassium. L'illite a une capacité d'échange cationique faible par rapport à la montmorillonite et plus élevée que la kaolinite.

Le spectrographe de diffraction des rayons X du kaolin est représenté à la figure I.16. Il montre trois pics de diffraction intenses à la valeur  $2\theta$  de  $12,4^\circ$ ,  $24,8^\circ$  et  $26,6^\circ$ , des pics moins intenses à  $2\theta$  de  $36,7^\circ$ ,  $39,6^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $50,1^\circ$  et  $60,1^\circ$  et des bosses à  $2\theta = 19,8$  à  $21,9^\circ$ ,  $37,8 - 39,2^\circ$  et de  $44,8$  à  $46,9^\circ$ , qui sont tous associés à la kaolinite (K). Des pics de diffraction de quartz (Q) pourraient être trouvés à des valeurs  $2\theta$  de  $20,9^\circ$ ,  $26,4^\circ$ ,  $50,9^\circ$ ,  $62,3^\circ$  et  $68,1^\circ$ . L'illite (I) a été détectée à  $2\theta = 17,9^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $35,1^\circ$ ,  $42,4^\circ$  et  $55^\circ$ . Et la dickite a été détectée à  $2\theta = 12,23^\circ$ ,  $35,66^\circ$ ,  $55,55^\circ$  et  $63,95^\circ$ .



**Figure I.16.** DRX du kaolin

### V.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une thermobalance SETARAM SETSYS a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de nos échantillons. Les échantillons ( $m=20$  mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 20 à 900°C (10°C/min) sous un flux atmosphérique. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, 2 analyses ont été effectuées par échantillon. Une étape de combustion est nécessaire entre deux analyses pour éliminer les particules résiduelles dans le dispositif.

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Le traitement thermique du kaolin brut entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). Globalement, il est apparu que la déshydroxylation du kaolin est une réaction complexe gouvernée par des mécanismes de diffusion bidimensionnelle et tridimensionnelle (Nabajyoti, 2002).

Les résultats des analyses thermogravimétriques sont indiqués sur la figure I.17. Nous observons que dans la gamme de température 100 à 450 °C il y a une déshydratation, et de 450 à 900 °C, il y a la déshydroxylation avec la décomposition de la matière organique.

Donc, l'ATG montre que l'échantillon d'argile utilisé dans la présente étude n'est pas une argile minérale pure et révèle la présence de la matière organique.

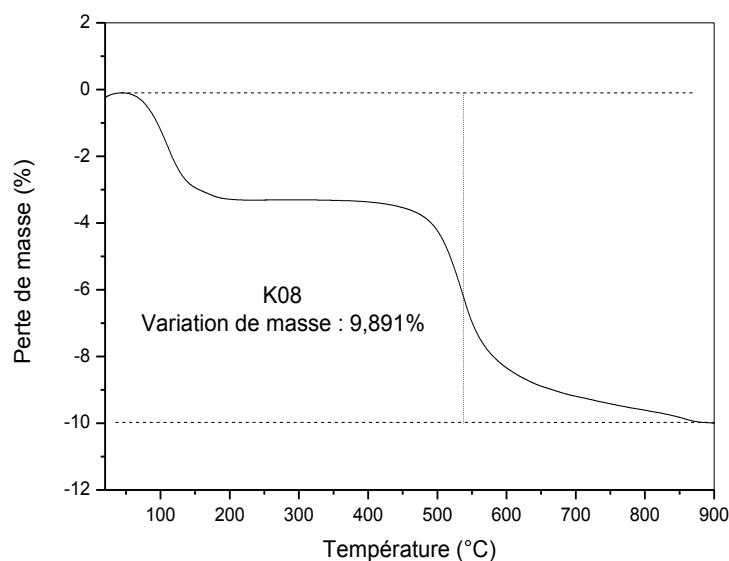


Figure I.17. Thermogramme ATG du kaolin brut

#### V.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une des techniques principales utilisées pour l'analyse de la composition des surfaces des matériaux, en l'occurrence les minéraux argileux. Le principe de cette technique est fondé sur la mesure de la distribution d'énergie cinétique des électrons (photoélectrons) émis à partir des orbites des éléments constituant un échantillon solide lorsque celui-ci est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique.

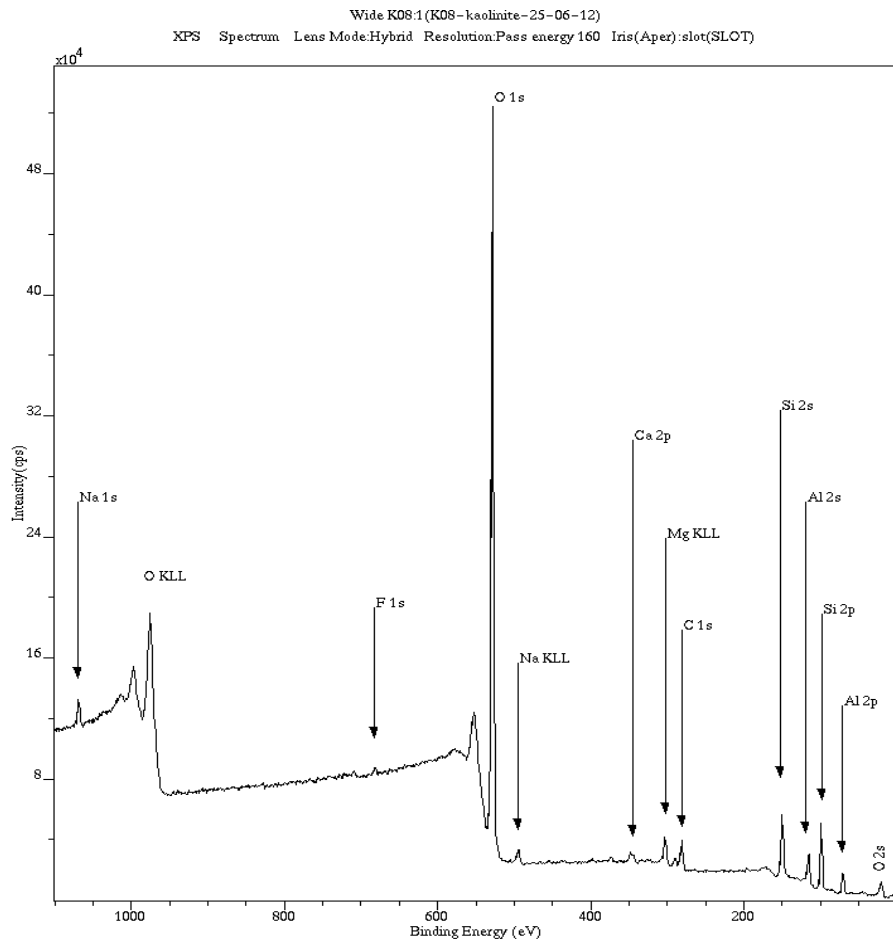


Figure I.18. Spectre XPS du kaolin brut

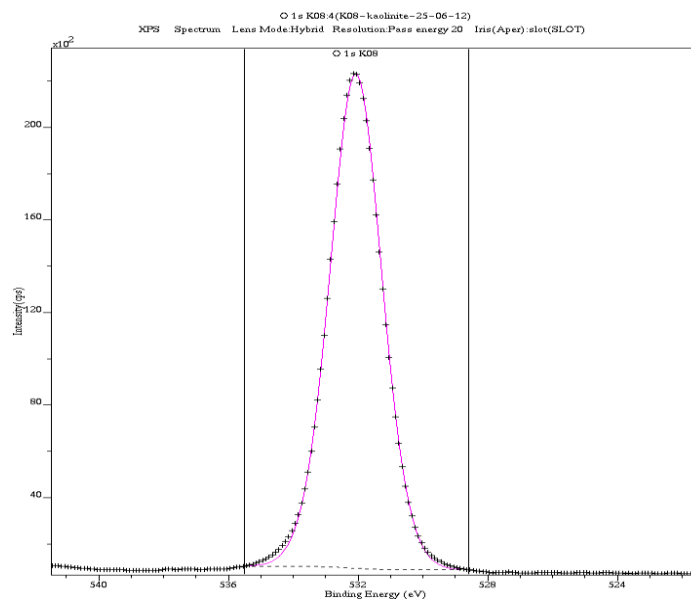
L'analyse XPS, réalisée sur le kaolin de Tabelbala, a été effectuée à l'aide d'un appareil KRATOS AXIS ULTRA (Kratos Analytical, Royaume-Uni).

La source équipant le dispositif est une source à rayons X à double anode aluminium/magnésium réglée en température et dont la tension appliquée est fixée à 15 kV pour un courant de 20 mA. La surface du kaolin brute a été irradiée par des photoélectrons X (source Mg K $\alpha$  à 1253,6 eV, largeur mi-hauteur de 0,7 eV) sous vide à 10<sup>-9</sup> mbar. Le spectre

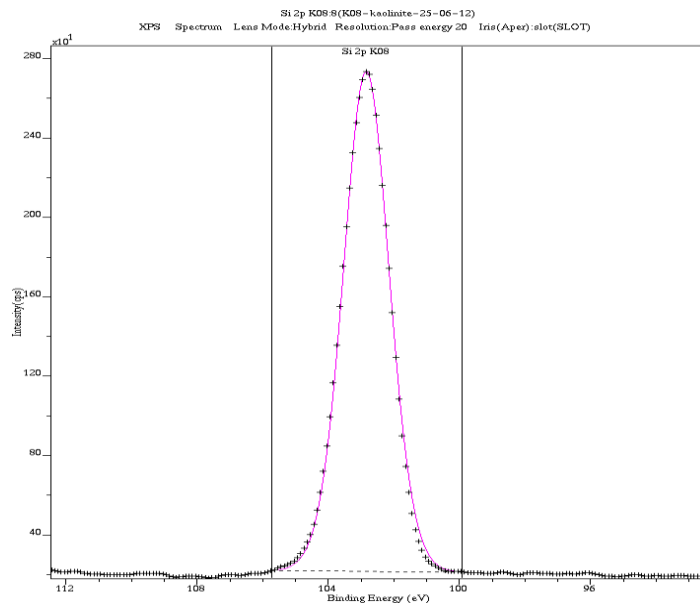
général présente une résolution de 0,5 eV. Dans ce cas, pour faciliter les mesures, l'échantillon se présente sous forme de pastille.

La figure I.18 présente un large spectre XPS du kaolin brut. Un examen rapide montre essentiellement trois pics l'un à 532,15 eV, l'autre à 102,85 eV, et le dernier à 74,55eV attribués respectivement aux signaux de l'oxygène  $O_{1s}$ , du silicium  $Si_{2p}$ , et de l'aluminium  $Al_{2p}$ . On note également la présence d'autres composés comme C, Ca, Na, F et Mg mais à faibles proportions. Compte-tenu de la nature de l'argile, il semble naturel de penser que le carbone C provient des plantes ou insectes séchés et mélangés sous forme de poudre avec la terre.

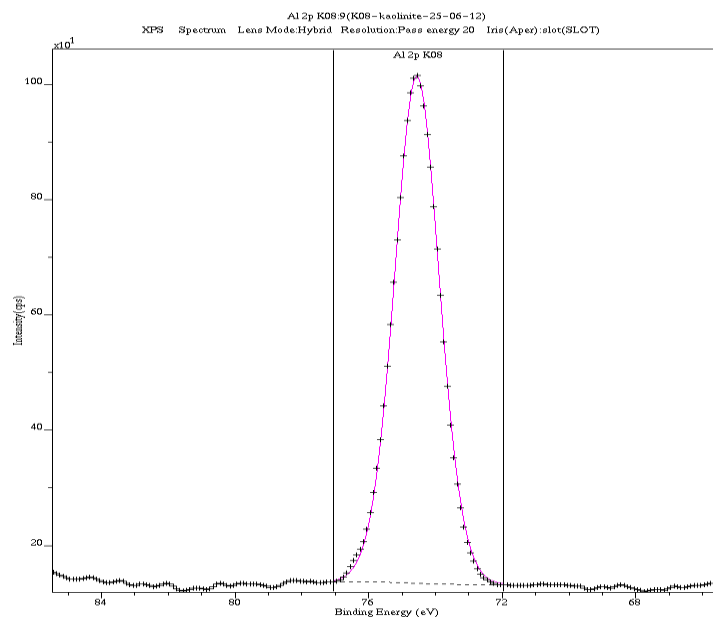
Afin de détailler les résultats, une analyse plus fine des pics de l'oxygène, du silicium et de l'aluminium a été entreprise. À haute résolution, le spectre  $O_{1s}$  est composé d'un seul pic O-Si à 532,101 eV (figure I.19 (a)), le spectre  $Si_{2p}$  est composé d'un seul pic  $SiO_2$  à 102,856 eV (figure I.19 (b)), et le spectre  $Al_{2p}$  est composé aussi d'un seul pic  $Al^{3+}$  à 74,57 eV (figure I.19 (c)).



(a) Déconvolution de pic  $O_{1s}$



(b) Déconvolution de pic Si<sub>2p</sub>



(c) Déconvolution de pic Al<sub>2p</sub>

**Figure I.19.** Déconvolution des pics O<sub>1s</sub> (a), Si<sub>2p</sub> (b) et Al<sub>2p</sub> (c) pour le kaolin brut (K08)

Dans le tableau I.3, nous avons repris la contribution de chacun de ces éléments dans le signal total du kaolin (en %)



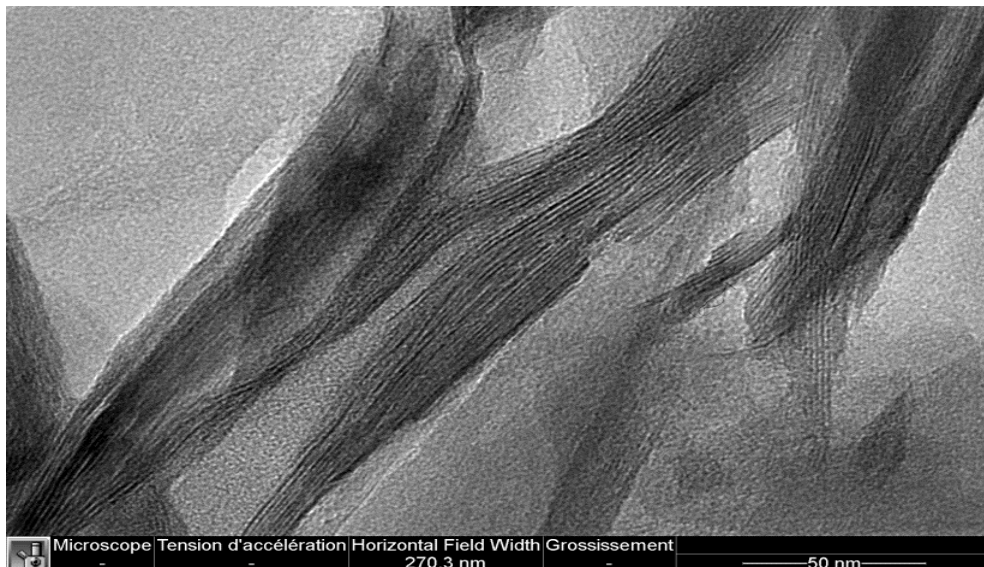
**Tableau I.3.** Contribution des différents atomes dans le spectre du kaolin

Pic	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage massique (%)
Na <sub>1s</sub>	1072,55	0,92	1,11
F <sub>1s</sub>	685,15	0,34	0,34
O <sub>1s</sub>	532,15	61,38	51,43
N <sub>1s</sub>	401,95	0,23	0,17
Ca <sub>2p</sub>	351,85	0,61	1,29
C <sub>1s</sub>	284,65	9,12	5,74
K <sub>2p</sub>	293,20	0,65	1,34
Si <sub>2p</sub>	102,85	16,36	24,06
Al <sub>2p</sub>	74,55	9,49	13,41
Mg <sub>2p</sub>	50,05	0,88	1,13

### V.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique.

Notre intérêt dans l'utilisation de la microscopie électronique en transmission est l'obtention des informations structurales et morphologiques de notre kaolin.



**Figure I.20.** Micrographie MET du kaolin

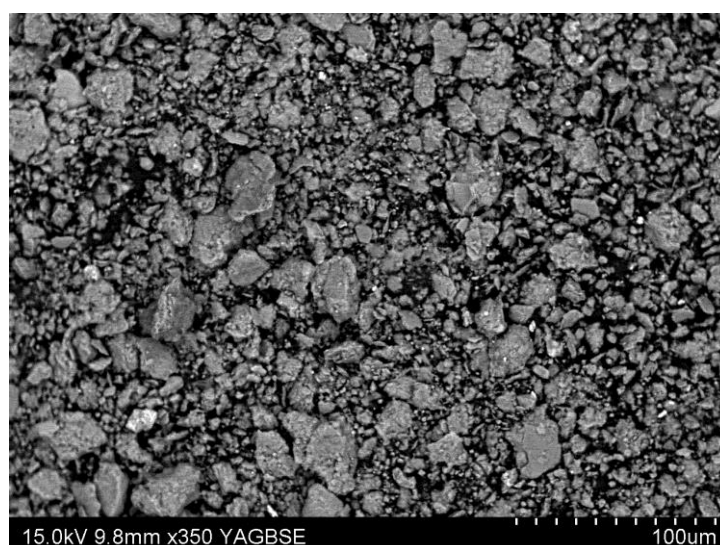
La micrographie MET à faible grossissement (figure I.20) du kaolin brut a montré une tendance élevée à des plaquettes (feuillets), qui se forment en grand nombre d'agrégats.

### **V.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

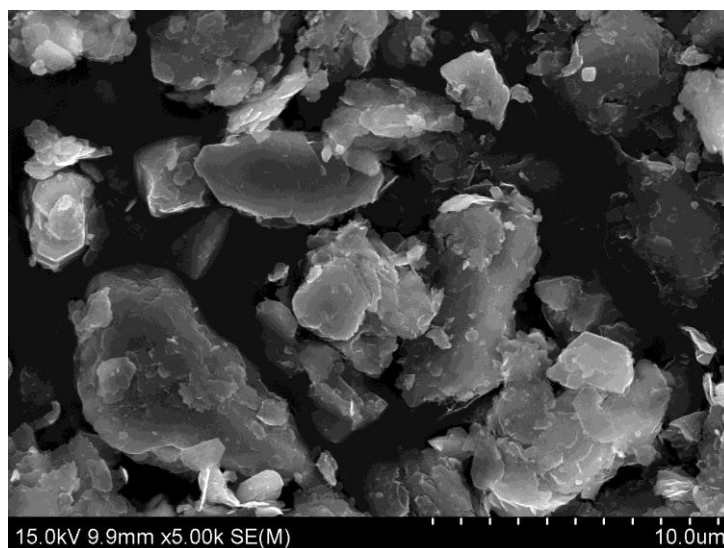
La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type HITACHI S-4800 équipé d'une platine Peltier motorisée, une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 1 nm à 15 kV ; faible énergie permettant d'avoir un faisceau quasi monochromatique ; échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre.

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface de notre kaolin. Ce Microscope Electronique est couplé à un système de microanalyse chimique EDX qui est une spectrométrie X dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), on peut analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette excellente technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives.

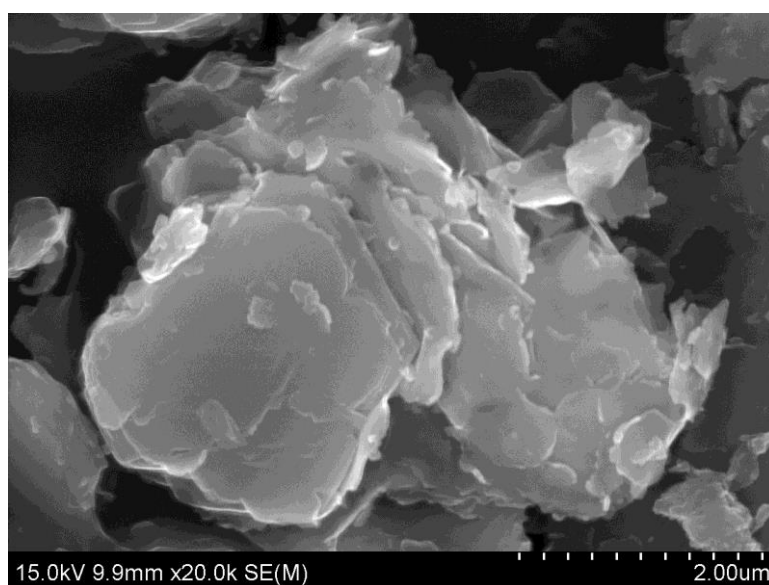
L'image au microscope électronique à balayage présente des agrégats de grains du kaolin sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (1 $\mu$ m) (figure I.21), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière ; ceci confirme la composition hétérogène de notre kaolin révélée par le DRX (kaolinite + dickite + illite + quartz).



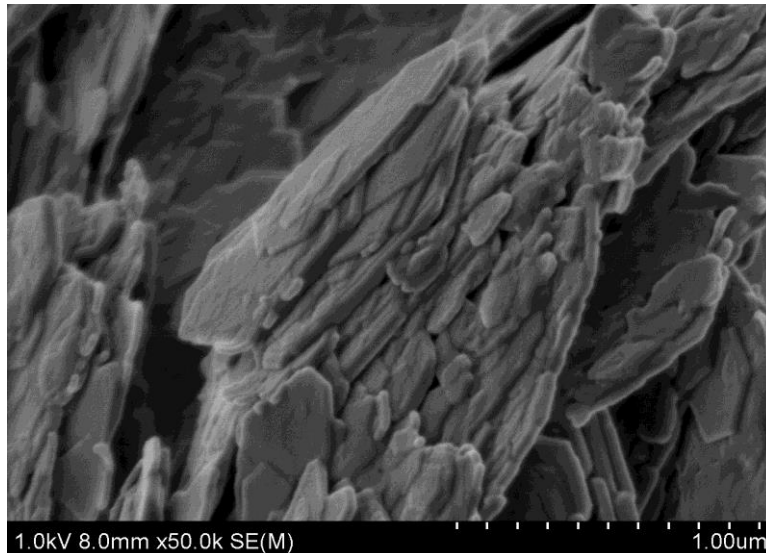
**(a)** Planche photographique du kaolin au MEB à 100  $\mu$ m



**(b)** Planche photographique du kaolin au MEB à 10 μm



**(c)** Planche photographique du kaolin au MEB à 2 μm

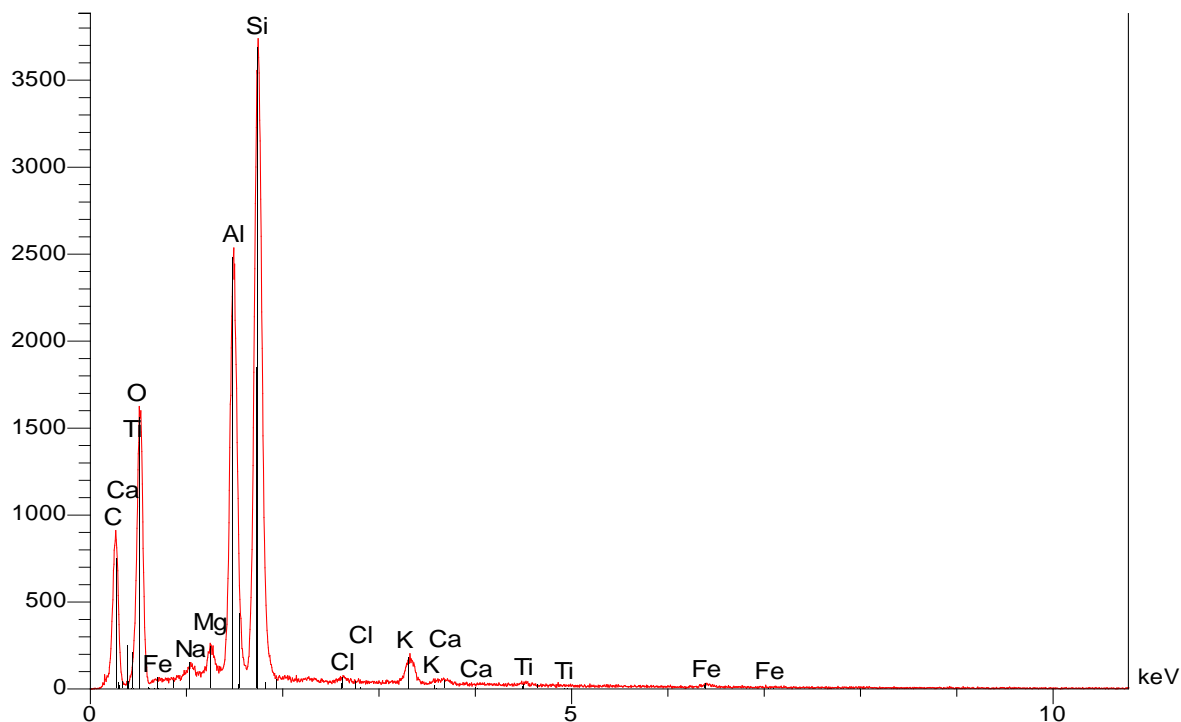


(d) Planche photographique du kaolin au MEB à 1  $\mu\text{m}$

**Figure I.21.** Planches photographiques du kaolin au MEB à différentes échelles

La morphologie des plaquettes de kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale). Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite.

Le spectre EDX (Figure I.22) montre que ces petites plaquettes constituent Al, Si, Mg, Fe, Na, Ca, K, Ti et O. Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse DRX qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme d'oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ .



**Figure I.22** Spectre EDX des éléments présents sur la surface du Kaolin Brut

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau I.4 montrent que le kaolin possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 47,95%, suivi par le silicium 28,71% et l'aluminium avec 16,73 %.

Les résultats des DRX, XPS et EDX ont été analysés quantitativement avec le logiciel Topas ( Bruker XAS) ce qui nous a permis d'aboutir au tableau I.5.

**Tableau I.4.** Pourcentage massique du Kaolin brut en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Elément	Poids %	Atomique %
<b>C</b>	0.00	0.00
<b>O</b>	47.95	61.85
<b>Na</b>	1.00	0.89
<b>Mg</b>	1.54	1.30
<b>Al</b>	16.73	12.80
<b>Si</b>	28.71	21.09
<b>Cl</b>	0.55	0.32
<b>K</b>	2.20	1.16
<b>Ca</b>	0.46	0.24
<b>Ti</b>	0.34	0.15
<b>Fe</b>	0.51	0.19
<b>Total</b>	100.00	100.00

**Tableau I.5.** Composition chimique du kaolin brut (Poids %).

Elément	% massique
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.23
SiO <sub>2</sub>	48.12
TiO <sub>2</sub>	0.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51
CaO	0.64
K <sub>2</sub> O	0.65
MnO	0.004
Na <sub>2</sub> O	0.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.007
SO <sub>3</sub>	0.003
PAF*	12.94

\* PAF: Perte au feu.

D'après ces résultats, les principaux constituants minéralogiques en plus de l'oxygène sont : la silice et l'alumine: ces éléments constituent la structure de l'argile. D'autre part, nous remarquons que si nous calculons le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous trouverons une valeur de 1.32 qui justifie la nature de notre argile 1/1, le petit écart retourne d'une part à la présence de silice libre (quartz) dans ce matériau et d'autre part à la présence d'illite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argile dite 2/1), qui a par

ailleurs une teneur en silice très importante, les valeurs du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont généralement comprises entre 2 et 4 pour l'argile de type illite (Davies, 2000). La présence du potassium K dans ce type de kaolin fait preuve aussi de la présence d'illite (Harrat, 2007).

La teneur en oxyde de fer est relativement faible dans notre matériau. D'après la littérature (Sei, 2000) et (Soro N., 2003) le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ( $\text{FeOOH } \alpha$ ), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ ) et la maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ ). Un pourcentage remarquable peut exister dans les montmorillonites et les illites mais il est faible dans les kaolins (Ekosse, 2000) et (Konan, 2006).

## VI. Modification du kaolin

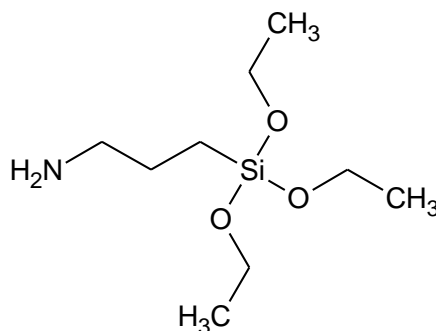
Comme d'autres matériaux, les matériaux argileux peuvent être modifiés. La modification de surface des minéraux argileux a attiré beaucoup d'attention parce que les produits obtenus présentent des propriétés adaptées à de nombreuses applications en science des matériaux (Carrado, 2000; Herrera, 2004; Okada, 2006; Ray et Okamoto, 2003) et ingénierie de l'environnement (Guerra et al, 2012; He et al, 2006; Xu et al, 1997).

### VI.1. Modification du kaolin par l'organosilane

Les agents de modification de surface les plus couramment employés dans l'industrie des composites sont les silanes, Nous appellerons ceux-ci indifféremment greffons, agents de couplage ou organosilanes. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge argileuse.

#### VI.1.1. Préparation du kaolin modifié par un organosilane (APTÉS)

L'organosilane utilisé pour la modification de notre kaolin est le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTÉS) de formule brute ( $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ ), un produit liquide fourni par Sigma Aldrich (Chine) 98% de pureté. Sa densité  $d=0.946 \text{ g/mL}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Sa masse molaire  $M=221,37\text{g/mol}$  et sa Structure est représentée dans la figure I.23.



**Figure I.23.** Structure d'APTES

20 g d'Argile Kaolin brut (K08) séché à 105 °C ont été dispersés dans 300 ml de toluène par ultrasons pendant 15 min à l'aide d'un appareil BRANSON 5510. Ensuite, 20 ml APTES ont été ajoutés goutte à goutte en agitant vigoureusement. La dispersion a été chauffée à reflux à 100 °C pendant 24 h (Xue, 2011). L'argile modifiée est centrifugée dans une centrifugeuse EPPENDORF 5702 pendant 20 min à 4400 rpm et lavée avec du toluène, puis avec éthanol/eau distillée (75/25% en volume). Le produit a été séché à 105 °C, broyé par un broyeur FRITSCH Pulverisette 9 (1000 rpm/min) et tamisé à 80 µm par un tamiseur ENDECOTTS LTD Model EV11. Le matériau Kaolin-APTES est nommé (KS).

**VI.1.2. Mécanisme de modification du kaolin par un organosilane**

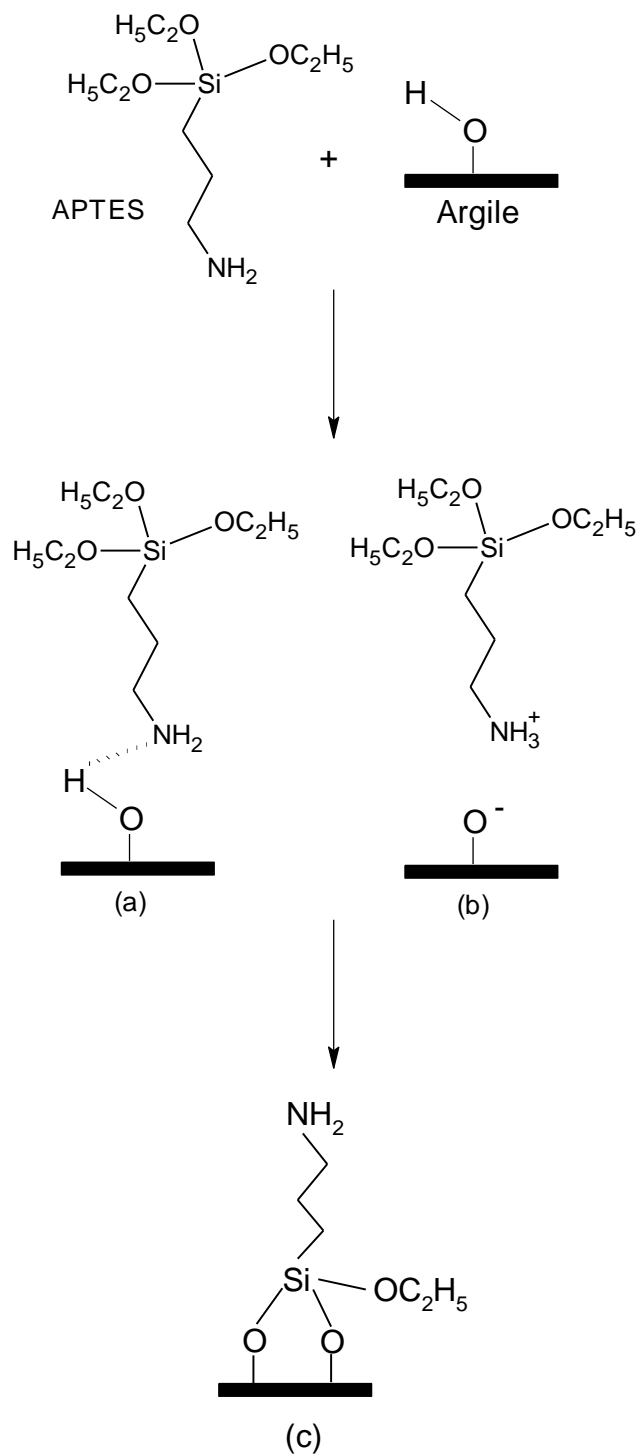
La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature (Monredon, 2004 ; Xue, 2010 ; Yang, 2012).

Lorsqu'un organosilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui aura lieu est l'hydrolyse des groupements alcoxy en silanols, c'est une réaction qui correspond à une substitution nucléophile  $SN_2$  d'un ligand (-O CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) par un ligand (-OH). Les silanols formés sont susceptibles à se condenser, conduisant la formation des liaisons siloxanes Si-O-Si (polymérisation), raison pour laquelle la majorité des procédures de greffage dans la littérature se font dans des solvants organiques, afin d'éviter les difficultés du greffage en milieu aqueux. Les milieux organiques permettent de contrôler l'étape d'hydrolyse du silane et d'éviter sa polycondensation avant le greffage.

D'après la littérature (Monredon, 2004), la distribution des silanols sur la surface est hétérogène et de façon plus générale, seules deux fonctions alcoxy au maximum peuvent se lier avec les silanols. Pour des raisons stériques, la réaction avec un troisième silanol est d'une probabilité très faible, voire impossible.

L'interaction argile-APTES peut être schématisé par le mécanisme suivant (Xue, 2011) figure I.24.





**Figure I.24.** Différents types d'interaction entre la surface de l'argile et APTES dans le toluène (a) une liaison hydrogène, (b) le transfert de protons et (c) une amine en position haute.

### VI.1.3. Caractérisation du kaolin modifié KS

#### VI.1.3.1. Spectroscopie Infra Rouge IR-TF

L'IR-TF nous a permis de caractériser notre argile avant et après modification chimique. La modification du kaolin avec APTES a été confirmée par IR-FT. Les spectres IR-FT du kaolin et kaolin modifié sont présentés à la Figure I.25. Les nouvelles bandes à 3479 et 3410  $\text{cm}^{-1}$  de l'argile modifiés indiquent les vibrations symétriques et asymétriques qui s'étendent de l'amine libre  $-\text{NH}_2$ , indiquant la présence d'un groupe fonctionnel aminopropyle.

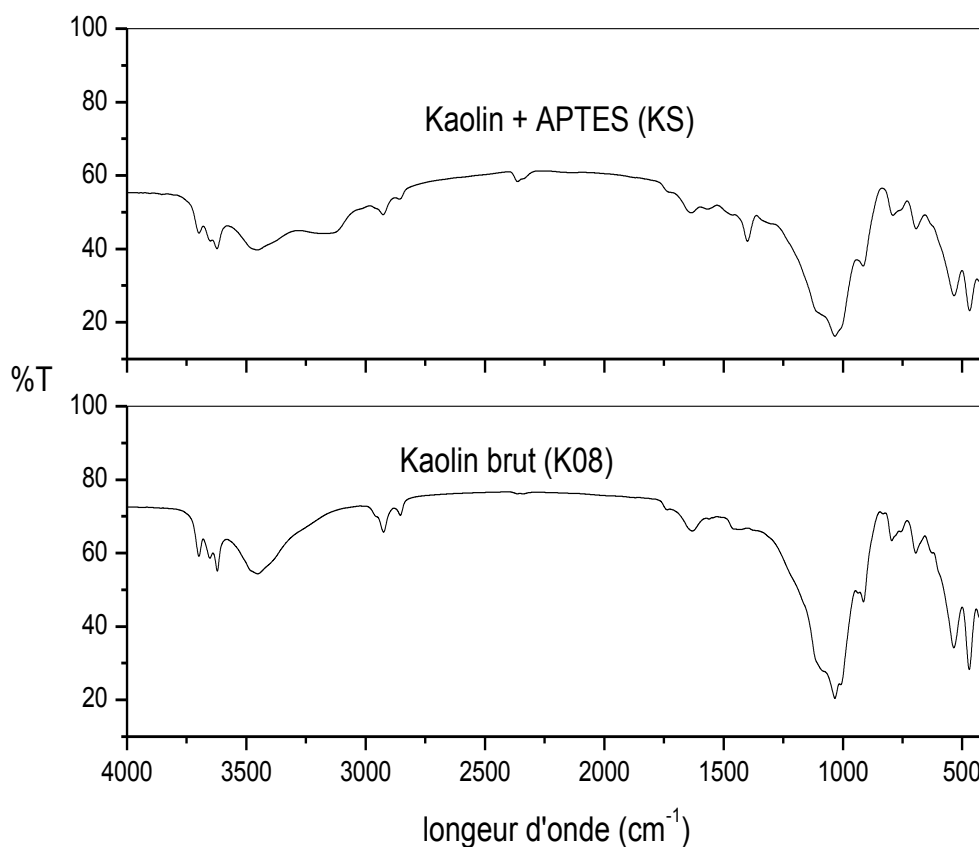


Figure I.25 Spectres infra rouge du (K08) et (KS)

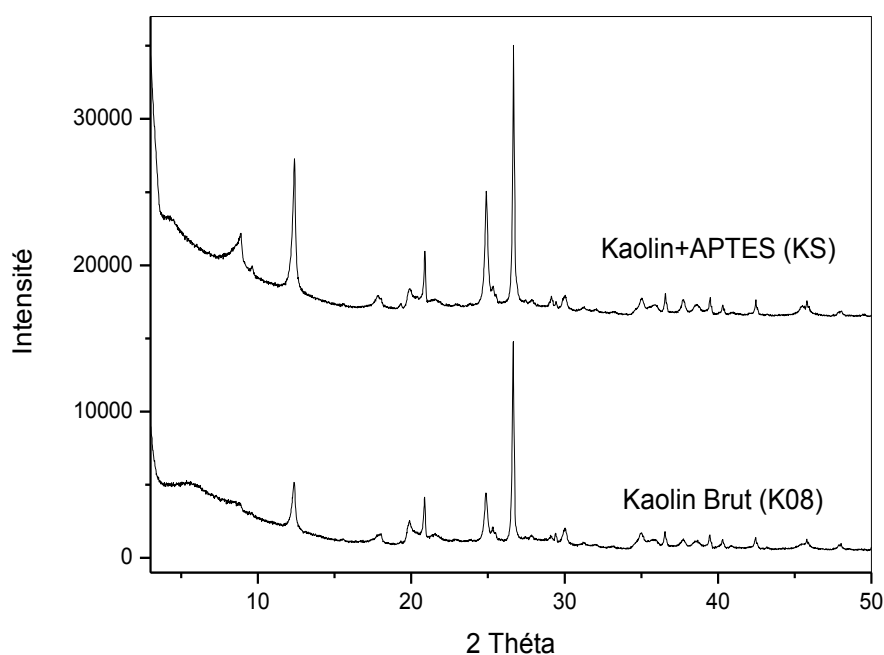
La nouvelle bande à 1400  $\text{cm}^{-1}$  de l'argile modifiée indique la déformation de  $-\text{NH}$  ; l'élongation de cette liaison ( $-\text{NH}$ ) est masquée par la bande qui se trouve entre 3317 et 3067  $\text{cm}^{-1}$ , ces nouvelles bandes confirment la présence de l'APTES sur l'argile (**Jianxi, 2008 ; Pereira, 2007**).

Ces observations indiquent clairement que la modification de surface d'argile a été réalisée par APTES. Cependant, cette technique infrarouge ne permet pas de savoir si le greffage s'est

produit à l'intérieur ou à l'extérieur des espaces interfoliaires de l'argile. Une analyse par DRX semble donc nécessaire.

#### VI.1.3.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

La comparaison entre les diffractogrammes de Rayons X du kaolin greffé par APTS (KS) et le kaolin brut (K08) (Figure I.26) laisse apparaître un net déplacement du pic de diffraction sur le plan (001) vers les bas angles ( $5,96^\circ$  du K08 vers  $4,63^\circ$  du KS). Ceci se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire du kaolin de 1,48 à 1,91 nm.



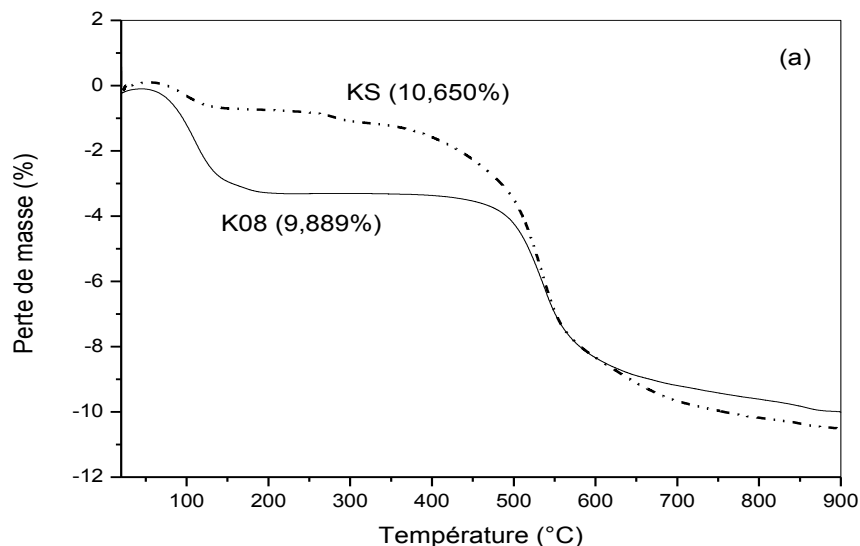
**Figure I.26.** Diffractogrammes DRX pour (K08) et (KS)

#### VI.1.3.3. Analyse par thermogravimétrie (TGA)

Une analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée sur le kaolin modifié de la température ambiante à  $900^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sous air. Les courbes obtenues sont présentées à la figure I.27

L'analyse thermogravimétrique révèle que la première perte de masse observée aux températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$  et correspondant à la perte d'eau libre, est moins importante pour l'échantillon d'argile modifiée que pour l'argile brute. La deuxième perte de masse à une température supérieure à  $200^\circ\text{C}$  est plus importante pour l'argile organiquement modifiée que pour l'argile brute (la perte de masse enregistrée sur le kaolin (K08) est environ de 9,89% et de 10,60% sur le kaolin modifié (KS)).

Pour les trois pertes de masse résolues dans la courbe ATG de l'argile modifiée par APTES. La première dans la gamme de 20-250 °C qui est attribuée à l'élimination de l'eau absorbée et les molécules d'APTES. La seconde à 250-430 °C est attribuée à l'élimination des fragments azotés lors de la combustion. La perte de masse entre 430 et 900 °C peut être attribuée à la décomposition des groupes oxyéthyle.



**Figure I.27.** Thermogrammes du (KS) et (K08)

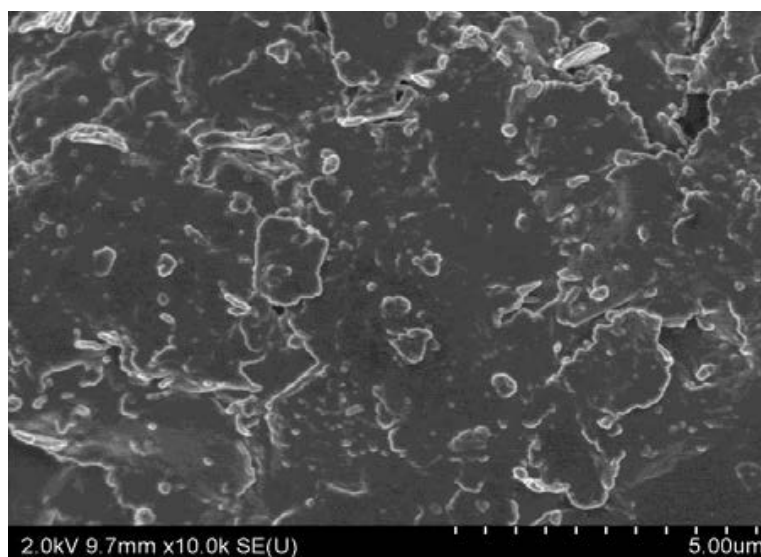
#### VI.1.3.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX)

Les images MEB du kaolin et kaolin modifié sont représentées à la figure I.28. L'échantillon non modifié montre qu'il y a une grande forme massique de l'argile brute en fines couches. Toutefois, après modification avec 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES), les couches d'argile sont disposées de façon aléatoire, ce qui conduit une augmentation de la surface. En plus nous remarquons la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres dans l'échantillon modifié, cela peut être dû probablement aux cassures générées lors de la modification.

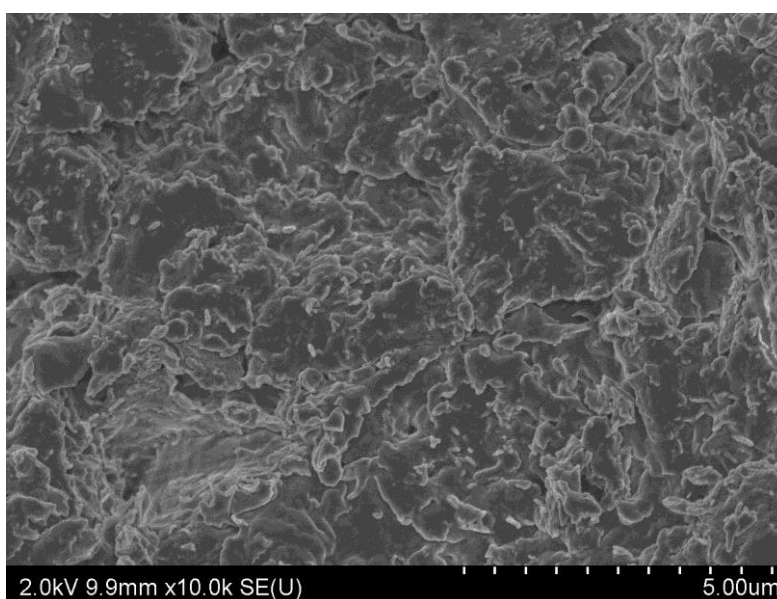
Par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), nous avons observé qu'il y a une augmentation du pourcentage en poids de l'élément silice (tableau I.6), ceci nous confirme aussi le greffage de APTES sur les surfaces des argiles

**Tableau I.6** Le pourcentage du Si du kaolin brut et modifié.

Elément	K08	KS
Si (Poids %)	28,71	30,52



**(a) K08**



**(b) KS**

**Figure I.28.** Planches photographiques **(a)** du K08 et **(b)** KS

Une réussite similaire de greffage sur une kaolinite a également été signalée par **(Avila et al., 2010)** en travaillant dans le DMSO comme solvant.

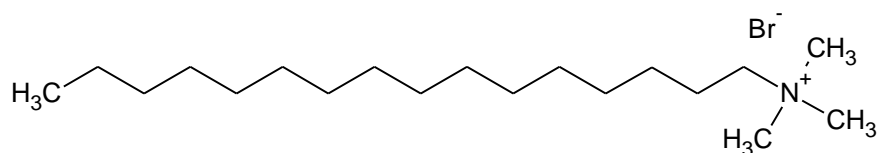
Plus récemment, (**Guerra et al. 2012**) ont rapporté que la kaolinite organosilylée a été préparée à l'aide d'APTES dans le toluène sec sous atmosphère d'argon, et l'espacement de base a été augmenté de 0,71 nm (kaolinite vierge) à 1,31 nm (kaolinite organosilylée). La différence importante d'espacement indique que les conditions de la réaction (par exemple, la température de réaction, de l'atmosphère et de solvant) ont beaucoup d'influence sur la réaction de greffage (**Avila et al. 2010; Tonlé et al, 2007, 2011**).

## **VI.2. Modification du kaolin par un alkylammonium (CTAB)**

### **VI.2.1. Préparation de kaolin modifié KC**

Nous utilisons le bromure de cetyltriméthylammonium pour modifier le kaolin naturel, créant ainsi un matériau d'adsorption fonctionnel, afin d'acquérir plus d'informations sur les caractéristiques du kaolin et par la suite sur la capacité de rétention des polluants sur ce nouveau matériau organophilisé.

Le bromure de cetyltriméthylammonium ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) utilisé dans nos manipulations est un solide blanc fourni par Sigma Aldrich (Inde). Sa formule brute ( $C_{19}H_{42}BrN$ ) 98% en poids. Masse molaire  $M=364,45$  g/mole et sa Structure est représentée à la figure I.29.



**Figure I.29.** Structure de CTAB

Le kaolin est modifié par une réaction d'échange cationique entre le cation organique du CTAB et les cations inorganiques du kaolin. Pour cela il est nécessaire d'activer chimiquement la surface argileuse en la rendant une surface sodique.

#### ***Préparation du kaolin sodé :***

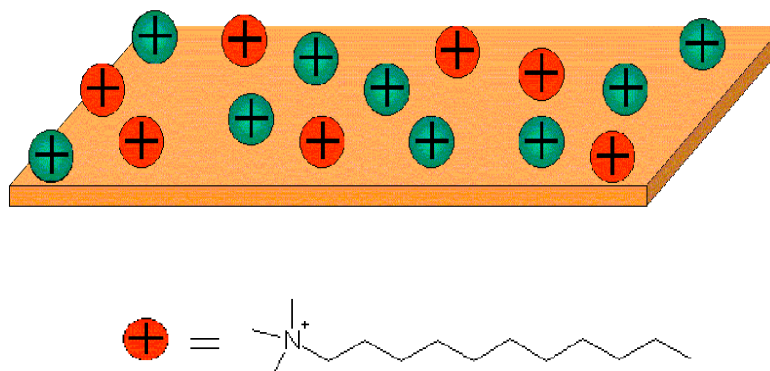
10 g de kaolin purifié sont dispersés dans 500 ml d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 24 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3500 tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et obtenir d'une argile mono-ionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à

disparition des chlorures, testé par le  $\text{AgNO}_3$ , elle est ensuite séchée, broyée et tamisée (Wang, 2007).

Le kaolin sodé est par la suite traité par un alkylammonium (le CTAB), ce qui lui confère un caractère organophile, suite de l'échange des cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ) par des cations  $\text{R-NH}_4^+$  (Figure I.30).

***Préparation du kaolin organophilisé :***

10 g de kaolin sodé sont dispersés dans 200 ml d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 1h à  $80^\circ\text{C}$ . 0.3g de bromure Cetyltriméthylammonium dissous dans 50 ml d'eaux distillée sont ajoutés doucement au kaolin soudé. Le mélange réactionnel est porté à reflux et sous agitation magnétique pendant 24h. Le kaolin organophilisé est récupéré puis rincé avec l'eau distillée, ensuite séchée, broyée et tamisée (Xi, 2010).



**Figure I.30.** Modification de la surface d'argile (Xi Y., 2010).

***VI.2.2. Caractérisation de kaolin modifié KC***

**VI.2.2.1. Spectroscopie infrarouge**

La présence de molécules organiques dans les couches d'argile peut être déterminée en utilisant la spectroscopie infrarouge. Les spectres d'argile brute K08 et d'argile organophilisée KC sont représentés à la figure I.31.

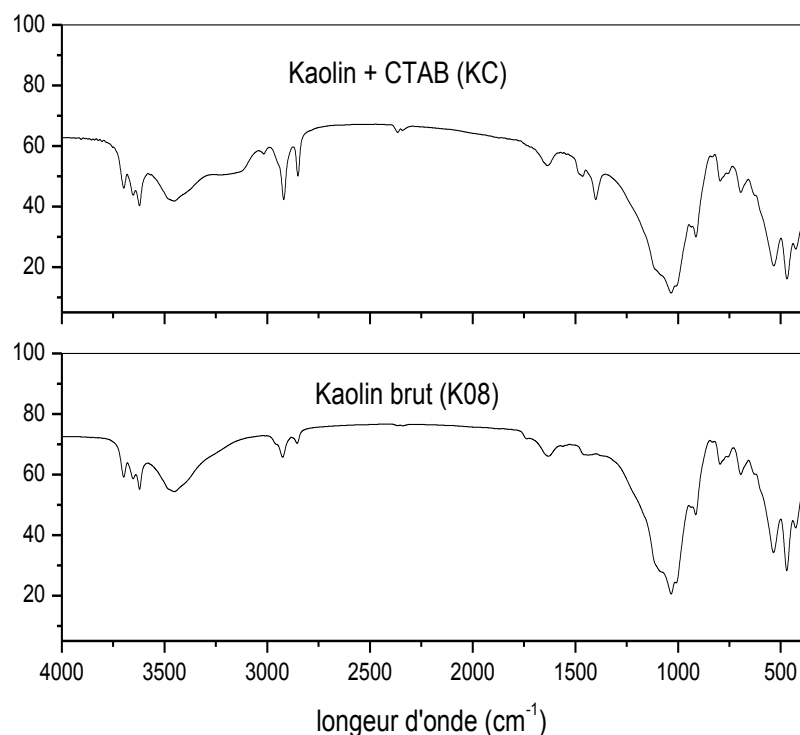


Figure I.31. Spectres infra rouge du (K08) et (KC)

Une nouvelle bande d'absorption dans le spectre de KC a été détectée autour  $3014\text{cm}^{-1}$ , qui est due à l'élongation des vibrations de  $\text{CH}_3\text{-N}$ . Les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et méthylène ( $\text{CH}_2$ ) de la chaîne aliphatique du surfactant apparaissent plus fortement à  $2850\text{cm}^{-1}$  et  $2920\text{cm}^{-1}$  (Madejova, 2003). De plus, la vibration de déformation des groupes méthylène peut être observée à  $1467\text{cm}^{-1}$ . Un pic peut être observé à  $1394\text{cm}^{-1}$  qui est dû au groupe modificateur organique C-N, confirme la présence des molécules tensioactives. Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre  $910$  et  $1000\text{cm}^{-1}$  (très fortes pour les composés du type  $(\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3)$ ) sont masquées par les vibrations de déformation de Al-OH ( $926\text{cm}^{-1}$ ).

#### VI.2.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX pour l'argile modifiée KC est présenté à la Figure I.32. Nous avons repris le diffractogramme de l'argile brute K08 pour pouvoir comparer.

Les molécules de CTAB qui ont été fixées à la surface du kaolin n'ont pas influencé sur la structure cristalline de l'argile. La raison pour laquelle nous n'avons pas obtenu un changement sur les modes de diffraction des rayons X du kaolin après modification de la surface avec CTAB.



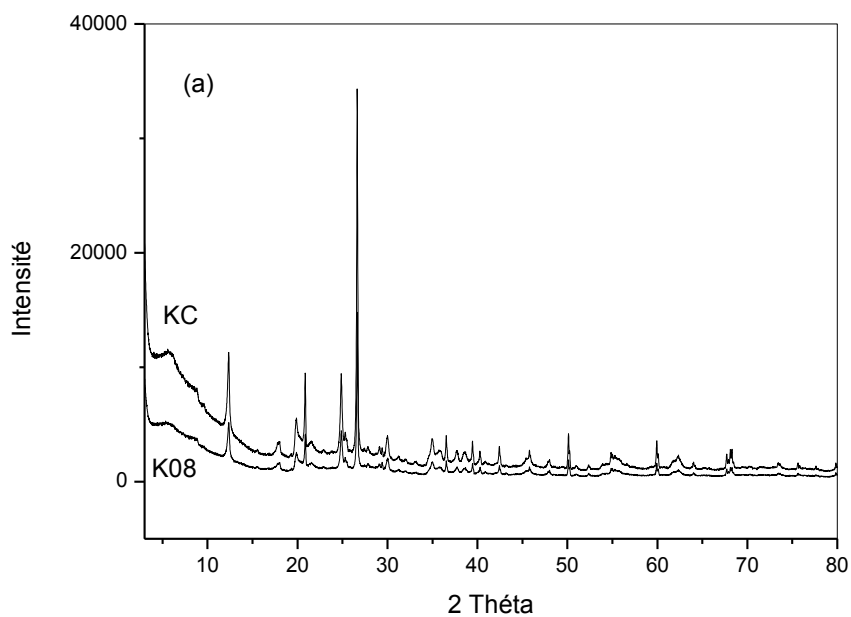


Figure I.32. Diffractogrammes DRX pour (K08) et (KC)

D'après la littérature (Bergaya et al, 2006 ; Pavlidou et Papaspyrides, 2008 ; Seung et Diwakar, 2012), la distance entre les couches dépend aussi de la façon dont les chaînes d'ions ammonium s'organisent dans l'argile. Il peut y avoir plusieurs possibilités d'arrangement des alkylammoniums dans les espèces interfoliaires, comme il est représenté à la Figure I.33.

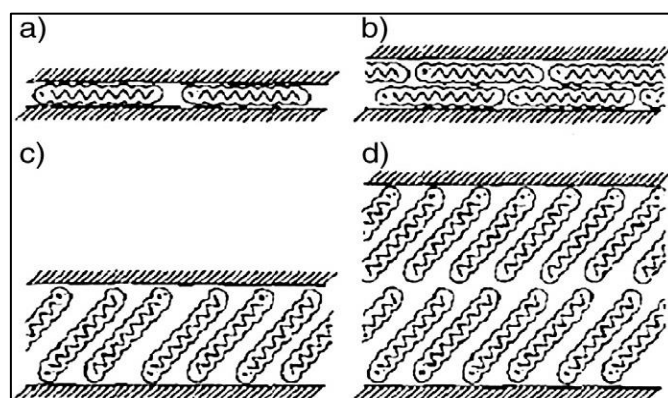
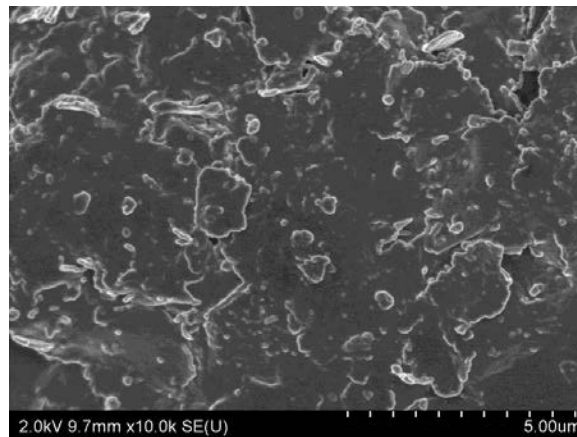


Figure I.33. Possibilités des arrangements des ions alkylammonium entre les feuillets (a) Monocouche Latérale, (b) bicouche latérale, (c) monocouche de type paraffine et (d) bicouche de type paraffine (Seung et Diwakar, 2012).

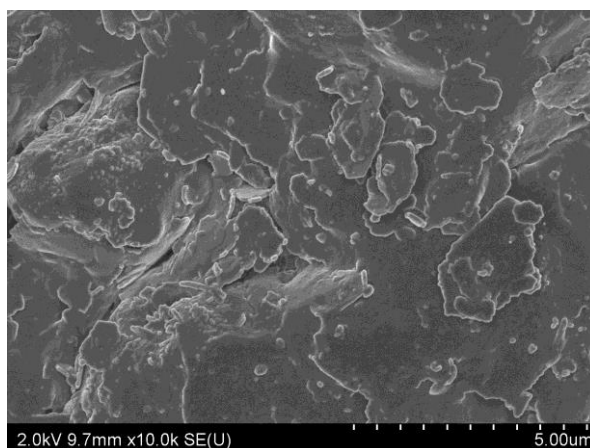
L'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou sous forme parraffinique dont la distance basale est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique. Quelques arrangements sont accompagnés d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X. Ce qui n'est pas le cas pour notre argile modifiée. Ces informations, nous laissent supposer que les molécules de CTAB sont arrangées en monocouche latérale à la surface de notre kaolin.

#### VI.2.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX)

Les images MEB du kaolin K et kaolin modifié (KC) qui sont représentées à la figure I.34 ne sont pas très différentes. Nous observons que la morphologie du kaolin est conservée après modification par le CTAB.



(a) K08



(c) KC

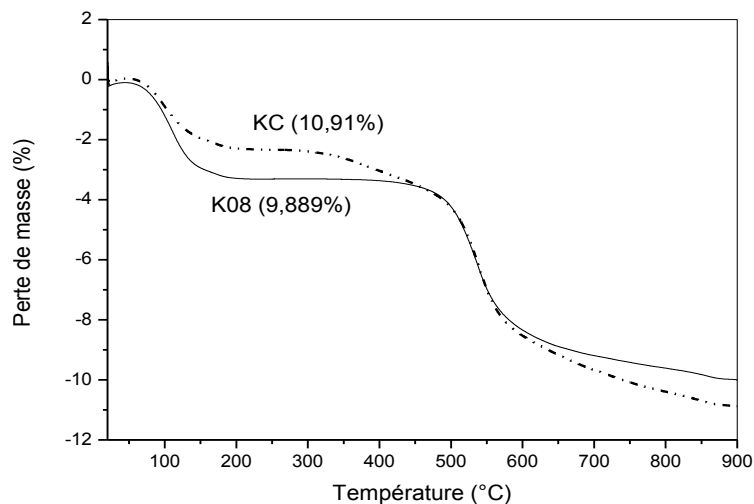
**Figure I.34.** Planches photographiques du (K08) et (KC)

#### VI.2.2.4. Analyse par thermogravimétrie (TGA)

Le profil des courbes thermogravimétriques dérivées ATG est presque identique à celui obtenu par les argiles brut et modifiée avec APTES.

Le caractère hydrophile du kaolin brut (K08) est modifié après la réaction avec l'agent tensio-actif, ce qui est évident par la différence considérable entre les pourcentages de la première perte de masse.

Le TG de kaolin modifié (KC) présente trois étapes de la décomposition thermique (Figure I.35). La première étape est due à l'eau adsorbée et s'est produite dans un intervalle de température de 66- 200K. La deuxième étape qui a eu lieu dans l'intervalle de température de 300 -500K est liée à l'eau coordonnée et à la destruction partielle des molécules de CTAB et au départ du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>. La troisième perte sur une plage de températures de 500 - 900K est due à l'élimination des groupes organiques et la déshydroxylation des groupes silanol sur la surface de l'argile. Les données ont montré une altération significative de la dégradation thermique.



**Figure I.35.** Thermogrammes du (K08) et (KS)

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu identifier une argile du sud-ouest algérien Dans le but de faciliter et d'encourager son exploitation dans différents domaines.

La caractérisation de cette argile est de type physique, chimique et minéralurgique. Nous avons pu la classer dans la catégorie des kaolins puisque elle est constituée majoritairement de kaolinite en présence d'autres espèces minérales qui sont l'illite, la dickite

et le quartz. Les informations tirées des méthodes spectroscopiques ont donné une meilleure compréhension des processus géochimiques concernant la surface et la composition du matériau. Il ressort que cette argile présente une teneur élevée en SiO<sub>2</sub> à tendance aluminique et le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 1.32 est en accord avec ceux des kaolins cités dans la littérature.

La surface spécifique de ce kaolin et sa capacité d'échange cationique mesurées par la méthode du bleu de méthylène sont respectivement égales à 10.62 m<sup>2</sup>/g et 6.01 méq/100g. Nous résumons toutes les caractéristiques physiques obtenues dans le tableau I.7.

**Tableau I.7.** Quelques caractéristiques physiques du kaolin naturel.

Paramètre	pH	Conductivité électrique μs/cm	Limite de liquidité	Limite de plasticité	Taux d'humidité (%)	Indice de plasticité
Valeur	6.9	0,37	58,15	33,04	1,4	25.11

Comme d'autres matériaux, les matériaux argileux peuvent être modifiés pour améliorer leurs capacités d'adsorption. On peut prévoir que l'incorporation de molécules organiques dans les feuillets d'argile modifiera leurs propriétés adsorbantes, améliorant ainsi leur affinité pour la rétention des polluants. La raison pour laquelle, nous avons opté à modifier la surface de notre argile par deux méthodes différentes : greffage par un organosilane et échange cationique par un sel d'alkylammonium. La caractérisation de ces nouveaux matériaux était nécessaire pour s'assurer de la modification de l'argile.

Nous avons remarqué que la modification du kaolin par APTES fait augmenter la distance interfoliaire de l'argile, la perte en masse (en ATG) et la quantité du Si. Par contre la modification par CTAB n'influe pas sur la distance interfoliaire, mais elle fait augmenter la perte en masse, ce qui signifie la présence du CTAB dans les galeries du kaolin.

Dans le tableau I.8 nous avons résumé les principaux résultats des modifications du kaolin.

**Tableau I.8.** Résultats (d<sub>001</sub>, perte en masse et Si%) après modifications du kaolin avec APTES et CTAB.

	Distance d <sub>001</sub> (nm)			Perte en masse (%)			Si (%)		
	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB
<b>Kaolin</b>	<b>1,48</b>	<b>1,91</b>	<b>1,48</b>	<b>9,89</b>	<b>10,60</b>	<b>10,91</b>	<b>28,71</b>	<b>30,52</b>	-

Ces trois types de kaolin, brut, modifié par APTES et modifié par CTAB (K08, KS et KC) seront utilisés dans des tests d'adsorption pour la rétention de différents types de polluants : métaux lourds et colorants organiques. Ces études feront l'objet des prochains chapitres III et IV.

## Références bibliographiques

### A

AFNOR. (1995). Géotechnique, Essais de reconnaissance des sols. Recueil de normes françaises.

Azzouz F.Z. (2006). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, université de Tlemcen.

Avila L.R., de Faria E.H., Ciuffi K.J., Nassar E.J., Calefi P.S., Vicente M.A., Trujillano R. (2010). New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 186–193.

### B

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (2006). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, 1. Elsevier Amsterdam. Edition 1, 583-662

### C

Carrado K.A. (2000). Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization and materials applications. *Applied Clay Science*, 17, 1–23.

Costet J., Sanglérat G. (1983). *Cours pratique de mécanique des sols : Plasticité et calcul des tassements*. 3<sup>ème</sup> édition, Dunod.

### D

Davies J. et Binner J.G.P. (2000). The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 1539-1553.

### E

Ekosse G. (2000). The Makoro kaolin deposit, southeastern Botswana: its genesis and possible industrial applications. *Applied Clay Science*, 16, 301–320.

### G

Galan E., Aparicio P., Miras A., Michailidis K. and Tsirambides A. (1996). Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece). *Applied Clay Science*, 10, 477–90.

Granizo M.L., Varela M.T.B. and Martinez-Ramirez S. (2007). Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Materials Science*, 42, 2934–43.

Guerra D.L., Oliveira S.P., Silva R.A.S., Silva E.M., Batista A.C. (2012). Dielectric properties of organofunctionalized kaolinite clay and application in adsorption mercury. *Ceramics International*, 38, 1687–1696.

## **H**

Harrat M. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique. Mémoire de magister en génie des procédés. Université Kasdi Merbah Ouargla.

He H.P., Zhou Q., Martens W.N., Kloprogge T.J., Yuan P., Yunfei X.F., Zhui J.X., Frost R.L. (2006). Microstructure of HDTMA<sup>+</sup> modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays and Clay Minerals*, 54, 691–698.

Herrera N.N., Letoffe J.M., Putaux J.L., David L., Bourgeat E., (2004). Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. *Langmuir* 20, 1564–1571.

## **I**

Inglethorpe S.D.J., Morgan D.J. (1993). Industrial minerals potential of Fiji. Nottingham UK. British Geological Survey, 32.

## **J**

Jianxi Zhu., Peng Yuan., Hongping He., Ray Frost., Qi Tao., Wei Shen., Thor Bostrom. (2008). In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319, 498–504.

## **K**

Kaya A. (2001). Electrical Spectroscopy of Kaolin and Bentonite Slurries, *Turk J Engin. Environ Science*, 25, 345- 354.

Khenifi A., Bouberka Z., Bentaleb K., Hamani H., Derriche Z. (2009). Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 146, 345–354.

Konan K. (2006). Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, université de Limoges.

## **M**

Madejova J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10.

Michot A. (2008). Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C. Thèse de doctorat université de Limoges.

Monredon S. (2004). Interaction organosilanes/silice de précipitation du milieu hydroalcoolique au milieu aqueux. Thèse de doctorat, université Paris VI.

Murray, H. H. (2007). *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays*, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 180.

## **N**

Nabajyoti S., Pinaki S., Pradip K. G., Prakash Ch. B. (2002). Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge. *Applied Clay Science*, 22, 93 – 102.

## **O**

Okada A., Usuki A. (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449–1476.

## **P**

Pavlidou S., Papaspyrides C.D., (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198.

Pereira C., Patrício S., Ana R.S., Alexandre L. Magalhães A.P.C., João P., Cristina F. (2007). Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 570–579.

## **R**



Ray S.S., Okamoto M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641.

## **S**

San Cristóbal A.G., Castelló R., Martín Luengo M.A. and Vizcayno C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: a comparative study. *Applied Clay Science*, 49, 239–46.

Sei J., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H. et Straunton S. (2002). Role of iron oxides in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory coast. *Clays and Clay minerals*, 50, 212–224.

Seung M.L., Diwakar T. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59-60, 84– 102.

Soro N.S., Blanchart P., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J.M. et Bonnet J.P. (2003). Iron role on mullite formation from kaolin's. *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129–134.

## **T**

Tingué W., Emmanuel M., Gisèle M., Pierre P.A. (2010). Mineralogical and geotechnical characterization of dredged sediments from the canal Bois de chene. *Aqua-LAC*, 2.

Tonlé I.K., Diaco T., Ngameni E., Detellier C. (2007). Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors. *Chemistry of Materials*, 19, 6629–6636.

Tonlé I.K., Letaief S., Ngameni E., Walcarius A., Detellier C. (2011). Square wave voltammetric determination of lead(II) ions using a carbon paste electrode modified by a thiol-functionalized kaolinite. *Electroanalysis*, 23, 245–252.

## **W**

Wang S., Lin M., Shieh Y., Wang Y., Wang J. (2007). Organic modification of synthesized clay magadiite. *Ceramics International*, 33 681–685.

## **X**

Xi Y., Ding Z., Hongping He., Ray L. F. (2004). Structure of organoclays an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 116–120.

Xu S.H., Sheng G.Y., Boyd S.A. (1997). Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, 59, 25–62.

Xue A., Zhou S., Yijiang Zhao., Xiaoping L., Pingfang H. (2011). Effective NH<sub>2</sub>-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 7–14.

Xue A., Zhou S., Yijiang Z. (2010). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science*, 48, 638–640.

## **Y**

Yang S., Yuan P., He H. (2012). Effect of reaction temperature on grafting of  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane onto kaolinite. *Applied Clay Science*, 62–63, 8–14.

---

## **Chapitre II : Etude caractéristique des racines de Calotropis Procera et des noyaux de dattes de Feggous**

---

## Introduction

Le développement de l'activité industrielle (industries métallurgiques et chimiques) et de l'activité agricole (pesticides, engrais...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif.

Afin de résoudre le problème de pollution dans le système écologique, il est important d'apporter des solutions pragmatiques à la question. Les techniques actuelles utilisées pour l'élimination des contaminants des eaux usées sont relativement coûteuses, impliquant soit un équipement complexe et coûteux ou des coûts élevés de fonctionnement avec des problèmes d'élimination ultimes (**Tsoumbaris, 1994; Bossrez, 1997**). Compte tenu de ces raisons, le développement d'un processus d'assainissement plus rentable en utilisant le système biologique pour l'élimination des contaminants des eaux usées est nécessaire. La biosorption ou bioremediation se compose d'un groupe d'applications qui impliquent la détoxification de substances dangereuses au lieu de les transférer d'un milieu à l'autre au moyen de micro-organismes et des plantes. Ce procédé est caractérisé comme étant moins perturbateur et peut être souvent réalisée sur place, ce qui élimine la nécessité de transporter les matières toxiques, à des sites de traitement (**Bossrez, 1997**).

Dans ce chapitre nous étudions les caractéristiques de deux types de biosorbants : les racines de *Calotropis procera* et les noyaux des dattes de Feggous qui serviront de supports biosorbants dans les deux prochains chapitres.

### I. *Calotropis procera*

*Calotropis procera* (figure II.1) est une plante communément appelée arbre à soie ou pommier de Sodome ou plante à lait ou encore roustonnier, aussi connu sous des appellations diverses, à savoir : bois pétrad, Mudar de grande taille. Elle est répandue dans les zones sèches sur sols sableux d'Afrique, d'Asie mineure, du Pakistan et d'Inde (**Baba-Moussa F., 2007**).

*Calotropis procera* présente des caractéristiques assez intéressantes, elle a une croissance rapide et pousse à toutes les saisons et qu'elle peut offrir une source de biomasse végétale régulièrement disponible (**Von Maydell, 1990**).

Les extraits aqueux et alcooliques de racines ne sont pas toxiques contrairement aux feuilles et aux tiges qui renferment du latex dont la toxicité est bien connue et redoutable (**Hifsa, 2010 ; Pandey, 2007**).

### **I.1. Systématique de *Calotropis Procera***

**Règne :** végétal

**Embranchement :** Magnoliophyta.

**Sous-embranchement :** Angiospermes.

**Sous-classe :** Asteridae.

**Ordre :** Gentianales.

**Famille :** Asclepiadaceae.

**Genre :** *Calotropis*.

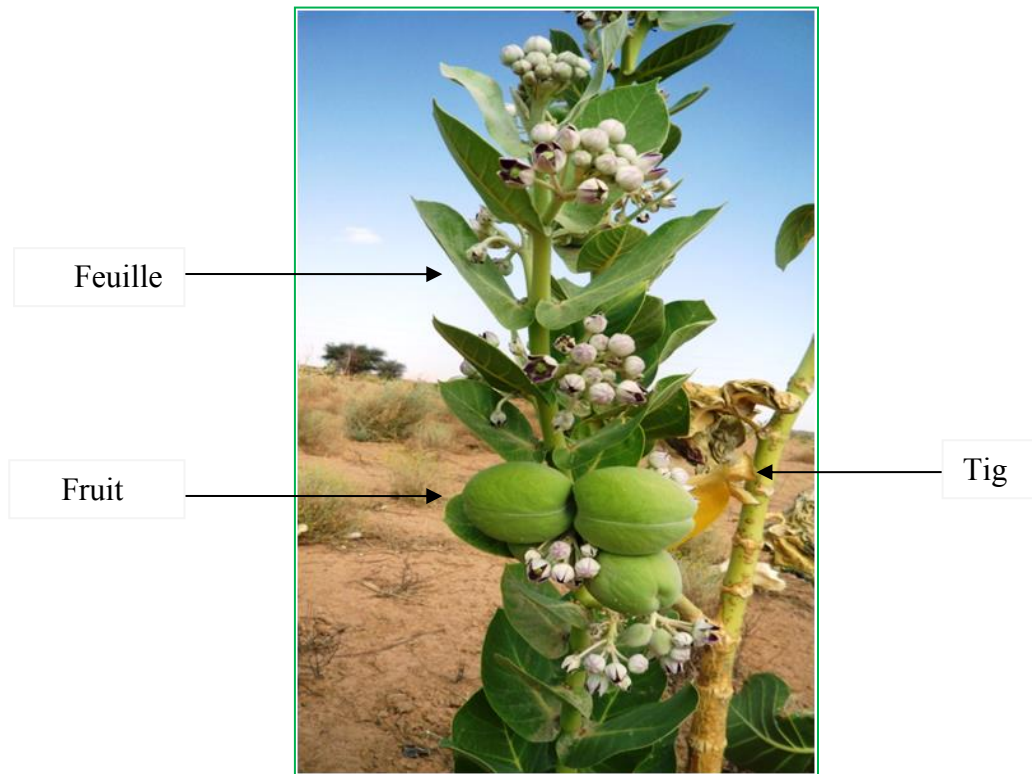
**Espèce :** *Procera* (**Nikiema, 2005**).

### **I.2. Description botanique**

C'est un arbuste à latex, à cime irrégulière de 3 à 5 m de haut, parfois sans branche jusqu'à 2 m. L'écorce est épaisse, liégeuse, crevassée, grise à beige clair, avec la tranche jaune.

- Le latex est blanc.
- Les rameaux sont finement pubescents et glauques.
- Les feuilles sont opposées, sessiles, plus ou moins succulentes, vert glauque sur le dessus et gris-vert en-dessous, largement ovales ou oblongues de (15-30) × (15-70) cm, à sommet arrondi ou en coin court, à base cordée.
- Le limbe comporte des nervures plus ou moins palmées à la base, une nervure centrale épaisse et 8-10 paires de nervures secondaires peu saillantes se raccordant vers le sommet (**Arbonnier, 2002**).
- Les fleurs sont de couleurs blanches, vertes et violettes, de 2 à 3 cm de diamètre, à 5 pétales. Les fruits se présentent sous forme de gros follicules renflés, ovoïdes, de la taille d'une mangue, verts, mous et remplis d'air (**Arbonnier, 2002**).
- La graine est aplatie, surmontée à un bout d'une touffe de soies blanches.

La floraison se fait toute l'année, aussi bien en saison sèche qu'en saison des pluies. La reproduction se fait par les graines (**Nacoulma, 1996**).



**Figure II.1.** *Calotropis procera*.

### **I.3. Noms locaux**

Français : arbre à soie ou pommier de Sodome.

Béchar (Algérie) : krokro, kronka (كروكرو).

Bambara (Mali) : Fogofogo, Popopogolo, Ngeyi, Fogofoko.

Wolof (Sénégal) : Poftan, faftan, Fafton.

Djerma (Burkina) : Sageye, Turyia.

Haoussa (Nigeria) : Tumfaafra (Nikiema, 2005).

### **I.4. Composition chimique des racines de *Calotropis procera***

Nikiema a pu séparer différentes substances des racines de *Calotropis procera* qui sont présentées au tableau II.1.

**Tableau II.1.** Constituants chimiques isolés des racines de *Calotropis procera* (Nikiema, 2005)

Groupe de substances	Substances isolées
Glycosides	Mudarine
	Calotoxine
	Calactine
	Glycoside C21-stérolique
	Benzoyllinéolone
	Benzoylisolinéolone
Digitanols	Rutine (1.66 %) (quercétine-3-rhamnose)
Triterpène	$\alpha$ -amyrine

### I.5. Origine géographique et période de récolte

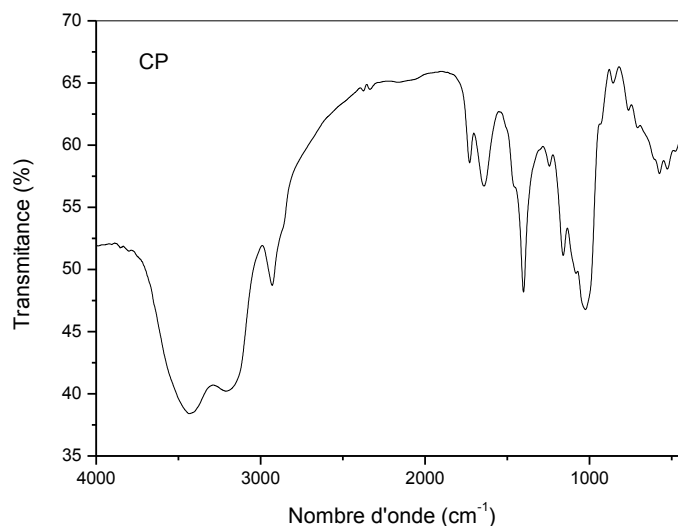
Les racines de *Calotropis procera* ont été prélevées de l'environnement d'oued Ksiksou situé à Abadla ville de Bechar située dans le sud-ouest Algérien en Décembre 2012. Ces racines ont été lavées avec de l'eau déminéralisée pour éliminer toute saleté. Elles ont été séchées à l'air libre et à l'abri de lumière pendant 1 mois, puis séchées dans une étuve à 60 °C pendant deux jours. Les racines séchées ont été broyées et tamisées par un tamis de 100  $\mu$ m, puis stockée dans un récipient (Figure II.2).



**Figure II.2.** Racines tamisées.

### I.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de CP

Le spectre FT-IR des racines de *Calotropis procera* est présenté à la figure II.3. Les groupements fonctionnels des bandes d'absorption sont indiqués dans le tableau II.2.



**Figure II.3.** Spectre infrarouge de *Calotropis procera* (CP)

**Tableau II.2.** Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de CP

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )
Large bande	-OH	3418
Large bande	-NH	3197
Elongation	C-H	2928
Bande moyenne	C=C	1644
Vibration et élongation	N-H	1412
Bande	C-O	1162
Bande	C-O-H	1236
Vibration	C-N	1024
Bande	Composé Cyclique	848
Bande	C=O	1736

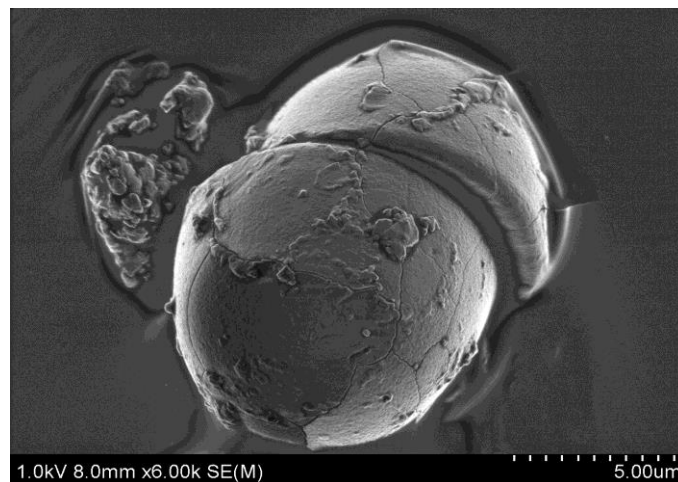
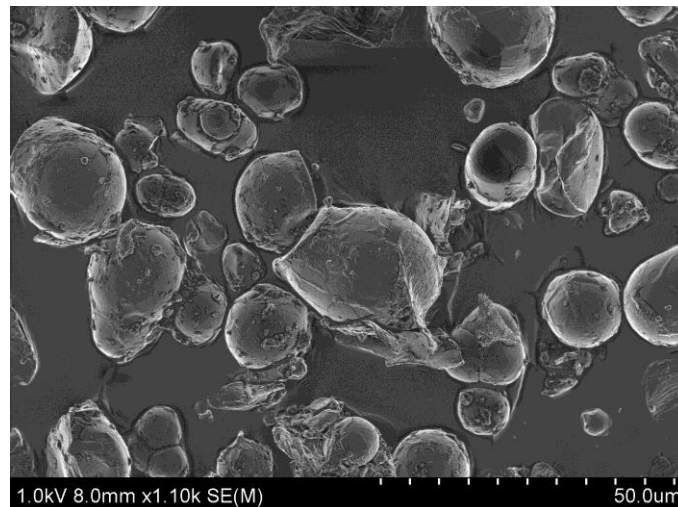
Le spectre affiche un certain nombre de pics d'absorption, ce qui indique la nature complexe de composés chimiques des racines de *Calotropis procera*.



Les déplacements des bandes correspondants aux groupes -OH, -NH et les groupes carboxyle indiquent l'implication de ces groupes dans la biosorption des métaux lourds et des colorants par les racines de *Calotropis procera*.

### I.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) sur CP

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) figure II.4, montre que les grains de CP présentent des structures amorphes (absence de cristaux), elles sont agglomérées sous forme de boules de différentes tailles qui peuvent présenter des cavités à l'intérieur.



**Figure II.4.** Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de *Calotropis procera*

## II. Noyaux des dattes de Feggous

### II.1. Généralités sur le palmier dattier

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* L. par Carl von Linné en 1734. Le mot *Phoenix* est le nom de dattier chez les Phéniciens, alors que *dactylifera* est dérivé du mot latin *dactylus* qui signifie doigt, en raison de la forme du fruit de palmes (**Djerbi, 1994**). C'est un arbre probablement originaire du golfe persique, cultivé dans les régions chaudes et humides (**Kwaasi, 2003**).

C'est une espèce dioïque contenant donc des palmiers mâles appelés communément dokkars ou pollinisateurs et des palmiers femelles nakhla (**Chaibi, 2002**), monocotylédone, arborescente, appartenant à la famille des Palmaceae qui compte environ 235 genres et 4000 espèces (**Gilles, 2000; Mazoyer, 2002**).

### II.2. Systématique du *Phoenix dactylifera* L

Les dattes sont les fruits de *Phoenix dactylifera* L, espèce du palmier dont la classification dans le règne végétal est rappelée ci-dessous (**Munier, 1973**) :

- ✓ Embranchement : Phanérogames.
- ✓ Sous embranchement : Angiospermes.
- ✓ Classe : Monocotylédones.
- ✓ Groupe : Spadiciflores
- ✓ Familles : Palmaceae.
- ✓ Sous famille : Coryfoïdées.
- ✓ Genre : *Phoenix*.
- ✓ Espèce : *P. dactylifera* L.

Le genre *Phoenix* comporte au moins douze espèces, la plus connue est le *dactylifera* L, dont les fruits « dattes » font l'objet d'un commerce international important (**Espiard, 2002**).

### II.3 Répartition géographique du palmier dattier en Algérie

Le potentiel phoenicicol Algérien enregistre un accroissement important avec un effectif qui avoisine 15 millions de palmiers dattiers pour une superficie de plus de 350.000 ha (**Ministères de l'Agriculture Algérie, 2008**).

Les principales régions phoenicicole en Algérie sont:

- ✓ **A l'Est:** les Zibans (Biskra), l'Oued Rhir (entre Ouargla et Touggourt), l'Oued Souf, Ouargla et le M'zab (Ghardaïa). Ces palmeraies sont constituées principalement de Deglet Nour, cultivar à très haute valeur commerciale (**Hannachi, 1998**).
- ✓ **A l'Ouest :** la Saoura (Taghit), le Touat (Adrar), le Gourara (Timimoun), le Tidikelt (Reggane). Ces palmeraies produisent des dattes, de qualité commerciale très faible (**Hannachi, 1998**).

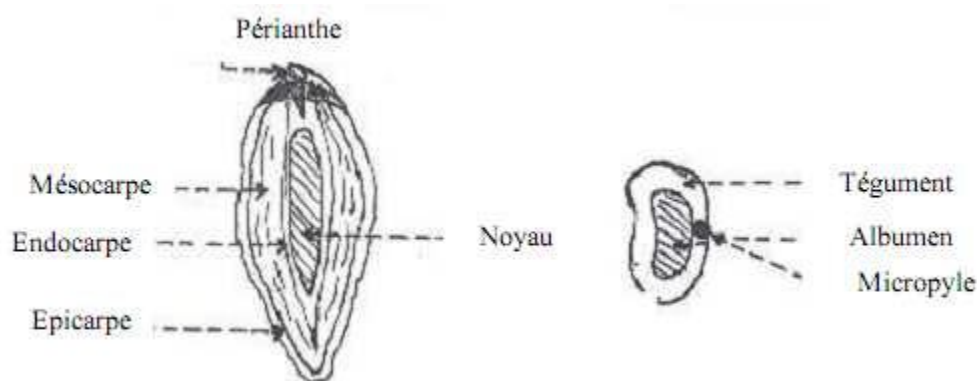
#### II.4. Description botanique

La datte (Figure II.5), fruit du dattier, est une baie généralement de forme allongée ou arrondie. La datte est constituée de deux parties, une partie dure non comestible, la graine ou noyau et une partie comestible, la pulpe ou la chair (**Espiard, 2002**).

La partie comestible, la pulpe, représente selon les variétés et la provenance une proportion de 80 % à 90 % du poids total de la datte fraîche (**Noui, 2007**). Elle est constituée de :

- ✓ Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau ;
- ✓ Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable ;
- ✓ Un endocarpe de teinte plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau (**Espiard, 2002**).

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 11cm de longueur et de 1 à 3 cm de diamètre, le poids d'une datte est de 2 à 20 grammes selon les variétés, leur couleur va du blanc jaunâtre au noir (**Etienne, 2002**).



**Figure II.5 :** Coupe longitudinale au niveau du fruit de datte (**Belguedj, 2001**).

#### II.5. Variétés des dattes

Elles sont très nombreuses et se différencient par leurs saveurs, consistances, formes, couleurs, poids et dimensions (**Buelguedj, 2002**). En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes (**Hannachi, 1998**). Les principales variétés cultivées sont :

- ✓ **Deglet-Nour** : Variété commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présentant une texture fine légèrement fibreuse.
- ✓ **Variétés communes** : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les plus répandues sont : Ghars, Feggous (figure II.6), Degla-Beïda et Mech-Degla.



**Figure II.6.** Dattes de Feggous

## II.6. Production des dattes dans le monde et en Algérie

La production mondiale de dattes se situe entre 5,5 et 6 millions de tonnes/an dans 34 pays parmi les plus importants : l’Egypte, l’Iran, l’Arabie Saoudite, les Emirats arabes, l’Irak, le Pakistan et l’Algérie. Selon les données de la FAO, l’Algérie serait le cinquième producteur mondial de dattes avec une production annuelle de 300.000 à 320.000 tonnes (**Acourène et Tama, 2001**).

## II.7. Origine géographique des dattes de Feggous

Les dattes de Feggous (figure II.6) ont été récoltées dans leurs habitats naturels à Taghit au sud de la ville Algérienne de Béchar. Les dattes ont été cueillies durant le mois d’octobre 2012.

## II.8. Caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux

La caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux est faite par Laoufi qui a travaillé sur différentes sortes de noyaux de dattes (**Laoufi K., 2014**). Elle est résumée dans le tableau II.3.

**Tableau II.3.** Composition chimique des noyaux des dattes de Feggous.

Variété/ Paramètre	Feggous
Taux d'Extraction (%)	78
Humidité (%)	9,8
Matière sèche (%)	90.61
Cendres (%MS)	1,74
Matière organique (%MS)	99
Protéines brutes (% MS)	7,25
Cellulose brute (% MS)	15,54
Sucres (% MS)	75
Matière grasse (% MS)	10,21
Fibre	7.2
pH	5,9
Acidité grasse (%)	0,03

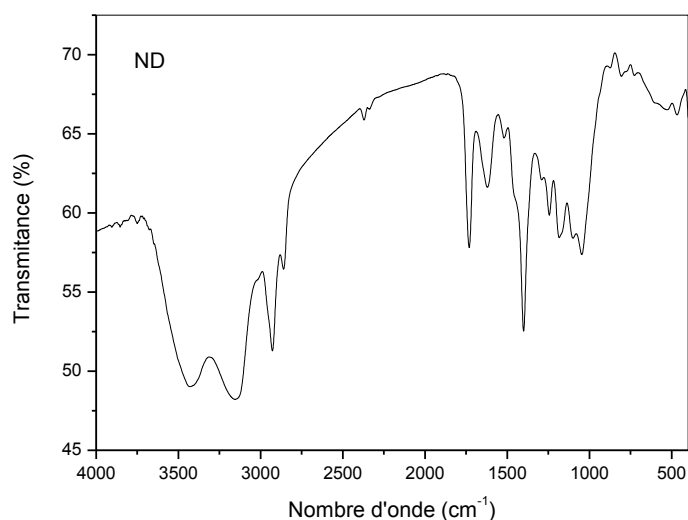
### II.9. Description et préparation des noyaux

Le noyau de datte est une graine de forme allongée et de grosseur variable ; son poids moyen oscille autour du gramme. Il représente 7 à 30% du poids de la datte et est constitué d'un albumen corné, de consistance dure, protégé par une enveloppe cellulosique.

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils ont été lavés, mis à l'étuve à 60 °C pendant 48 heures puis broyés jusqu'à l'obtention de particules dont le diamètre est compris entre 80 µm et 100 µm. Le broyat retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

### II.10. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des ND

Le spectre infrarouge des noyaux de dattes de Feggous est représenté à la figure II.7. Ce spectre montre un nombre de bandes suggérant les propriétés complexes de ce biosorbant. Les principales caractéristiques sont illustrées sur le tableau II.4.



**Figure II.7.** Spectre infrarouge des noyaux de dattes de Feggous (ND)

**Tableau II.4.** Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )
Large bande	-OH	3437
Large bande	-NH	3141
Elongation	C-H	2929
		2864
Bande moyenne	C=C	1625
Vibration et élongation	N-H	1394
Bande	C-O	1182
Bande	C-O-H	1246
Vibration	C-N	1098
Bande	Composé Cyclique	812
Bande	C=O	1717

La bande dominante à 3437 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyle O-H. ces groupes apparaissent dans cette inférieure région car ils sont impliqués dans des liaisons hydrogène.

Les bandes observées à 2929 et 2864 cm<sup>-1</sup> sont affectés respectivement aux C-H asymétrique et symétrique qui sont présents dans les groupes alkyles.

La bande à  $1717\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  de l'acétyle et des groupes ester uronique de l'hémicellulose ou des groupements carboxyliques des acides féruliques et p-coumarique de lignine et / ou des hémicelluloses (Sun X.F., 2005 ; Pavan F.A., 2008).

La bande à  $1625\text{ cm}^{-1}$  peut représenter  $\text{C}=\text{C}$  ou  $\text{C}=\text{N}$  de la région aromatique (Pavan F.A., 2008; Sain M., 2006). La bande à  $1246\text{ cm}^{-1}$  est imputable aux modes de flexion (bending) du O-C-H, C-C-H et C-O-H [15]. Les sommets de la région  $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  peuvent représenter des vibrations d'élongation de C-O (Sain M., 2006). L'absorption à  $869\text{ cm}^{-1}$  est liée aux rocking vibrations de C-H de la cellulose.

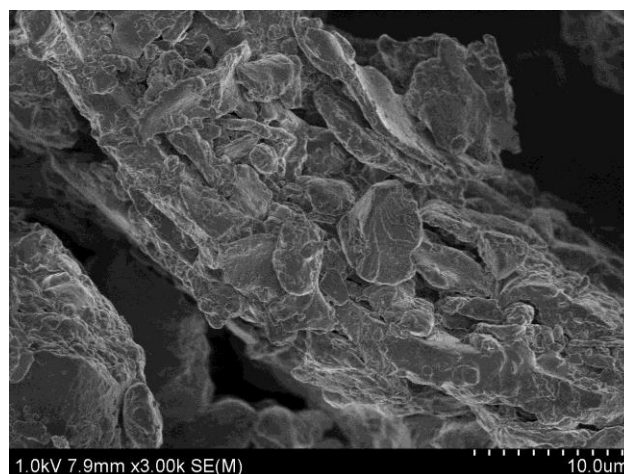
Le spectre IR- FT des noyaux de dattes est en bon accord avec les résultats de Yang (Yang H., 2007), qui a étudié les caractéristiques de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces résultats sont aussi en accord avec la composition des matériaux lignocellulosiques qui sont essentiellement composés de cellulose, d'hémicellulose et de la lignine (Bouchelta C., 2008).

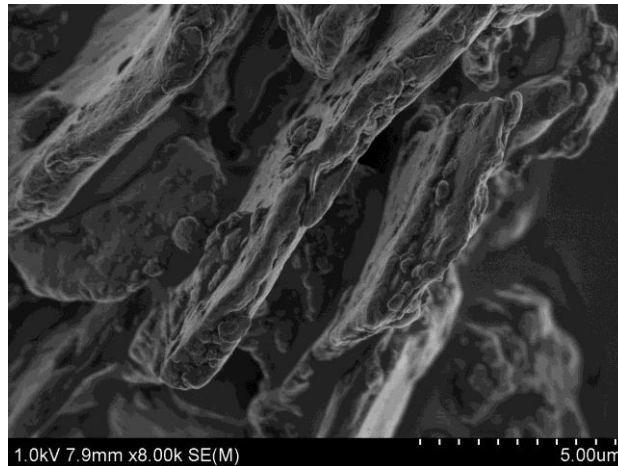
Par conséquent, les résultats de IR- FT ont indiqué que les biosorbants présentés différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels pour la biosorption des colorants et des métaux lourds (Pavan F.A., 2008).

### II.11. Microscopie électronique à balayage (MEB) sur ND

Le balayage microscopique effectué sur les noyaux de dattes est représenté sur la figure II.8.

La farine des noyaux de dattes analysée sous microscopie électronique à balayage présente des structures amorphes. La surface des particules montre un aspect qui se rapproche de celui d'une rose de sable. Les particules sont dispersées de façon irrégulière renfermant des cavités.





**Figure II.8.** Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des noyaux de dattes de Feggous (10µm, 5µm)

### Conclusion

La connaissance des caractéristiques des racines de *Calotropis Procera* et des noyaux de dattes sont nécessaires pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption ou autres. Les résultats obtenus montrent que *Calotropis procera* et les noyaux de dattes qui sont des matériaux abondants au sud-ouest Algérien présentent des propriétés intéressantes qui peuvent leur confier des usages multiples. Des possibilités d'application de ces matériaux dans des essais d'adsorption ou de traitement des eaux polluées en métaux lourds ou en colorants sont alors envisageables. Ce qui fera l'objet des deux prochains chapitres.



## Références bibliographiques

### A

Acourene S., Buelguedj M., Tama M., et Taleb B., (2001). Caractérisation, évaluation de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier dattier de la région des Zibans.

Acourene S., et Tama M., (1997). Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région des Zibans. Recherche Agronomique, N° 1. Ed. Inraa, 59-66.

Al-Farsi, M. ALee, C.Y. Nutritional and functional properties of dates: A review. Critical reviews in food science and nutrition, vol 48, (2008),pp: 878-887.

Al-Shahib W., et Marshall R.J., (2003). Dietary fibre content of dates from 13 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L. International Journal of Food Science and Technology, 709-721.

Arbonnier; 2002. Arbres, Arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'ouest. In thèse

### B

Benchabane A. (1996).Rapport de synthèse de l'atelier « Technologie et qualité de la datte » Options méditerranéennes, série A, N°28.Séminaire méditerranéens. Ed ; IAM, Zaragoza, Spain, 205-210.

Besbes, S. Blecker, C. Deroanne, C. Drira, N.E. Attia, H. (2004). Date seeds chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. Food Chem., vol 84, pp: 577-584.

Besbes S., Drira L., Blecker K., Deroanne C., et Hamadi A., (2009). Adding value to hard date (*Phoenix dactylifera* L.): Compositional, Functional and sensorial characteristics of date jam. Journal of Food Chemistry, Vol. 112, 406-411.

Bossrez S, Remacle J, Goyette J. (1997) Adsorption of nickel by *Enterococcus hirae* cell walls. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. (70): 45-50

Bouchelta C., Medjram M.S., O. Bertrand, J.P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, J. Anal. Appl. Pyrolysis 82 (2008) 70.

Boudechiche, A. Araba, L. A. Tahar, A. Ouzrout, R. (2009). Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale, Live Stock Research for Rural Development, vol 21, N° 5, pp: 1-11.

Boukhiar A. (2009).Analyse du processus traditionnel d'obtention de vinaigre de datte tel qu'appliqué au sud algérien : essai d'optimisation .Memoire de magistère, Université de Mohamed Bouguera, Boumerdes, pp102.

Bousdira K., (2007). Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de biomasse .Mémoire de magister, Université de M'hamed Bouguera, Boumerdes, pp149.

## C

Chaibi N. (2002). Potentialités androgénétiques du palmier dattier *Phoenix dactylifera* L et culture in vitro d'anthères. *Biotechnol Agron Soc Environ.*6(4).201-207

## D

Djerbi, M. (1994). Précis de phoéniculture. FAO, pp 192.

Djouab A., (2007). Essai de formulation d'une margarine allégée a base d'un extrait de dates Mech-degla.Thèse de Magister, spécialité génie alimentaires, Université de Boumerdès, 102 p

## E

Espiard E., (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits.Tech et Doc-Lavoisier, p360 .

Etienne E., (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits, Tec Lavoisier, Paris, New York. P 147-149-150-151.

## G

Gilles P., (2000). Cultiver le palmier dattier .Ed. CIRAS, 110 p.

Gupta. A. K, Sinha. S; 2006. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites, science directe, *Bioresource Technology* 98, Ecotoxicology and Bioremediation Group, National Botanical Research Institute, Rana Pratap Marg, Lucknow 226 001, India. p 1791.

## H

Hamada, J.S. Hashim, I.B. Sharif, A.F. Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food Chem.*, 76, (2002), pp: 135- 137.

Hannachi S, Khitri D, Benkhalifa A, et Brac de la perrière R A., (1998). Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. U.S.T.H.B., U.R.Z.A.

Hifsa. M, Ismat. N, Abida. T. (2010). Phytoremediation of Cu(II) by *Calotropis Procera* Roots, *New York Science Journal* 3(3),

## K

Baba-Moussa. F. (2007). Propriétés coagulantes de *Calotropis procera* et ses possibilités d'utilisation en industrie agro-alimentaire. Vol. 05, Rev. CAMES- Série A, Sciences et Médecine. p 08.

Kwaasi A.,(2003). Dates palms.King Faisl spesialistand researchcentre, Riyadh, Saudi Arabia.

## L

Laoufi K. (2014). Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. Mémoire de master contrôle de qualité.

## M

Mazoyer M., (2002). Larousse agricole, le monde agricole au XXIème siècle. Ed. Mathil de Majorel. pp 224.

Munier P., (1973). Le palmier dattier. Ed. Maisonneuve, Paris, 221 p.

## N

Nacoulma. G. O; 1996. Plantes médicinales et pratiques médicinales traditionnelles au Burkina Faso. *In* thèse

Nikiema. W.P. (2005) Propriétés pharmacochimiques de *Calotropis procera* ait. (asclepiadaceae) récolte au mali : étude préclinique des effets anti-inflammatoires et antimicrobiens des extraits des écorces de racines. Thèse de doctorat en pharmacie, Université de Bamako, p 59.

Noui Y., (2007). Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla. Thèse de Magister spécialité génie alimentaire, Université de Boumerdès, 62 p.

## P

Pandey. P. K. (2007). Biosorptive Removal of Ni (II) from Waste water and Industrial Effluent, Int. J. Environ. Res. Public Health, 4 (4), Center for Environmental Science & Engineering, Department of Engineering Chemistry, Bhilai Institute of Technology, Durg, 491002 (C.G.), India. p 01.

Pavan F.A., Lim E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, J. Hazard. Mater. 150,703.

Peyron G., (2000). Cultiver le palmier dattier, G.R.I.D.A.O., Montpellier, 109-129p.

## R

Reynes M., Bouabidi H., Piombo G., et Risterucci A.M., (1994). Caractérisation des principales variétés de dattes cultivées dans la région des Djerid en Tunisie. *Fruit*, 49,289-298.

## S

Sain M., Panthapulakkal S. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization, *Ind. Crops Prod.* 23,1.

Siboukeur O., (1997). Qualité nutritionnelle, hygiénique et organoleptique du jus de dattes. Thèse Magister, INA.El-Harrach, Alger. pp 106.

Sun X.F., Xu F., Sun R.C., P. Fowler, M.S. Baird. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw, *Carbohydr. Res.* 340 97.

## T

Touzi A., (2005). Production des substances à forte valeur ajoutée à partir des produits de la palmeraie algérienne. I.T.D.A.S. Biskra.

Tsoumbaris, P., Tsoukali-Papadopoulou, H. (1994). Heavy metals in common foodstuff: quantitative analysis *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (53) 61-66.

## V

Von Maydell. H.S, Hans-Jürgen; 1990. Trees and Shrubs of Sahel. *In* article Milaitil. M, Traorei. A. S, Moletta. R; 2003. Détermination de la composition physico-chimique des feuilles de *Calotropis procera* provenant de Ouagadougou (Burkina Faso) et de N'Djéména (Tchad). Vol. 02, Rev. CAMES - Série A, Sciences et Médecine. p 87.

## Y

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86.

Yahiaoui K. (1998). Caractérisation physico-chimique et l'évolution du brunissement de la datte Deglet-Nour au cours de la maturation. Thèse Magister, INA. El-Harrach, Alger

---

# **Chapitre III : Phénomène d'adsorption des colorants par les matériaux étudiés**

---

## Introduction

La décharge de colorants dans l'hydrosphère peut causer des dommages à l'environnement puisque les colorants donnent à l'eau une couleur indésirable et réduisent la pénétration de lumière du soleil, ainsi certains colorants peuvent être carcinogènes et toxiques (Al-Degs, 2004 ; Wang, 2005). Malheureusement des fractions importantes de colorants réactifs (10-50 %) sont gaspillées durant le processus de teinture (Al-Duri, 1992), sachant que plus de  $7.10^5$  tonnes de colorants sont produits annuellement (Robinson, 2001). la raison pour laquelle de nombreux chercheurs dans le domaine de traitement des eaux s'intéressent à l'élimination des colorants réactifs.

Plusieurs traitements conventionnels se sont avérés inefficaces pour l'élimination complète de nombreux colorants à cause de leur forte solubilité de l'eau (Robinson, 2001). L'adsorption sur charbon actif semble être la meilleure perspective pour l'élimination des colorants mais malgré son efficacité, cet adsorbant est coûteux et difficile à régénérer après utilisation. Une grande variété de matériaux adsorbants à faible coût a été mise en évidence au cours des dernières années tels que les minéraux argileux (Chaari, 2008 ; Toor, 2012) et les biomasses (Ramakrishnan, 2009 ; Saeed, 2010 ; Kumar, 2011).

Dans ce chapitre nous donnons un aperçu sur le phénomène d'adsorption et sur les colorants synthétiques ensuite nous évaluons la capacité d'adsorption des trois supports argileux (K08, KC et KS) et des deux supports végétaux (racines de Calotropis procera et noyaux de dattes) vis-à-vis deux colorants largement utilisés dans l'industrie textile, un cationique (Violet de Gentiane) et l'autre anionique (Rouge Congo).

## I. Généralités sur le phénomène d'adsorption

### I.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité (Vannice, 2005). Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface dissoutes dans l'eau (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...).

## I.2. Types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

### I.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (**Kouloughli, 2007**).

### I.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (**Chitour, 1992**).

## I.3. Isothermes d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante.

### I.3.1. Classification d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (**Giles, 1974(a) ; Giles, 1974(b)**). La revue de (**Limousine, 2007**) présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure III.1) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,

- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport  $q_e/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant.

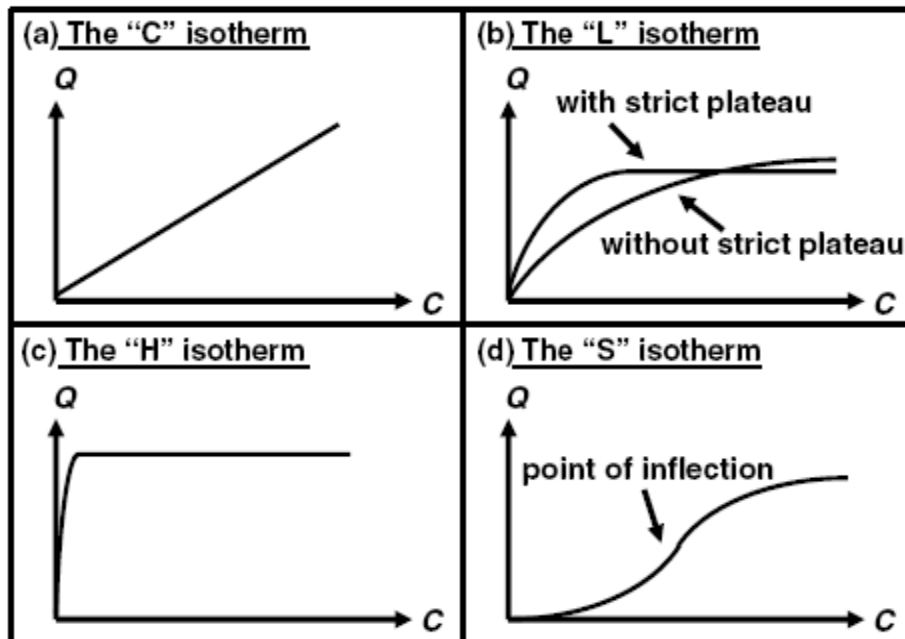


Figure III.1. Types d'isothermes (Limousine, 2007)

### 1.3.2. Modélisations des isothermes d'adsorption

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- Les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Temkin, Elovich) ;



- Les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corridan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim);
- Les modèles à quatre paramètres ou plus : Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu
- Les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire;
- Les réseaux de neurones artificiels (ANN) ex. : **(Brasquet et Le Cloirec, 2000)** ;

Les modèles les plus fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption solide-liquide, sont ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

### III.3.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle le plus connu est celui dû à Langmuir (**Langmuir, 1918**), qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{(III. 1)}$$

Des développements de l'équation (III.1) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (**Hamadaoui et Naffrechoux, 2007**), deux d'entre elles sont très couramment utilisées:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L C_e q_m} \quad \text{(III. 2)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad \text{(III. 3)}$$

Quand  $q_e$  (la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre) et  $q_m$  (la capacité maximale d'adsorption) sont exprimées en mg/g. et  $C_e$  (la concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L), la constante  $k_L$  est exprimée en L/mg.

Notons que certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  (équation (III.4)) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro ( $R_L \rightarrow 0$ ) et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers un ( $R_L \rightarrow 1$ ) (**Zacar, 2004**).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (\text{III. 4})$$

### III.3.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (**Freundlich, 1906**) est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées (**Limousin, 2007**).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{III. 5})$$

$k_f$  et  $1/n$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{III. 6})$$

## II. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

### II.1. Mise en œuvre des colorants

Nous traiterons que des colorants solubles dans l'eau.

#### II.1.1. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino  $-NH_2$  ou imino  $=NH$ , salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et

triphénylméthane. La soie teintée avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le violet de gentiane.

### **II.1.2. Colorants acides ou anioniques**

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates  $\text{NaSO}_3^-$  ou carboxylates  $\text{NaCOO}^-$ . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à  $100^\circ\text{C}$  à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides.

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo.

## **II.2. Toxicité des colorants**

### **II.2.1. Dangers potentiels**

- **Eutrophisation** : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (**Errais, 2011**).
- **Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (**Manahan, 1994**).

- **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L (**Willmott, 1998**). En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### II.2.2. Dangers à long terme

- **Persistence** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (**Cooper, 1995**). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
  - Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes.
  - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés.
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation** : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistence) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.
- **Cancer** : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (**Ganesh, 1992**). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (**Culp, 2002**). Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique

pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Mills, 1998).

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Nous avons choisis le Rouge Congo (Colorant anionique) et le Violet de gentiane (colorant cationique) pour effectuer nos études. Le choix de ces colorants est dû à leur potentiel d'utilisation, leur critère polluant ainsi que leur danger sur la santé et sur l'environnement.

### III. Rétention de Rouge Congo par les supports argileux

#### III.1. Caractéristiques du colorant Rouge Congo

##### III.1.1. Description

Le Rouge Congo (RC) a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, il a été utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, etc (Purkait, 2007 ; Pavan, 2008). Il a été utilisé aussi très vite en histologie avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides... . En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois (Errais, 2011).

Ce colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués (Figure III.2). C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs.

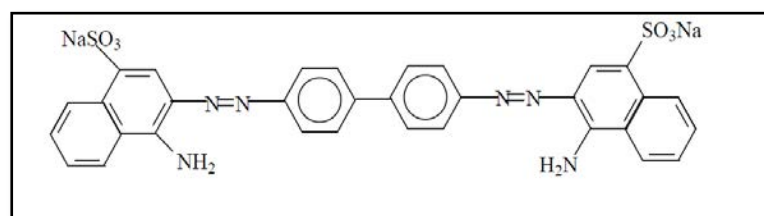


Figure III.2: Structure du colorant Rouge Congo

**Tableau III.1.** Propriétés du Rouge Congo.

Nom chimique	<a href="#"><u>3,3'-[[1,1'-biphényl]-4,4'-diylbis(azo)]bis(4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium</u></a>
Nombre de C.A.S	573-58-0
Index de Couleur : C.I.	22120
Synonyme	Direct Red 28
Formule chimique	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	696.663
λ <sub>max</sub> (nm)	497

### III.1.2. Toxicité du Rouge Congo

Le traitement des eaux contaminées par le rouge Congo n'est pas simple, car le colorant est présent sous forme de sel de sodium ce qui lui donne une grande solubilité dans l'eau. En outre, la grande stabilité de sa structure le rend difficilement biodégradable et photodégradable.

La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est la base de sa toxicité ; elle libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme (Mall, 2005).

### III.2. Essais d'adsorption du colorant Rouge Congo sur les différents kaolins et paramètres influençant

La solution mère en rouge Congo ont été préparée par dissolution de son sel (produit FLUKA) dans l'eau distillée (1g/L). Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant.

Les adsorptions du colorant anionique Rouge Congo (RC) sur les différents kaolins (K08, KC et KS) étudiées ont été effectuées en « batch ». 0,1g d'échantillon de différents kaolins sont mis en suspension dans des solutions de 10 mL de RC de concentration initiale C<sub>0</sub>. Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. La série de Becher fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante. Une agitation vigoureuse permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les kaolins sont ensuite séparés par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse EPPENDORF 5702. Les concentrations en colorant résiduel sont déterminées sur les surnageants par un spectrophotomètre (UV.1700 Pharm spac).

Le pourcentage d'adsorption du colorant a été calculé comme suit :

$$\text{Sorption \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (\text{III. 7})$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale en colorant (mg/L) et  $C_e$  est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

Pour chaque expérience, un pot témoin est réalisé dans les mêmes conditions sans argile.

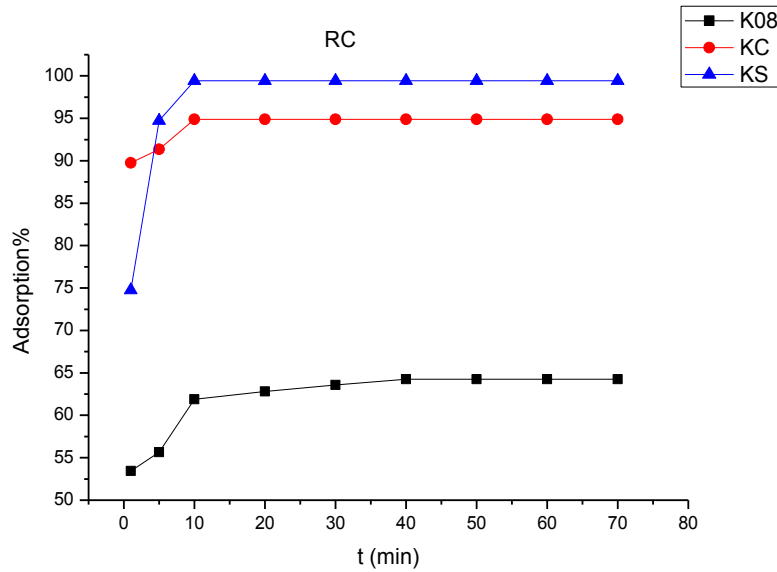
### **III.2.1. Effet du temps de contact**

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.3, le taux d'adsorption du colorant anionique dans les premières 10 min sur le support KC est très rapide et la plus grande quantité de colorant retenu (94,87%) a eu lieu dans les 10 minutes initiales du temps de contact. Après avoir atteint la valeur de saturation en 10 minutes de contact, une courbe continue et lisse est obtenue pour l'adsorbant KC. Sur la base de ces résultats, 10 min a été pris comme le moment d'équilibre dans les expériences d'adsorption sur KC.

L'adsorption du RC sur le kaolin naturel K08 s'est produite rapidement à partir du début des essais au cours des premières 10min, puis une légère augmentation jusqu'à 40 minutes où l'adsorption maximale de CR a été observée (64,26%). L'adsorption sur le KS et KC a montré un temps de contact plus faible de 10 min avec des taux de rétention beaucoup plus élevés qui sont respectivement de (94.87% et 99.42%).

Les résultats de cette partie montrent clairement que le taux d'adsorption de CR sur KS est le plus élevé à tout instant de contact.

La différence dans le temps d'équilibre entre les kaolins modifiés et le kaolin naturel peut être due aux différentes forces électrostatiques entre les molécules de colorant et la charge de surface des supports.



**Figure III.3.** Effet du temps de contact sur l'adsorption de RC par K08, KC et KS

Les résultats des travaux antérieurs concernant l'influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption des colorants sur différents types d'argile montre que ce temps varie du temps court (quelques minutes) jusqu'à des durées dépassant les 24 heures.

D'après les résultats expérimentaux de Benguella (**Benguella, 2009**), les trois colorants acides utilisés dans l'industrie textile qui sont le Jaune Bezanyl, le Rouge Bezanyl et le Vert Nylomine ont mis un temps compris entre 120 et 150 min pour s'adsorber par la bentonite de Maghnia et le kaolin de Mila en solutions aqueuses.

L'adsorption du RC par une bentonite d'Australie activée thermiquement a duré 22 h pour une rétention de 91.62% (**Toor, 2012**), alors que l'adsorption du même colorant a duré 50 min sur un kaolin d'Australie pour une rétention de 60% (**Vimonses, 2009**).

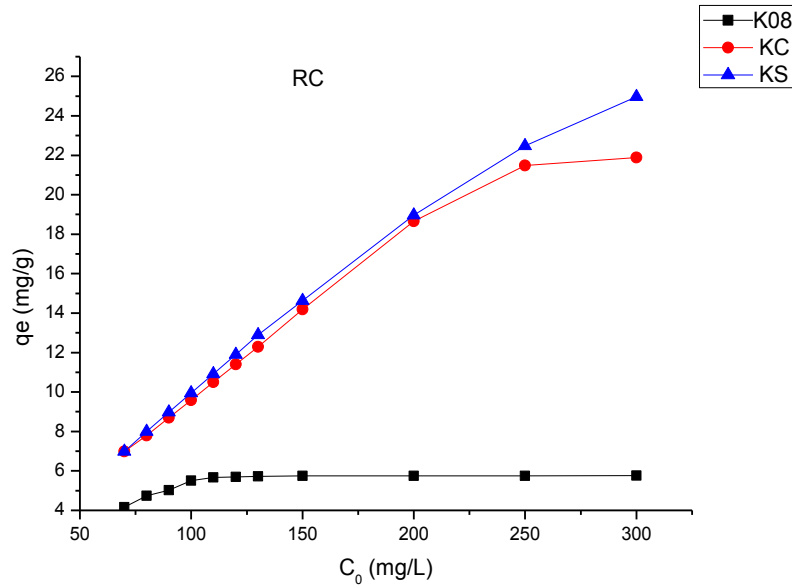
Ceci permet de dire que les résultats obtenus sur nos supports sont très encourageants en particulier sur (KS) et (KC) puisque ces supports kaoliniques permettent de retenir de fortes charges en colorant RC dans des temps relativement beaucoup plus faibles.

### **III.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant RC**

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides (**Donmez, 2002**).



Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de Rouge Congo sur la quantité adsorbée (mg/g) par les kaolins K08, KC et KS a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (70 – 300 mg/L). Les taux d'adsorption de Rouge Congo mesurés à température ambiante sont représentés sur la Figure III.4.



**Figure III.4.** Effet de la concentration initiale en colorant RC sur l'adsorption par K08, KC et KS

Par ordre de classement, le kaolin modifié par un organosilane (KS) adsorbe une plus grande quantité de Rouge Congo suivi du kaolin modifié par l'alkylammonium (KC) un et enfin le kaolin naturel (K08) possède la capacité d'adsorption la plus faible. Notant que la différence entre l'adsorption du KS et KC n'est pas trop importante.

La modification du kaolin par CTAB n'a pas modifié la distance interfoliaire du kaolin d'après le DRX (voir le chapitre I), malgré ça, ce support possède une grande capacité d'adsorption vis-à-vis du colorant anionique par rapport au support naturel, il apparaît que les deux surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses interviennent à la fois dans le mécanisme d'adsorption et que les molécules de colorants ont eu une grande affinité vis-à-vis le caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées, sans oublier l'attraction vers la charge positive plus prononcée sur la surface de support quand les charge négatives du supports sont occupées par les alkylammoniums.

El Guendi, Lebek, Wardyslaw, Choi et Cho qui ont travaillé dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles (**El Guendi, 1995 ; Lebek et Wardyslaw, 1996 ; Choi et Cho, 1996**).

La modification du kaolin par un organosilane était très bénéfique puisque ce support a présenté les taux d'adsorption les plus élevés. Les mêmes résultats ont été obtenus par Xue et Qin, lors de l'adsorption des colorants anioniques. Ils ont interprété leurs résultats par le fait que les groupes amines ( $-NH_2$ ) de l'argile modifiée peuvent être protonés et existent sous la forme chargée positivement ( $NH_3^+$ ) en solution aqueuse. D'autre part, les colorants peuvent se dissocier en des groupes sulfonates de charge négative ( $-SO_3^-$ ) dans la solution aqueuse. Et dans ce cas l'adsorption de colorant serait très probablement par des interactions électrostatiques attractives entre les sites d'adsorption chargés positivement ( $NH_3^+$ ) et des anions de colorant chargés négativement ( $-SO_3^-$ ). Ainsi, l'argile modifiée retient le colorant plus efficacement que l'argile brute. Ceci indique que la modification de surface par l'APTES améliore de manière significative la capacité de l'argile pour l'adsorption des colorants réactifs de la solution aqueuse (**Xue, 2010 et 2011 ; Qin, 2009**).

### III.2.3. Influence du pH

L'étude de l'influence du pH n'est pas aussi aisée du fait de la formation d'espèces protonées, principalement à pH acide. Nous avons donc travaillé à des pH supérieurs à 5 où aucune modification de structure du colorant n'est engendrée puisque en dessous de pH 5 le Rouge Congo change de couleur comme le montre la figure III.5.



**Figure III.5.** Changement de couleur du RC avec le pH

Dans ces conditions, il a été observé que l'adsorption est dépendante du pH de la solution. Comme le montre la figure III.6, l'augmentation du pH de la solution fait augmenter

les quantités de colorant adsorbées sur K08 et KC ce qui est probablement dû à la neutralisation des charges à la surface des adsorbants jusqu'à un pH 9,5; au-delà le pourcentage d'adsorption diminue sur les trois adsorbants K08, KC et KS. Pour le KS, le comportement d'adsorption du colorant RC a été légèrement affecté par le pH entre 5 et 9,5. Cependant, l'adsorption a fortement diminué à pH 12. Cette diminution est attribuable à la déprotonation des groupes  $\text{NH}_3^+$  de sorte que l'attraction électrostatique entre la surface et les anions de colorant est fortement réduite (Selvam, 2001). Une tendance similaire aussi a été observée pour l'adsorption des colorants anioniques par Qin (Qin, 2009) et par Xue (Xue, 2010).

Une quantité d'adsorption maximale à pH=10 est obtenue par Toor sur l'adsorption du même colorant RC sur des supports de bentonite naturelle et modifiée (Toor, 2012). Un pH optimal égal à 9 est obtenu sur trois kaolins australiens (Vimonses, 2009).

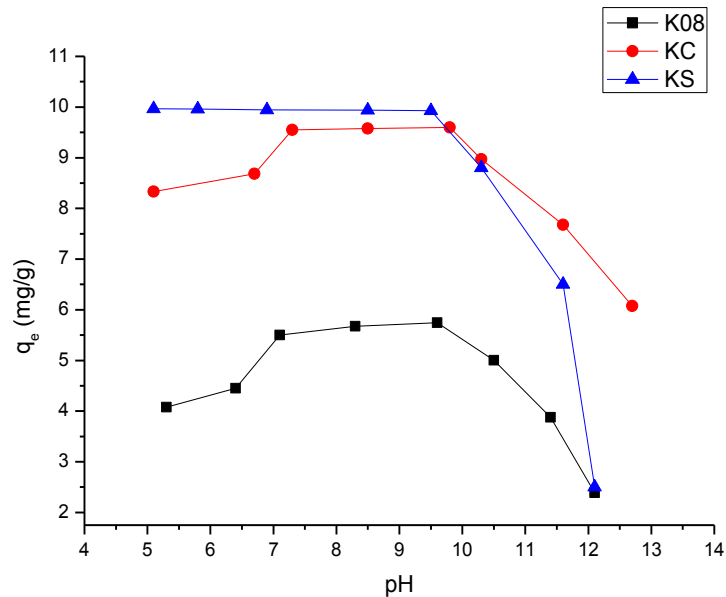


Figure III.6. Effet de pH sur la rétention de RC par K08, KC et KS

Nous remarquons que la diminution d'adsorption était faite d'une façon rapide, il paraît donc que la grande basicité ne favorise pas l'adsorption du colorant anionique RC cela est probablement dû à de la répulsion électrostatique. En outre, Vimonses et Namasivayam ont expliqué cette diminution d'adsorption avec l'abondance élevée des ions  $\text{OH}^-$  en solution qui a créé un environnement concurrentiel avec des ions anioniques de CR pour les sites d'adsorption entraînant une diminution de l'adsorption de colorant (Vimonses, 2009 ; Namasivayam, 2002).

Des pH optimaux de 10 et de 9 sont obtenus respectivement par Benguella lors de l'adsorption des colorants Acides « Jaune Bezanyl » et « Rouge Bezany » sur le kaolin de Mila (Benguella, 2009). Vourdias a trouvé aussi un pH optimal égal à 9 pour l'adsorption du colorant Cibacron Rot (Vourdias, 2002). Nos résultats sont donc en accord avec plusieurs travaux.

### III.3. Isothermes d'adsorption de RC

D'après la figure III.7, nous remarquons que les isothermes d'adsorption du RC sur les trois argiles montrent une forme de type I selon la classification de BET (Brunauer et al., 1938) et une forme L selon la classification de Gile (Gile, 1974).

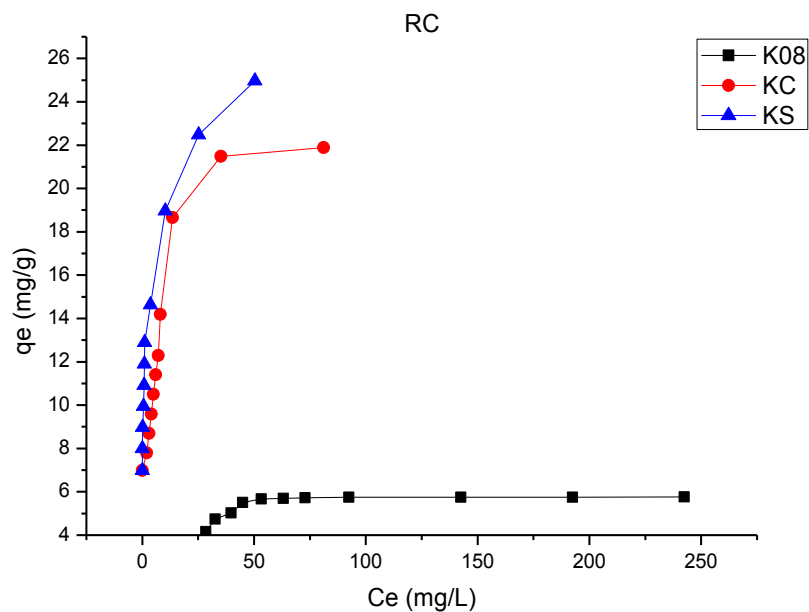
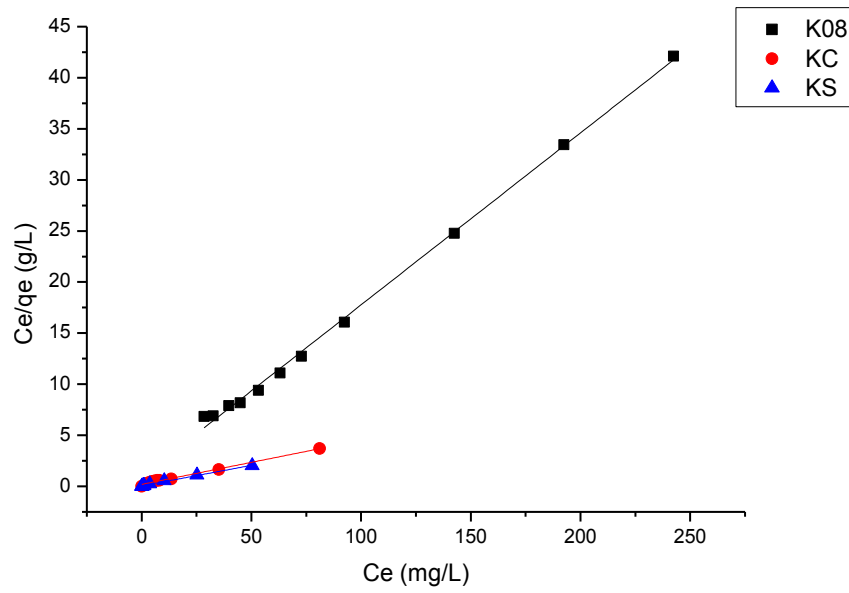
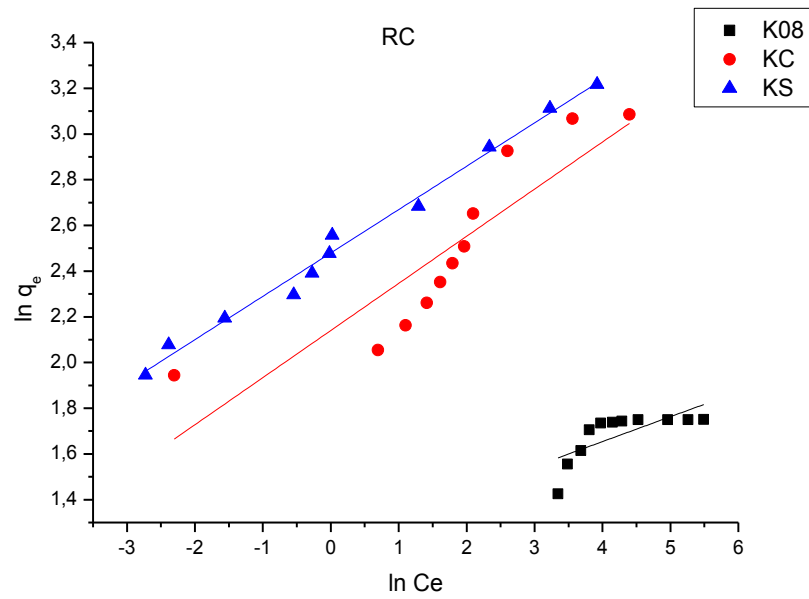


Figure III.7. Isothermes d'adsorption du RC sur les argiles (K08), (KC) et (KS)

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de Rouge Congo sur les supports argileux K08, KC et KS, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir (figure III.8) et de Freundlich (figure III.9) citées au-dessous.



**Figure III.8.** Modélisation des isothermes d'adsorption du RC sur K08, KC et KS selon Langmuir



**Figure III.9.** Modélisation des isothermes d'adsorption du RC sur K08, KC et KS selon Freundlich

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Ces paramètres et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont récapitulés dans le tableau III.2

**Tableau III.2.** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de RC sur les adsorbants (K08, KC et KS).

Adsorbant	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
<b>K08</b>	5.94	0.18	0.997	9.19	3.38	0.473
<b>KC</b>	23.23	0.22	0.993	4.84	8.50	0.767
<b>KS</b>	24.91	0.84	0.994	5.27	11.87	0.980

Tous les coefficients de corrélation de modèle de Langmuir  $R^2$  sont supérieurs à 0,99 indiquant que ce modèle reproduit bien les données expérimentales. Nous observons aussi que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant suite aux valeurs faibles des coefficients de corrélation de ce modèle.

Les capacités d'adsorption maximales obtenues en (mg/g) par Vimonses sur les trois kaolins australiens commercialisés sont 5.44, 6.81 et 7.27 (**Vimonses, 2009**); nous remarquons que le kaolin naturel Algérien (K08) présente une capacité d'adsorption maximale très proche de ces dernières ( $q_m=5.94$  mg/g) avec un temps de contact plus court.

La modification du kaolin avec APTES était très bénéfique puisque ce support est capable de retenir plus de quatre fois plus de colorant. Il en est de même pour la modification par CTAB. Ansari et Seyghali ont abouti également aux mêmes observations, lors de l'adsorption de deux colorants anioniques AG25 et AR14 sur la sciure de bois à l'état naturel et modifié par CTAB. Les  $q_m$  en (mg/g) d'AG25 et d'AR14 sur le support naturel étaient respectivement égales à 3.81 et 4.33 alors que des valeurs plus importantes (17.45 et 18.87) sont obtenues sur le support modifié par CTAB (**Ansari et Seyghali, 2013**).

### III.4. Cinétiques d'adsorption du RC

Les équations des modèles cinétiques du premier et second ordre sont décrites ci-dessous.

#### III.4.1. Modèle du premier ordre

L'équation du premier ordre ou ce qui s'appelle l'équation cinétique de Lagergren est basée sur l'hypothèse que le taux de changement d'adsorption de soluté dans le temps est directement proportionnel à la différence de concentration de saturation et à la quantité

d'adsorption de solide adsorbé avec le temps. La formule générale de ce type d'adsorption est donnée sous la forme (Lagergren, 1889) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III. 8})$$

$q_t$  : la quantité adsorbé par unité de adsorbant (mg/g) à l'instant  $t$ ,

$k_1$  : le constant de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

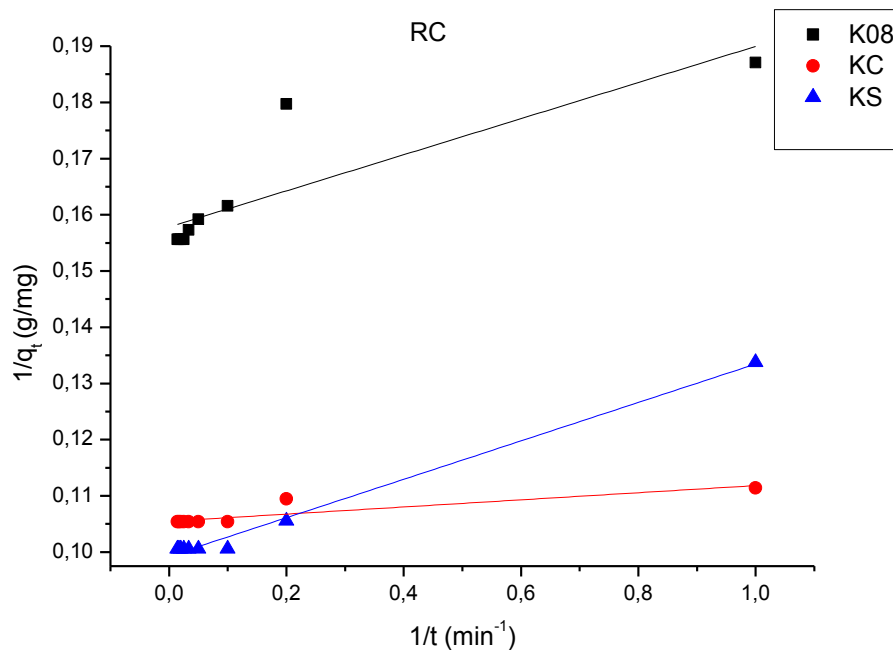
$t$  : le temps de contact (min).

Quand  $q_t=0$  le  $t=0$ , la relation précédant peut être intégrée sous la forme :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III. 9})$$

Une autre forme linéaire est très couramment utilisée (Toor, 2012):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{III. 10})$$



**Figure III.10.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du RC sur K08, KC et KS

Les graphiques des représentations linéaires du modèle du premier ordre ( $1/q_t$  en fonction de  $1/t$ ) pour l'adsorption de Rouge Congo qui sont représentés sur la figure III.10 ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses ( $k_1$ ), et les coefficients de corrélation (Tableau

III.3). Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

**Tableau III.3:** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du RC par les supports argileux K08, KC et KS.

Adsorbant	Paramètres du premier ordre			Paramètres du second ordre		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>K08</b>	0.20	6.33	0.713	0.24	6.53	0.999
<b>KC</b>	0.06	9.48	0.764	1.45	9.50	0.999
<b>KS</b>	0.34	10.07	0.854	0.58	9.97	0.999

#### III.4.2. Modèle du second ordre

Ho et McKay représentent le cinétique du deuxième ordre par :

$$\frac{dq_t}{dq_e} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III. 11})$$

L'intégration de cette équation avec  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue peut être réorganisée en une forme linéaire (Ho et al., 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III. 12})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse du deuxième ordre.

Les graphiques des représentations linéaires du modèle du second ordre ( $t/q_t$  en fonction de  $t$ ) pour l'adsorption de Rouge Congo qui sont représentés sur la figure III.11 ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses ( $k_2$ ), et les coefficients de corrélation (Tableau III.3). Les valeurs de  $q_e$  et  $k_2$  peuvent être déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Habituellement, le meilleur modèle qui peut être choisi pour décrire la cinétique d'adsorption est celui qui présente des coefficients de corrélation  $R^2$  les plus élevés. Le Tableau III.4 indique que les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo reproduit le modèle cinétique de second-ordre avec de bons coefficients de corrélation. Le meilleur ajustement à



la cinétique du deuxième ordre suggère que le mécanisme d'adsorption dépendait à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbé (Senthilkumar, 2011).

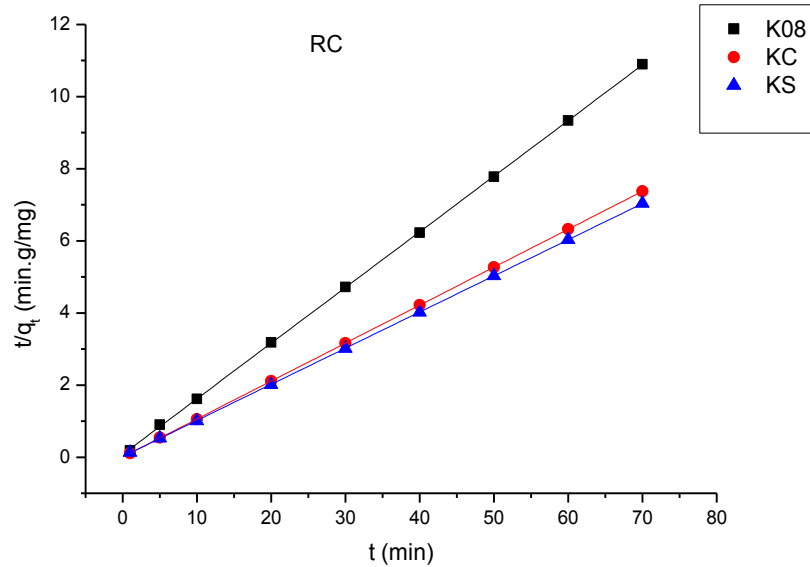


Figure III.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du RC sur K08, KC et KS

### III.5. Thermodynamique de l'adsorption de RC

La température est un paramètre souvent étudié dans la littérature qui peut affecter le processus d'adsorption de colorant (Gupta, 2006 ; Vimonses, 2009 ; Errais, 2011). Par conséquent, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III. 13})$$

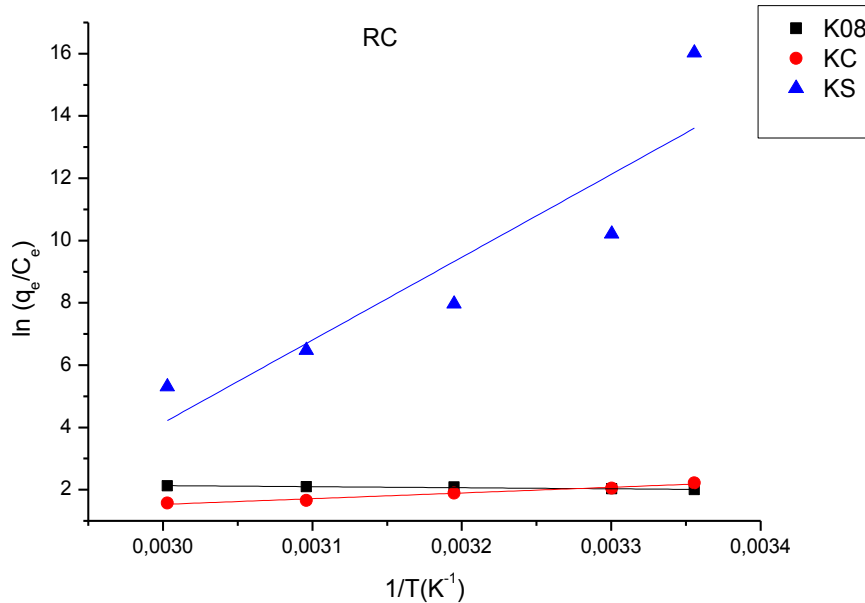
$$\Delta G^\circ = -RT \log K_d \quad (\text{III. 14})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III. 15})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{III. 16})$$

$K_d$ : Constante de distribution ;  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $\text{mg/L}$ ) ;  $R$  : Constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) and  $T$  : Température absolue (K).

Le tracé des droites  $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$  à la figure III.12 permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pente de la droite), et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine).



**Figure III.12.** Effet de la température sur l'adsorption de RC par les supports K08, KC et KS

Les valeurs des paramètres des différents supports argileux sont présentées dans le tableau III.4.

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  indiquent que les processus d'adsorption sont de nature exothermique ; tandis que les valeurs négatives de  $\Delta G$  montrent la spontanéité des adsorptions du colorant RC sur les trois adsorbants K08, KC et KS ; l'augmentation de ces valeurs en augmentant la température indiquent que l'adsorption se fait mieux à des températures plus basses. En outre, les valeurs de l'entropie sont négatives sur KC et KS ce qui signifie que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles dans la phase de solution ; alors que cette valeur est positive pour le K08 désignant une augmentation du désordre à l'interface solution / solide au cours du processus d'adsorption.

**Tableau III.4.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC sur K08, KC et KS

Supports adsorbants	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )					$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
<b>K08</b>	-5.50	-5.42	-5.34	-5.29	-5.26	-3.34	6460	0.976
<b>KC</b>	-	-	-	-	-	-8.19	-21	0.982
	1,932	1,827	1,617	1,407	1,197			
<b>KS</b>	-	-	-	-	-	-23,77	-58	0.979
	6,486	6,196	5,616	5,036	4,456			

Le paramètre de température, pourrait être aussi considéré, comme un indicateur précieux quant à la nature du processus d'adsorption des deux colorants ; c'est à dire une physisorption ou une chimisorption. L'adsorption physique et chimisorption peuvent être classés, dans une certaine mesure, par la grandeur de la variation d'enthalpie. Il est accepté que les forces de liaison de < 84 kJ / mol sont typiquement ceux des liaisons de type adsorption physique. Forces de liaison de chimisorption peut varier de 84 à 420 kJ / mol (**Faust, 1987 ; Errais, 2011**) Sur cette base, l'adsorption du colorant RC semble être un procédé d'adsorption physique.

Ces résultats en accord avec ceux de Toor et ceux d' Özacar pour la rétention du RC par différents types de bentonites modifiées (**Toor, 2012 ; Özacar, 2004**). L'adsorption d'un autre colorant anionique RR120 sur une argile tunisienne a révélé des résultats semblables (**Errais, 2011**). Ofomaja et Ho ont étudié l'adsorption de (4Bromoanilineazo-1,8-dihydronaphthalene-3,6-di-sodiumsulphate (BDH)) qui est un colorant anionique par la fibre de noix de palme, leurs résultats révèle la nature exothermique de l'adsorption. Ils ont expliqué la diminution de la capacité d'adsorption avec la température par l'affaiblissement des forces de sorption entre les sites actifs sur l'adsorbant et les espèces de colorants, et aussi entre les molécules de colorant adjacentes sur la phase adsorbée (**Ofomaja et Ho, 2007**).

#### IV. Rétention du Violet de Gentiane par les supports argileux

Contrairement aux colorants anioniques, l'étude de l'adsorption des colorants cationiques sur différents supports a été largement décrite dans la littérature, nous citons les travaux de Boualla sur l'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue active (**Boualla, 2012**), les travaux de Bhattacharya pour la rétention du vert brillant sur la poudre

des feuilles de de margousier (**Bhattacharya, 2003**), Barka qui a utilisé le phosphate naturel (**Barka, 2006**) et Wang qui s'est servis des zéolites naturels (**Wang, 2006**).

L'adsorption des colorants cationiques en particulier sur les argiles a été étudié également par un grand nombre de chercheurs ; nous citons comme exemple Bennani qui a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une argile Marocaine en 2010 (**Bennani, 2010**) et l'adsorption du vert de malachite sur la même argile en 2011 (**Bennani, 2011**) et Teng qui s'est intéressé à la rétention de l'orange de méthyle sur une montmorillonite (**Teng, 2006**).

Pour notre étude, nous avons choisis le violet de gentiane comme colorant cationique à cause de son potentiel d'utilisation, son critère polluant ainsi que son danger sur la santé et sur l'environnement.

#### IV.1. Caractéristiques du colorant Violet de Gentiane

##### IV.1.1. Description

Le cristal violet ou violet de gentiane (VG), également connu sous les noms de : violet de méthyle 10B, le chlorure de pararosanine hexaméthyl ou pyoctanin, est un colorant triphénylméthane du groupe des rosanilines (Figure III.13). Le nom de «violet de gentiane" a été utilisé à l'origine pour un mélange de colorants Pararosanine (violet de méthyle), mais il est maintenant souvent considéré comme un synonyme de cristal violet. Le nom fait référence à sa couleur, étant semblable à celle des pétales d'une fleur de gentiane, il n'est pas fait de gentiane ou de violette.

Le colorant est largement utilisé comme teinture pourpre dans l'industrie textile pour la teinture du coton et de la soie. Il trouve également une application dans la fabrication des peintures et encres d'imprimerie (**Mittal, 2010 ; Senthilkumaar, 2006**).

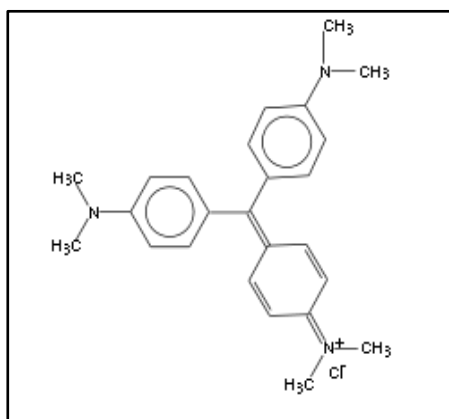


Figure III.13: Structure du colorant violet de gentiane

Dans la communauté médicale, il est utilisé comme colorant histologique dans le procédé de classification des bactéries de Gram. Et suite à ses propriétés antibactériennes, antifongiques, vermifuges et antiseptiques, il est utilisé comme un agent bactériostatique, dans les médicaments destinés aux animaux (**Mittal, 2010**), comme un désinfectant de la peau externe chez l'homme et comme additif pour l'alimentation des volailles pour empêcher la propagation des moisissures, des parasites intestinaux et les champignons (**Kumar et Ahmad, 2011**).

**Tableau III.5.** Propriétés du Violet de Gentiane

Nom chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1- llidène]diméthylammonium
Nombre de C.A.S	548-62-9
Index de Couleur : C.I.	42555
Synonyme	Basic violet 3, le violet de méthyle 10B
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	407,979
$\lambda_{max}$ (nm)	592

#### IV.1.2. Toxicité du violet de gentiane

Le violet de gentiane est cancérigène et a été classé comme une molécule récalcitrante puisqu'elle est peu métabolisée par les microbes, n'est pas biodégradable et peut persister dans une variété d'environnements.

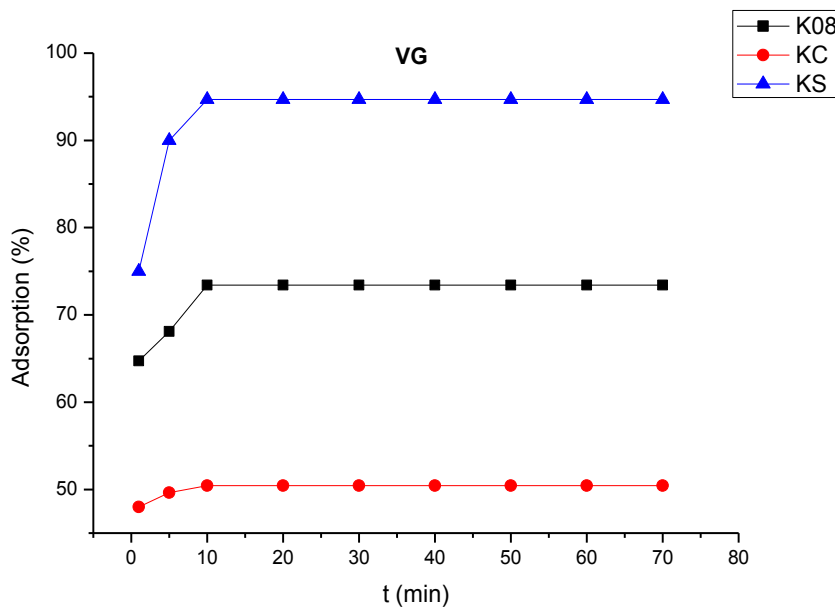
Le colorant est responsable de causer une irritation oculaire modérée, ce qui provoque une sensibilisation douloureuse à la lumière. Il peut aussi causer la conjonctivite et des lésions permanentes de la cornée, car le produit est cationique. Il est hautement toxique pour les cellules de mammifères et s'il est absorbé en quantités nocives à travers la peau, il peut causer une irritation de la peau et une irritation du tube digestif. Dans les cas extrêmes, il peut aussi conduire à des échecs respiratoires et rénaux (**Ahmad, 2009 ; Mittal, 2010 ; Saeed, 2010**). L'exposition à la matière pendant des périodes prolongées peut provoquer des malformations physiques dans l'embryon en développement (tératogénèse). Elle peut provoquer aussi des nausées, des maux de tête, des vomissements et saignement de nez. Le matériau peut être tumorigène et mutagène (**Docampo, 1990 ; Aidoo, 1990**).

## IV.2. Essais d'adsorption du colorant Violet de Gentiane par différents kaolins et les paramètres influençant

Le même protocole utilisé pour la rétention du colorant Rouge Congo est reproduit pour la rétention du colorant cationique Violet de Gentiane.

### IV.2.1. Effet du temps de contact

La figure III.14 montre que le temps nécessaire à l'adsorption du violet de gentiane par les trois supports est au autour de 10 min, ce qui indique la rapidité de l'adsorption de ce colorant et son affinité vis-à-vis les sites kaoliniques; sauf que le taux d'adsorption du colorant VG est différent pour les trois supports. La plus grande quantité de colorant retenu (94,69%) a eu lieu sur le KS. Le kaolin naturel a pu retenir 73,40% alors que 50,40 % sont retenus sur le KC. Les résultats de cette partie montrent clairement que l'adsorption de VG sur chacun des trois supports se fait dans un temps très court.

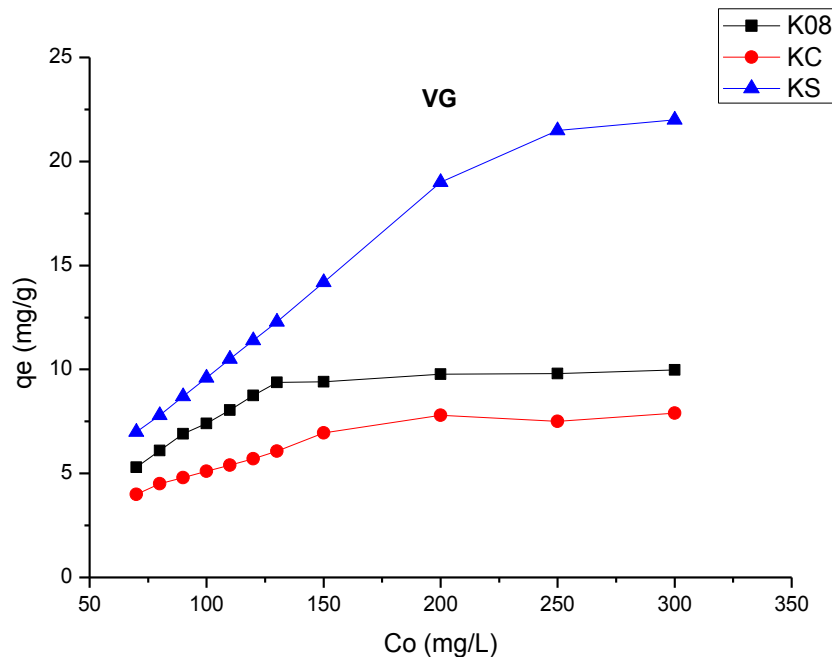


**Figure III.14.** Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption de VG par K08, KC et KS

Les travaux récents de Saeed sur l'adsorption du VG par les écorces de pamplemousse dans les mêmes conditions ont mis un temps de 60 min pour la rétention de 95% de colorant (Saeed, 2010). L'adsorption du même colorant sur une argile de type palygorskite faite par Al Futaisi a duré 120 min pour un taux de rétention de 32% (Al Futaisi, 2007). Nandi a obtenu un temps de contact de 10 min pour l'adsorption de VG sur du kaolin avec un taux de rétention de 90% pour une concentration initiale de 40 mg/L en colorant (Nandi, 2008).

#### IV.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant VG

L'effet de la concentration initiale de violet de gentiane sur la quantité adsorbée (mg/g) par les kaolins K08, KC et KS a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (70 – 300 mg/L). Les isothermes d'adsorption de VG mesurées à température ambiante sont représentées sur la Figure III.15.



**Figure III.15.** Effet de la concentration initiale en colorant VG sur l'adsorption par K08, KC et KS

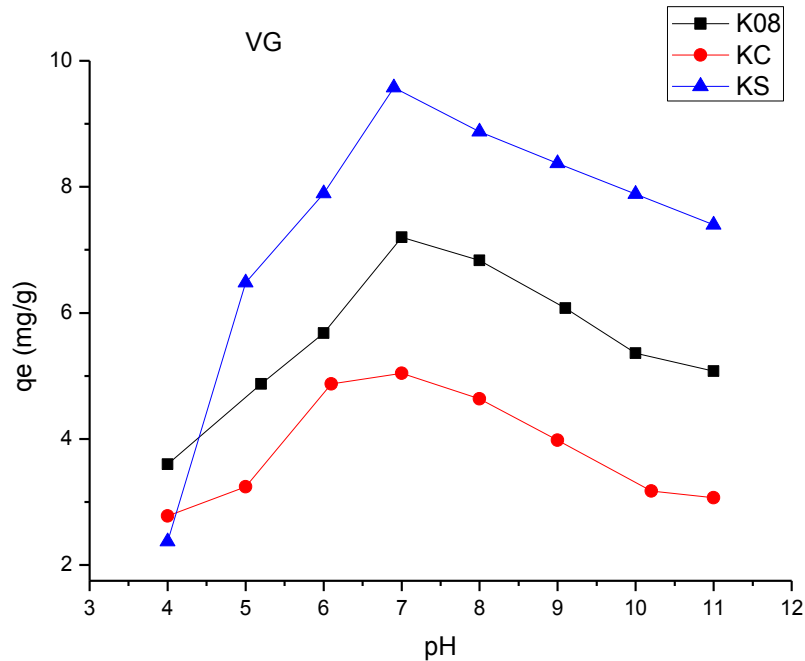
Comme dans le cas du RC, nous remarquons que chaque isotherme d'adsorption montre une forme L selon la classification de Giles (**Giles, 1974**) et une forme de type I selon la classification de BET (**BET, 1938**), sauf qu'ici le kaolin modifié par l'alkylammonium KC n'est plus le meilleur support adsorbant. Le colorant a présenté plus d'affinité envers le KS, ceci était attendu suite à la charge cationique que présente ce colorant et son affinité pour le groupement  $\text{NH}_2$  qui est une base de Lewis présente sur l'agent modificateur ; sans oublier l'espacement effectué par cette modification qui est confirmé par les analyses DRX et qui peut favoriser l'adsorption.

Xue, lors de la modification de son argile qui est l'attapulgite par l'APTES, il a observé l'augmentation de la capacité d'adsorption des colorants sur son argile (**Xue, 2011**).

### IV.2.3. Effet du pH

Il a été observé que l'adsorption est très dépendante du pH de la solution. Comme le montre la figure III.16, l'augmentation du pH de la solution fait augmenter les quantités de colorant adsorbées, jusqu'à des pH neutres (ou proches de neutralité) mais au-delà, le pourcentage d'adsorption diminue sur les trois adsorbants K08, KC et KS.

Nous avons travaillé à des pH supérieurs à 4 pour éviter tout changement de couleur du VG.



**Figure IV.16.** Effet de pH sur la rétention de VG par K08, KC et KS

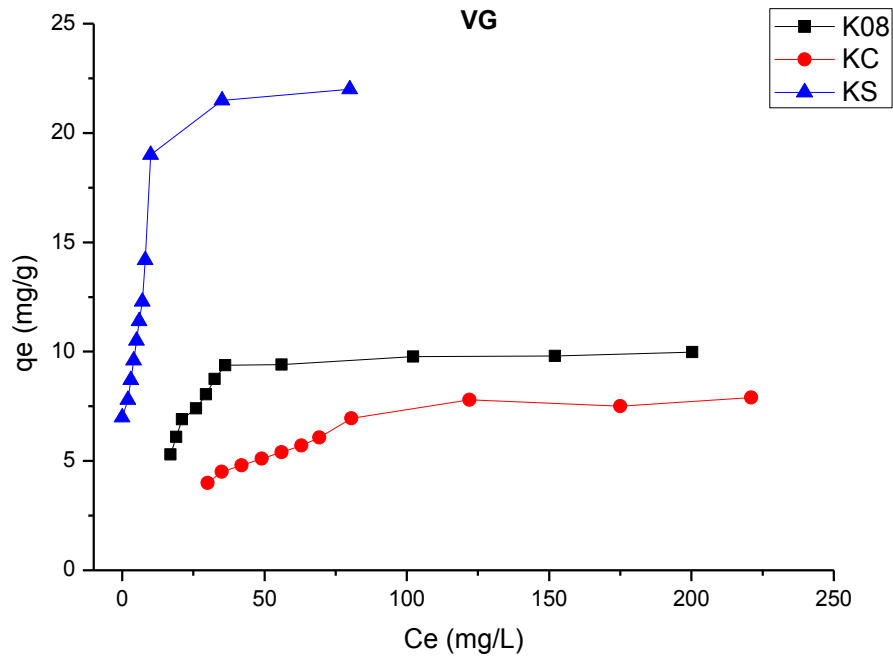
À des pH faibles la concentration des ions  $H^+$  augmentent dans le système aqueux et la surface des supports acquiert une charge positive suite à l'adsorption des ions  $H^+$  ce qui ne favorise pas l'adsorption du colorant cationique en raison de la répulsion électrostatique. À pH plus élevé (milieu basique), Les charges positives sur les molécules de colorants cationiques seront neutraliser par les  $OH^-$  présentent en solution, par conséquent la diffusion du colorant vers les sites négatives du support diminue, ce qui explique la diminution d'adsorption du VG.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Nandi pour l'adsorption du même colorant (VG) sur le kaolin indien où le pH optimal est égal à 7 (Nandi, 2009). L'adsorption du colorant cationique « Bleu de méthylène » sur matériau argileux provenant d'une région tunisienne, atteint son maximum à un pH de 7 également (Bagane, 2000)



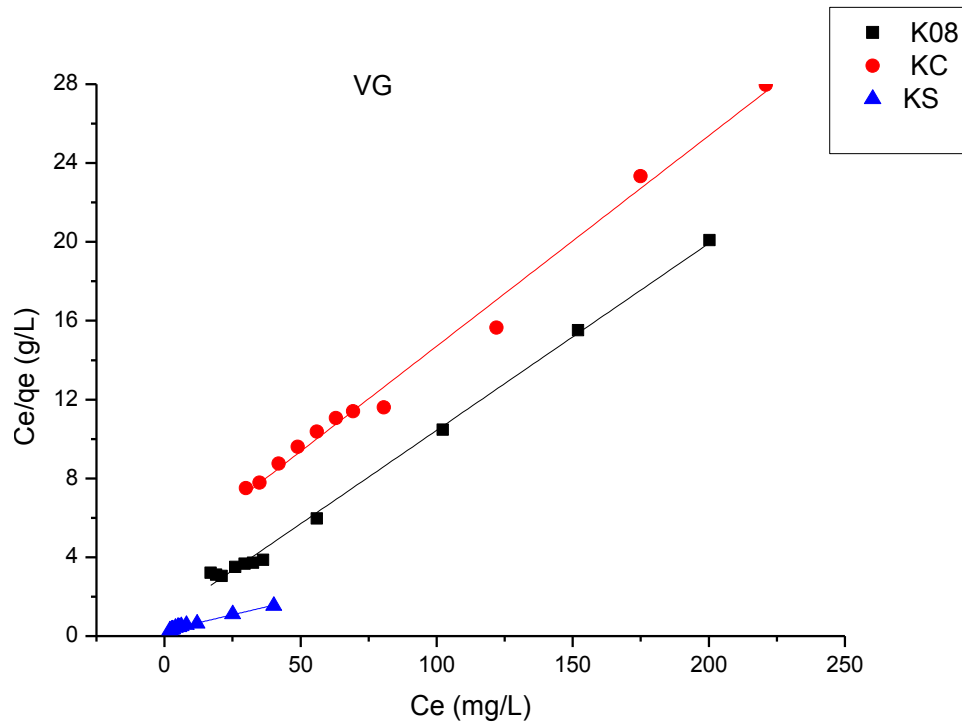
### IV.3. Isothermes d'adsorption de VG

Une relation d'équilibre entre les quantités de colorant adsorbé sur la surface d'un adsorbant peut être établie au moyen des isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$  sur la figure III.17.

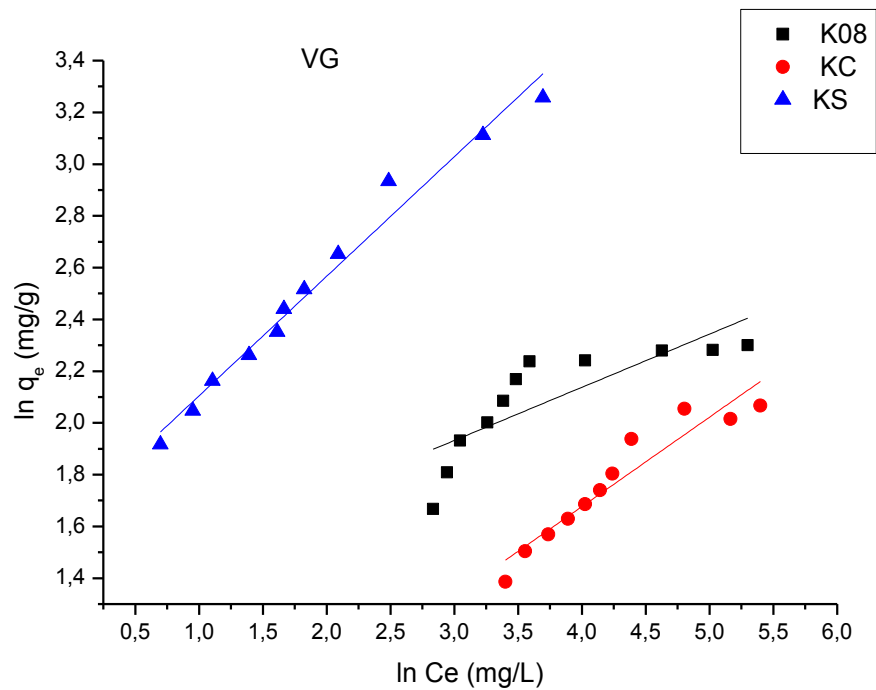


**Figure III.17** Isothermes d'adsorption du VG sur les argiles (K08), (KC) et (KS)

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de Violet de gentiane sur les supports argileux K08, KC et KS, nous avons reproduit les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir (Figure III.18) et de Freundlich (figure III.19). Les paramètres et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont récapitulés dans le tableau III.6



**Figure III.18.** Modélisation des isothermes d'adsorption du VG sur K08, KC et KS selon Langmuir



**Figure III.19.** Modélisation des isothermes d'adsorption du VG sur K08, KC et KS selon Freundlich

**Tableau III.6.** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de VG sur les adsorbants (K08, KC et KS).

Adsorbant	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_f$	$R^2$
K08	10.54	0.09	0.996	0.30	0.046	0.638
KC	09.36	0.02	0.989	0.38	1.475	0.900
KS	31.08	0.11	0.993	2.16	5.16	0.977

Les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir  $R^2$  sont nettement supérieurs à ceux de Freundlich indiquant que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour la représentation des données expérimentales ce qui suggère que seulement une molécule de colorant peut être adsorbée sur un seul site d'adsorption et que les forces intermoléculaires diminuent avec la distance. Il est également supposé que l'adsorption se fait en monocouche (Toor, 2012).

Nous remarquons sur le tableau III.6 que la modification du support par APTES a fait tripler la capacité d'adsorption du kaolin naturel. Une valeur de capacité d'adsorption maximale très proche ( $q_m=32.78\text{mg/g}$ ) est obtenue par Ahmed pour l'adsorption du VG sur des conifères d'écorce de pin en poudre (CPBP) (Ahmed, 2009) et une valeur de (27.99 mg/g) est obtenue par Parkodi pour l'adsorption du même colorant sur du carbone de fibre de jute (Parkodi, 2007).

#### IV.4. Cinétiques d'adsorption du VG

Les graphiques des représentations linéaires du modèle du premier ordre et du second ordre pour l'adsorption du violet de gentiane sont représentés sur les Figures III.20 et III.21 et les paramètres des vitesses et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau III.7.

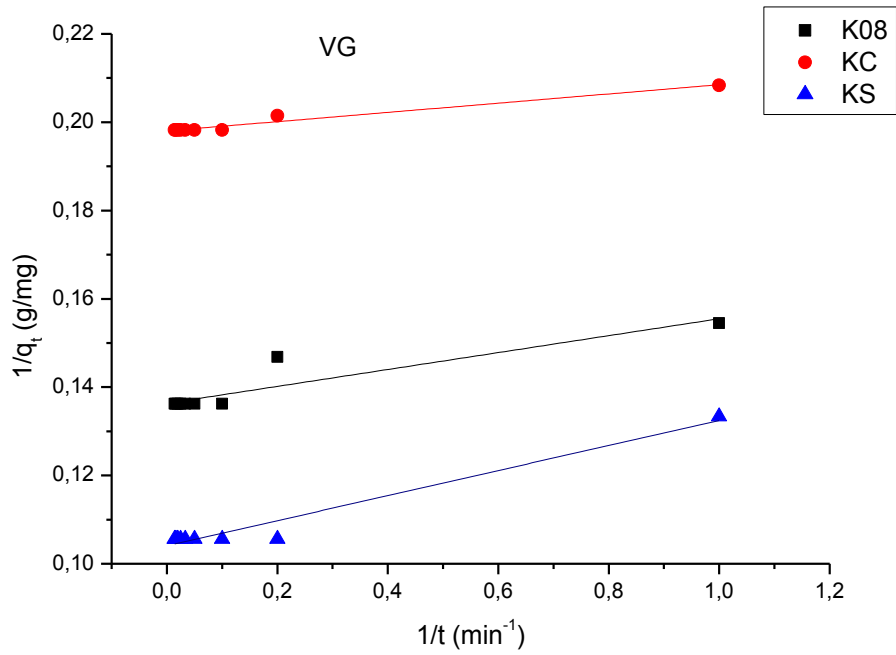


Figure III.20. Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du VG sur K08, KC et KS

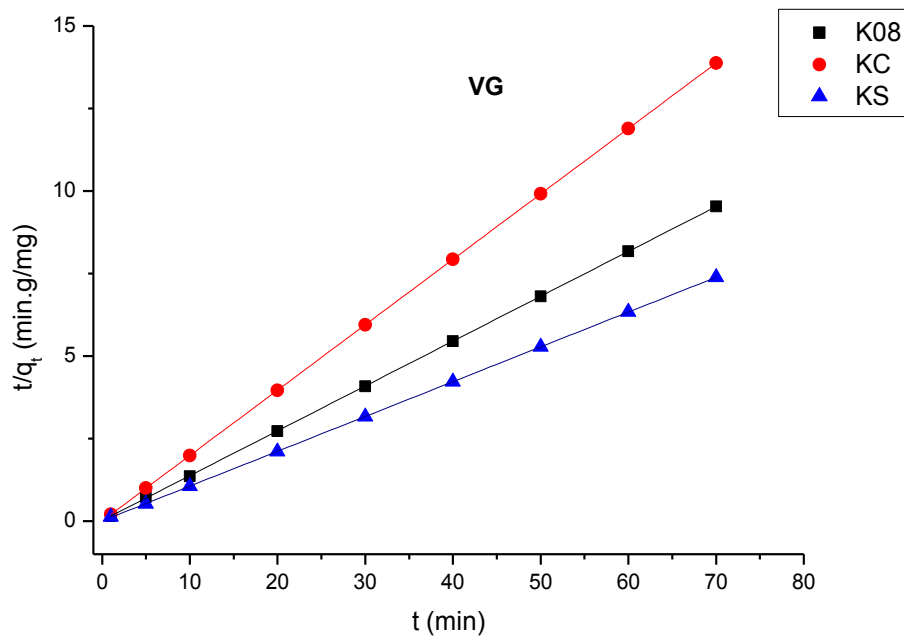


Figure III.21. Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du VG sur K08, KC et KS

**Tableau III.7.** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du VG par les supports argileux K08, KC et KS.

Adsorbants	Paramètres du premier ordre			Paramètres du second ordre		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>K08</b>	0.14	7.33	0.831	0.89	7.36	0.9999
<b>KC</b>	0.05	5.05	0.968	5.16	5.04	1
<b>KS</b>	0.27	9.61	0.959	1.29	9.48	0.9999

Nous remarquons que même pour le colorant cationique VG, les adsorptions suivent le modèle cinétique du deuxième ordre avec des coefficients de corrélation très élevés. Généralement, la cinétique d'adsorption des colorants de type anionique ou cationique est mieux représentée par le modèle du second ordre pour l'adsorption (Özacar, 2004 ; Lakshmi, 2009 ; Salleh, 2011).

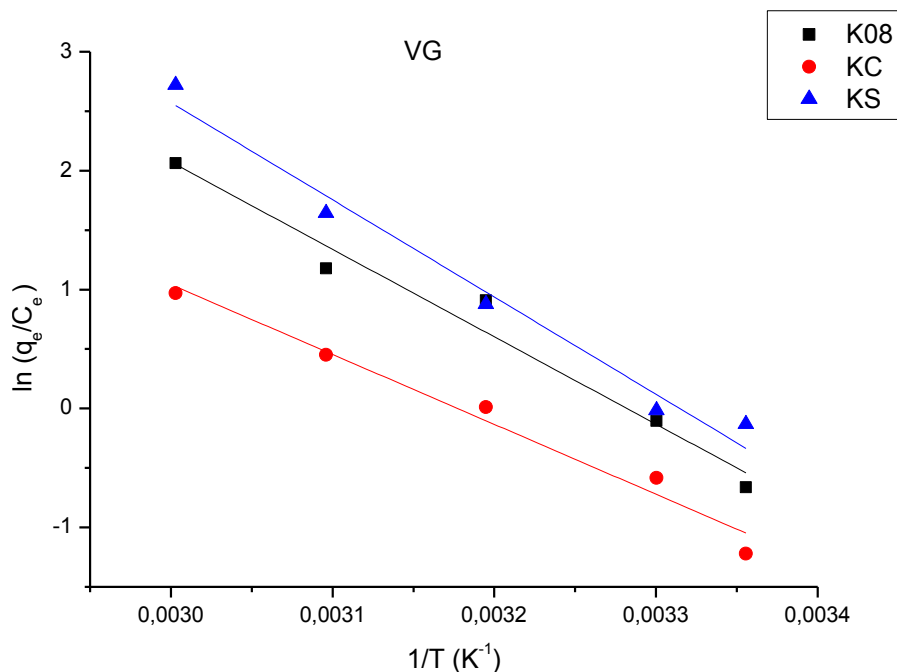
#### IV.5. Thermodynamique de l'adsorption de VG

L'étude thermodynamique fournit des informations utiles sur la spontanéité du processus d'adsorption ainsi que le calcul des paramètres thermodynamiques fondamentaux, tels que  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ .

L'effet de la température sur les constantes d'équilibre d'adsorption et les paramètres thermodynamiques des équilibres d'adsorption provenant de l'intrigue linéaire de  $\ln(q_e/C_e)$  en fonction de  $1/T$  (voir figure III.22) sont présentés dans le tableau III.8.

**Tableau III.8.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du VG sur K08, KC et KS

Supports adsorbants	$\Delta G$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )					$\Delta H$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$R^2$
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
<b>K08</b>	2.62	1.57	-0.53	-2.63	-4.73	65.2	210	0.964
<b>KC</b>	1.22	0.42	-1.18	-2.78	-4.38	48.9	160	0.970
<b>KS</b>	-0.61	-1.76	-4.06	-6.36	-8.66	67.93	230	0.971



**Figure III.22.** Effet de la température sur l'adsorption de VG par les supports K08, KC et KS

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent le caractère spontané du système d'adsorption étudié alors que quelques valeurs positives de  $\Delta G$  sont obtenues pour les adsorbants (K08) et (KC) indiquent la présence d'une barrière d'énergie dans le procédé d'adsorption sur ces deux supports aux basses températures (**Ansari et Seyghali, 2013**). Des valeurs plus négatives obtenues pour  $\Delta G$  lorsque la température augmente signifient que le procédé d'adsorption est plus favorable à la température plus élevée.

Les valeurs positives d'enthalpie ( $\Delta H > 0$ ) suggèrent la nature endothermique du processus d'adsorption du colorant VG sur les trois supports. Ces valeurs n'ont pas dépassé les 80 kJ/mol, cela suggère que l'adsorption du colorant VG semble être un procédé d'adsorption physique (**Errais, 2011**). Senthilkumaar et al. ont étudié l'adsorption du violet de Gentiane (VG) sur des charbons actifs par l'acide phosphorique (PAAC) et l'acide sulfurique (SAAC), préparés à partir de fleurs d'arbre de noix de coco. Ils concluent que les capacités d'adsorption augmentent avec une température croissante (**Senthilkumaar, 2006**). Önal a étudié l'adsorption de bleu de méthylène (MB), le vert de malachite (MG) et le violet de Gentiane (VG) qui sont tous des colorants cationiques sur du charbon préparé à partir de déchets d'abricot et il a conclu que le taux d'adsorption des trois colorants peut être amélioré en augmentant la température d'adsorption (**Önal, 2006**).

## V. Rétention des deux colorants (RC et VG) sur les supports végétaux (Racines *Calotropis procera* et Noyaux de dattes de Feggous)

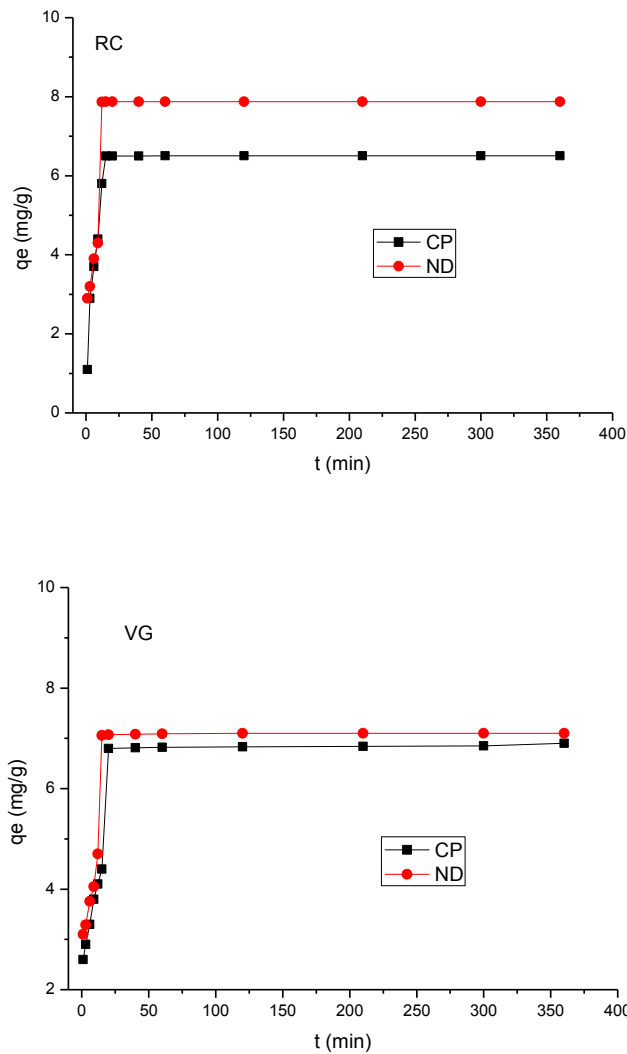
Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de biosorption des deux colorants RC et VG sur les supports végétaux (CP et ND), qui sont aussi des supports naturels largement disponibles au sud-ouest algérien. Ces biomasses ont été utilisées à l'état brut sans traitement préalable. La préparation des échantillons et la procédure de sorption ont été déjà décrites précédemment (Chapitre II).

### V.1. Essais de biosorption et paramètres influençant

#### V.1.1. Effet du temps de contact

La biosorption du RC et du VG sur les supports végétaux est faite à différents temps de contact (0 à 360min) et à différentes concentrations initiales en colorants (10 à 500 mg/L). La dose en matériau étant de 10g/L. Les résultats sont représentés à la figure III.23. Ils illustrent que la réduction des deux colorants par adsorption sur chacun des supports végétaux (CP et ND) augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 12 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. On peut en déduire que le temps de contact ou le temps d'équilibre adéquat est entre 12 et 20min. Pour tous les autres essais d'adsorption à concentration initiale de 100mg/L. Ce temps facilite l'exécution rapide des essais d'adsorption car pour d'autres travaux, par exemple du RC sur d'autres biomatériaux le temps de contact peut atteindre 3 voire 7h (Somasekhara, 2012).

Nous remarquons qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux supports végétaux sur le plan facteur de temps de contact, mais nous pouvons déjà remarquer que les noyaux de dattes possèdent un pouvoir de rétention meilleur pour les deux colorants par rapport aux racines de CP. Cette différence est plus nette pour le colorant de RC.



**Figure III.23.** Effet du temps d'agitation sur la biosorption du RC à pH 6,9 et de VG à pH 4,5 sur les Racines de Calotropis procera et Noyaux de datte de Feggous :  $C_0$  (Colorant) = 100mg/L ; concentration en support végétal = 10g/L.

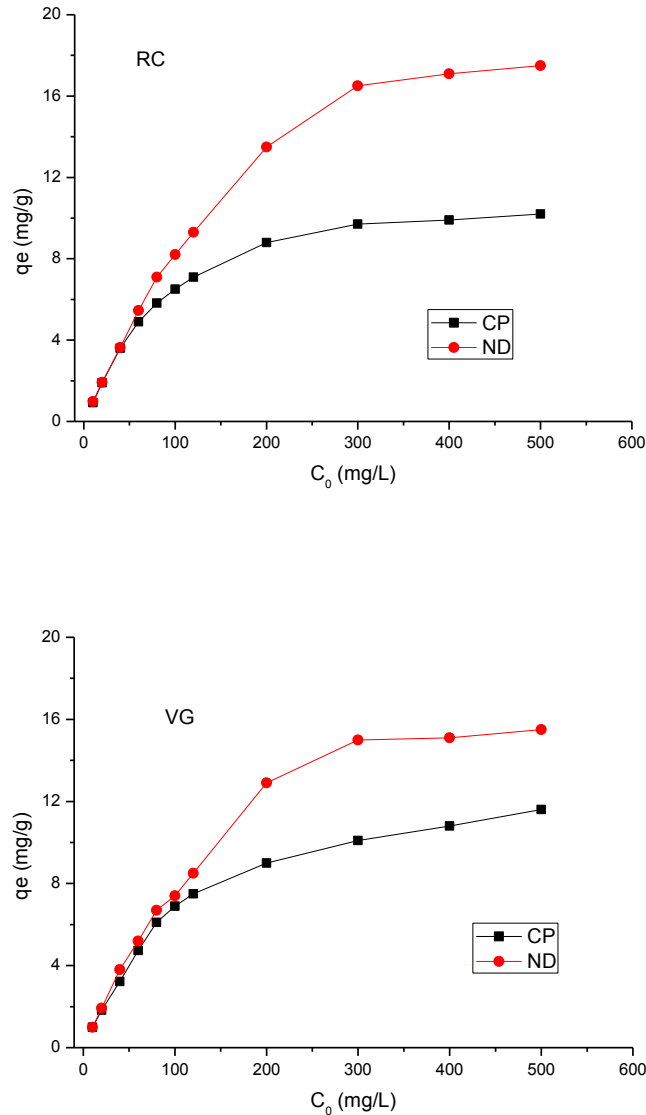
#### V.1.2. Effet de concentration initiale en colorant

L'effet de la concentration initiale en colorant RC et VG sur la quantité adsorbée (mg/g) par les supports Cp et ND a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (70 – 300 mg/L). Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante sont représentées sur la Figure III.24.

D'après la figure, nous remarquons que le taux de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Cela est dû à une augmentation de la force d'entraînement du gradient de concentration (Ju, 2008). Le même phénomène est retrouvé par Yonghui lors de la



biosorption du colorant Violet de gentiane par une autre biomasse qui est *Ceriporia lacerate* P2 (Yonghui, 2011).

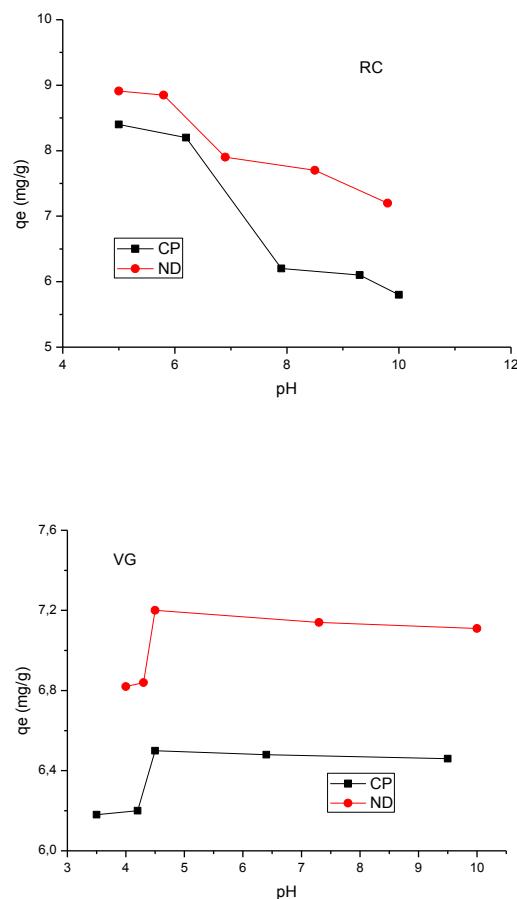


**Figure III.24.** Effet de la concentration initiale sur la biosorption du RC et de VG par les Racines de *Calotropis procera* et Noyaux de datte de Feggous

### V.1.3. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption de colorants sur une variété de matériaux a été considérée par différents auteurs (Namasivayam, 2002 ; Annadurai, 2002 ; O'zacar, 2005). Dans le cas de matériaux cellulosique, il est rapporté que les colorants anioniques (cas de RC) montrent une sorption élevée en dessous de pH 5, alors que les colorants cationiques (cas de VG) montrent un maximum d'adsorption à pH 3-4 (Annadurai, 2002). Ce résultat est observé aussi dans cette étude à concentration initiale de 100 mg/L en colorant RC ou VG et

10g/L en support végétal (CP et ND). La figure III.25, montre effectivement qu'à pH acide, l'adsorption du RC sur les supports végétaux (CP et ND) est à son maximum et elle diminue en augmentant le pH, alors que le VG est adsorbé au maximum à pH supérieur à 4 et reste presque constant jusqu'à la limite de l'étude à pH 10. Le comportement de biosorption de chacun de ces colorants, peut s'expliquer par le fait que lors de l'ajustement de pH (acide ou base) de la solution contenant le colorant ; les supports végétaux subissent en conséquence une altération possible du caractère ionique de leurs surfaces et de l'état d'agrégation du colorant. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H<sup>+</sup> en solution, ce qui donne au matériau une charge de surface positive, de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de surface et les charges anioniques des molécules de RC d'où la forte capacité d'adsorption qui avoisine les 8,4 mg/g et 8,9 mg/g pour CP et ND respectivement.



**Figure III.25.** Effet du pH sur la biosorption de RC et VG par les supports CP et ND ;  $C_0$  (colorant) = 100mg/L ; Concentration du support végétale = 10g/L

Pour le VG (pH libre = 4,5), la capacité d'adsorption obtenue de 70% à pH < 4 au-delà de ce pH, nous avons une augmentation de la capacité de biosorption qui peut être expliquée, par le fait qu'à pH < 4, la charge de surface des supports végétaux (CP et ND) devient positive en présence d'excédent d'ions H<sup>+</sup> en solution qui rentrent en compétition avec le VG qui est un colorant cationique. L'adsorption du VG est ainsi affectée. Ce comportement similaire a été observé par Bulut sur des coquilles de blé (Bulut, 2006).

## V.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des colorants étudiés (RC et VG) obtenues sont représentées graphiquement sur la figure III.26.

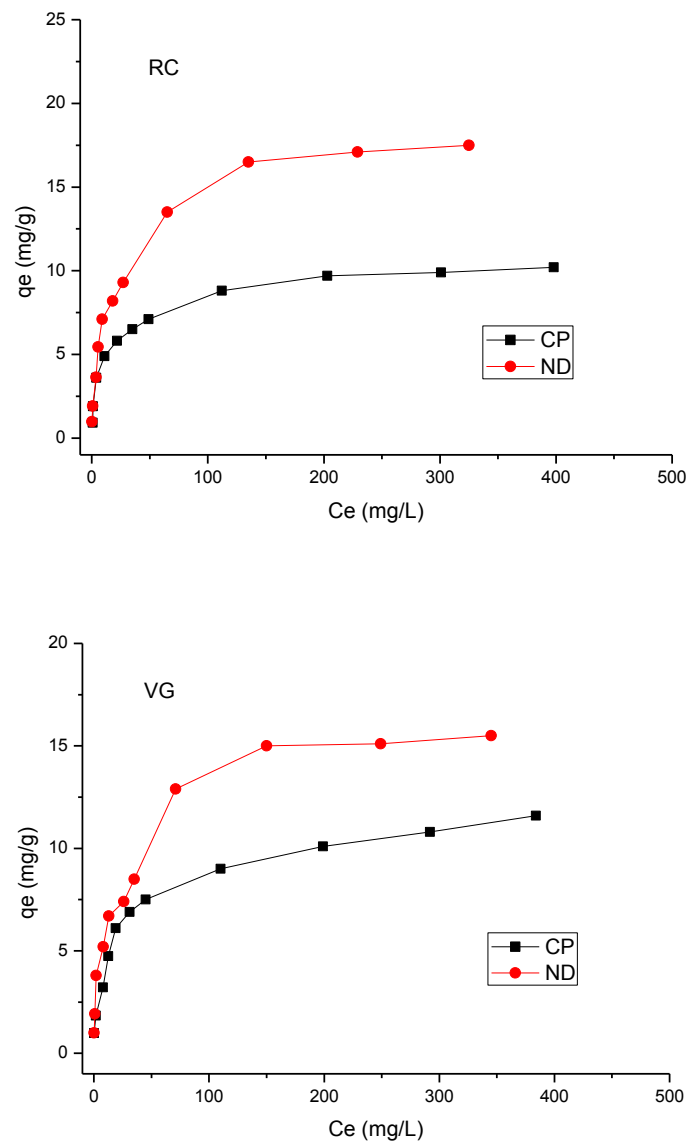
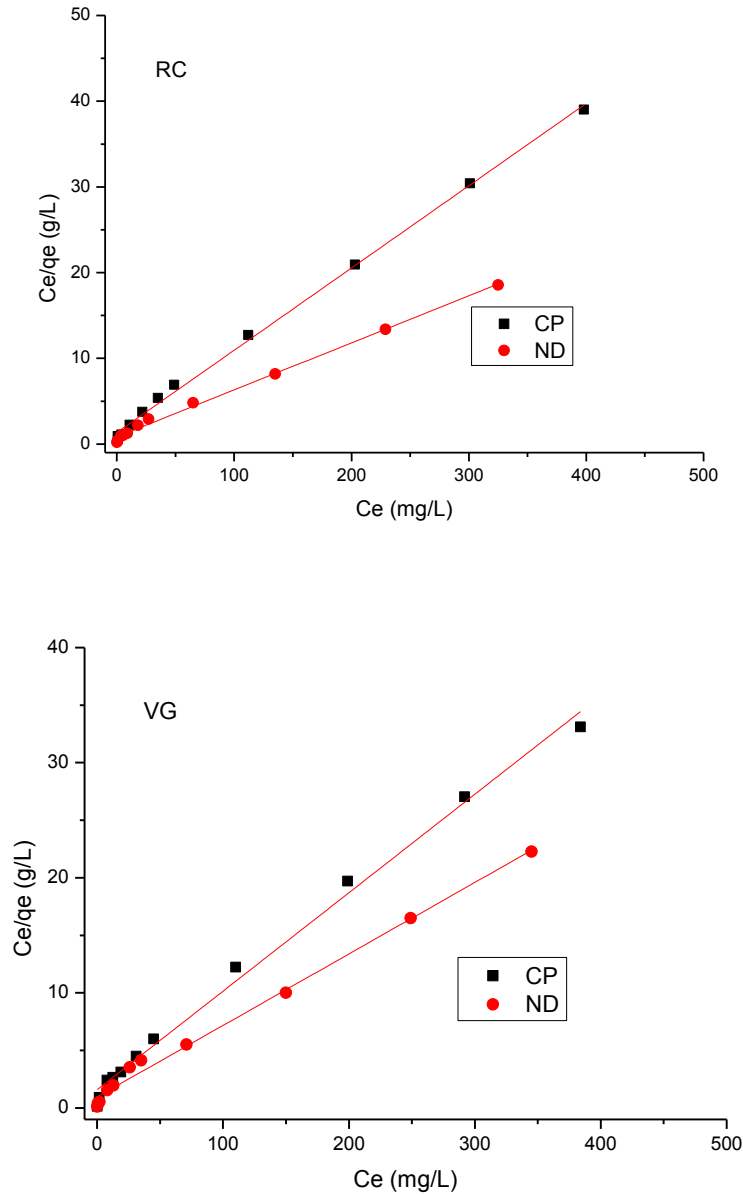


Figure III.26. Isothermes d'adsorption du RC et VG sur les supports végétaux CP et ND

Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont aussi utilisés. L'ensemble de leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans le paragraphe I.3.2. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.27 et III.28.



**Figure III.27.** Modélisation des isothermes d'adsorption du RC et VG sur CP et ND selon Langmuir

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau III.9).

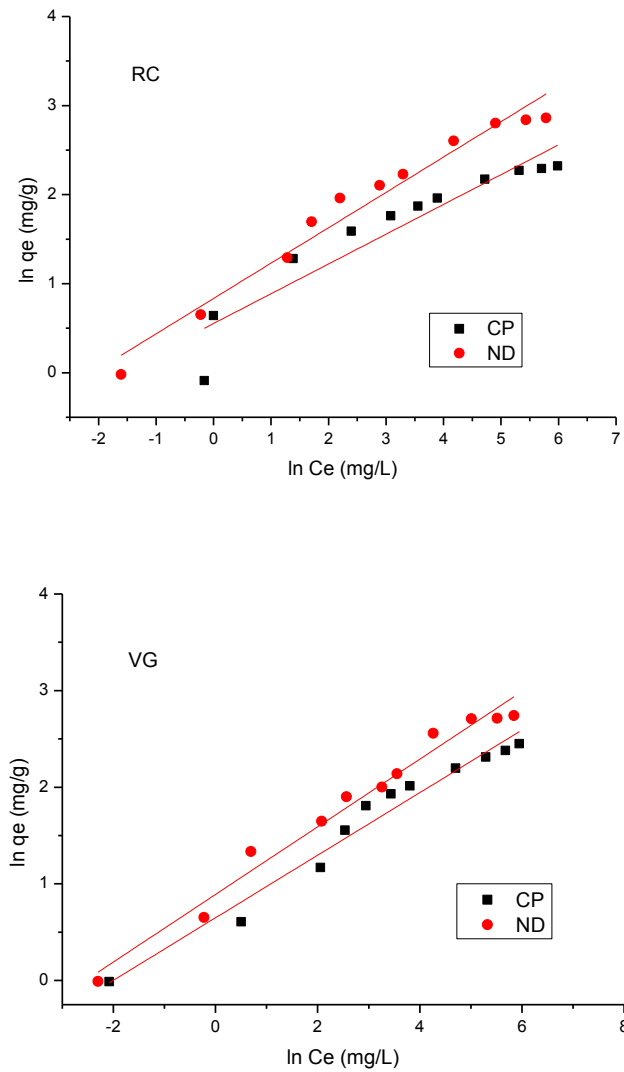


Figure III.27. Modélisation des isothermes d'adsorption du RC et VG sur CP et ND selon Freundlich

Tableau III.9. Constantes d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le RC et le VG

Adsorbant	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_f$	$R^2$
CP-RC	10,42	0,07	0,997	2,99	0,59	0,881
ND-RC	18,18	0,06	0,996	2,52	0,18	0,964
CP-VG	11,68	0,05	0,993	3,09	0,43	0,966
ND-VG	16,10	0,06	0,992	2,86	0,11	0,976

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, des colorants Rouge congo (RC) et Violet de gentiane (VG) par les supports végétaux CP et ND, est mieux décrit par l'isotherme de Langmuir et d'une façon très favorable (avec des coefficients de régression linéaire  $R^2$  qui sont très proches de l'unité).

### V.3. Cinétiques d'adsorption du RC et VG

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure III.29 et sur le tableau III.10. Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'équation n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions de RC et VG par les deux supports végétaux étudiés (CP, ND).

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-second ordre qui sont représentés sur la figure III.30 montrent une variation linéaire de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau III.10.

Le modèle du second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination  $R^2$  qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les deux colorants étudiés.

**Tableau III.10.** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du RC et VG par les supports végétaux CP et ND.

Adsorbants	Paramètres du premier ordre			Paramètres du second ordre		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
CP-RC	1,71	7,51	0,969	0,03	6,56	0,999
ND-RC	1,75	7,11	0,667	0,02	7,95	0,999
CP-VG	1,43	5,62	0,621	0,01	6,98	0,999
ND-VG	1,25	6,18	0,582	0,02	7,17	0,999

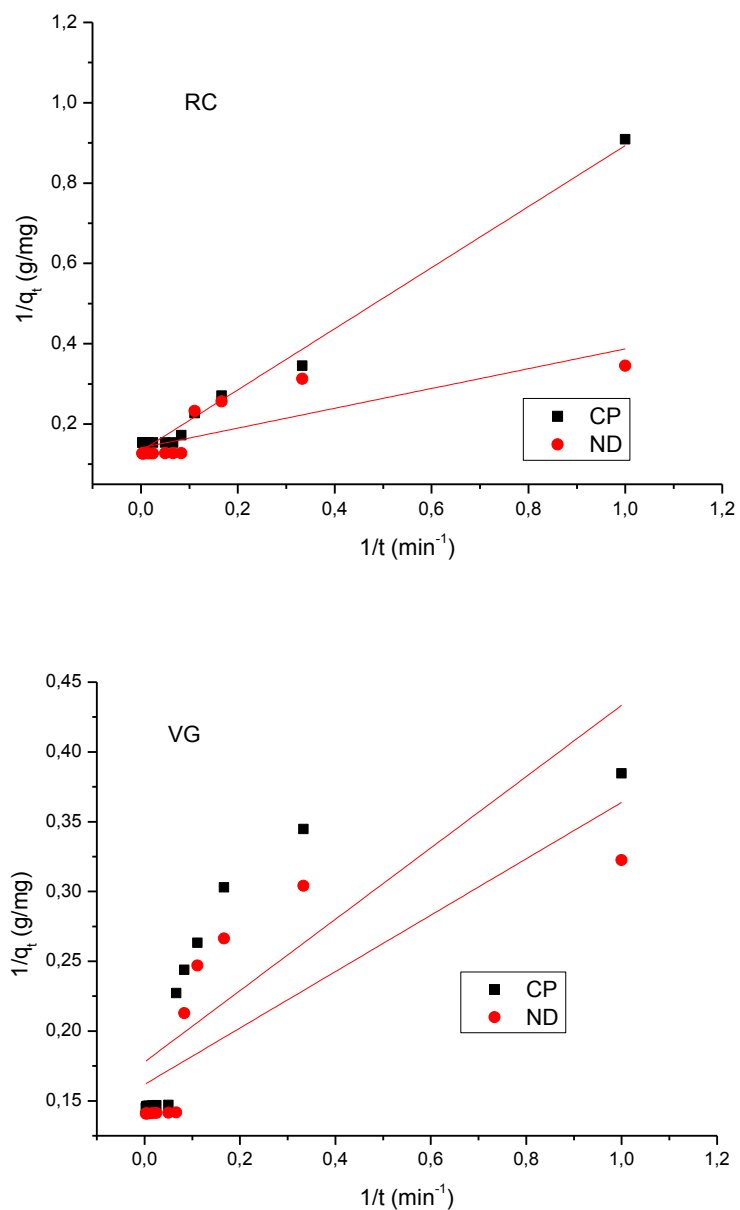
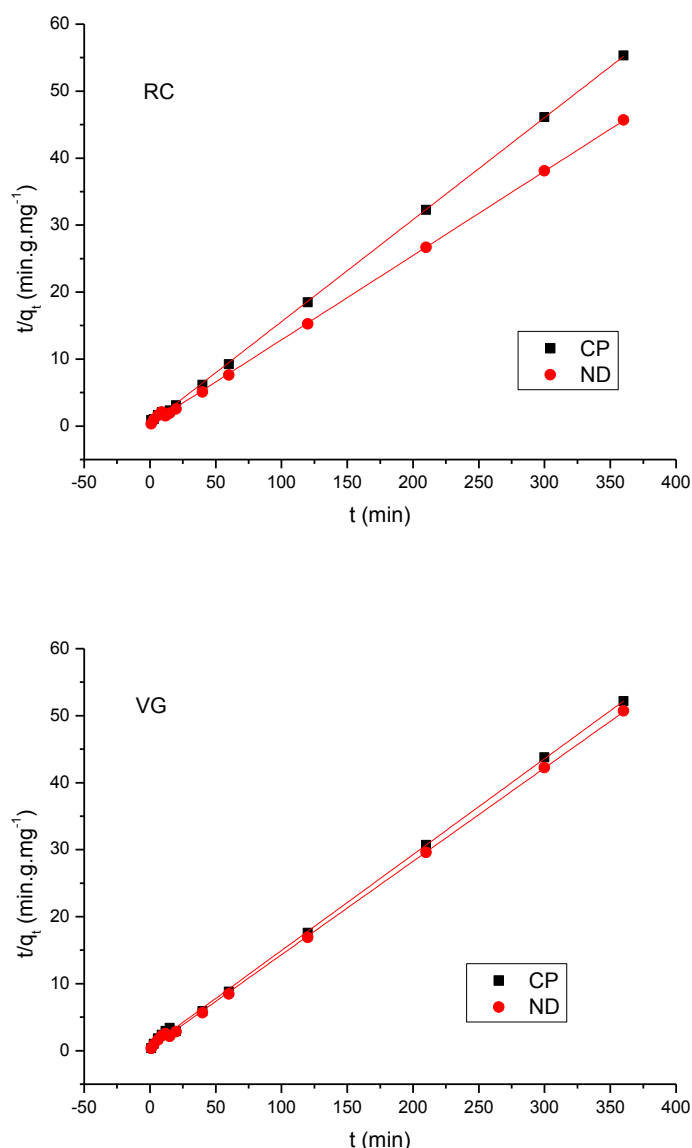


Figure III.29. Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du RC et VG sur CP et ND



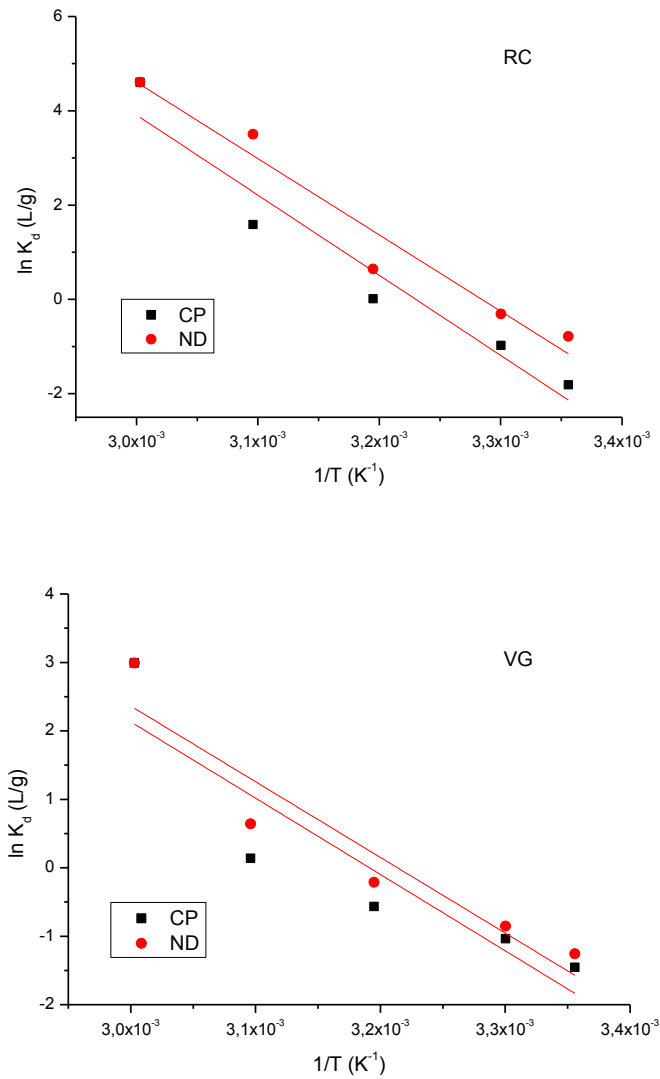
**Figure III.30.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du RC et VG sur CP et ND

#### V.4. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre  $\Delta G$ , l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S$  ont été déterminés en utilisant les équations données précédemment au paragraphe III.5.

L'évolution de  $\ln k_d$  en fonction de  $1/T$  (figure III.31) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.





**Figure III.31.** Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption

**Tableau III.11.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC et VG sur les supports végétaux (CP et ND)

Température	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )					$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
<b>CP-RC</b>	5,41	3,13	-1,43	-6,00	-10,50	141,3	456	0,921
<b>ND-RC</b>	2,88	0,67	-3,75	-8,17	-12,59	134,6	442	0,942
<b>CP-VG</b>	4,99	3,01	0,05	-2,91	-5,87	92,7	296	0,775
<b>ND-VG</b>	3,99	2,51	-0,43	-3,38	-6,33	91,9	295	0,864

Le tableau III.11 donne les valeurs de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie. Les valeurs descendantes du paramètre  $\Delta G$  lorsque la température augmente indiquent que le processus de rétention est plus favorable aux températures plus élevées ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très facile et favorisée lorsque la température augmente (Talidi, 2006). Les valeurs positives du paramètre  $\Delta H$  indiquent que toutes les réactions de rétention par ces supports végétaux sont endothermiques quel que soit la nature du colorant anionique ou cationique ; ces résultats sont similaires à ceux de Namasivayam qui a utilisé la moelle de coco comme biomasse pour retenir le RC (Namasivayam, 2002) et ceux de Yonghui qui a utilisé *Ceriporia lacerata* pour retenir le VG (Yonghui, 2011). Par ailleurs, l'examen des valeurs des enthalpies d'adsorption ( $>84$  kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une chimie-sorption (Errais, 2011).

Les valeurs positives du paramètre  $\Delta S$  indiquent que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.

## VI. Conclusion

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Par ailleurs, les argiles sont très répandues et très connues par leur pouvoir adsorbant. Cette partie de nos travaux a eu pour objectif de valoriser le kaolin du sud-ouest Algérien sous sa forme naturelle (K08) et ses deux formes modifiées (KC et KS) afin d'obtenir un kaolin performant ainsi que deux autres supports d'origine végétale tels que les racines de *Calotropis procera* et les noyaux de dattes qui sont des déchets végétaux, dans le but d'éliminer le colorant anionique Rouge Congo et le colorant cationique le Violet de Gentiane, fréquemment utilisés dans la teinturerie des textiles.

Les résultats obtenus dans cette partie, ont montré que le violet de gentiane présente une meilleure affinité par rapport au Rouge Congo vis-à-vis du support naturel K08. Ce qui pourrait donc, nous amener à penser, à la présence d'illite dans nos échantillons de kaolin, ce type d'argile comme la montmorillonite présente des charges de surface négatives ayant des affinités aux charges positives du colorant cationique; et probablement aussi à la structure de la molécule de colorant qui peut jouer un rôle important dans ce processus.

Les modifications du kaolin par l'APTES (KS) et par CTAB (KC) étaient favorables pour l'amélioration de la capacité d'adsorption du (K08) vis-à-vis du RC, tandis que sa modification par APTES et non pas celle par CTAB qui favorise l'adsorption du VG.

L'analyse des équilibres a montré que l'isotherme de Freundlich ne décrivait pas bien l'adsorption de ces deux colorants alors que celle de Langmuir a donné un meilleur ajustement aux données expérimentales. Ce modèle de Langmuir qui est habituellement utilisé pour évaluer la capacité d'adsorption des supports adsorbants nous a permis de calculer la capacités d'adsorption de nos supports qui s'avèrent être des valeurs remarquables en comparaison à d'autres supports cités dans la littérature.

Les études cinétiques de l'adsorption de colorant cationique VG et anionique RC sur les différents supports étaient bien décrites par le modèle de second ordre ; tandis que les études thermodynamique ont permis de suggérer des processus d'adsorption endothermiques pour le VG et exothermiques pour le RC sur les supports argileux, alors qu'ils sont tous endothermiques sur les supports végétaux.

On peut en conclure que les possibilités de rétention des deux colorants cationique et anionique par le kaolin du sud-ouest Algérien à l'état naturel sont non négligeables. Il a plus d'affinité pour le colorant cationique, mais la différence n'est pas trop élevée comme dans le cas des bentonites suite à la charge de surface qui est globalement neutre sur le kaolin, alors que la bentonite possède une surface chargée négativement.

La diversité des groupements fonctionnels mentionnée en IR pour chaque biomasse végétale CP et ND est responsable de la biosorption des deux colorants cationique (VG) et anionique (RC).

La rétention des deux colorants VG et RC par les noyaux de dattes a présenté des résultats meilleurs ( $q_m(\text{VG})= 16.10\text{mg/g}$  et  $q_m(\text{RC})=18.18 \text{ mg/g}$ ) à ceux des deux autres supports naturels, kaolin brut ( $q_m(\text{VG})= 10.54\text{mg/g}$  et  $q_m(\text{RC})=5.94 \text{ mg/g}$ ) et les racines de *Calotropis procera* ( $q_m= 11.68\text{mg/g}$  et  $q_m(\text{RC})=10.42 \text{ mg/g}$ ).

Dans beaucoup de cas, le kaolin a besoin d'un procédé de modification pour améliorer sa capacité d'élimination des colorants. Cette modification dépendra de la nature de colorant que nous souhaitons éliminer.

## Références bibliographiques

### A

Ahmad R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171, 767–773.

Ahmaruzzaman M., Sharma D.K. (2005). Adsorption of phenols from waste water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 14-24.

Aidoo A., Gao N., Neft RE., Schol HM., Hass BS., Minor TY., Heflich RH. (1990). Evaluation of the genotoxicity of gentian violet in bacterial and mammalian cell systems. *Teratog Carcinog Mutagen*, 10, (6), 449-62.

Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., Khraisheh M.A., Ahmad M.N., Allen S.J. (2004). Effect of surface area, micropores, secondary micropores and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution. *Separation and Purification Technology*, 39, 97–111.

Al-Duri B., Khader K., McKay G. (1992). Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Biotechnol Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, 345–352.

Al-Futaisi A., Jamrah A., Al-Hanai R. (2007). Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Journal Desalination*, 214, 327–342.

Annadurai G., Juang RS., Lee DJ. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 92(3), 263-74

Ansari R., Seyghali B. (2013). Cationic surfactant modified wood sawdust for removal of acidic dyes from H<sub>2</sub>O. *European Chemical Bulletin*, 2 (7), 499-506.

### B

Barka N., Nounah A. (2006). Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif. *COVAPHOS II*, 4.

Bagane M. et Guisa S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 25, 615-625.

Benguella B. (2009). Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.

Bennani K., Mounir B. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science* 23, (4), 375-388.

Bennani K., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. (2011). Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system Canadian. *Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering*, 2 (2), 5-13.

Bhattacharyya K., Sarma A. (2003). Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, 57, 211–222.

Boualla N., Saad F., Hadj Hassan B., Derrich Z. (2012). Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue active. *Science Lib Editions Mersenne* 4.

Brasquet C., Le cloire P. (2000). Experimental data modelling using classical models and neural networks. *Chemical Engineering Science*, 55, 2767-2778.

Brunauer S., Emmet P.H. et Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American of Chemical Society*, 60(2), 309–319.

Bulut Y., Aydin H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194, 259–267.

## C

Chari I., Fakhfakh E., Chakroun S., Bouzid J., Boujelben N. (2008). Lead removal from aqueous solution by Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 545–551.

Chatterjee S., Chatterjee B.P., Guha A.K. (2007). Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and Kinetics. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspect*. 299, 146–152.

Chitour S. (1992). *Chimie des surfaces*, Volume 2, édition OPU.

Choi Y.S. & Cho J.H. (1996). Color removal dyes from wastewater using vermiculite. *Environmental and Technology*, 17, 1169-1180.

Cooper P. (1995). *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press.

Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97 (9), 1061–1085.

Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H. (2002). Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green *Mutation research*, 506/507, 55-63.

## **D**

Docampo R., Moreno S.N. (1990). The metabolism and mode of action of gentian violet. *Drug Metabolism Reviews*, 22, (2-3), 161–78.

Donmez G., Aksu Z. (2002). Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38, 751–762.

## **E**

El Guendi M.S. (1995). Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural. *Clay Advertising Science and Technology*, 13, 295–303.

Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.

## **F**

Faust S.D, Aly O.M. (1987). *Adsorption process for water treatment*. Stoneham, Mass: Butterworth Publishers, 443–470.

Freundlich H. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57, 385- 470.

## **G**

Ganesh R. (1992). Fate of azo dye in sludges. *Th : Chim.:* Virginia polytechnic institute and state university, 193.

Gherbi, N., (2008). Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie,.

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

Giles C.H., Dsilva A.P., Easton I.A. (1974) (b), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 766–778.

Gupta V.K., Mohan D., Saini V.K. (2006). Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 79–86.

## **H**

Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381–394.

## **J**

Ju D.J., Byun I.G., Park J.J., Lee C.H., Ahn G.H., Park T. J. (2008). Biosorption of areactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology*, 99(17), 7971–7975.

## **K**

Kouloughli S. (2007). Etude expérimentale des mélanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrière ès de Confinement dans les CET. Thèse de Doctorat, université Mentouri Constantine.

Kumar R. & Ahmad R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265, 112–118.

## **L**

Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Lataye D.H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal Environ Manage*, 90, 710–720.

Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gel löststoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1–39.

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Lebek J. et Wardyslaw W. (1996). Adsorption of some textiles dyes on post vanillinlignin during its precipitation. *Cellulose Chemistry and Technology*, 30, 213–221.

Lee S.H., Song, D. I., Jeon Y.W. (2001), An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, *Journal Environ Technology* , 22, 247–254.

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S.,Barthes V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 249–275.

## **M**

Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., Mishra I.M. (2005). *Chemosphere*, 61, 492–501.

Manahan S.E. (1994). *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.,

Mills C., Bull R.J., Cantor K.P. (1998). Rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, p. 3.

Mittal A., Mittal J., Malviya A., Kaur D., Gupta V.K. (2010). Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 463–473.

## **N**

Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. (2009). Removal of cationic dye from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42, 583–590.

Namasivayam C., Kavitha D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments*, 54, 47–58.



Netpradit S., Thiravetyan P., S. Towprayoon. (2004). Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 255–261.

## **O**

Ofomaja A.E., Ho Y.S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Journal dyes and pigments*, 74, 60–66.

Önal Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1719–1728.

Özacar M., imageengyl I.A. (2004). Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 21, 39–45.

## **P**

Pavan F.A., Dias S.L.P., Lima E.C., Benvenuti E.V. (2008). Removal of congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Journal Dyes and Pigments*, 76, 64–69.

Parkodi K., Kumar K.V. (2007). Equilibrium, kinetics and mechanism and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fibre carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single components systems. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 311–327.

Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S., De S. (2007). Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 287–295.

## **Q**

Qin Q.D., Ma J., Liu K. (2009). Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 133–139.

## **R**

Ramakrishnan M., Nagarajan S. (2009). Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water. *World Applied Sciences Journal*, 5, 114–121.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technology*, 77, 247–255.

## **S**

Saeed A., Sharif M. & Iqbal M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 564–572.

Salleh M.A.M. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280, 1–13.

Selvam P., Bhatia S.K., Sonwane C.G. (2001). Recent Advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 3237–3261.

Senthilkumar S., Kalaamani P. & Subburaam C. V. (2006). Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 800–808.

SenthilKumar P., Ramalingam S., Dinesh Kirupha S., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011). Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167, 122–131.

## **T**

Talidi, A., (2006). Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc.

Teng M., Lin S. (2006). Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid activated montmorillonite in fixed bed. *Desalination*, 201, 71–81.

Toor M., Jin b. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79–88.

## **V**

Vannice A. (2005). Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.

Vimonses V., Lei S., Jin Bo Chow C.W.K., Saint C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148, 354–364.

Yonghui L. (2011). Removal of Crystal Violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerata* P2. *Journal of Environmental Sciences* 23(12) 2055–2062

Vourdias E., Fytianos K. et Bozani E. (2002). Sorption-desorption isotherm of dyes from aqueous solutions and wastewater with different sorbent materials. *Global Nest International Journal*, 4, 75-83.

## **W**

Wang S., Y. Boyjoo., A. Choueib., H. Zhu. (2005). Removal of dyes from solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39, 129–138.

Wang S., Zhu Z.H. (2006). Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 946-952.

Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114, 38-41.

## **X**

Xue A., Zhou S., Zhao Y., Lu X., Han P. (2010). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science*, 48, 638–640.

Xue A., Zhou S., Zhao Y., Lu X., Han P. (2011). Effective NH<sub>2</sub> grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 194 7–14.

## **Z**

Zacar M. O., engil I.A.S. (2004). Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite, *Environmental Geology*, 45 762–768.

---

# **Chapitre IV : Phénomène d'adsorption des métaux lourds par les matériaux étudiés**

---

## Introduction

Les polluants minéraux qui puissent exister en eau sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis à vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Parmi ces cations métalliques, le zinc et le manganèse qui sont des poisons cumulatifs toxiques, malheureusement très exploités industriellement.

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avaient l'aptitude de fixer des quantités considérables en zinc ou en manganèse en solutions aqueuses (Cave K, 2005 ; Pehlivan E., 2006 ; Sawalha M., 2007 ; Agouborde L., 2009).

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés d'utiliser le kaolin à son état naturel (K08) , modifié avec un organosilane (KS), modifié par un alkylammonium (KC), les racines de *Calotropis procera* et les noyaux des dattes pour suivre leurs comportements vis à vis les métaux lourds Zn(II) et Mn(II) en solutions aqueuses et d'étudier les influences des différents paramètres tels que: la concentration initiale en métal, le pH de la solution, la température et le temps de contact avec les supports argileux et végétaux, dans le but d'évaluer leurs capacités d'adsorption respectives et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

## I. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds (zinc, cuivre, manganèse, mercure, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine (Thomazeau, 1981). Le cas africain (Nigéria) est plus préoccupant à cause de la vulnérabilité des états qui manquent de moyens financiers et parfois techniques que nécessiterait la restauration d'un site aquatique pollué (Langstone, 1999).

### I.1. Sources des métaux lourds

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles telles que l'activité volcanique et de sources anthropogènes qui sont les suivantes:

- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides

- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques
- Effluents d'extractions minières

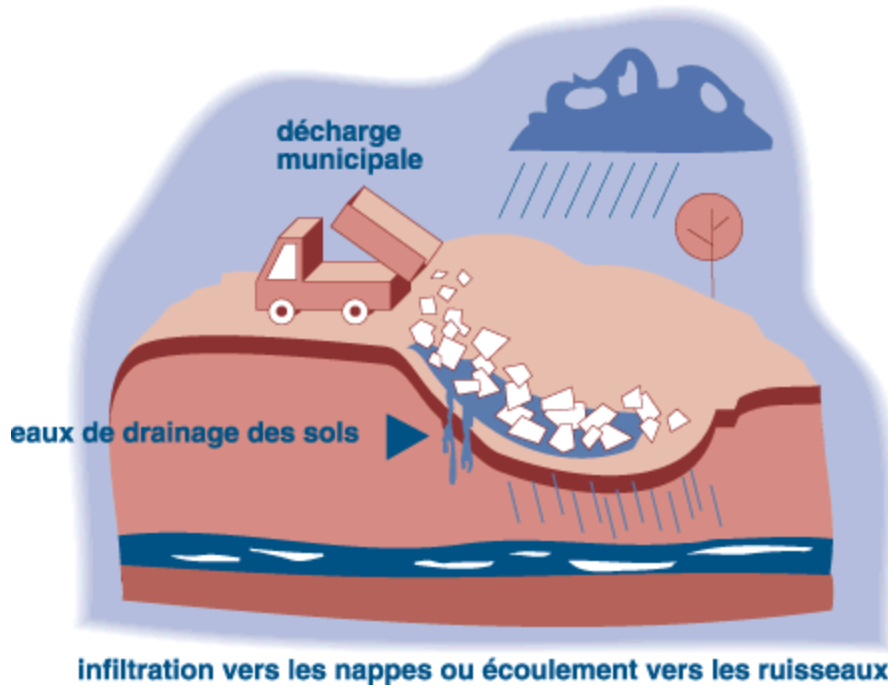
Le tableau IV.1 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement (Biney, 1994).

**Tableau IV.1** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

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

Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il est important d'en connaître la source et surtout de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement.

Nous prenons comme exemple l'enfouissement des déchets qui a été réalisé pendant longtemps de façon précaire, sans aucune contrainte ou contrôle des différentes catégories de déchets enfouis. Malheureusement ce mode d'enfouissement peut avoir des conséquences graves sur l'homme, les êtres vivants et le milieu environnant. En effet, l'infiltration des eaux de pluie génèrent des « jus » pollués provenant de la décomposition des déchets, appelés lixiviats. Ces lixiviats sont chargés de produits très nocifs pour l'environnement et la santé (figure IV.1).



**Figure IV.1** Infiltration des lixiviats vers les nappes phréatiques

(Source: <http://www.eau-rhin-meuse.fr/patrimoine/pollu/pol092.htm>)

Les analyses de lixiviats ont mis en évidence l'existence de métaux lourds apportés par la lixiviation de la matière plastique (Cd), les piles et les batteries (Hg, Zn, Mn, Ni, Pb), le caoutchouc (Zn), le cuir (Cr), les papiers et les cartons (Pb, Cu, Cr) (**Ghayaza, 2010**).

### **I.2. Toxicité des métaux lourds**

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations. Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (**Miquel, 2001**). Donc d'une manière générale ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air.

Compte tenu de leur toxicité et de leur abondance vu leur très grande utilisation en industrie, nous avons choisis d'effectuer nos études sur la rétention de zinc et de manganèse.

### **I.3. Zinc**

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinke en ancien allemand,

ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable. La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ....) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

### ***1.3.1. Effet du zinc sur la santé***

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires et un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (**Prasada, 1993**).



### **I.3.2. Impact du zinc sur l'environnement**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de l'infiltration des lixiviats riches en zinc vers les nappes phréatiques ou à la présence de grandes quantités de zinc dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives.

### **I.4. Manganèse**

Le manganèse est un des métaux les plus abondants dans la croûte terrestre, se produisant habituellement avec le fer. Elles sont principalement utilisées dans la fabrication des alliages de fer et de l'acier, comme oxydant pour le nettoyage, de blanchiment et de désinfection comme le permanganate de potassium et en tant qu'ingrédient dans les produits divers. Le manganèse est un élément essentiel pour les humains et les autres animaux et se trouve naturellement dans de nombreux aliments. Les états d'oxydation les plus importants pour l'environnement et la biologie sont  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{+7}$ . Le manganèse est présent naturellement dans de nombreuses eaux de surface et souterraines, en particulier dans des conditions d'oxydation anaérobie ou faible, et c'est la source la plus importante pour l'eau potable. (Who, 2008).

#### **I.4.1. Effet du manganèse sur la santé**

Le manganèse est un oligo-élément nécessaire à l'homme pour survivre. Il est particulièrement présent dans le métabolisme des hydrates de carbone et la synthèse des mucopolysaccharides. C'est aussi un métal essentiel pour la synthèse d'enzymes (Mn-SOD) participant à la lutte contre le stress oxydant et qui préviennent des dommages causés par les radicaux libres. Il participe aussi aux synthèses des vitamines E et B1 (thiamine).

Cependant, le manganèse devient toxique lorsque sa consommation est trop importante. Un excès de manganèse se traduit par des troubles du système nerveux. Le manganèse contenu dans l'eau potable serait lié à des troubles du développement intellectuel, selon une nouvelle étude canadienne (Lafortest, 2009). Lors d'intoxications importantes au Mn, en phase avancée, on observe un dysfonctionnement du système nerveux

central, nommé manganisme, pouvant entraîner des désordres de la parole, du mouvement, de l'équilibre et enfin des troubles similaires à ceux de la maladie de Parkinson tels, par exemples, la rigidité musculaire, des tremblements incontrôlés et une démarche traînante (**Barbeau, 1984; Huang, 1993**). Selon ces auteurs, le Mn, en s'accumulant au niveau du cerveau et plus particulièrement au niveau des noyaux gris centraux, a pour effet d'altérer le fonctionnement des neurones.

#### ***1.4.2. Impact du manganèse sur l'environnement***

Le manganèse accompagne généralement le fer dans les roches. Le manganèse est présent, en quantité moindre que le fer, dans les roches. Son origine dans l'eau provient essentiellement de la dissolution des roches, et d'éventuelles sources ponctuelles : zones urbaines, zones industrielles ainsi que les centres d'enfouissement technique et les lieux d'élimination des déchets industriels. La présence de manganèse est gênante car elle peut donner à l'eau une couleur noirâtre, provoquer des dépôts d'hydroxyde, lui conférer un goût métallique désagréable et tacher le linge (**Adam, 2001**).

## **II. Etude de rétention du zinc par les supports argileux**

### **II.1. Essais d'adsorption des cations métalliques Zn(II) par les différents kaolins et paramètres influençant**

La solution mère de zinc est préparée à raison de 1g/L de zinc en faisant dissoudre du sulfate de zinc  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir l'étalonnage de l'appareil d'analyse, soit pour la préparation des solutions de zinc utilisées dans le cadre des essais d'adsorption. Les concentrations de Zn (II) en solutions après adsorption ont été mesurées en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (Varian, SpectrAA-100).

Le protocole utilisé est la méthode des « batchs », c'est-à-dire « un pot par point » (pH, concentration, temps de contact et température). Cette méthode consiste à mettre en contact l'argile avec le cation métallique en solution aqueuse.

Dans une série de tube à essai en verre de 20 ml, 0,1 g de kaolins (K, KC et KS) est mise en contact avec 10 ml de la solution aqueuse à une concentration bien déterminée en métal ; Ces tubes bien fermés sont agités pendant un laps du temps, par la suite le contenu de ces tubes est centrifugée à 4000 Tr/min et le surnageant ainsi obtenu est analysé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) afin de déterminer les charges résiduelles en

métal. La quantité de cation, adsorbée est ensuite déterminée par différence entre la concentration introduite et celle restante en solution et dosée par SAA.

### II.1.1. Effet du temps de contact

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

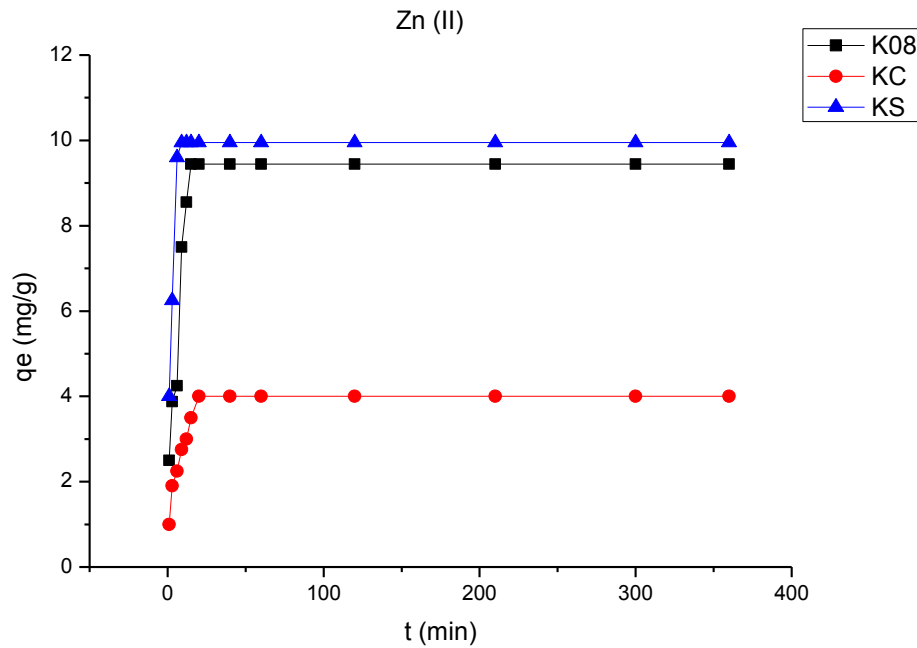
La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernant la cinétique de fixation vont de temps courts (quelques minutes à 4 heures) (Liu, 2010 ; Ding, 2009), jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Beukes, 2000 ; Wong, 2000).

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. Nous étudions ce paramètre dans le cas de la rétention du zinc par les kaolins brut et modifiés (K08, KC et KS).

D'après la figure IV.2, nous constatons que le zinc présente une bonne affinité pour les trois adsorbants. La forme des courbes représentées est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative. Nous pouvons voir que l'adsorption de Zn (II) a eu lieu très rapidement à partir du début de l'expérience et l'équilibre est atteint d'une façon très rapide pour les trois types d'adsorbants, dans le cas du KS (9 minutes), K08 (12 minutes) et KC (20 minutes) ; au-delà il n'y avait presque pas de nouvelle augmentation de l'adsorption. Ainsi le kaolin modifié par l'organosilane (KS) présente une capacité d'adsorption du zinc plus importante ( $q_e = 9.95$  mg/g) que le Kaolin naturel (K08) ( $q_e = 9.44$  mg/g), cette dernière est aussi plus importante que celle du kaolin modifié par CTAB (KC) ( $q_e = 4.00$  mg/g).

Pour expliquer ces résultats ainsi obtenus, nous les relierons à la structure des différents supports et aux interactions électrostatiques entre l'ion métallique et les charges existantes sur la surface des supports. La fonction amine présente dans la structure de L'APTS est responsable de la bonne capacité d'adsorption du (KS) en un temps très réduit. Le second critère est la distance interfoliaire du KS qui est plus élevée aux deux autres supports.

La capacité d'adsorption du (KC) qui est plus petite à celle du kaolin naturel (K08) est due probablement à l'occupation de certains sites négatifs de surface du support modifié par les alkylammonium  $\text{CTA}^+$ , ceci fait que la saturation des sites négatifs se réalise avec une petite quantité d'ions métallique par rapport aux autres supports.



**Figure IV.2** Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des argiles K08, KC et KS pour le Zn(II)

Lors des expériences d'adsorption en fonction du pH et en fonction de la concentration initiale en ion métallique introduite, les temps de contact ont été fixés, pour des raisons pratiques, à une heure pour les trois supports.

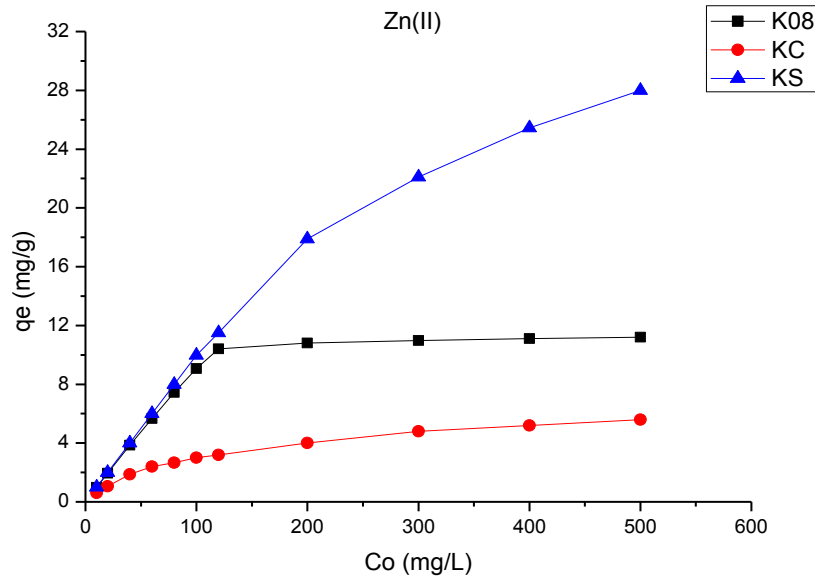
### **II.1.2. Effet de la concentration initiale en Zn (II)**

L'effet de la concentration initiale de Zn (II) sur la capacité d'adsorption des trois types de kaolin a été étudiée en faisant varier la concentration initiale de Zn (II) de 10 à 500 mg / L. Une augmentation de concentration en Zn (II) accélère la diffusion des ions Zn (II) de la solution vers la surface adsorbante du fait de l'augmentation de la force du gradient de concentration.

D'après la figure IV.3, nous remarquons que le taux de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal et il continue à augmenter jusqu'à

l'apparition d'un palier indiquant la saturation des supports K08 et KC. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de ces supports (Wang S., 2009).

Dans le cas de KS, nous observons un infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier indiquant que la saturation n'a pas encore eu lieu, mais elle est proche.



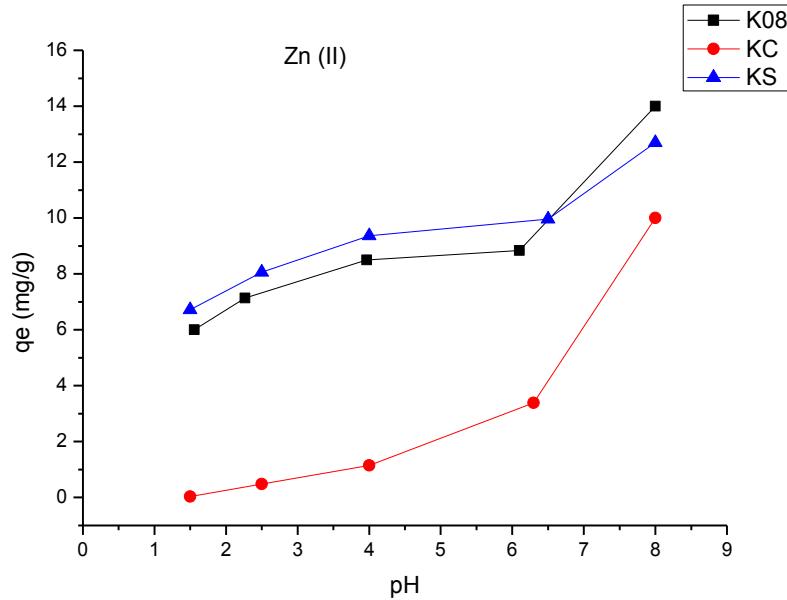
**Figure IV.3** Effet de la concentration initiale en ion métallique Zn(II) sur la capacité d'adsorption des argiles K08, KC et KS

### II.1.3. Effet du pH

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable à l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux.

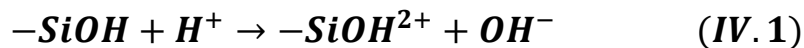
Ainsi, les études de l'adsorption du Zn (II) sur le kaolin brut (K08), le kaolin modifié par l'organosilane APTES (KS) et le kaolin modifié par l'alkylammonium CTAB (KC) sont effectuées pour différentes valeurs de pH. Nous introduisons des solutions de Zn(II) de concentration de 100 mg/L, à température ambiante auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant (0,2g/20mL). Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté au début d'expérience par un pH-mètre TIM800 (TitraLab), avec de l'hydroxyde de sodium NaOH 0.1M ou de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 0.1M.

Comme la précipitation de Zn (II) se produit à un  $\text{pH} \geq 7$  (Waychunas G., 2002), nous avons choisis de travailler dans la gamme de pH de 1.5- 8. La variation de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) avec le pH pour les trois argiles est illustrée à la figure IV.4.

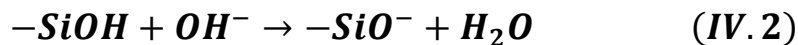


**Figure IV.4** Effet de pH sur la capacité d'adsorption de Zn(II) par les supports argileux K08, KC et KS

L'effet du pH s'explique selon la charge de surface sur le matériau adsorbant. Sur l'argile naturelle (K08) à de faibles valeurs de pH, l'adsorption faible est due à l'augmentation de densité de charge positive (protons) sur les sites de surface et par conséquent, la répulsion électrostatique est survenue entre les ions métalliques Zn(II) et les groupes de pointe avec la charge positive ( $\text{Si-OH}^{2+}$ ) sur la surface comme suit :



Avec l'augmentation de pH, la surface de l'argile devient chargée négativement et la répulsion électrostatique diminue suite à la réduction de la densité de charge positive sur les bords de sorption entraînant ainsi une augmentation de l'adsorption du métal. Ce mécanisme peut être représenté comme suit:





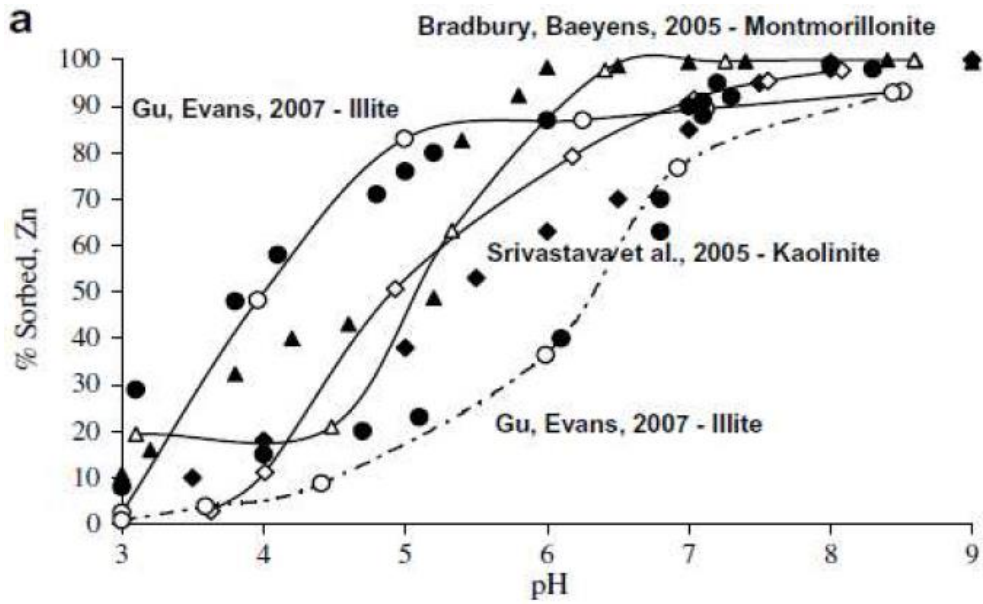
Une théorie similaire a été proposée par plusieurs chercheurs antérieures pour l'adsorption des métaux sur différents kaolinites (Srivastava, 2006 ; Sari , 2007).

Il est évident que l'adsorption des ions Zn (II) sur nos trois supports est fortement dépendante du pH de la solution. Elle augmente progressivement avec l'augmentation du pH initial. Ces résultats étaient attendus car en milieu acide, les groupements silanol (Si-OH), aluminol (Al-OH) ou NH<sub>2</sub> dans le KS sont plus protonés ; par conséquent, ils sont moins disponibles pour retenir les métaux en solution.

Dans la région où le pH dépasse 7, la quantité de zinc éliminée de la solution croît rapidement et atteint un maximum correspondant à un pourcentage d'élimination total. Cet accroissement brusque d'élimination du zinc est dû à sa précipitation sous la forme d'hydroxyde Zn(OH)<sub>2</sub>.

Fuerstenau et Huang ont expliqué que l'adsorption relativement élevée obtenue à des valeurs de pH élevées représente l'élimination de Zinc (II) des solutions, soit par l'adsorption soit par la précipitation de l'hydroxyde (Ghayaza, 2011). Toutefois, il est clair que l'adsorption est le processus dominant à des pH < 7. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale de pH qui a été choisi, où l'adsorption est maximale, est à environ 6.8 (pH libre ou naturel) pour toute autre expérience.

Gaskova et Bukaty (2008) présentent un modèle d'adsorption du zinc dans différentes argiles : montmorillonite, illite et kaolinite, en fonction du pH (figure IV.5). Leurs résultats montrent que l'adsorption du Zn(II) dépend fortement de la nature de l'argile, et du pH et de la force ionique. L'adsorption du zinc augmente généralement avec l'augmentation du pH (Gaskova et Bukaty, 2008).

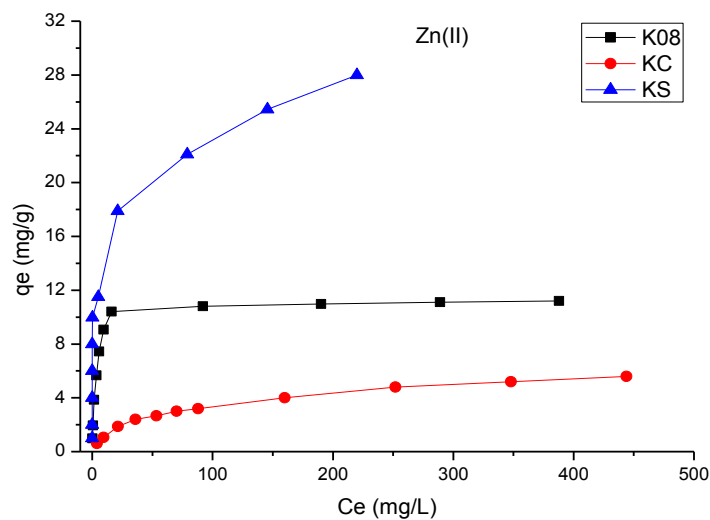


**Figure IV.5** Adsorption du Zn(II) en fonction du pH dans l'illite (cercles), la montmorillonite (triangles) et la kaolinite (losanges) citée par (Ghayaza, 2011).

Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues sont les meilleurs ajustements aux données obtenues en utilisant les paramètres d'un modèle théorique.

## II.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$ . Les isothermes retrouvées pour l'adsorption du zinc sur les argiles (K08, KC et KS) sont représentées à la (figure IV.6).



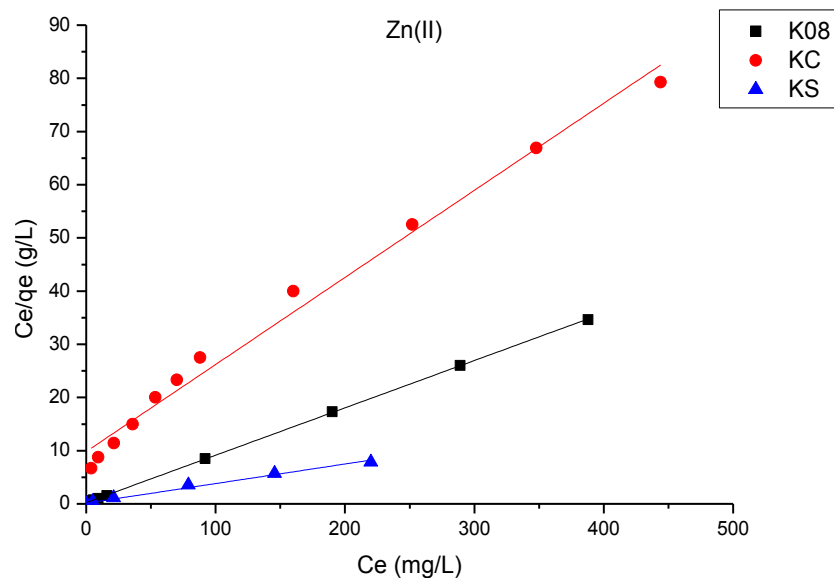
**Figure IV.6** Isothermes d'adsorption du Zn(II) sur les argiles (K08), (KC) et (KS)



Les deux modèles d'isothermes les plus couramment utilisés ont été retenus dans cette étude, qui sont notamment les modèles de Langmuir et de Freundlich.

### II.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle Langmuir (**Langmuir, 1918**) est appliqué pour établir la relation entre la quantité de Zn (II) adsorbée sur chaque argile de kaolin K08, KC et KS et de la concentration à l'équilibre en solution aqueuse. La forme linéaire de l'équation de Langmuir citée comme équation (III.4) dans le chapitre III au paragraphe 4.4.1 est appliquée à nos résultats expérimentaux. La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure IV.7.



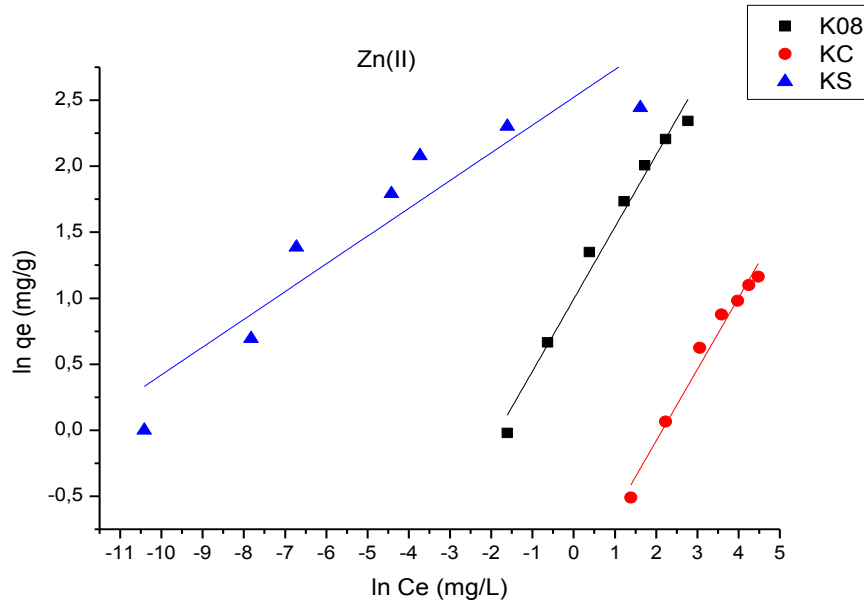
**Figure IV.7.** Modélisation des isothermes d'adsorption du Zn(II) sur K08, KC et KS selon Langmuir

Les valeurs des paramètres de Langmuir issus des pentes et des ordonnées à l'origine sont regroupées sur le tableau IV.2. La capacité d'adsorption de la monocouche de Langmuir ( $q_m$ ) donne la quantité de métal nécessaire pour occuper tous les sites disponibles par unité de masse de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption  $q_m$  du kaolin modifié par APTES (KS) est presque deux fois et demie plus grande (27.17mg/g) que celle du kaolin naturel (K08) (12.23mg/g) qui est aussi double de celle du kaolin modifié par CTAB (KC) (6.1mg/g).

Tous les coefficients de corrélation  $R^2$  dépassent 0,98 ce qui montre que les résultats expérimentaux obéissent à la forme linéaire du modèle de Langmuir.

### II.2.2. Modèle de Freundlich

Les résultats expérimentaux ont été également modélisés par l'isotherme d'adsorption de Freundlich (Freundlich, 1906), qui est la relation la plus ancienne connue décrivant l'équilibre d'adsorption et qui est aussi exprimée sous forme linéaire par l'équation III.7 au paragraphe 4.4.2 du chapitre III. Quand  $\ln q_e$  est tracé en fonction de  $\ln C_e$ , une droite de pente  $n$  et d'interception  $K_f$  est obtenue. Nous avons tracé les droites pour chaque support adsorbant K08, KC et KS à la figure IV.8.



**Figure IV.8.** Modélisation des isothermes d'adsorption du Zn(II) sur K08, KC et KS selon Freundlich

Cette modélisation de Freundlich permet d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique acceptable, les valeurs des constantes ( $n$  et  $K_f$ ) qui sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de Zn (II) sur les adsorbants (K08, KC et KS).

Adsorbant	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
K08	12.23	0.32	0.988	1.82	2.7	0.981
KC	6.10	0.016	0.987	1.84	3.20	0.975
KS	27.17	0.276	0.990	4.75	12.45	0.859

Ces divers résultats montrent que le modèle de Freundlich conduit à un affinement de l'isotherme de sorption de Zn(II) avec des coefficients de corrélation de (0.981, 0.975 et 0.859) respectivement sur les trois supports (K08, KC et KS). Ces coefficients de corrélation sont plus élevés en adaptant le modèle de Langmuir (0.988, 0.987 et 0.990), nous pouvons dire que les expériences d'adsorption du Zn(II) sur nos supports obéissent plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich.

Les valeurs du coefficient  $n$  sont empiriques, elles sont considérées comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Pour les isothermes d'adsorption de nos supports kaoliniques, la variabilité des valeurs de  $n$  obtenues (1.82, 1.84 et 4.75) peut refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention des cations métalliques (**Weber, 2001 ; Coquet, 2002**). De plus, comme  $n$  est très différent de l'unité, l'isotherme du KS est considérée comme non linéaire dans la gamme de concentrations étudiées. Ce phénomène de non-linéarité est déjà rencontré et étudié lors d'adsorption de certains pesticides au niveau du sol ; les auteurs ont attribué cette non linéarité à la présence, de deux types de matière organique présentant différentes structures et affinités pour le pesticide : des structures denses et rigides dites « glassy » et des structures déformables dites « rubbery » (**Weber, 2001 ; Xia et Pignatello 2001 ; El Arfaoui, 2010**). Dans notre cas (KS), la non-linéarité peut être attribuée à la présence de deux types de sites présentant différentes structures et affinités pour le Zn(II), ce sont d'une part les sites négatifs du kaolin et d'autre part les sites sous forme de fonctions amines présentes sur l'agent de modification APTES.

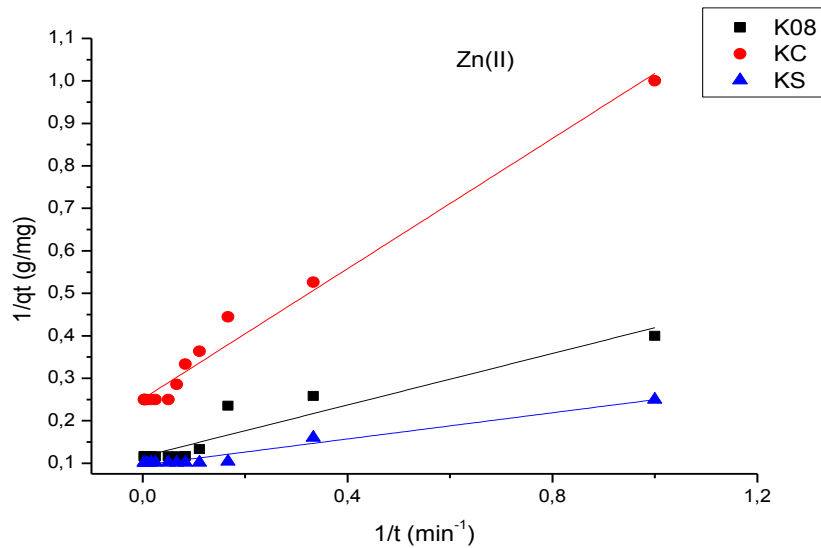
### II.3. Cinétiques d'adsorption

Dans une tentative pour présenter les équations cinétiques représentant l'adsorption de Zn (II) sur les trois supports K08, KC et KS, deux types de modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les données expérimentales. Il s'agit de l'équation de Lagergren du premier ordre et l'équation du second ordre.

#### II.3.1. Modèle du premier ordre

L'équation Lagergren du premier ordre est l'équation la plus populaire de la cinétique (**Lagergren, 1889**). La formule générale de ce type d'adsorption est donnée sous forme d'équation (III.9) au paragraphe III.4.1 du chapitre III et sa forme linéaire adaptée est donnée par l'équation (III.10)

La constante de vitesse d'adsorption  $k_1$  et la quantité de Zn adsorbée à l'équilibre  $q_e$  peuvent être déterminées expérimentalement en traçant  $1/q_t$  en fonction de  $1/t$  (voir figure IV.9) et les valeurs correspondantes à chaque support sont regroupées dans le tableau IV.3.

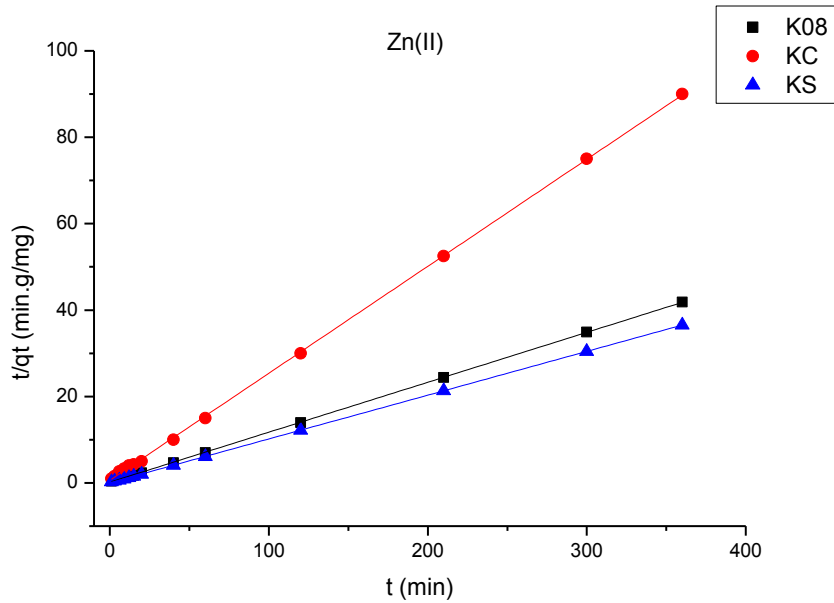


**Figure IV.9.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du Zn(II) sur K08, KC et KS

### II.3.2. Modèle du second ordre

L'équation du second ordre est donnée par l'équation linéaire (III.12) au paragraphe III.4.2 du chapitre III. Le  $k_2$  et  $q_e$  sont calculés à partir de la pente et d'ordonnée à l'origine de la droite de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ , respectivement, comme il est montré à la figure IV.10.

Sur la base des coefficients de corrélation présentés sur le tableau IV.3, l'adsorption de Zn (II) sur les trois supports argileux K08, KC et KS est mieux décrite par l'équation du second ordre. Un bon accord avec ce modèle d'adsorption a été confirmé par les valeurs similaires ou très proches de  $q_e$  expérimentales et  $q_e$  calculées. Le meilleur ajustement à la cinétique du deuxième ordre indique que le mécanisme d'adsorption dépendait à la fois de l'adsorbat et de l'adsorbant (Senthil Kumar P., 2011).



**Figure IV.10.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du Zn(II) sur K08, KC et KS

**Tableau IV.3.** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du zinc par les supports argileux K08, KC et KS.

Adsorbant	Paramètres du premier ordre			Paramètres du second ordre		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>K08</b>	0.18	0.07	0.855	11.33	9.44	1
<b>KC</b>	3.04	3.97	0.982	0.098	4.04	1
<b>KS</b>	1.61	10.47	0.961	0.253	9.86	1

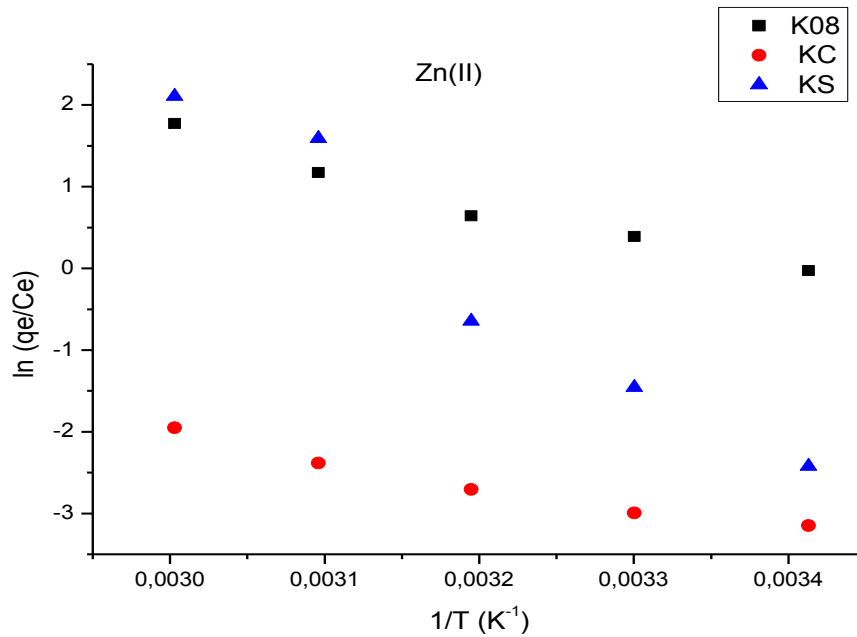
L'affinité de l'adsorption du Zn(II) au modèle du second ordre concorde aux résultats de Bhattacharya et al qui ont travaillé sur l'adsorption du zinc par d'autres adsorbants comme le riz, la cendre de balle, l'écorce de neem et une alumine activée (Bhattacharya et al, 2006).

#### II.4. Thermodynamique d'adsorption

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention. Ces paramètres qui sont la variation de

l'énergie libre Gibbs ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ), et L'entropie ( $\Delta S$ ) sont obtenus par les équations (III.15) et (III.16) citées au paragraphe III.5 du chapitre III.

Le traçage des droites  $\ln (q_e/C_e)= f (1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pentes des droites), et de  $\Delta S$  (ordonnées à l'origine) (voir figure IV.11). Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différents supports argileux sont présentées dans le tableau IV.4.



**Figure IV.11** Effet de la température sur la capacité de rétention de Zn(II) sur K08, KC et KS

**Tableau IV.4:** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Zn(II) sur K08, KC et KS

Supports adsorbants	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )					$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
<b>K08</b>	-0.34	-0.94	-2.14	-3.34	-4.54	35.42	120	0.960
<b>KC</b>	-0.73	-1.20	-2.15	-3.10	-4.05	27.58	95	0.945
<b>KS</b>	6.55	3.43	0.31	-2.80	-5.92	97.97	312	0.943

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption (Meena, 2005 ; Maather, 2007), tandis que pour le KS, l'obtention de quelques valeurs positives très petites qui diminuent en augmentant la

température, indiquent que l'adsorption se fait mieux à des températures élevées, le même cas a été rencontré par Yavuz et al lors de l'adsorption d'une série de métaux lourds (Cu(II), Co(II), Ni(II) et Mn(II)) sur une kaolinite Turque (Yavuz et al, 2003).

Les valeurs positives de  $\Delta H$  suggèrent que le processus d'adsorption du Zn (II) sur les trois supports est endothermique. L'amélioration de la capacité d'adsorption à des températures plus élevées peut être attribuée à l'activation de la surface adsorbante et à l'amélioration de la fluidité de la solution métallique (Jhaa, 2008 ; Zhang, 2010).

Les valeurs de  $\Delta S$  obtenues sont positives, indiquant une augmentation de désordre en raison de l'adsorption Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné. Comme résultat, la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules doit augmenter avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de  $\Delta S$  et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface solide-solution durant le processus de l'adsorption (Argun, 2007).

En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est supérieure à 84 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (< 84 kJ/mol) (Errais, 2011). Numériquement, il apparaît que l'adsorption du zinc sur le support K08 est de nature physique (35.42 kJ/mol). L'adsorption sur le support KC est de nature physique aussi (27.58 kJ/mol). Des résultats similaires ont été trouvés par Guo en 2009 pour l'adsorption du zinc sur la diatomite naturelle et sur le dioxyde de manganèse modifié (Guo L., 2009). Caliskan et al en 2011 ont trouvé aussi une physisorption du zinc sur les phosphates d'amidon réticulé (Caliskan, 2011). Cependant l'adsorption du Zn(II) sur le KS révèle un  $\Delta H=97.97$  kJ/mol indiquant que l'adsorption sur ce support est de nature chimique. Cela est probablement dû au pouvoir chélatant des fonctions amine vis à vis l'ion métallique qui est une force importante de nature chimique. Zhang et al ont abouti au même résultat lors de l'adsorption de Zn(II) sur une résine PVA/EDTA (Zhang, 2010).

### III. Etude de rétention du Manganèse par les supports argileux

#### III.1. Essais d'adsorption des cations métalliques Mn(II) par les différents kaolins et paramètres influençant

Dans le but de comparer les affinités respectives de quelques métaux lourds vis-à-vis de nos matériaux nous avons étudié, outre que l'adsorption du Zn(II), l'adsorption du Mn(II)

sur chacune de nos trois argiles K08, KC et KS. Conformément aux études d'adsorption des cations métalliques de Zn(II), l'adsorption du manganèse Mn(II) a été réalisée en étudiant l'effet des différents paramètres tels que la concentration initiale, le pH, le temps de contact et la température qui agissent sur son adsorption. Les concentrations de Mn (II) en solutions après adsorption ont été mesurées en utilisant le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (Varian, SpectrAA-100).

Le précédent protocole déjà utilisé pour la rétention des ions Zn(II) est reproduit pour la rétention des ions métalliques Mn(II) provenant d'une solution de nitrate de manganèse  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Produit ALDRICH), avec les mêmes proportions en masse des supports argileux.

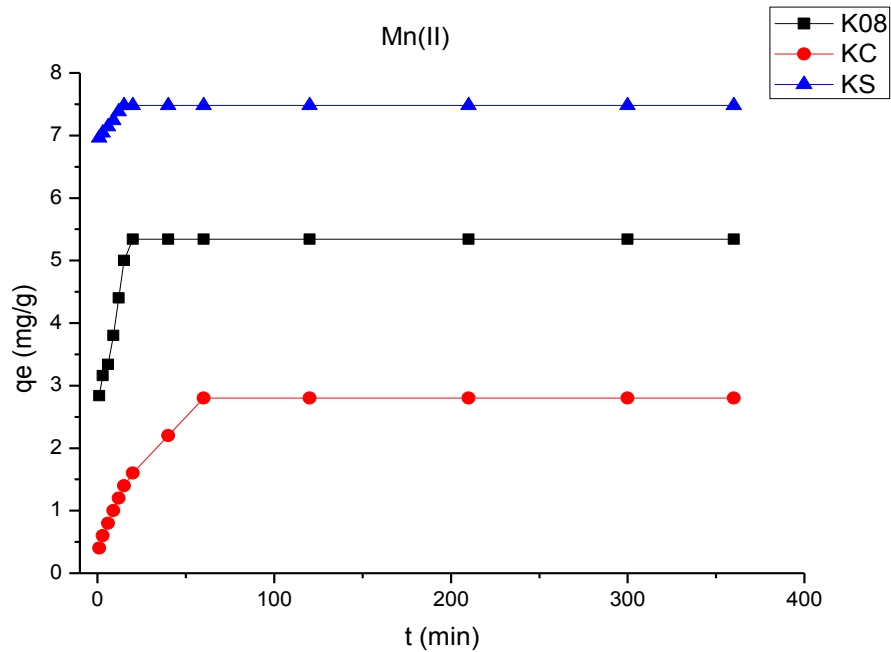
### *III.1.1. Effet du temps de contact*

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption des cations métalliques Mn(II) sur les supports argileux : K08, KC et KS, et de comparer la vitesse de sorption de chaque support, des études de cinétique ont été réalisées au pH naturel du substrat (5.9). La Figure IV.12 représente l'évolution du pourcentage de sorption Mn(II) sur K08, KC et KS en fonction du temps.

La première remarque est l'affinité des trois supports argileux aux cations métalliques Mn(II). Le KS présente toujours le grand pourcentage de rétention, suivi par le K08 et enfin le KC. L'adsorption de Mn(II) sur le KS est quasi-instantanée puisqu'après 14 min un plateau est atteint. Même pour K08 le plateau est atteint en 19 min ; tandis que pour le KC l'adsorption du Mn(II) est un peu plus lente que les deux autres, elle est complète au bout de 60 min, mais elle reste une réaction à temps court par rapport à d'autres réactions d'adsorption qui peuvent durer plusieurs heures et parfois dépasser les 24 h (**Beukes, 2000 ; Wong, 2000**).

Nous observons que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin. En effet, après un certain temps, l'adsorption est ralentie: ce phénomène est dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des particules argileuses. L'augmentation de la vitesse de transfert de matière est due à l'accroissement de la force d'échange: différence entre la concentration du cœur de la solution et celle à la surface du solide (**Bagane, 2000**).





**Figure IV.12** Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des supports argileux K08, KC et KS pour le Mn(II)

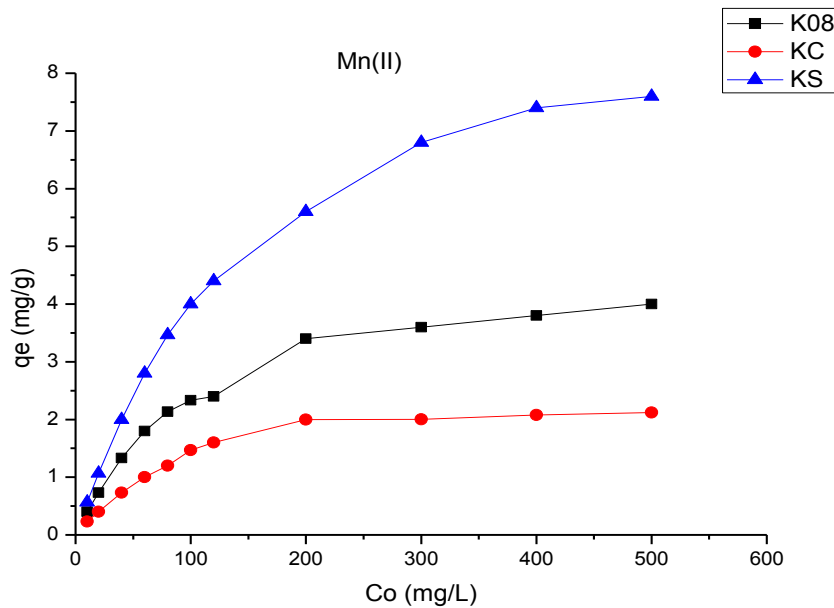
Les résultats ont montré que la quantité de manganèse fixée sur le KS augmente jusqu'à une valeur de  $q_e=7.5\text{mg/g}$  à partir de laquelle elle reste constante ce qui s'explique par une saturation des sites responsables de l'adsorption. On en déduit que la capacité de fixation du manganèse sur le KS est plus importante face à celle du K08 ( $q_e=5.35\text{mg/g}$ ) et celle de KC ( $q_e=2.80\text{mg/g}$ ) ; ce qui a clairement démontré que la capacité d'adsorption de KS dépasse amplement celle de KC et davantage celle du kaolin naturel K08.

L'adsorption des ions de Mn(II) sur le KS à des taux élevés est liée aux groupements aminés fonctionnels de l'APTES qui sont présents à la surface d'interaction où les atomes N de l'APTES agissent comme donneurs de la paire d'électrons et l'atome de manganèse agit comme un récepteur d'électrons.

### III.1.2. Effet de la concentration initiale en Mn (II)

Comme dans le cas du Zn (II), l'effet de la concentration initiale de Mn (II) sur la capacité d'adsorption des trois types de kaolin a été étudiée en faisant varier toujours la concentration initiale de Mn (II) de 10 à 500 mg / L. Nous représenterons pour chaque étude et sur un même graphique, les résultats d'adsorption du manganèse sur le kaolin naturel K08, le kaolin modifié par APTES (KS) et le kaolin modifié par CTAB (KC), dans le but de

comparer les deux différentes modifications réalisées sur le kaolin de point de vue de leurs capacités d'adsorption vis-à-vis du manganèse.



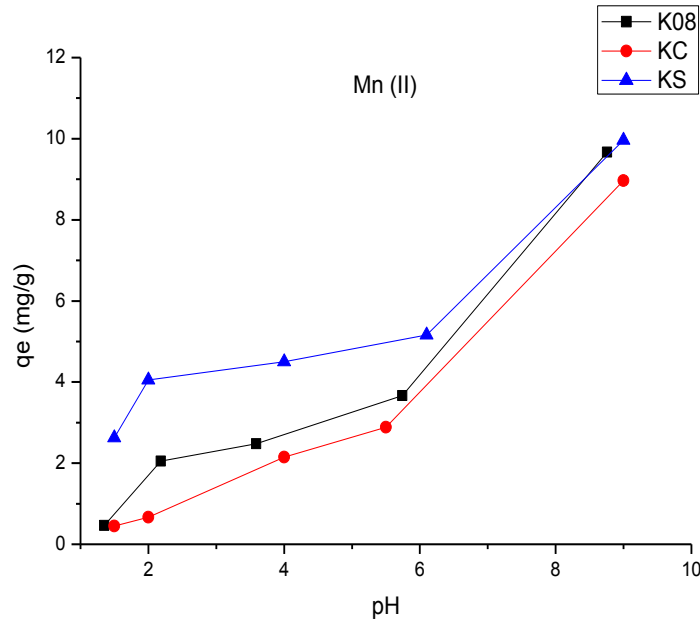
**Figure IV.13** Effet de la concentration initiale en ion métallique Mn(II) sur la capacité d'adsorption des argiles K08, KC et KS

La figure IV.13 montre que la capacité d'adsorption des différents échantillons croît en augmentant la concentration initiale en cations métalliques Mn(II) et que la capacité d'adsorption la plus importante est celle du KS, suivie de celle du K08 et enfin de celle de KC. L'infléchissement à la fin de chaque cube se traduit par une diminution des sites d'adsorption sur les supports argileux qui interagissent peu à peu avec l'ion métallique (**Jiang, 2010**).

### III.1.3. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption de Mn (II) sur les trois supports argileux a été examiné dans la gamme de pH 1.5-8. A partir de ces données et relativement au graphique de l'étude du pH (figure IV.14), nous pouvons noter que le maximum d'élimination des ions Mn(II) par adsorption sur nos matériaux est observé à pH=6.1 sachant que la forte élimination au-delà de ce pH est due probablement à sa précipitation sous forme d'hydroxyde.

En ce qui concerne la faible adsorption de Mn(II) à des pH faibles, on peut dire que l'adsorption de  $H^+$  entrave l'adsorption des ions de manganèse (II), puisque  $H^+$  entre en compétition avec  $Mn^{2+}$ . Pour cette même raison, quand le pH augmente, l'adsorption des ions Mn(II) augmente.



**Figure IV.14** Effet de pH sur la capacité d'adsorption de Mn(II) par les supports argileux K08, KC et KS

L'adsorption des ions Mn (II) sur les trois kaolins est fortement dépendante du pH de la solution. L'adsorption des ions Mn (II) augmente progressivement avec l'augmentation du pH initial et la capacité d'adsorption maximale peut être considérée au pH naturel de la suspension puisque au-delà on risque d'éliminer les cations métalliques de manganèse par précipitation et non pas par adsorption sur les argiles.

Les mêmes conclusions ont été obtenues sur une montmorillonite en présence de Cu, Pb et Cd (Abollino, 2003) et de Ni (Song, 2009).

Dans le cas d'argile modifiée, la déficience d'adsorption apparente à des pH faibles et l'augmentation de l'adsorption à des pH plus élevés ne peut pas être attribuée seulement à la charge de la surface de l'adsorbant. On sait que R-NH<sub>2</sub> dans la molécule APTES est une base forte et le Mn (II) est un ion relativement acide. Par conséquent, l'adsorption des ions Mn(II) sur le KS n'est pas surprenante puisque la présence du groupe de base NH<sub>2</sub> en est à l'origine. Ces résultats concordent avec ceux d'Ibn Ghazala lors d'une étude comparative d'adsorption de plomb sur une Pyrophyllite et une Pyrophyllite modifiée par un organosilane (APMDS) qui est le (2-aminoethylamino) propyl-methyldimethoxysilane (Ibn Ghazala, 2009).

Ainsi, dans la suite de ce travail, l'étude en solutions aqueuses de l'élimination du Mn(II) à une concentration de 100mg/L, a été réalisée à pH libre pour favoriser son élimination par adsorption tout en évitant sa précipitation.

### III.2. Isothermes d'adsorption

Les deux modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été reproduits pour l'étude de l'adsorption du Mn(II). Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$ . Les isothermes retrouvées pour l'adsorption du manganèse sur les argiles (K08, KC et KS) sont représentées à la figure IV.15.

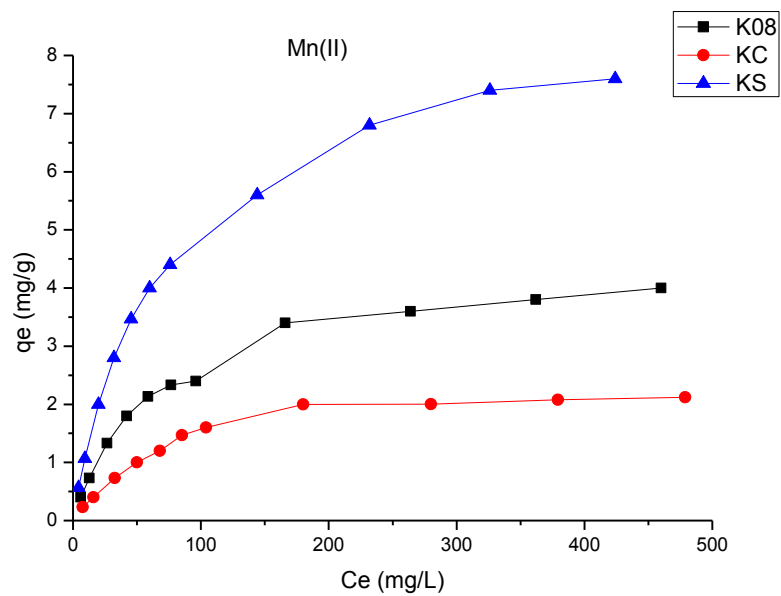
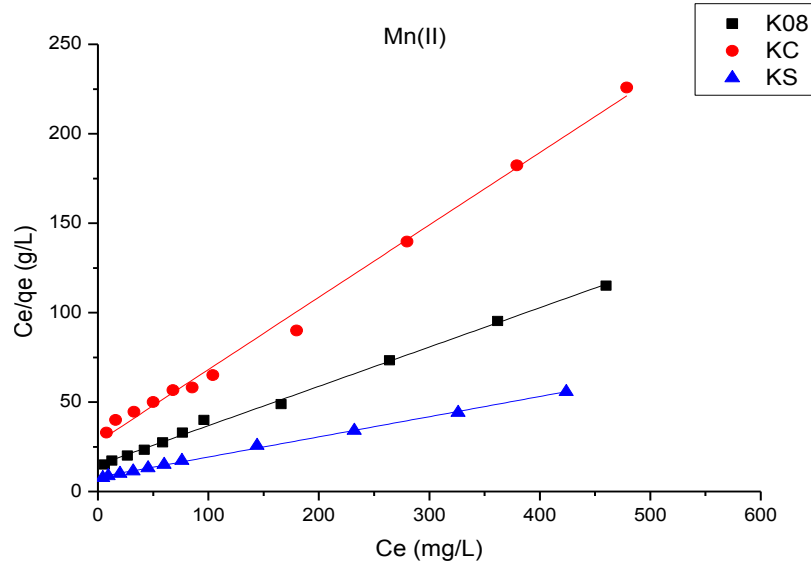


Figure IV.15 Isothermes d'adsorption du Mn(II) sur les argiles (K08), (KC) et (KS)

Les résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

#### III.2.1. Modèle de Langmuir

Dans le but de Confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Mn(II) sur les trois supports (K08, KC et KS), nous avons appliqué l'isotherme d'adsorption de Langmuir à partir des résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Mn(II) sur ces matériaux.



**Figure IV.16.** Modélisation des isothermes d'adsorption du Mn(II) sur K08, KC et KS par Langmuir

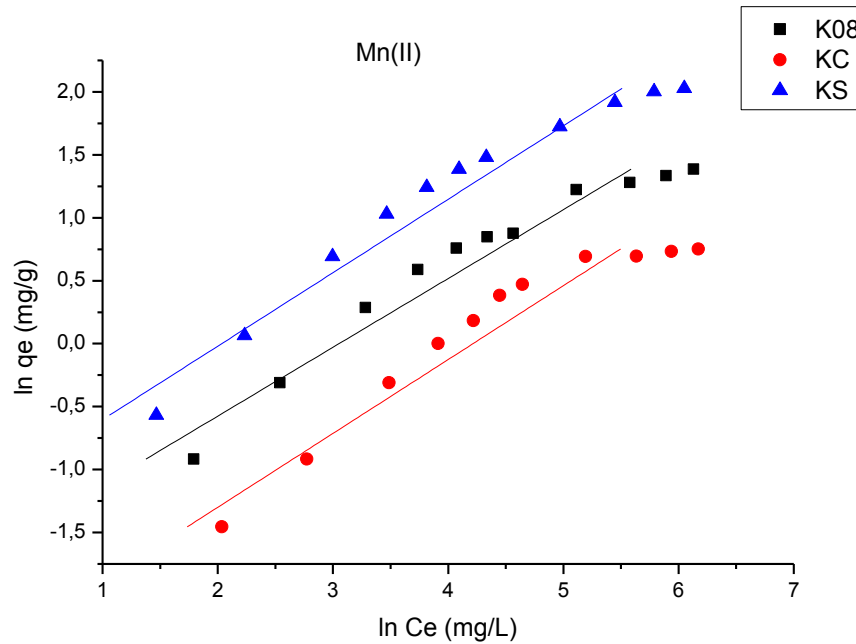
Les valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir sont regroupées dans le tableau IV.6. Selon ce tableau, nous pouvons remarquer que tous les coefficients de corrélation  $R^2$  dépassent 0,99 ce qui montre que les résultats expérimentaux obéissent à la forme linéaire du modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption  $q_m$  du kaolin modifié par APTES (KS) est presque double (8.86mg/g) de celle du kaolin naturel (K08) (4.55mg/g) qui est aussi presque le double par rapport à celle du kaolin modifié par CTAB (KC) (2.47mg/g).

### III.2.2. Modèle de Freundlich

Les formes linéaires des isothermes d'adsorption selon Freundlich pour chaque support adsorbant K08, KC et KS sont présentées à la figure IV.17. Les valeurs obtenues pour les variables de Freundlich concernant l'adsorption des ions Mn sont données dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de Mn (II) sur les adsorbants (K08, KC et KS).

Adsorbant	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_f$	$R^2$
K08	4.55	0.014	0.997	0.54	0.21	0.933
KC	2.47	0.014	0.993	0.58	0.10	0.907
KS	8.86	0.014	0.998	0.93	0.34	0.946

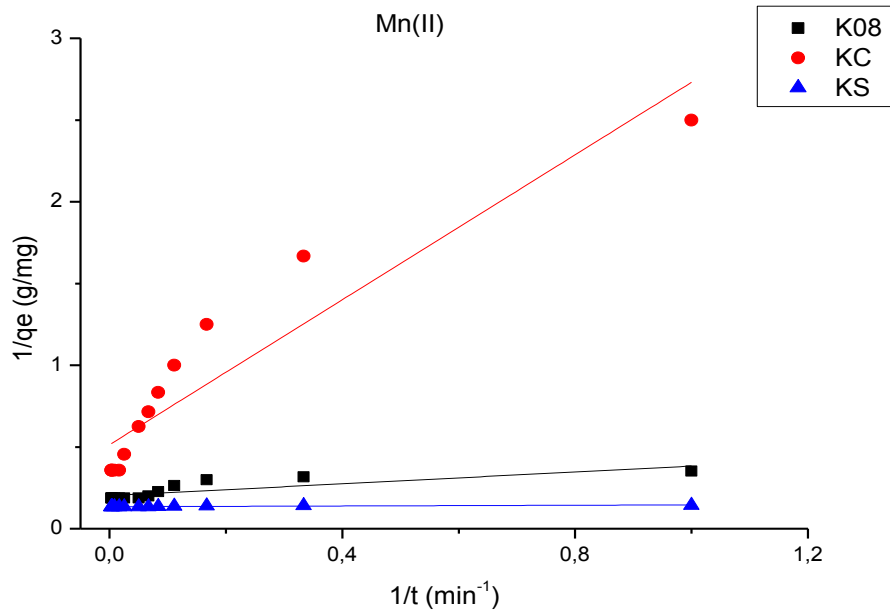


**Figure IV.17.** Modélisation des isothermes d'adsorption du Mn(II) sur K08, KC et KS par Freundlich

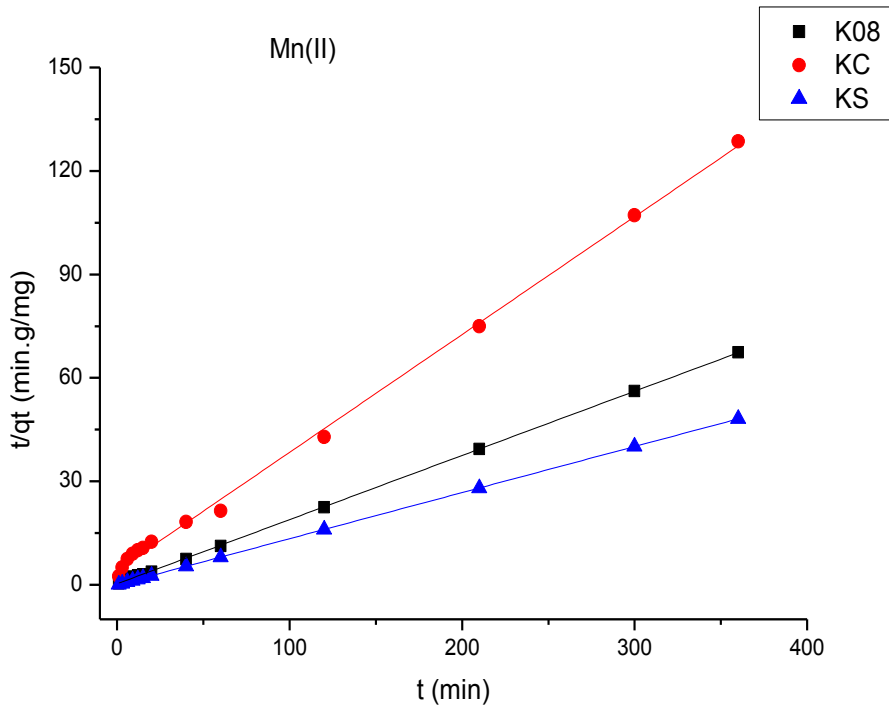
Selon Eren,  $n \ll 1$  indique que l'intensité d'adsorption est bonne (ou favorable) sur toute la gamme de concentrations étudiées, tandis qu'une pente raide ( $n > 1$ ) signifie que l'intensité d'adsorption est bonne (ou favorable) à des concentrations élevées, mais beaucoup moins à des concentrations plus faibles (Eren, 2008). Dans l'adsorption des ions manganèse sur les trois supports contrairement à l'adsorption des ions de zinc, les valeurs de  $n$  sont sous inférieurs à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable quelque soit la concentration. Cependant les coefficients de corrélation sont plus faibles en adaptant ce modèle de Freundlich ; Donc nous pouvons dire que le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux de l'adsorption des cations métalliques de manganèse sur les trois supports argileux.

### III.3. Cinétiques d'adsorption

Comme il a été cité précédemment, les adsorptions des cations métalliques Mn (II) sur les trois supports argileux se font à un temps court (14 min sur KS, 19 min sur K08 et 60 min sur KC). Nous avons utilisé les deux types de modèles cinétiques : modèle du premier ordre et celui du second ordre pour étudier nos résultats expérimentaux et tester leur affinité vis à vis chaque modèle. Ces deux modèles sont représentés à la figure IV.18 et la figure IV.19.



**Figure IV.18.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du Mn(II) sur K08, KC et KS



**Figure IV.19.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du Mn(II) sur K08, KC et KS

Les valeurs des coefficients de corrélation présentées sur le tableau IV.7 indiquent que les réactions d'adsorption sont mieux décrites par l'équation du second ordre puisque elles sont plus proches de l'unité.

De nombreuses études ont rapporté que l'équation du premier ordre de Lagergren ne convient pas bien aux premières étapes des procédés d'adsorption (Veli S., 2007 ; Ho Y.S., 2006 ; Wen D., 2006). Le processus cinétique du premier ordre a été utilisé pour les réactions réversibles quand l'équilibre s'établit entre la phase liquide et la phase solide.

Dans de nombreux cas, c'est l'équation du second ordre qui est bien corrélée aux études d'adsorption (Ding P., 2006 ; Ho Y.S., 2006).

Ceci nous permet de dire que l'adsorption des ions métalliques Mn(II) sur les trois supports argileux obéit à la cinétique du second ordre.

**Tableau IV.7.** Paramètres cinétiques du premier et second ordre pour la rétention du manganèse par les supports argileux K08, KC et KS.

Adsorbant	Paramètres du premier ordre			Paramètres du second ordre		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>K08</b>	0.893	4.94	0.672	0.115	5.37	0.998
<b>KC</b>	4.316	1.94	0.869	0.027	2.93	0.998
<b>KS</b>	0.083	7.43	0.675	1.13	7.48	1

#### III.4. Thermodynamique d'adsorption

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des cations métalliques de Mn(II) a été effectuée dans la gamme de 25 à 60 °C. La variation du degré d'adsorption par rapport à la température a été expliquée en fonction des paramètres thermodynamiques qui sont le changement d'énergie libre ( $\Delta G$ ), le changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et le changement d'entropie ( $\Delta S$ ) qui ont été déterminés à l'aide des équations thermodynamiques (déjà citées au paragraphe 4.6 du chapitre III) et du tracé des droites  $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$  à la figure IV.20 qui permettent d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pentes des droites), et de  $\Delta S$  (ordonnées à l'origine).

Les paramètres thermodynamiques pour le processus d'adsorption du manganèse sur les trois supports argileux sont donnés dans le tableau IV.8.

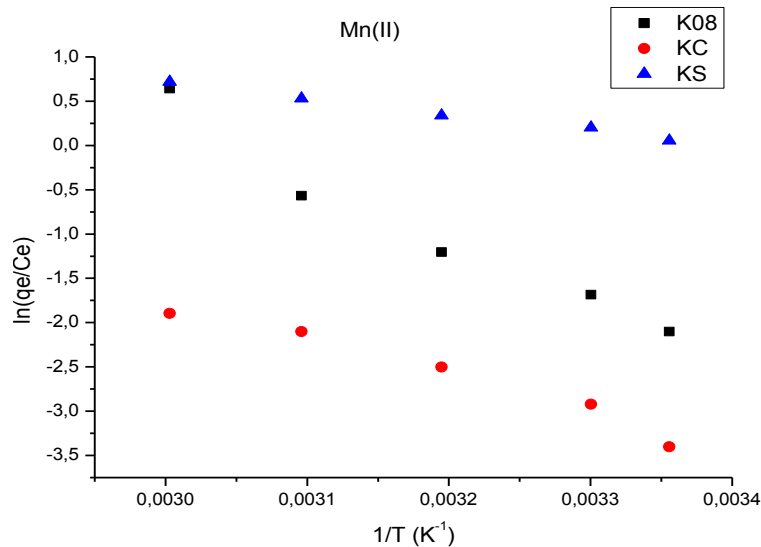


**Tableau IV.8.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Mn(II) sur K08, KC et KS

Température	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )					$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
<b>K08</b>	5.598	4.678	2.838	0.998	-0.842	15.06	184	0.943
<b>KC</b>	-0.73	-1.20	-2.15	-3.10	-4.05	24.36	88	0.949
<b>KS</b>	-0.138	-0.393	-0.903	-1.413	-1.923	60.43	51	0.991

Il est clair que les valeurs positives de  $\Delta H$  suggèrent la nature endothermique de l'adsorption. Les petites valeurs positives décroissantes de  $\Delta G$  concernant l'adsorption sur (K08) indiquent que l'adsorption sur ce support est meilleure à des hautes températures. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du Mn (II) sur la kaolinite Turque (Yavuz, 2003). Tandis que Les valeurs négatives de  $\Delta G$  déduites de l'adsorption sur (KC et KS) indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption sur ces supports.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption ont montré que l'adsorption physique a eu lieu dans l'adsorption de Mn (II) ion sur les trois adsorbants (K08, KC et KS). Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption du manganèse sur la kaolinite turque (Yavuz, 2003). Les valeurs de  $\Delta S$  légèrement positives indiquent l'augmentation du désordre à l'interface solution / solide au cours du processus d'adsorption, donc c'est le même phénomène rencontré lors de l'adsorption des ions Zn(II) sur nos supports.



**Figure IV.20.** Effet de la température sur la capacité de rétention de Mn(II) sur K08, KC et KS

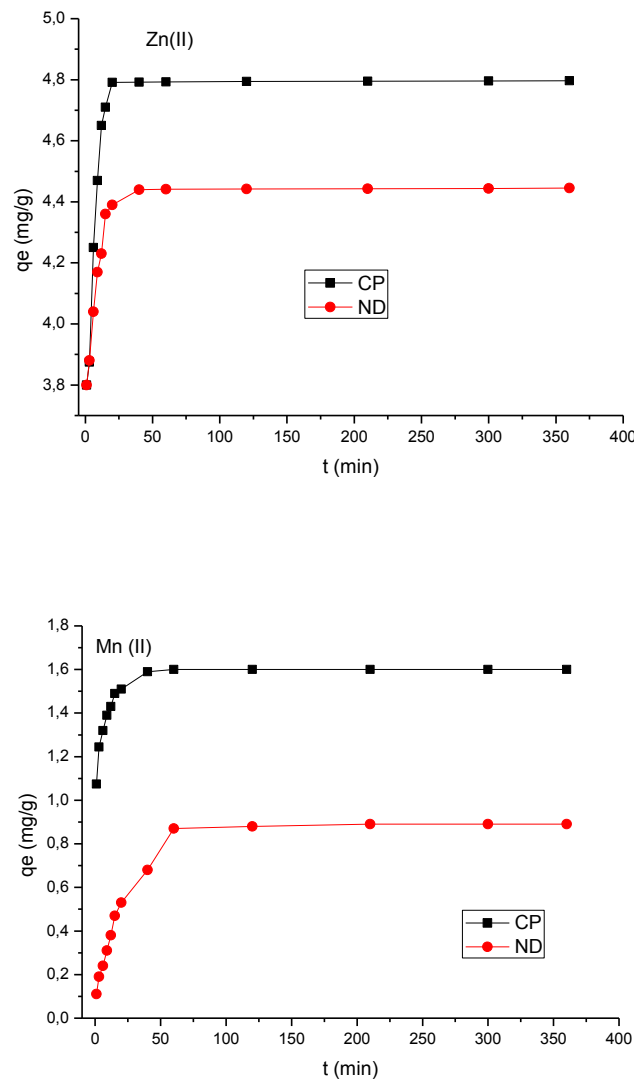
## IV. Rétention des cations métalliques Zn(II) et Mn(II) par les racines de Calotropis Procera (CP) et les Noyaux de datte (ND)

### IV.1. Essais de biosorption et paramètres influençant

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biosorption des deux métaux lourds Zn(II) et Mn(II) par les supports végétaux (CP et ND).

#### IV.1.1. Effet du temps de contact

La forme des courbes représentées sur la figure IV.22 est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative.



**Figure IV.22.** Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du Zn(II) à pH 6,25 et de Mn(II) à pH 6,45 sur CP et ND:  $C_0 (M^{2+}) = 100\text{mg/L}$  ; concentration du support végétal = 10g/L.

L'équilibre de l'adsorption du Zn(II) est atteint plus rapidement dans le cas des racines Caloropis procera (CP : 20 minutes) que dans le cas des Noyaux de datte (ND : 40 minutes). Pour la biosorption de Mn(II), c'est toujours Calotropis procera qui l'emporte mais avec une durée plus longue que pour le Zn(II) (CP : 40 minutes), alors que pour les Noyaux de dattes (ND : 60 minutes). Ainsi les racines de Calotropis Procera (CP) présente des capacités d'adsorption du zinc et du manganèse plus grandes ( $q_e = 4,80$  mg/g, 1,6 mg/g respectivement) que celles données par les noyaux de dattes (ND) ( $q_e = 4,40$  mg/g, 0,89 mg/g respectivement).

#### IV.1.2. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale des métaux lourds Zn(II) et Mn (II) sur la capacité d'adsorption des supports végétaux (CP et ND) a été étudié en faisant varier la concentration initiale des métaux lourds de 10 à 500 mg / L. D'après la figure IV.23, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter très doucement indiquant l'épuisement des sites actifs.

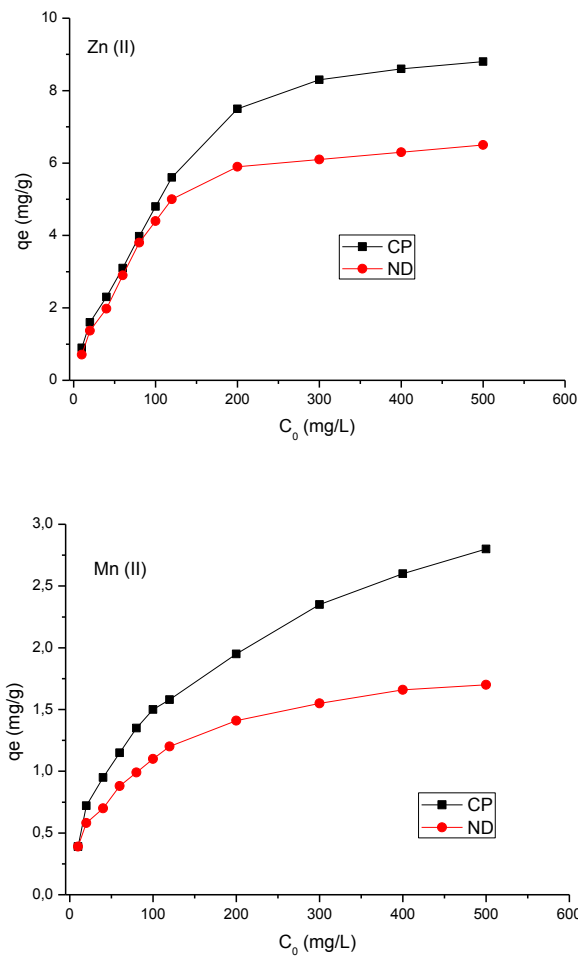
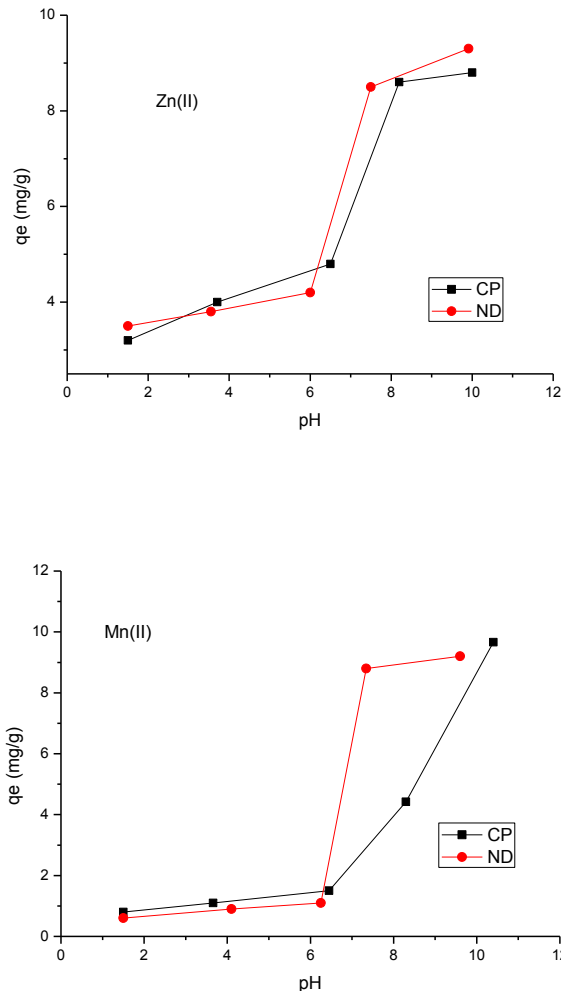


Figure IV.23. Effet de la concentration initiale en Zn(II) et Mn (II) retenus par (CP et ND)

### IV.1.3. Effet du pH

Le pH a un effet très significatif sur la biosorption des ions métalliques. Il est connu que la solution de pH affecte la charge de surface de la biomasse, la spécification des groupements fonctionnels tels que carboxylate, phosphate, hydroxyle et amino de la paroi cellulaire (Vilar, 2005).

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de Zn(II) et Mn(II) sur les supports végétaux étudiés (Racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes), nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de ces métaux de concentrations égales 100 mg/L mises en contact avec ces supports végétaux à la concentration 10g/L. Nous nous sommes limités aux  $\text{pH} \leq 7$  pour le Zn(II) et  $\text{pH} \leq 6,45$  pour le Mn(II) afin d'éviter la précipitation des métaux lourds.

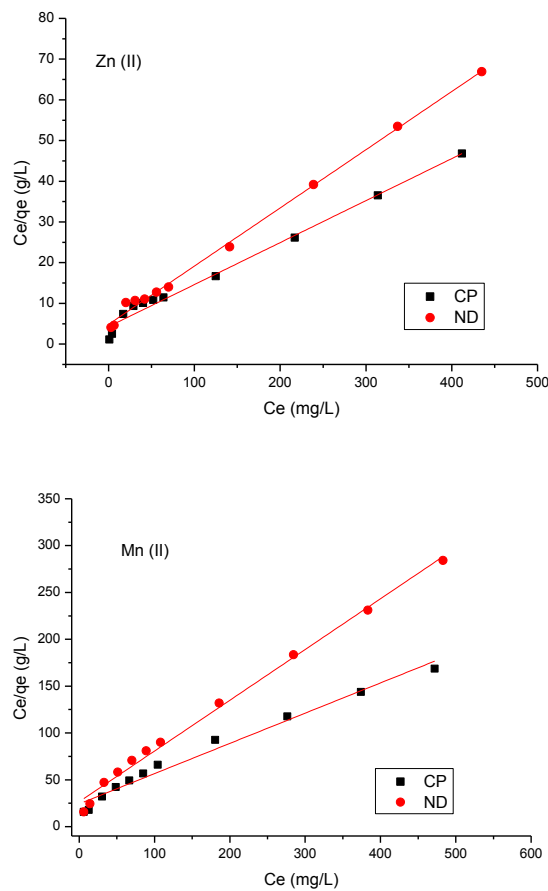


**Figure IV.24.** Effet du pH sur la biosorption de Zn(II) et Mn(II) par les supports végétaux (CP et ND) ;  $C_0$  ( $M^{2+}$ ) = 100mg/L ; Concentration en CP et ND= 10g/L et  $T=20^\circ\text{C}$ .

La figure IV.24 (a) montre la biosorption de Zn (II) par les matériaux CP et ND, alors que la biosorption de Mn (II) par les mêmes supports est représentée sur la figure IV.24(b). Une forte augmentation de l'absorption de métaux a été observée avec l'augmentation du pH. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'avec l'augmentation du pH, les groupes fonctionnels disponibles sur la surface de la biomasse qui sont exposés vont augmenter et il en résultera des charges négatives. Donc, l'attraction entre la paroi cellulaire chargée négativement et les métaux augmenterait (Abu Al-Rub, 2006). A un pH inférieur à 3, la capacité de biosorption de Zn (II) et Mn (II) ont été négligeables, probablement en raison des effets de la concurrence de cations avec les ions hydroxonium  $H_3O^+$ . En outre, à pH 7,0 la biosorption des métaux augmente probablement en raison de la précipitation chimique (Aksu, 2005).

#### IV.2. Isothermes d'adsorption

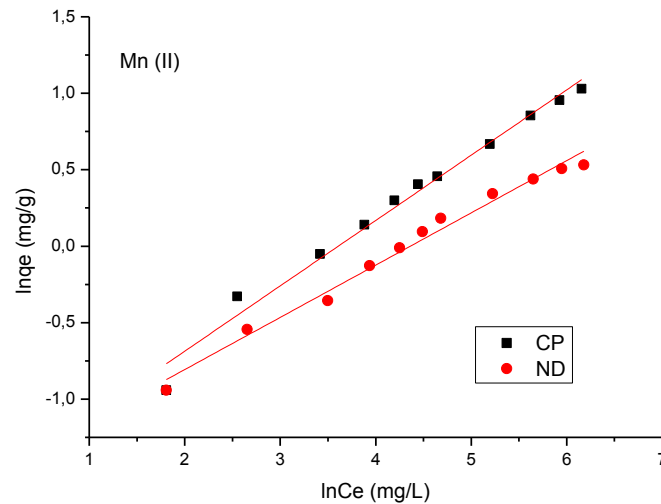
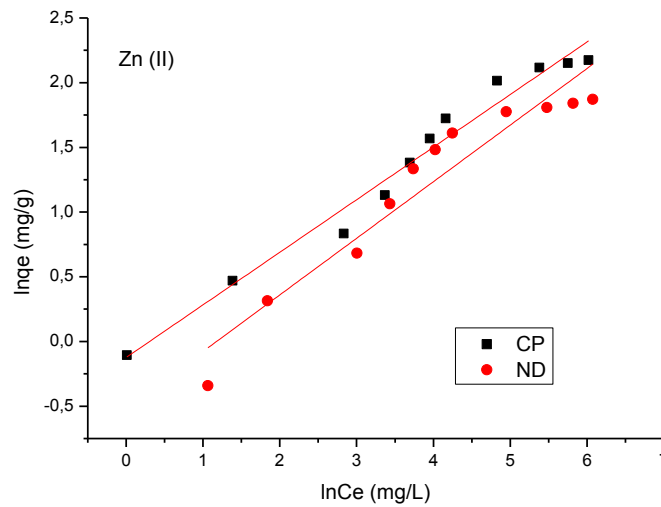
Les résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ils sont représentés sur les figures IV.25 et IV.26 et sur le tableau IV.9



**Figure V.25.** Modélisation des isothermes d'adsorption par Langmuir du Zn(II) et Mn (II) sur les supports végétaux (CP et ND) ;  $C_0$  ( $M^{2+}$ ) = 100mg/L ; Concentration en CP et ND= 10g/L.

**Tableau IV.9.** Constantes des isothermes d'adsorption du zinc et manganèse sur les supports végétaux (CP et ND)

Echantillon	Langmuir		Freundlich			
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_f$	$R^2$
CP-Zn (II)	9,69	0,024	<b>0,991</b>	2,46	0,88	<b>0,962</b>
ND-Zn (II)	6,99	0,029	<b>0,997</b>	2,28	0,60	<b>0,914</b>
CP-Mn (II)	3,10	0,013	<b>0,978</b>	2,34	0,21	<b>0,954</b>
ND-Mn (II)	1,84	0,020	<b>0,993</b>	2,92	0,22	<b>0,961</b>



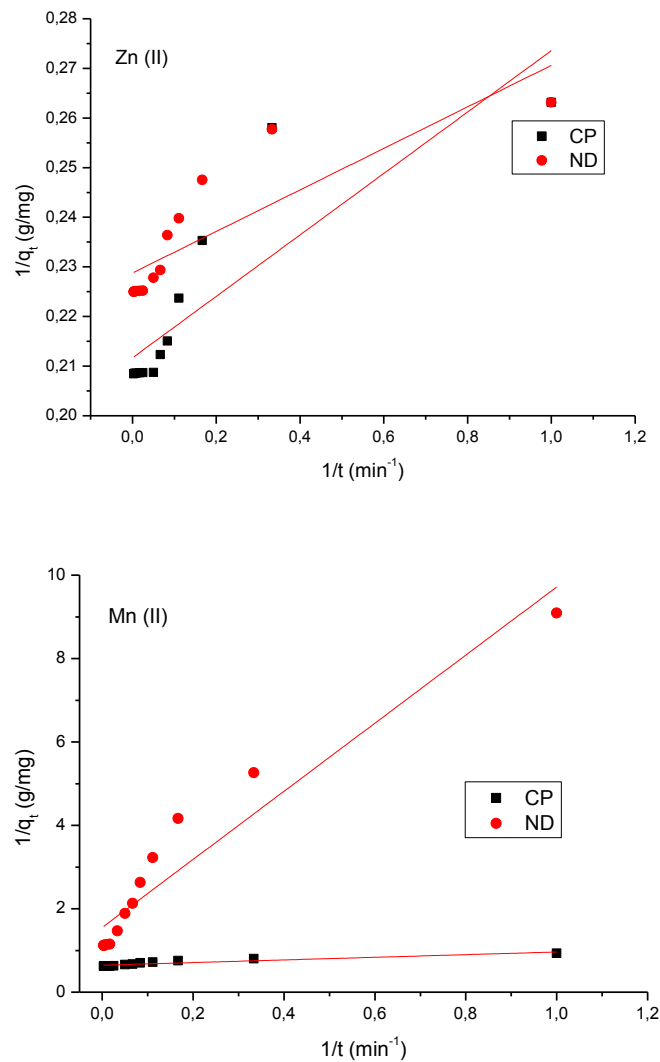
**Figure IV.26.** Modélisation des isothermes d'adsorption par Freundlich du Zn(II) à pH 6,25 et Mn (II) à pH 6,45 sur les supports végétaux (CP, ND) ;  $C_0$  ( $M^{2+}$ ) = 100mg/L ; concentration du support végétal = 10g/L.

Selon le tableau IV.10, nous pouvons remarquer que les capacités d'adsorption  $q_m$  des racines de Calotropis procera (CP) à 20°C sont plus grandes que celle des noyaux de dattes.

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, ces biosorptions sont mieux décrites par le modèle de Langmuir.

### IV.3. Cinétique d'adsorption

Les résultats du modèle du premier ordre sont représentés à la figure IV.27 et au tableau IV.10, tandis que ceux du modèle du second ordre sont représentés à la figure IV.28 et au même tableau IV.10. Bien que les valeurs de  $q_e$  calculées par le modèle du premier ordre sont presque semblables aux valeurs expérimentales, les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  de ce modèle sont inférieures à la norme (0,97), ce qui indique que la biosorption des métaux Zn (II) et Mn (II) sur les deux supports végétaux est mieux décrite par la cinétique du second ordre.



**Figure IV.27.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du Zn(II) à pH 6,25 et Mn (II) à pH 6,45 sur les supports végétaux (CP, ND) ;  $C_0$  ( $M^{2+}$ ) = 100mg/L ; Concentration du support végétal = 10g/L.

Tableau IV.10. Valeurs calculées avec le modèle du premier et second ordre

Echantillon	Premier ordre			Seconde ordre		
	$q_e$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$	$R^2$
CP-Zn (II)	4,72	0,29	<b>0,733</b>	4,80	0,28	<b>1</b>
ND-Zn (II)	4,37	0,18	<b>0,701</b>	4,45	0,31	<b>1</b>
CP-Mn (II)	1,54	0,49	<b>0,864</b>	1,60	0,34	<b>0,999</b>
ND-Mn (II)	0,64	5,26	<b>0,916</b>	0,92	0,05	<b>0,997</b>

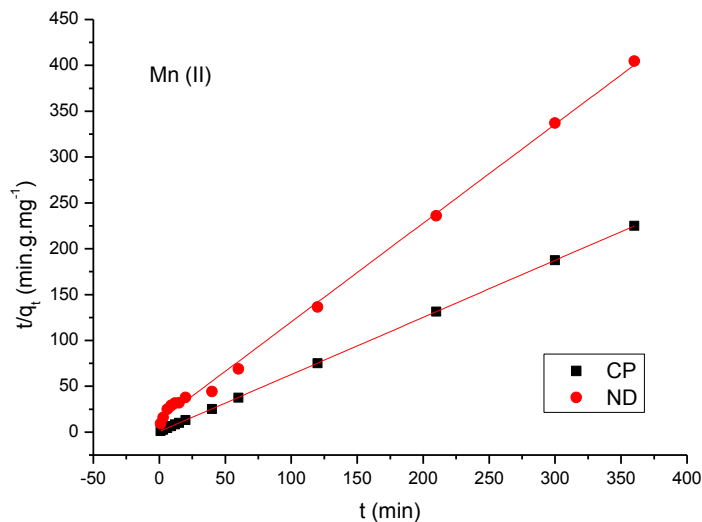
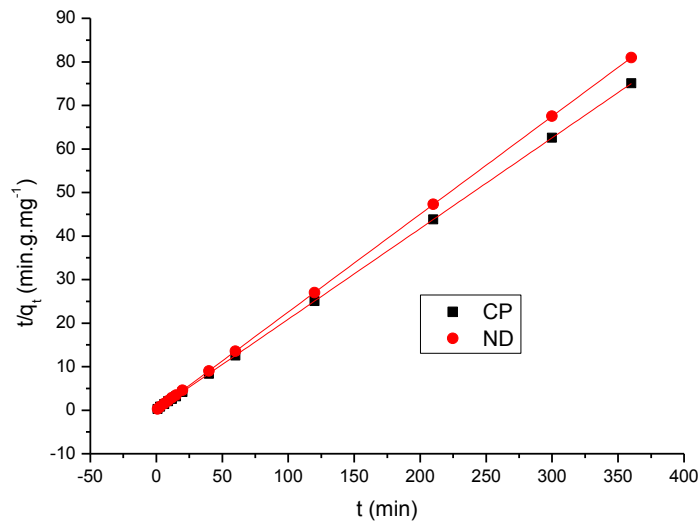
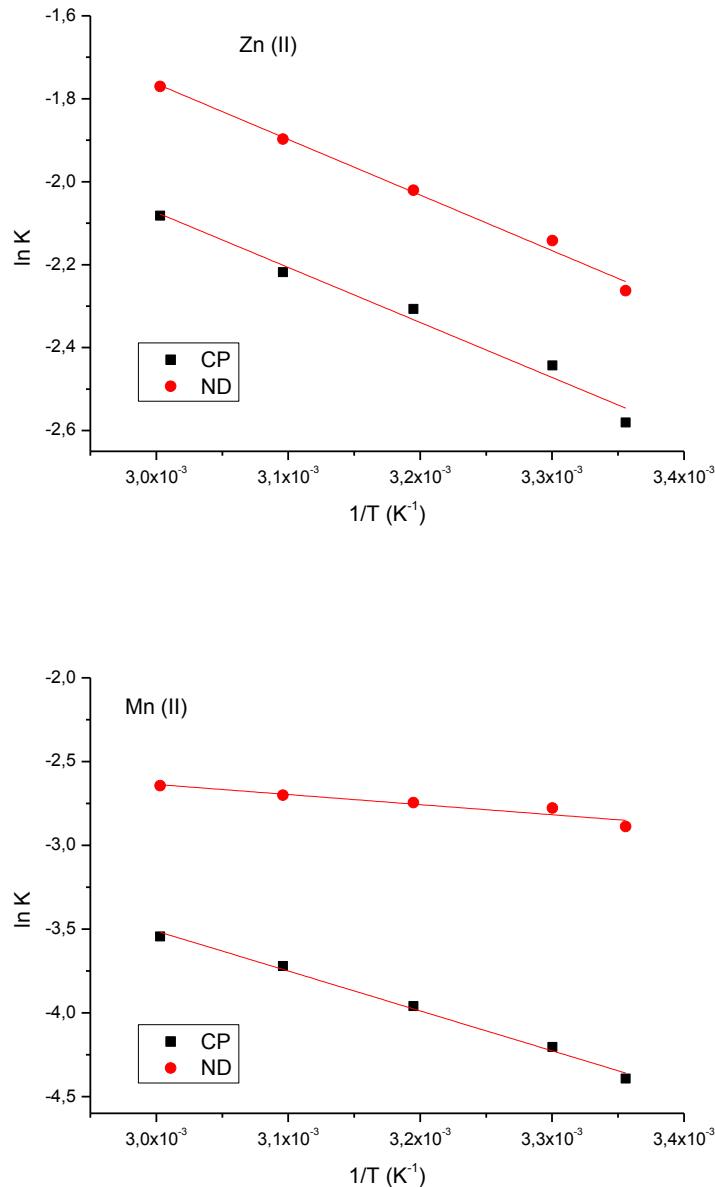


Figure IV.28. Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du Zn(II) à pH 6,25 et Mn (II) à pH 6,45 sur les supports végétaux (CP, ND) ;  $C_0$  ( $M^{2+}$ ) = 100mg/L ; concentration du support végétal = 10g/L.



#### IV.4. Etude thermodynamique

Les résultats thermodynamiques sont représentés sur la figure IV.29 et le tableau IV.11



**Figure IV.29.** Effet de la température sur la capacité de rétention du Zn (II) et Mn(II) sur les supports végétaux (CP, ND)

D'après ces résultats, les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives pour tous ces systèmes, ce qui révèle le processus spontané de ces biosorption par ND et CP vis-à-vis de Zn(II) et Mn(II). Tandis que les valeurs positives de  $\Delta H$  révèlent le caractère endothermique de ces biosorptions et les valeurs positives de  $\Delta S$  indiquent l'augmentation du désordre à l'interface solution / solide au cours du processus de biosorption.

**Tableau IV.11.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Zn (II) et Mn(II) sur les supports végétaux (CP, ND)

température	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )					$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C			
CP-Zn (II)	-0,46	-0,54	-0,71	-0,87	-1,03	4,30	16	0,973
ND-Zn (II)	-2,91	-3,13	-3,58	-4,04	-4,49	10,50	45	0,990
Cp-Mn (II)	-3,43	-3,85	-4,68	-5,51	-6,34	21,30	83	0,991
ND-Mn (II)	-0,14	-0,40	-0,90	-1,41	-1,92	15,06	51	0,874

## V. Comparaison de la rétention du Zn (II) et Mn(II) par les supports argileux K08, KC et KS et les supports végétaux CP et ND à d'autres études de la littérature.

### V.1. Rétention des ions métalliques Zn(II)

La capacité d'adsorption de nos supports argileux K08, KC et KS et végétaux (CP et ND) vis à vis de l'ion métallique Zn (II) a été comparé avec celles des autres adsorbants rapportés dans la littérature; ces valeurs des capacités d'adsorption sont présentées sur le tableau IV.12.

Le kaolin Algérien sous sa forme naturel et ses formes modifiées ainsi que les racines de Caltropis Procera (CP) et les noyaux de dattes (ND) présentent donc des capacités d'adsorption du Zn(II) qui peuvent être élevées en comparaison à celles d'autres supports. Par conséquent, compte tenu du faible coût de nos supports naturels K08, CP et ND, ils peuvent être utilisés comme matériaux de remplacement pour réduire la concentration de Zn (II) des eaux usées. Le kaolin (K08) peut être utilisé aussi sous sa forme modifié KS pour avoir un rendement de rétention encore plus élevé.

**Tableau IV.12** Comparaison de la capacité d'adsorption de K08, KC, KS, CP et ND avec divers supports pour la rétention du Zn (II)

Adsorbant	capacité (mg/g)	Référence
Charbon actif	11.24	(Mishra, 2009)
Kaolinite	3.05	(Mishra, 2009)
Bentonite	9.12	(Mishra, 2009)
Penicillium chrysogenum	11.11	(Puranik, 1999)
Acide tannique immobilisé	1.23	(Ucer, 2006)
Coques d'arachide (non teints et teints avec C.I. Orange Réactif 13)	7.62 (non teints), 9.57 (teints)	(Shukla, 2005) (Shukla, 2005)
Carbone aérogel	1.183	(Meena, 2005)
Pulpe de betterave sucrière	0.176	(Pehlivan, 2006)
Cendres volantes	11.11	(Pehlivan, 2006)
Charbon Turque de faible rang	1.66	(Karabulut, 2000)
Phosphate de faible grade	10.32	(Kandah, 2004)
Alumine activée	13.69	(Bhattacharya, 2006)
Boue d'épuration	15.53	(Bhattacharya, 2006)
Streptoverticillium	9.15	(Puranik, 1999)
Acide humique	6.12	(Li, 2010)
Amphibolite	11.5	(Pérez-Novo, 2011)
Granite	8.64	(Pérez-Novo, 2011)
Zeolite	13.2	(Katsou, 2011)
Sciure	2.58	(Agouborde, 2009)
Sédiments de saumure	4.85	(Agouborde, 2009)
Kaolin Algérien Naturel (K08)	12.23	Présent travail
Kaolin modifié par CTAB (KC)	6.10	Présent travail
Kaolin modifié par APTES (KS)	27.17	Présent travail
Racines de Calotropis Procera (CP)	9.69	Présent travail
Noyaux de dattes (ND)	6.99	Présent travail

## V.2. Rétention des ions métalliques Mn(II)

Contrairement au zinc le manganèse n'a pas été trop étudié. Nous citons les travaux de Nasser qui a utilisé les épis de maïs pour l'adsorption de cet ions métallique en solution aqueuse. La capacité d'adsorption trouvée avec le modèle de langmuir est de 2.29 mg/g (Nasser, 2006). Elle reste très proche de 1.84 mg/g que nous avons élaboré pour les noyaux de dattes et inférieur à 3.10 mg/g élaborée par les racines de Calotropis Procera.

Yavuz en 2003 qui a utilisé la kaolinite Turque a abouti à une capacité d'adsorption encore plus faible 0.461 mg/g (Yavuz, 2003). Les valeurs que nous avons pu élaborer dans cette présente étude pour les supports argileux et qui sont 4.55 mg/g pour le K08, 2.47 mg/g pour le KC et 8.86 mg/g pour le KS sont tous plus élevées de celles cités dans la littérature.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que nos supports argileux et végétaux constituent une solution efficace pour réduire les teneurs en manganèse présentes dans les eaux usées chargées en manganèse.

## Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que le kaolin naturel présente une capacité d'adsorption remarquable en ce qui concerne l'élimination des cations métalliques de zinc et de manganèse. Cependant la meilleure rétention de ces métaux lourds Zn(II) et Mn(II) est donnée par l'argile modifiée avec APTES, elle est due probablement à la présence des fonctions amine qui jouaient le rôle de bases de Lewis. Le manque de ces groupements sur la structure de CTAB et l'occupation des sites négatifs de la surface de l'argile par les  $CTA^+$  sont responsables de la faible rétention des métaux lourds.

Les supports végétaux (CP et ND) à leurs états naturels ont présenté aussi une affinité vis à vis ces deux métaux. Les meilleurs résultats sont donnés par les racines de CP mais ils restent inférieurs à ceux donnés par les supports argileux.

La différenciation dans les taux d'adsorption de ces métaux peut être attribuée à leurs différentes caractéristiques. Ainsi, la forte adsorption du Zn(II) en comparaison avec celle du Mn(II) est probablement due à son faible rayon ionique (0.074nm) par rapport au cation Mn(II) qui est plus volumineux avec un rayon ionique (0.117 nm). Lors d'une étude comparative de l'adsorption des métaux lourds Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) sur une kaolinite Turque (**Yavus, 2003**), le manganèse était aussi le moins adsorbé parmi ces métaux et l'adsorption était dans l'ordre suivant :  $Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II)$  ; ce qui va en accord avec nos résultats.

La quantité adsorbée en ions Zn (II) et Mn(II) augmente aussi avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Langmuir pour l'adsorption de ces métaux.

La cinétique du second ordre a fourni une description réaliste pour la rétention de Zn (II) et de Mn (II) avec des valeurs de  $q_e$  calculées beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que les valeurs calculées par la modélisation cinétique du premier ordre. Les coefficients de corrélation étaient également plus élevés dans cinétique du second ordre.

Les études thermodynamique sur l'adsorption des deux métaux par les différents supports ont permis de suggérer des processus d'adsorption endothermiques. L'amélioration de la capacité d'adsorption à des températures plus élevées peut être attribuée à l'activation de la surface adsorbante et à la bonne fluidité de la solution métallique.

Les résultats de cette recherche ont été comparés aux résultats publiés dans le même domaine, et jugés en accord avec la plupart d'entre eux.

## Références bibliographiques

### A

Abollino O. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37(7), 1619-1627.

Abu Al-Rub, F. A., El-Naas, M. H., Ashour, I. & Al-Marzouqi, M. (2006). Biosorption of Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Algae *Padina* sp. *Biochem.* 41, 457–464.

Agouborde L., Navia R. (2009). Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 536–544.

Akar T., O'zcan A.S., Kiran I., O'zcan A. (2006). Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, 47 (3), 105–112.

Aksu, Z. & Tezer, S. (2005). Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pretreated Biomass of Marine Algae *Durvillaea potarotum*. *Process Biochem.* 40, 1347–1361.

Al Arfaoui A. (2010). Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires. Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne en Chimie de l'environnement.

Argun M. E., Sukru D., Celalettin O., Karatas M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77–85.

### B

Bagane M., Ghiza S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim. Sci. Mat*, 25, 615-626.

Beukes J.P., Giesekke E.W. and Elliott W. (2000). Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering*. Vol. 13, (14-15), 1573-1579.

Bhattacharya A.K., Mandal S.N. and Das S.K. (2006). Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 123, 43–51.

Bradbury M.H. and Baeyens B. (2005). Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear freeenergy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavymetals and actinides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, (4), 875-892.

## **C**

Caliskan N., Riza Kul A., Alkan S., Sogut E. G. and Alacabey I. (2011). Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 193, 27–36.

Cave K., F.I. Talens-Alesson. (2005) .Comparative effect of Mn(II) and Fe(III) as activators and inhibitors of the adsorption of other heavy metals on calcite, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, 268, 19–23.

## **D**

Ding Shu-li., Sun Yu-zhuang., Yang Cui-na., Xu Bo-hui. (2009). Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology*, 19, 489– 492.

Ding P., Huang K.L., Li G.Y., Liu Y.F. and Zeng W.W. (2006). Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 39, 222–227.

## **E**

Eren E. (2008). Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 235-244.

## **G**

Gaskova O., Bukaty M. (2008). Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, (14-16), 1050-1055.

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Tournssat C. and Bény J.M. (2011). Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 238-246.

Gu X. and Evans L.J. (2007). Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307(2), 317-325.

Guo L., Sun C.M., G.Y. Li., C. Liu. and C. Ji. (2009). Thermodynamics and kinetics of Zn(II) adsorption on crosslinked starch Phosphates. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 510–515.

## **H**

Ho Y.S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2115–2116.

Ho Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, 681–689.

## **I**

Ibn Ghazala M. (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophillite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat.

## **J**

Jiang M.Q., Jin X.Y., Lu X.Q. and Chen Z.L. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252, 33–39

Jhaa M.K., Upadhyay R.R., Lee J.C. and V. Kumar. (2008). Treatment of rayon waste effluent for the removal of Zn and Ca using Indion BSR resin. *Desalination*, 228, 97–107.

## **K**

Kandah M.I. (2004). Zinc and cadmium adsorption on low-grade phosphate. *Separation and Purification Technology*, 35, 61–70.



Karabulut S., Karabaka A., Deaizbi A. and Yurcim Y. (2000). Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, 18, 177–184.

Katsou E., S.Malamis.,M.Tzanoudaki., K.Haralambous and M.Loizidou.(2011). Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 773–786.

Kumar S., P. Ramalingam, S. Dinesh Kirupha, S. Murugesan, A. Vidhyadevi, T. Sivanesan, S. (2011). Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*. 167. 122–131.

Kumar, M. et Philip, L. (2006) Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*. 62. 1064-1077.

## L

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Li Y., Yue Q. and Gao B., (2010). Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 455–461.

Liu Z. (2010). Zhou Shao-qi. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 62–66.

## M

Maather F., Jose R., Videia P. (2007). Thermodynamic and isotherms studies of the biosorption of Cu II, Pb II and Zn II by leaves of saltbush, *Journal of Chemistry and Thermodynamics*, 39, 488-492.

Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 161–170.

Mishra P.C. and Patel R.K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 319–325.

## N

Nassar MM. (2006). Adsorption of  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{Mn}^{+2}$  from Ground Water onto Maize Cobs Using Batch Adsorber and Fixed Bed Column, *Separation Science and Technology*, 41–943.

## P

Pehlivan E., S. Cetin and B.H. Yanik. (2006). Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beat pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 193–199.

Pérez-Novo C., Fernández-Calviño D. and Bermúdez-Couso A. (2011). Phosphorus effect on Zn adsorption–desorption kinetics in acid soils. *Chemosphere*, 83, 1028–1034.

Puranik P.R. and Paknikar K.M. (1999). Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc a comparative evaluation in binary and multimetal systems. *Bioresource Technology*, 70, 269–276.

## S

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

Sawalha M.F., J.R. Peralta-Videa., J. Romero-González., M. Duarte-Gardea., J.L. Gardea-Torresdey. (2007). Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal of Chemistry and Thermodynamics*, 39, 488–492.

Senthil Kumar P., Ramalingam S., Dinesh Kirupha S., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011). Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167, 122–131.

Shukla S.R. and Pai R.S. (2005). Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Separation and Purification Technology*, 43, (1), 1–8.

Song X., Wang S., Chen L., Zhang M., Dong Y. (2009). Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. *Applied Radiation and Isotopes*, 67(6), 1007–1012.

Srivastava P., Singh B. and Angove M. (2005). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290 (1), 28–38.

Srivastava V.C., Mall I.D. and Mishra I.M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 257–267.

## T

Toor M., Jin b. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79–88.

## U

Ucer A., Uyanik A. and Aygun S.F. (2006). Adsorption of Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(II) ions by tannic acid immobilized activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 47, 113–118.

## V

Veli S., and Alyüz B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 226–233.

Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. & Boaventura, R. A. R. (2005). Comparative Study of Various Biosorbents for Removal of Chromium ions from Industrial Wastewaters, *Process Biochem* 40, 3267–3275.

## W

Wang S., Nan Z., Li Y., Zhao Z. (2009). The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China. *Desalination*. 249 991–995.

Weber W.J., Leboeuf E.J., Young T.M. et Huang W. (2001). Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences. *Water Research*, 35, 853-868.

Wen D., Ho Y.S. and Tang X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 133, 252–256.

Wong J.P.K., Wong Y.S., Tam N.F.Y. (2000). Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate). *Bioresource Technology*, 73, 133-137.

Wang S., Nan Z., Li Y., Zhao Z. (2009). The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China. *Desalination*, 249, 991–995.

Waychunas G.A., Fuller C.C. and Davis J.A. (2002). Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1119–1137.

## **X**

Xia. G. et Pignatello. J.J. (2001). Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environ. Science Technology*, 35, 84-94.

## **Y**

Yavuz O., Altunkaynak Y., Fuat. G. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37, 948–952.

## **Z**

Zacar M. O., engil I.A. S. (2004). Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. *Environmental Geology*, 45, 762–768.

Zhang Y., Li Y., L.Q. Yang., X. J. Ma., L.Y. Wang and Ye Z.F.. (2010). Characterization and adsorption mechanism of Zn<sup>2+</sup> removal by PVA/EDTA resin in polluted water. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 1046–1054.

---

## **Conclusion générale**

---

La compréhension des propriétés structurales et de surface des minéraux argileux est d'une importance fondamentale pour diverses entreprises scientifiques, tels que la géologie des sols et les sciences de l'environnement, ainsi que des matériaux avancés. La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux; les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface. La plus importante de ces propriétés est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact.

Etant donné le vif intérêt porté à ces matériaux ces dernières années, nous avons voulu tester ce concept sur une argile abondante au sud-ouest Algérien. La caractérisation de cette argile nous a permis de la classer dans la catégorie des kaolins puisque elle est constituée majoritairement de kaolinite en présence d'autres espèces minérales qui sont l'illite, la dickite et le quartz. Les informations tirées des méthodes spectroscopiques ont donné une meilleure compréhension des processus géochimiques concernant la surface et la composition du matériau. Il ressort que cette argile présente une teneur élevée en  $\text{SiO}_2$  à tendance aluminique et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 1.32 est en accord avec ceux des kaolins cités dans la littérature. La surface spécifique de ce kaolin et sa capacité d'échange cationique mesurées par la méthode du bleu de méthylène sont respectivement égales à  $10.62 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $6.01 \text{ méq}/100\text{g}$ .

Les argiles naturelles et modifiées sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques, et de leur intérêt dans le domaine de l'adsorption. En effet la capacité d'adsorption de l'argile naturelle peut être renforcée par la modification de sa surface en utilisant différents agents de modification. Par conséquent, la modification de la surface de l'argile serait profitable pour la préparation de nouveaux adsorbants pour le traitement des eaux chargées en polluants.

Nous avons testé deux types de modifications très abondantes dans la littérature : le greffage par un organosilane APTES pour obtenir notre matériau modifié (KS) et l'échange cationique par un sel d'alkylammonium CTAB pour obtenir le (KC). Les caractérisations spectroscopiques ont confirmé la réussite de ces modifications. Les trois types de kaolin, naturel et modifié (K08, KS et KC) seront utilisés dans des tests d'adsorption pour la rétention de différents types de polluants inorganiques comme les métaux lourds et organiques comme

les colorants synthétiques. Dans le même concept, pour la rétention de ces polluants, nous avons opté de travailler aussi avec des supports de nature organique d'origine végétale qui sont les racines de *Calotropis procera* (CP) et les noyaux de dattes (ND).

Les résultats sur l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur les trois supports argileux (K08, KS et KC) indiquent que la capacité d'adsorption du kaolin naturel (K08) est déjà bonne et la modification par APTES a fait augmenter cette capacité. Par conséquent les métaux lourds Zn(II) et Mn(II) ont plus d'affinité envers le KS. Tandis que pour les supports végétaux (CP et ND), ces métaux ont plus d'affinité pour CP. La rétention du Zn(II) était toujours plus importante que celle de Mn(II) ce qui est probablement due à sa faible taille ionique par rapport au cation Mn(II) qui est plus volumineux.

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toutes nos études relatives à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH était indisponible. Nos résultats concernant l'adsorption des ions métalliques indiquent que la quantité adsorbée en ions Zn(II) et Mn(II) augmente avec l'augmentation de pH de la solution.

Les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Langmuir pour l'adsorption de ces métaux. Les coefficients de corrélation étaient également plus élevés dans la modélisation cinétique du second ordre pour les deux métaux.

Les études thermodynamique sur l'adsorption des deux métaux par les différents supports argileux et végétaux ont permis de suggérer des processus d'adsorption endothermiques. L'amélioration de la capacité d'adsorption à des températures plus élevées peut être attribuée à l'activation de la surface adsorbante et à la bonne fluidité de la solution métallique.

Au cours des dernières années, de nombreux articles concernant l'adsorption de colorants par des adsorbants à faibles coût tels que les argiles ou les déchets agricoles solides ont été publiés, il en résulte plusieurs résultats et beaucoup d'hypothèses. Une de nos étude est une tentative de mettre en évidence l'effet de la classe de colorant sur le processus

d'adsorption des supports argileux et végétaux. Cet avis fait une simple comparaison entre l'élimination d'un colorant cationique (VG) et un autre anionique (RC) en utilisant les mêmes types de supports.

Les résultats obtenus dans cette partie, ont montré que le kaolin du sud-ouest Algérien (K08) est un bon adsorbant à la fois pour les colorants cationiques et anioniques. Sa modification par un organosilane (KS) le rend plus efficace à l'adsorption des deux colorants; cependant sa forme modifiée KC a tendance à adsorber un colorant anionique plutôt qu'un colorant cationique. Les deux colorants RC et VG ont plus d'affinité pour les noyaux de dattes [ $q_m(\text{RC})=18.18\text{mg/g}$  et  $q_m(\text{VG})=16.10\text{ mg/g}$ ] que pour les racines de CP [ $q_m(\text{RC})=10.42\text{mg/g}$  et  $q_m(\text{VG})=11.68\text{ mg/g}$ ]. Ceci marque l'hétérogénéité de la nature des sites récepteurs pour les biomasses

Le modèle de Langmuir reste le modèle qui décrit mieux les mécanismes d'adsorption des deux colorants sur tous les supports avec des coefficients de corrélations nettement plus élevés que ceux de Freundlich. Concernant les cinétiques d'adsorption sont tous du second ordre, ce qui est en accord avec plusieurs travaux antérieurs.

Tous ces résultats ont montré que la capacité d'adsorption du kaolin naturel du sud-ouest Algérien est bonne ce qui lui permet d'être utilisé comme matériau adsorbant dans le domaine de traitement des eaux chargées en polluants (métaux lourds ou colorants synthétiques) ou comme barrière de sécurité (étanchéité) au fond des alvéoles de stockage des déchets, en particulier les déchets ménagers riches en métaux lourds pour éviter leurs lixiviats de pénétrer vers les eaux souterraines puisque la protection de la nappe phréatique des polluants métalliques peut avoir une application directe et utile pour l'environnement et pour l'homme. En outre cette argile Algérienne naturelle peut être renforcée par la modification de sa surface en utilisant des agents de modification selon la nature et la composition de polluant que nous souhaitons déplacer.

Les supports végétaux ont marqué aussi leur performance, ils peuvent devenir, par leurs cultures intensives, une source de biomasse régulièrement disponible pour les traitements des eaux. Il ressort de ces résultats que ces supports argileux et végétaux peuvent constituer une alternative bon marché, averse de toxicité dans le domaine des traitements des eaux, ainsi que celui de la préservation des écosystèmes, ce qui nous incite à tester d'autres polluants chimiques susceptibles de contaminer les eaux à travers les rejets domestiques ou industriels.