

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÈRI
TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de L'environnement

Présenté par :

FERHAT MOURAD

THÈME :

***Valorisation des matériaux naturels Algériens associés
à des biopolymères en traitement des eaux***

Soutenue le : Le 21/02/2019

Devant le Jury composé de :

<i>SAHMOUNE Amar</i>	<i>Pr UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>CHAOUCHI Ahcene</i>	<i>Pr. UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>DROUCHE Madani</i>	<i>Pr. ENP</i>	<i>Examineur</i>
<i>ABDESSEMED Djamel</i>	<i>Pr. USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>LOUNICI Hakim</i>	<i>Pr. UAMOB</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>KADOUCHE Slimane</i>	<i>MCA. UMMTO</i>	<i>Co- Directeur de thèse</i>



Remerciement

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Ma profonde reconnaissance à Mr Hakim LOUNICI, mon Directeur de thèse et professeur à l'université de Bouïra, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce thème de recherche.

Mes profonds remerciements vont également à mon co-encadreur et ami, Mr Slimane KADOUCHE, MCA à l'université de Tizi-Ouzou, pour son aide, ses conseils, sa disponibilité et son soutien matériel qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce travail.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à Mme Marina FIALLO Professeur à l'université de Toulouse, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je la remercie également pour son soutien matériel qui m'a permis de réaliser les différentes analyses physico-chimiques et spectroscopiques de mes échantillons. Je la remercie aussi de tout mon cœur pour la gentillesse et la sympathie qu'elle a toujours manifestée à mon égard.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à mes amis de CRAPC notamment Moussa SHAOULIA et Boulanouar MESSAOUDI, qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps qu'ils m'ont consacré. Leur maîtrise de la langue anglaise, m'a été précieuse pour la rédaction de mes articles.

Je remercie également Mr Hanafi, Ingénieur de laboratoire à CRAPC, pour son aide dans les analyses SAA d'une partie de mes échantillons.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant Mr Amar SAHMOUNE, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury

Je remercie également : Mr Ahcene CHAOUCHI, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou ; Mr Madani DROUCHE Professeur à l'ENP d'Alger et Mr Djamel ABDESSEMED Professeur à l'université USTHB d'Alger, pour avoir accepté de juger ce travail

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Revue bibliographique

chapitre I : sorption des métaux toxiques sur des supports minéraux

I. Effets des métaux toxiques et les méthodes utilisées pour les éliminés	6
I. 2. Procédé d'adsorption	9
I. 2. 1. Définitions et mécanismes	9
I. 2. 2. Modélisation de processus d'adsorption	9
I. 2. 3. Modélisation d'isothermes d'adsorption	10
I. 2. 3. Modélisation cinétiques.....	11
I. 3 Utilisation des minéraux argileux	13
I. 3. 1. Différentes classe d'argiles	14
I. 3. 2. Propriétés des minéraux argileux	16
I. 4. Rétention des polluants métalliques par divers argiles (naturelle et modifier	17

Chapitre II : Utilisation des biopolymères pour décanter les suspensions turbides solides

II. 1. Historique sur l'utilisation des biopolymères pour décanter les suspensions solides	32
II. 1. 1La cellulose	32
II. 1. 2. Les gommes	33
II. 1. 3. L'amidon.....	34

II. 1.4. Les tanins	34
II. 1. 5. L'alginate	34
.II. 2. Utilisation du chitosane	35
II. 2. 1. Mécanisme de floculation du chitosane	37
II. 2.1. 1. Neutralisation des charges	37
II. 2. 1. 2. Patch floculation	38
II. 2. 1. 3. Floculation par pontage (Bridging flocculation).....	40
II. 2. 1. 4. Floculation par piégeage (Sweeping flocculation)	41
II. 2. 2. Paramètres affectant la floculation du chitosane	42
II. 2. 3. Interaction du chitosane avec les particules solides inorganiques (argiles).	42
Référence bibliographique	46

Partie expérimentale

Chapitre III : Protocol de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

III. 1. Présentation des argiles étudiées	65
III. 2. Protocol de preparation des argiles	65
III. 2. 1. Purification des argiles brutes	65
III. 2. 1. 1. Lavage à l'acide chlorhydrique	65
III. 2. 2. Modification des argiles	67
III. 2. 2. 1. Modification par NaCl	67
III. 2. 2. 2. Modification par hexamètophosphate de sodium	67
III. 3. techniques de caractérisation.....	68
III 3. 1. Diffraction des rayons X (DRX)	68
III. 3. 1. 1. Principe et conditions d'analyse.	69
III. 3. 2. Spectrométrie de Fluorescence X	70
III. 3. 2. 1. Principe de la technique	70

III. 3. 3. Spectroscopie Infrarouge (IR)	71
III. 3. 4. Granulométrie laser	71
III. 3. 5. Détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN}	74
III. 4. Protocole de sorption de cuivre et zinc par les argiles utilisées	74
III. 4. 1. Essais de sorption en batch.....	74
III. 4. 2. Suivi de la cinétique de sorption	76
III. 4. 3. Effet du pH de la solution	76
III. 4. 4. Effet de la concentration métallique initiale	76
III. 5. analyse des métaux par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA)	77
III. 5. 1. Principe de l'analyse	77
III. 5. 2. Etape suivies pendant l'analyse	77

Chapitre IV: Caractérisation des argiles utilisées

IV. 1. analyse minéralogique par diffraction de poudre (DRX)	80
IV. 2. analyse par Fluorescence X	84
IV. 3. analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	85
IV. 4. analyse granulométrique par diffraction laser.....	90
IV. 5. Etude morphologique au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	92
IV. 6. détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})	93

Chapitre V : Sorption des ions métalliques par les argiles

V. 1. Cinétique de sorption	97
V. 1. 1. Sorption de cuivre et zinc par l'argile AM et AT	98
V. 1. 2. Sorption de cuivre par l'argile modifiée AT-HMPS	100
V. 1. 3. Evaluation du pH de la solution métallique au cours de procédé de sorption.	101

V. 1. 4. Modèles cinétiques.....	103
V. 2. Effet de pH.....	107
V. 3. isothermes d'adsorption	111
V. 3. 1. Etude de l'effet de la charge initiale du cuivre et zinc.....	111
V. 3. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption	113

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

VI. 1. Généralité sur le chitosane.....	119
VI. 2. préparation et caractérisation du chitosane utilisé	120
VI. 2. 1. Préparation	120
VI. 2. 2. Caractérisation	120
VI. 2. 2. 1. Détermination de degré de désacétylation (DDA)	120
VI. 2. 2. 2. Détermination de la masse moléculaire	124
VI. 3. Etude de la décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux par le procédé de coagulation-floculation	127
VI. 3. 1. Protocole expérimental.....	127
VI. 3. 1. 1. Préparation de la solution du chitosane	127
VI. 3. 1. 2. Essais Jar-Test	127
VI. 3. 2. Etude de la décantation non assistée des suspensions argileuses	129
VI. 3. 3. Optimisation des paramètres de traitement par coagulation-floculation.....	130
VI. 3. 3. Effet de la dose du Ch-28.....	130
VI. 3. 3. 2. Effet du pH.....	132
VI. 3. 4. Approche du mécanisme impliqué dans la décantation des suspensions argileuses en présence du chitosane	134
VI. 3. 4. 1. Effet de la présence des ions métalliques sur la décantation assistée au chitosane (Ch-28) des suspensions argileuses	136

Références.....	137
Conclusion générale	143

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Désignation
A :	taux d'abattement de la turbidité (%)
AM :	Argile de Maghnia
AT :	Argile de Tizi-Ouzou
ATG :	Analyse thermogravimétrique
AT-HMPS :	Argile de Tizi-Ouzou modifiée par Hexamètophosphate de sodium
B.E.T. :	Brunauer, Emmet et Teller
C_0 :	Concentration initiale en cation métallique (mg/L)
C_e :	Concentration résiduelle (à l'équilibre) en soluté dans la solution (mg/L)
Ch-28 :	chitine désacétylée pendant 28 jours
C_t :	Concentration résiduelle à l'instant t en soluté dans la solution (mg/L)
D_{50} :	Diamètre maximal de 50 % de la population de particules dans une poudre
D_{90} :	Diamètre maximal de 90 % de la population de particules dans une poudre
DA :	Degré d'acétylation (%)
DDA :	Degré de Désacétylation (%)
DRX :	Diffraction des rayons X
DSC :	Analyse Calorimétrique à balayage Différentiel
E :	Taux d'élimination du métal de la solution (%)
EDX ou EDS :	Microanalyse par Energie Dispersive de rayon X
FX :	la fluorescence X
h :	Vitesse initiale d'adsorption
HMPS :	Hexamètophosphate de sodium
IR :	Infra Rouge
k_1 :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2 :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/mg.min)

kDa :	kilo dalton
k_F :	Première constante de l'isotherme de Freundlich (mg/g).
k_L :	Constante de Langmuir
m :	Masse d'adsorbant introduite en solution (g)
M^{2+} :	Cation métallique libre
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
MES :	Matière En Suspension
MO :	Matière Organique
n_F :	Seconde constante de l'isotherme de Freundlich
OS :	grignon d'olive
OS-400 :	grignon d'olive calciné à 400 °C
OS-H :	grignon d'olive traité par l'hexane
OS-M :	grignon d'olive traité par méthanol
OS-SH	grignon d'olive traité par l'hydroxyde de sodium
pH :	Potentiel Hydrogène
pH _{PCN} :	pH de point de charge nulle
PM ou MM:	Poids Moléculaire
q_e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté/g d'adsorbant ou m/g)
$q_{e\text{ cal}}$:	Capacité d'adsorption à l'équilibre (calculée) (mg/g)
q_m :	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
Q_t :	quantité d'adsorbât par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
q_t :	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
R^2 :	Coefficient de corrélation
R_L :	Facteur de séparation
RMN :	résonance magnétique nucléaire
rpm :	Rotation par minute
SAA :	Spectroscopie d'Absorption Atomique
T :	Turbidité résiduelle de la suspension (NTU)
t :	Temps
T_0 :	Turbidité initiale (NTU)
t_e :	Temps d'équilibre d'adsorption
UV :	Ultra-violet

V :	Volume de la solution ou de la suspension (L)
v_1 :	Vitesse de l'agitation rapide lors de la coagulation-floculation
v_2 :	Vitesse de l'agitation lente lors de la coagulation-floculation
η :	Viscosité intrinsèque (dL/g)
η_{inh} :	Viscosité inhérente (dL/g)
η_{red} :	Viscosité réduite (dL/g)
SA:	Suspensions Argileuses

Liste des figures

Fig. II. 1 : Protonation du chitosane en milieu acide dilué	39
Fig. II. 2 : Représentation schématique de l'unité répétitive GlcN et GlcNAc du chitosane	40
Fig. II. 3 : Liaison hydrogène intra chaîne (I) et (II) du chitosane.....	41
Fig. III. 1 : dispersion de l'argile brute dans l'eau distillée	66
Fig. III. 2 : acidification de la suspension d'argile sous agitation	66
Fig. III. 3 : argile-sodique	67
Fig. III. 4 : Principe de la mesure granulométrique par diffraction de lumière	73
Fig. III. 5 : Appareil de granulométrie laser (MASTERSIZER 2000)	73
Fig. III. 6 : essai de sorption en batch	75
Fig. IV. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite de Maghnia (a) et l'argile de Tizi-Ouzou (b)	81
Fig. IV. 2 : sites d'adsorptions présentes à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale	83
Fig. IV. 3 : Spectre IR de l'argile de Maghnia (AM) et de l'argile de Tizi-Ouzou (AT)	87
Fig. IV. 4 : spectres infrarouge des argiles AT et AT-HMPS	89
Fig. IV. 5 : distribution granulométrique en volume de l'argile AT	91
Fig. IV. 6 : images MEB de l'argile AT	93
Fig. IV. 7 : Détermination du pH_{PCN} d'AM, AT et AT-HMPS	96
Fig. V. 1 : Cinétique de sorption de cuivre sur l'argile AM et AT	98
Fig. V. 2 : Cinétique de sorption de cuivre sur l'argile AM et AT	99
Fig. V. 3 : Cinétique de sorption de cuivre et zinc sur l'argile AM et AT	100
Fig. V. 4 : Cinétique de sorption de cuivre par l'argile AM, AT et AT-HMPS	101
Fig. V. 5 : Evaluation du pH de la solution du cuivre (II) en présence des argiles.	102
Fig. V. 6 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de cuivre par les argiles.	104
Fig. V. 7 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de zinc par les argiles	105
Fig. V. 8 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de cuivre par les argiles	105
Fig. V. 9 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de zinc par les argiles	106

Fig. V. 10 : Effet du pH sur l'adsorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT	108
Fig. V. 11 : répartition des espèces de cuivre et zinc en fonction du pH (calculées par logiciel MEDUSA) pour une concentration de 100 mg.L-1 de chaque métal	110
Fig. V. 12 : L'effet de la concentration initiales sur la rétention du cuivre et zinc par les argiles AM et AT	112
Fig. V. 13: isothermes d'adsorption de cuivre et zinc par l'argile AM	113
Fig. V. 14 : Isothermes d'adsorption de cuivre et zinc par l'argile AT	114
Fig. V. 15 : Application de modèle de Langmuir sur l'adsorption du cuivre et zinc par les argiles	116
Fig. V. 16 : Application de modèle de Freundlich sur l'adsorption du cuivre et zinc par les argiles	117
Fig. VI 1 : Détermination de DDA par titrage conductimétrique	122
Fig. VI. 2 : Evolution de la conductivité de la solution de l'échantillon Ch-28 obtenu en fonction de NaOH ajouté	123
Fig. VI. 3 : Tube à vessie	124
Fig. VI. 4 : Evolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose en chitine désacétylée (Ch-28) à 30°C	126
Fig. VI. 5 : Appareil Jar-Test HANNA FP4	128
Fig. VI. 6 : Schéma descriptive du protocole de traitement	128
Fig. VI. 7 : Evolution du taux d'abattement non assisté de la turbidité générée par les suspensions argileuses.	129
Fig. VI. 8 : Suivi de la décantation assistée des suspensions argileuses en présence de différentes doses de Ch-28	131
Fig. VI. 9 : Turbidité résiduelle et taux d'abattement après 30 min de décantation assisté en présence de différentes doses en Ch-28	132
Fig. VI. 10 : Décantabilité des suspensions argileuses (AT) à différents pH en fonction du temps	133
Fig. VI. 11 : Turbidité résiduelle et taux d'abattement après 30 minutes de traitement à différents pH	133
Fig. VI. 12 : Evolution de la turbidité résiduelle des suspensions argileuses en fonction de la dose du Ch-28 injectée	134
Fig. VI. 13 : évolution de la turbidité résiduelle des suspensions argileuses en fonction du pH	135
Fig. VI. 14: Décantation des suspensions argileuses chargées en métaux (Cu et Zn)	137
Fig. VI. 15: turbidité résiduelle des suspensions argileuses chargées en métaux (Cu et Zn)	138

Liste des tableaux

Tableau. I. 1 : Effet de quelques métaux lourds sur la santé humaine ainsi que leur concentration autorisée	7
Tableau. I. 2 : Méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds ainsi que leurs avantages et inconvénients	8
Tableau. I. 3 : Différentes formes d'isothermes	11
Tableau. I. 4 : Structure et distance basal de chaque famille argileuse	16
Tableau. I. 5 : Composition chimique de divers minéraux argileux	17
Tableau. I. 6 : Capacité d'adsorption des différents minéraux argileux trouvés pour le Cu (II), Zn (II), Co (II) et Ni (II)	29
Tableau. II. 1 : Différents mécanisme de floculation du chitosane	39
Tableau. IV. 1 : Les distances réticulaires des différents minéraux présents dans les argiles utilisées	82
Tableau. IV. 2 : Distances interfoliaire d001 (Å) des argiles utilisées	83
Tableau. IV. 3 : La composition chimique en pourcentage (%) des argiles	84
Tableau. IV. 4 : Nombres d'ondes des bandes d'absorption caractéristiques du spectre IRTF des argiles AM et AT	88
Tableau. IV. 5 : Résultats de l'analyse granulométrique de l'argile AT	90
Tableau. IV. 6 : pH de point de charge nulle des argiles AM, AT et AT-HMPS	94
Tableau. V. 1 : pH à l'équilibre de la solution de cuivre en contact avec les argiles ..	102
Tableau. V. 2 : Paramètres cinétique de l'adsorption de cuivre et zinc par les argiles	106
Tableau. V. 3 : Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour d'adsorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT	115
Tableau. VI. 1 : Caractéristiques de l'échantillon (Ch-28) obtenu	126



Résumé

Ce travail consiste à préparer des micro-soutports adsorbants minéraux à partir des argiles locales de Maghnia (AM) et de Tizi-Ouzou (AT) pour immobiliser des métaux toxiques en solution et utilisé un biofloculant pour accélérer la décantation des suspensions chargées en métaux toxiques.

Les résultats de la caractérisation des argiles ont montrés une composition chimique de ces dernières proche de celle d'une montmorillonite avec des taille micro-particulaire.

Le suivi de la cinétique de sorption en mode batch a permis la mise en évidence des conditions optimales de traitement des eaux chargées en métaux toxiques.

Les résultats de sorption ont permis de prouvés l'efficacité de ces argiles à immobiliser les ions métallique Cu (II) et Zn (II) avec une cinétique très rapide. Par ailleurs, la capacité de rétention de l'argile de Maghnia vis-à-vis de cuivre et zinc est largement supérieure à celle de Tizi-Ouzou (27,65 mg/g contre 22, 4mg/g pour le cuivre et 23,72 mg/g contre 20,66 mg/g pour le zinc).

La modification de l'argile AT par l'hexamètoposphate de sodium a fait augmenter sa capacité de rétention de cuivre de 22,4 mg/g à 30,32 mg/g.

La décantabilité des microparticules d'argiles assisté au chitosane préparé (Ch-28) a montré un abattement en turbidité de 99 % au bout de 10 minutes de traitement seulement.

Mots – clés : argiles locales ; métaux toxiques ; valorisation ; élimination ; chitosane.



Abstract

This work consists of preparing mineral adsorbent micro-supports from local clays of Maghnia (AM) and Tizi-Ouzou (AT) to immobilized toxic metals in solution and used a bioflocculant to accelerate the settling of suspensions charged with toxic metals.

The results of clay characterization showed a chemical composition of the latter close to that of a montmorillonite with micro-particle size. Monitoring

The sorption kinetics in batch mode has made it possible to demonstrate the optimal conditions for treating waters containing toxic metals.

The sorption results have proved the effectiveness of these clays to immobilize the Cu (II) and Zn (II) metal ions with a very fast kinetics. Furthermore, the retention capacity of Maghnia clay with respect to copper and zinc is much greater than that of Tizi-Ouzou (27.65 mg / g against 22.4 mg / g for copper and 23, 72 mg / g against 20.66 mg / g for zinc) .

The modification of AT clay with sodium hexametaphosphate increased its copper retention capacity from 22.4 mg / g to 30.32 mg / g.

The decantability of the clot microparticles assisted with prepared chitosan (Ch-28) showed a turbidity reduction of 99% after only 10 minutes of treatment.

Key words : local clay ; toxic métaux ; valorization ; removal ; chitosan.

Introduction Générale

De nos jours, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure pour les scientifiques et les gouvernements de monde entier. Cependant, le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution est un objectif fixé par tous les chercheurs.

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. Avec l'adoption du code de l'environnement, la problématique «eau polluée» est devenue une préoccupation essentielle.

Aujourd'hui, le souci majeur des pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux se concentre sur la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, l'irrigation ou rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol.

Le rejet direct et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel sans aucun traitement préalable a conduit à un déséquilibre de tous les écosystèmes naturels. Ceci a conduit à stimuler et encourager l'amélioration des techniques de dépollution existantes et à développer des procédés innovants, permettant de satisfaire les normes internationales.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour éliminer les ions métalliques toxiques dans les effluents aqueux. Ces dernières se composent principalement de techniques physiques, chimiques et biologiques. Généralement les méthodes conventionnelles recommandées pour éliminer les ions métalliques toxiques dans la solution aqueuse sont : la précipitation chimique, les technologies membranaires, la filtration, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, la flottation, l'évaporation et photocatalyse, l'adsorption sur charbon actif, coagulation/floculation.

Par ailleurs, la plupart des procédés cités ont une efficacité limitée dans le contrôle et la minimisation de la pollution dans l'eau. La précipitation chimique et le traitement électrochimique sont inefficaces, en particulier pour les faibles concentrations, ainsi que la quantité élevée de boues générée après traitement qui nécessite un traitement ultérieur. L'échange ionique, les technologies membranaires et le procédé d'adsorption sur charbon actif sont extrêmement coûteux à grande échelle. Cependant, l'utilisation à grande échelle industrielle de ces méthodes est limitée par les coûts élevés d'exploitation et d'entretien, la

production d'énormes quantités de boues toxiques qui nécessite d'autres procédures compliquées. Comparativement, le procédé d'adsorption sur support naturel est considéré comme une meilleure alternative dans le traitement des eaux et eaux usées en raison de la facilité d'utilisation, de la simplicité de la conception et particulièrement de sans coût faible.

Les travaux de recherche de cette thèse s'inscrivent dans cette perspective en essayant de valoriser des matériaux naturels algériens issus d'argiles locales de Maghnia et de Tizi-Ouzou comme supports adsorbants naturels afin de traiter des eaux chargées en métaux toxiques.

Par conséquent, les principaux objectifs fixés dans cette thèse sont :

- ❖ Valorisation et utilisation de deux argiles Algériennes (la bentonite de Maghnia et une argile locale de Tizi-Ouzou) en traitement des effluents chargés en polluants toxiques.
- ❖ Etude des différents paramètres influant sur la capacité de ces argiles à immobiliser des métaux toxiques.
- ❖ Utilisation d'un biopolymère issu d'un déchet de l'industrie halieutique pour accélérer la décantation des suspensions turbides générées par les argiles.
- ❖ Caractérisation physico-chimique des différents supports.

Cependant, nous avons fixé comme objectifs secondaires les points suivants :

- ❖ Préparation du support minéral à l'état microparticules à partir d'une argile locale de Tizi-Ouzou ;
- ❖ Préparation de biofloculant (chitosane) à partir d'une chitine commerciale selon des conditions respectueuses de l'environnement.

Pour ce faire, nous avons opté à scinder la thèse en deux parties :

La première partie a été consacrée à un rappel bibliographique sur :

- L'effet des métaux toxiques et les méthodes utilisées pour les éliminer
- Définition et mécanisme de procédé d'adsorption
- Différentes classes d'argiles et leurs compositions ainsi que leurs propriétés
- Synthèse bibliographique sur la rétention des polluants métalliques par divers argiles naturelles et modifiées
- Procédés utilisés pour décanter les suspensions argileuses

- Synthèse bibliographique sur les différents biofloculants utilisés pour accélérer la décantation des suspensions argileuses

La deuxième partie a été consacrée aux travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de la valorisation des argiles Algériennes comme support adsorbants afin d'éliminer les métaux toxiques ainsi que la récupération des particules colloïdaux argileux chargées en métaux toxique par le procédé de coagulation-floculation en présence d'un floculant biologique. Cette partie est composée de quatre chapitres : le premier chapitre illustre les différentes étapes de préparation de l'argile de Maghnia et de Tizi-Ouzou, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des argiles utilisées.

Le deuxième chapitre comporte les résultats pertinents trouvés après la caractérisation des argiles (la bentonite Maghnia et de Tizi-Ouzou).

Le troisième chapitre rassemble les résultats pertinents trouvés après les essais de sorption de cuivre et zinc par les argiles utilisés, ainsi que les différents mécanismes impliqués.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats de l'étude de la décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxique en présence du chitosane ainsi que l'estimation des différents mécanismes expliquant les interactions argile-chitosane.

Enfin une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Revue bibliographique

Chapitre I
Sorption des métaux toxiques sur des supports minéraux

I. Effets des métaux toxiques et les méthodes d'élimination

La quantité croissante de métaux lourds libérés par diverses activités naturelles et anthropiques dans l'écosystème particulièrement dans les eaux, cause de grave pollution sur les différentes ressources en eaux [1, 2]. Par ailleurs, la pollution des ressources en eau, peut générer de graves conséquences sur la santé humaine, par exemple, l'accumulation des métaux lourds dans les organes vitaux et les glandes des humains et des animaux peuvent perturber leur fonctionnement par : inhibition de l'absorption, interférences ou déplacement des minéraux nutritifs essentiels de leur lieu d'origine [3, 4], ce qui entravent leurs fonctions biologiques [5].

Ceci est exacerbé par le fait que les métaux lourds ne subissent pas de biodégradabilité, et donc par conséquent peuvent s'accumuler dans l'environnement [6]. Le tableau (I. 1) présente un petit aperçu sur l'effet de quelques métaux lourds sur la santé humaine et ainsi les limites autorisées [7].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour éliminer les ions métalliques toxiques des effluents aqueux. Ces dernières se décomposent principalement en techniques physiques, chimiques et biologiques.

Généralement les méthodes conventionnelles recommandées pour éliminer les ions métalliques toxiques dans la solution aqueuse sont : la précipitation chimique [8, 9], les technologies membranaires [10, 11], la filtration [8], l'échange d'ions [12], le traitement électrochimique [13], la flottation [14, 15], l'évaporation et photocatalyse [16], l'adsorption sur charbon actif [17], la coagulation/floculation [18, 19]. Le tableau (I.2) illustre les différentes méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds à partir de solution aqueuse ainsi que leurs avantages et inconvénients [20].

Par ailleurs, la plupart des procédés cités ont une efficacité limitée dans le contrôle et la minimisation de la pollution dans l'eau. La précipitation chimique est inefficace, en particulier pour les faibles concentrations, ainsi que la quantité élevée de boues générées après traitement qui nécessite un traitement ultérieur. L'échange ionique, les technologies membranaires et le procédé d'adsorption sur charbon actif sont coûteux à grande échelle.

Cependant, l'utilisation à grande échelle industrielle de ces méthodes est limitée par les coûts élevés d'exploitation et d'entretien, la production d'énormes quantités de boues toxiques qui nécessite d'autres procédures compliquées. Comparativement, le procédé d'adsorption sur support naturel est considéré comme une meilleure alternative dans le traitement des eaux et

eaux usées en raison de la facilité d'utilisation, de la simplicité de la conception et particulièrement de sans coût faible.

Tableau (I. 1) : Effet de quelques métaux lourds sur la santé humaine ainsi que leur concentration autorisée [7, 20-24]

Métal lourd	effet	concentration limite autorisée mg/L
Arsenic	Empoisonnement, bronchite, dermatite	0.02
Cadmium	Dysfonctionnement rénale, maladie pulmonaire, cancer du poumon, déformation osseux, augmentation de la pression artérielle, lésion rénale, bronchite, cancer de la moelle osseuse, trouble gastro-intestinal	0.06
Plomb	Retard mental chez les enfants, retard de développement, encéphalopathie fatale chez le nourrisson, paralysie congénitale, surdité neurale du capteur, foie, reins et lésions gastro-intestinales, lésions aiguës ou chroniques du système nerveux, épilepsie	0.10
Manganèse	Provoque des dommages au système nerveux central	0.26
Mercuré	Dommages au système nerveux, empoisonnement au protoplasma, avortement spontané, changements physiologiques mineurs caractérisée par des mains et des pieds roses (tremblements, gingivite, acrodynie)	0.01
Chrome	Dommages au système nerveux, fatigue et irritabilité	0.05
Cuivre	Anémie, lésions hépatiques et rénales, irritation de l'estomac et des intestins	0.10
Zinc	Dommages à la membrane nerveuse	15.00
Nickel	Allergies cutanées, fibrose, cancer des voies respiratoires	0.02

Tableau (I. 2) : Méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds ainsi que leurs avantages et inconvénients

Technologie	Avantage	Inconvénient	Référence
Précipitation chimique	Procédé simple Coût d'investissement peut être coûteux	Génère d'énorme quantité de boues contenant des métaux Coût d'élimination des boues Coût d'entretien élevé	[8, 9]
Echange d'ions	Métal sélectif Limite de tolérance au pH Haute régénération	Coût d'investissement initial élevé Coût d'entretien élevé	[12]
Traitement électrochimique	Sans utilisation de produit chimique Sélectivité modérée	Coût d'investissement initial élevé Production d'hydrogène (avec certains procédés) Utilisation de procédé de filtration pour floccs	[13]
Filtration membranaire	Génère de faible déchet solide Consommation faible en produits chimiques Ne demande pas beaucoup d'espace	Coût d'investissement initial élevé Coût d'entretien et d'exploitation élevé Débit limité Durée de vie limitée	[10, 11]
Flottation	Métal sélectif Faibles temps de rétention Enlèvement de petites particules	Coût d'investissement initial élevé Coût d'entretien et d'exploitation élevé	[14, 15]
Séparation magnétique et technique de purification	La séparation et la purification de contaminants sont effectuées magnétiquement	La récupération de particules dépend fortement de l'intensité de champ magnétique, ainsi que de la taille des particules et des propriétés magnétiques	[18, 25]
Coagulation-floculation	Capacité d'inactivation bactérienne Bon dosage et déshydrations des boues	Consommation élevée en produits chimiques Génère d'énorme quantité de boues	[18, 19]
Adsorption	Large variété de polluants ciblés Grande capacité d'élimination Cinétique très rapide Peut-être sélective en fonction de l'adsorbant	La performance dépend du type d'adsorbant Modification physique ou chimique pour améliorer sa capacité de sorption	[24]

I.2. Procédé d'adsorption

I. 2. 1. Définitions et mécanismes

L'adsorption est un processus de transfert de masse qui implique l'accumulation de substances à l'interface des deux phases (liquide-liquide, gaz-liquide, gaz-solide ou liquide-solide). Dans ce processus, la substance adsorbée se nomme «*adsorbat*» et le matériau qui adsorbe s'appelle «*adsorbant*».

Les propriétés des adsorbats et des adsorbants sont spécifiques et dépendent de leurs constituants. Si l'interaction entre la surface solide et les substances adsorbées est d'une nature physique, le processus est appelé physisorption. Dans ce cas, la nature des forces d'interactions sont essentiellement de type de Van der Waals et électrostatique de polarisation pour les adsorbants ayant une structure ionique. D'autre part, si les forces d'attraction entre les substances et l'adsorbant sont de nature chimiques, le processus d'adsorption est appelé chimisorption.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et parfaitement réversible c'est-à-dire que les substances adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les substances d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Selon les conditions, les deux processus peuvent se produire simultanément ou alternativement. L'adsorption physique s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre et de l'entropie de système, par conséquent, ce processus est exothermique [26].

Dans un système solide-liquide, l'adsorption aboutit à l'élimination des solutés de la solution et de leur accumulation à la surface solide. Le soluté non adsorbé est en équilibre dynamique avec celui adsorbé sur la phase solide. La quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant dans le processus en fonction de la température et la concentration de l'adsorbat à une température constante, peut-être d'écrite par une isotherme d'adsorption selon l'équation générale suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (I.1)$$

Où Q_t (mg/g) est la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant à l'instant t , C_0 et C_t (mg/L) est la concentration initiale et à l'instant t de l'adsorbant, respectivement, V est le volume de la solution (l) et m est la masse d'adsorbant (g) [26].

I.2. 2. Modélisation de processus d'adsorption

L'évaluation d'un système de sorption solide-liquide est basée habituellement sur deux types d'investigation : les tests de sorption en mode batch et les études dynamiques de sorption à flux continu. D'autre part, les modèles d'isothermes exprimés par les équations de Langmuir [27] et Freundlich [28] sont utilisés pour d'écrire les données expérimentales d'adsorption en mode batch [29-38]. Cependant, il est important de trouver l'isotherme la mieux adaptée pour pouvoir évaluer l'efficacité de l'adsorbant préparé.

I.2.3 Modèles d'isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes sont généralement d'écrites par des équations empiriques. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont rapportés dans la littérature [38-43]. Quelques modèles empiriques pour un seul soluté sont illustrés dans le tableau (I. 3). Le modèle de Langmuir (basé sur l'adsorption en monocouche du soluté) et le modèle de Freundlich (développé pour les surfaces hétérogènes) sont les plus rapportés dans la littérature [44-52].

Le modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [53] d'écrit l'adsorption en multicouches d'un biosorbant. Cependant, les isothermes d'adsorptions de Langmuir sont largement utilisées pour d'écrire la relation entre la quantité d'adsorbant adsorbé sur l'adsorbant et sa concentration à l'équilibre en solution aqueuse.

Les isothermes de Langmuir sont basées sur trois hypothèses [43, 54, 55]:

- La surface de l'adsorbant est en contact avec la solution contenant l'adsorbant qui est fortement attiré par cette dernière ;
- La surface de l'adsorbant à un nombre spécifique de sites où les molécules peuvent être adsorbées ;
- L'adsorption implique la fixation d'une seule couche de molécules à la surface (adsorption monocouche).

Tableau (I. 3)
Différentes formes d'isothermes

Isotherme	fonction	Forme linéaire	courbe
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_e} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e)$	$q_e = f(\ln C_e)$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	$\ln \left[\left(\frac{K_{RP}}{q_e} - 1 \right) \right] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_e$	$\ln \left[\left(\frac{K_{RP}}{q_e} - 1 \right) \right] = f(\ln C_e)$

Pour d'écrire les données d'adsorption à des concentrations plus faibles, une isotherme d'alternative a été développée par Herbert Freundlich. L'isotherme de Freundlich est l'équation empirique la plus utilisée pour l'explication des équilibres d'adsorption [56-61].

Cette isotherme est capable de d'écrire l'adsorption d'adsorbant sur une grande variété d'adsorbants. En moyenne, la constante de Freundlich n pour une adsorption favorable est comprise entre 1 et 10. Toutefois, la plus grande valeur de n et la plus petite de $1/n$ implique une interaction plus forte entre l'adsorbant et l'adsorbant. Si la valeur de $1/n$ est égale à 1 alors, l'adsorption est linéaire ce qui veut dire que les énergies d'adsorption sont identiques pour tous les sites [43].

Néanmoins, dans certains cas, l'isotherme de Freundlich ne pouvait pas bien s'adapter aux données expérimentales. Cette affirmation a été confirmée dans la littérature. par exemple, dans l'étude de la biosorption de Cr (VI) sur des mauvaises herbes de *Salvinia Cucullata* menée par Baral et al [62]. L'interprétation des données expérimentales de cette étude par l'isotherme de Freundlich a donnée des valeurs négatives de la constante n . toutefois, plusieurs auteurs ont montré que la signification physique de $1/n$ n'était pas vraiment claire dans plusieurs systèmes étudiés et que parfois, ces modèles empiriques ne reflètent aucun mécanisme d'adsorption et non guère d'interprétation de sens physique [63-67].

I.2.4. Modèles cinétiques

L'étude des équilibres d'adsorption sont très importantes pour prévoir l'efficacité de l'adsorption. Il est aussi nécessaire d'identifier le type de mécanisme d'adsorption dans un système donné. Les modèles cinétiques ont été exploités pour évaluer les mécanismes d'adsorption des substances et le contrôle des étapes potentielles qui incluent le transport de masse et les processus de réaction chimique [68]. En outre, l'obtention des informations sur la cinétique d'adsorption de la substance est nécessaire afin de sélectionner les conditions optimales.

Cependant, la prédiction de la capacité d'adsorption pour un système donné est l'un des facteurs les plus importants dans la conception du système d'adsorption [43]. Toutefois, divers paramètres influencent sur la capacité d'adsorption tels que, la concentration initiale de l'adsorbat, la température, le pH de la solution, la taille des particules d'adsorbant, la nature de l'adsorbat.

Pour mieux comprendre la cinétique d'adsorption et l'étape de limitation de vitesse, plusieurs modèles cinétiques ont été établis. Le modèle cinétique de sorption de Weber et de Morris, le modèle d'Adam-Bohart-Thomas, le modèle de réaction réversible de premier ordre, le modèle de transfert de masse externe, l'équation du premier ordre de Bhattacharya et Venkobachar, le modèle d'Elovich et l'équation de Ritchie [20]. Par ailleurs, les modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre sont les modèles les plus adaptés pour étudier la cinétique de sorption de différentes substances.

A. Modèles de pseudo-premier ordre

L'expression de la cinétique de premier ordre de Lagergren basée sur la capacité d'adsorption de solide est généralement exprimé comme suit [69] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I. 2})$$

Où q_t et q_e sont les capacités d'adsorption de l'adsorbant (mg.g^{-1}) à l'instant t (min) et à l'équilibre, respectivement, K_1 est la constante de vitesse de l'adsorption (l.min^{-1}). L'intégration de cette équation selon les conditions suivantes : $t = 0$ à $t = t$ et $q = 0$ à $q = q$, donne.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I. 3})$$

Qui peut être présenté comme suit :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (I.4)$$

Ou elle peut être exprimée comme :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (I.5)$$

L'équation qui s'applique aux résultats expérimentaux est généralement différente de la vraie équation de premier ordre principalement de deux manières [70].

- 1) Le paramètre $K_1(q_e - q_t)$ ne représente pas le nombre de sites disponibles.
- 2) Le paramètre $\log(q_e)$ est un paramètre variable, ni pas souvent égale à l'intersection de la droite $\log(q_e - q_t) = f(t)$, alors que logiquement doit être déterminé par extrapolation de cette droite.

Pour que l'équation s'adapte aux données expérimentales, la capacité d'adsorption q_e doit être connue. Dans de nombreux cas, q_e est inconnue et comme la chimisorption est relativement lente, la quantité sorbée à toutes les instants est sensiblement plus petite que celle de l'équilibre. Dans la plupart des cas, l'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren ne convient pas bien pour toute la gamme du temps de contact. Elle est généralement applicable sur les 20 à 30 minutes du processus de sorption [70].

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été largement utilisé pour décrire la sorption des ions métalliques sur les adsorbants naturels [71-91]. Les principaux inconvénients de ce modèle sont :

- La valeur théorique q_e déterminée par l'équation linéaire, ne se concorde pas souvent avec la valeur q_e expérimentale ;
- La courbe $\log(q_e - q_t) = f(t)$, est linéaire que pour les 30 premières minutes. Au-delà de cette gamme, les données expérimentales et théoriques ne se correspondent pas bien.

B. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre dérivé sur la base de capacité de sorption de la phase solide est exprimé par [92-100]

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 6})$$

L'intégration de cette équation selon les conditions suivantes : $t = 0$ à $t = t$ et $q = 0$ à $q = q$, donne.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{I. 7})$$

Cette équation peut être exprimée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{I. 8})$$

Où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre peut être déterminée expérimentalement en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t . selon les travaux de plusieurs auteurs ce modèle est considéré comme le plus approprié par rapport au modèle de pseudo-premier ordre pour représenter les données cinétiques dans les systèmes de sorption en général et de biosorption en particulier [92, 94, 96, 100].

I. 3 Utilisation des minéraux argileux

Le terme «*Argile*» s'applique au matériau minéral ayant des particules de taille inférieure à 2 μm , de composition chimique similaire ainsi que des structures cristallines communes [101]. Les argiles possèdent différentes caractéristiques physiques tels que : la plasticité, la finesse des grains, la dureté, la cohésion et la capacité de modifier la surface [102]. Les argiles sont des aluminosilicates hydratées composées d'un mélange de cristaux minéral et d'oxydes métalliques [103].

A partir de ces propriétés, les argiles sont désormais classées en différents groupes tels que : les smectites (la montmorillonite et la saponite), la mica (illite), la kaolinite, la vermiculite, la serpentine, la pyrophyllite (talc), la sépiolite etc. [104].

En 1962, Grim a été le premier à proposer la classification des minéraux argileux qui a conduit par la suite à tracer la nomenclature de divers minéraux argileux [105]. Selon le même auteur il y a trois types d'argiles importants (la kaolinite, la montmorillonite et l'illite).

Presque, toutes les argiles ont une composition similaire à ces trois minéraux [106]. Les argiles ont des particules de tailles très fines et des structures poreuses complexes à surface spécifique relativement élevée, ce qui permet de fortes interactions physico-chimiques avec les espèces dissoutes. Ces interactions sont dues à l'attraction électrostatique, la cristallinité et l'adsorption ou la réaction d'échange spécifique du cation [106].

Les argiles sont majoritairement constituées de l'alumine et de la silice en quantités importantes, de fer, de calcium, d'oxyde de magnésium ainsi que d'autres éléments en faible quantité. Les valeurs de perte au feu montrent que les teneurs en matière carbonée sont inférieures à celles des matières minérales (tableau 1. 5).

I. 3. 1. Différentes classes d'argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [107].

- 1) **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type kaolinite ($(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$) par demi-maille et les familles voisines dickite, nacrite, halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.
- 2) **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.
- 3) **Minéraux à 14 Å** : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T : O : T ou 2:1 et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, avec substitution Mg-Al) ou/et de type T-O-T-O ou 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T : O : T. Le minéral type de ces phyllosilicates est le chlorite.

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

Chaque groupe minéralogique se caractérise par une structure particulière en couches avec divers matériels remplissant l'espace interfoliaire. Par conséquent, les réflexions basales identifiées par la technique de diffraction des rayons X donnent une indication du minéral présent dans l'échantillon Tableau (I. 4).

Tableau I. 4 : Structure et distance basal de chaque famille argileuse [108]

Structure du feuille	1:1		2:1 ou T-O-T				2 :1 :1
	ou	T-O					Ou T-O-T-O
d_{001} (Å)	7	10	9,4	10	10,4-12	14-15	14
Famille	Kaolinite	Halloysite	Talc	Illite Pyrophyllite	Palygorskit Sépiolite	Smectite Vermiculite	Chlorite

I.3.2. Propriétés des minéraux argileux

D'après, les travaux effectués par plusieurs chercheurs [109-117]. Les propriétés importantes découlant de la composition minéralogique des argiles sont :

- La structure en couches ;
- La taille des ions échangeables ;
- La texture ;
- La capacité d'échange ionique ;
- La plasticité ;
- La capacité de rétention des ions et/ou de l'eau sur la surface ;
- La grande capacité d'adsorption.

Ces propriétés, procurent aux minéraux argileux le pouvoir de retenir divers molécules organique et inorganique toxiques sur leurs surfaces.

Tableau (I. 5) :Composition chimique de divers minéraux argileux [24]

Argiles naturel	Composition minéralogique (% massique)								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Perte au feu	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Montmorillonite	65.34	2.38	12.89	0.52	8.06	0.24	0.53	1.54	0.95
Argile locale	46.22	0.61	38.40	-	13.47	0.86	-	-	0.37
Smectite pure	50.08	6.00	17.40	-	20.31	0.28	1.39	0.84	3.95
Argile Egyptienne	50.65	4.61	30.31	1.65	-	0.27	0.16	-	0.20
Argile kaolinite	53.70	2.00	43.60	0.10	-	-	-	0.50	-
Argile d'illite	62.72	5.58	14.34	0.82	-	7.27	1.01	3.59	1.82
Beidellite	58.08	2.96	29.92	0.22	-	0.63	1.85	0.22	5.48
Argile indienne	48.12	2.48	34.54	0.40	12.44	0.83	-	-	0.50
Vermiculite	39.00	8.00	12.00	-	-	3.00	-	4.00	20.00
Kaolin	46.70	0.75	37.33	<0.01	13.68	<0.10	<0.10	0.93	<0.10
Argile nigérienne	48.62	2.88	34.82	0.01	11.54	0.10	0.06	0.94	0.23
Argile de poterie	53.70	1.99	31.31	1.91	10.03	0.41	0.44	-	-
Argile d'enfouissement	42.35	13.36	16.06	-	-	22.51	1.56	2.50	1.68
Argile algérienne	23.34	8.86	7.02	-	-	0.78	-	4.07	1.91
Argile tunisienne	52.50	3.00	18.20	-	16.00	2.81	1.78	1.50	2.45
Argile de Burkina Faso	56.51	4.11	23.24	0.66	11.64	1.46	0.10	1.77	0.54
Sépiolite	55.21	0.15	0.43	0.05	19.21	0.20	0.10	0.15	24.26
Argile de Jebel Tajra	62.72	5.58	14.34	0.82	-	7.27	1.01	3.59	1.82
Argile chinoise	46.22	0.68	38.40	-	13.47	0.86	-	-	0.37
Palygorskite	56.50	3.63	7.87	0.05	19.84	0.20	0.07	0.28	10.81
Argile d'Ugwuoba	47.32	1.14	25.91	-	13.56	4.39	2.86	1.07	3.14
Attapulgitite	58.38	-	9.50	0.56	-	0.40	-	-	12.10
Clinoptilolite	65.52	1.04	9.89	0.21	10.02	3.17	2.31	0.88	0.61
Hectorite	62.71	-	-	-	-	-	3.23	-	17.12
Argile de poterie	44.97	9.32	20.85	1.20	-	17.81	0.07	0.33	1.12
Dolomite	0.25	0.03	0.07	0.02	47.25	30.29	0.03	0.03	21.75
Argile Bofe Clay	46.60	3.58	7.43	0.42	-	0.44	0.54	0.12	1.34
Halloysite	46.86	2.27	34.10	2.72	12.60	0.13	0.05	0.80	0.08
Chlorite	27.40	2.40	18.90	-	-	-	-	-	34.00
Argile de Mayo-Belwa	59.80	2.54	7.08	-	-	-	4.39	2.54	0.30
Argile rouge	41.10	6.05	31.48	1.49	16.58	0.28	0.62	1.77	0.35
Leca	66.06	7.10	16.57	0.78	1.36	2.46	0.69	2.69	1.99
Argile de Bejoypur	72.09	1.01	18.69	1.02	-	0.10	0.11	0.61	0.14
Diatomite	72.00	5.80	11.40	-	-	1.50	7.20	-	-
Argile de Saroj	39.10	5.53	11.98	-	23.60	17.30	0.69	1.23	4.28
Argile de Caro	53.35	0.99	30.33	1.23	11.35	0.09	0.13	2.06	0.47
Argile Brésilienne	59.57	11.31	22.28	1.03	-	0.72	0.01	2.83	2.25
Argile marron	51.10	4.45	15.57	0.13	-	10.57	0.17	3.42	0.86
Argile Spent Bleaching clay	45.00	5.10	10.90	-	16.60	15.00	0.94	1.09	4.03
Argile de boue rouge	2.15	7.15	51.07	-	33.90	1.07	2.84	-	-

I.4 Rétention des polluants métalliques par divers argiles (naturelle et modifier)

L'utilisation des argiles sous différentes formes, comme adsorbants potentielles dans la rétention des métaux toxiques, a été l'objet de plusieurs travaux ces dernières années. Cependant, plusieurs scientifiques ont mené de nombreuses études afin d'explorer le pouvoir adsorbant des argiles naturelles et modifiées. Pour expliquer les mécanismes d'adsorption,

plusieurs paramètres ont été étudiés au cours de ces travaux, à savoir le pH, la concentration initial de métal, le temps de contact, la teneur d'adsorbant etc.

Cette synthèse bibliographique comporte les travaux pertinents publiés au cours des dernières années.

A. Argiles naturelles

Plusieurs études ont été menées avec succès, pour l'élimination de divers ions métalliques par les argiles naturelles. Cependant, une étude a été menée par Zacaroni et al [117]. Dans ce travail, les auteurs ont étudié l'élimination de Cu (II) contenu dans la boisson de cachaça par une argile naturelle et un charbon actif commercial. Une élimination de 68.7 % et 98.3 % ont été obtenus pour un temps d'équilibre de 120 minutes et 360 minutes par l'argile naturelle et le charbon respectivement. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre indique que l'adsorption de Cu (II), est régie par une adsorption chimique avec les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'argile. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées dans une large gamme de concentration de Cuivre (0-2000 mg/L). Dans cette étude, le modèle de Langmuir et Freundlich ont été appliqués. Cependant, les résultats sont mieux adaptés au modèle de Freundlich.

Une étude a été également menée par Khan et Singh [118]. Elle a consisté à l'élimination de cadmium (II), de plomb (II) et de chrome (VI) contenus dans les eaux usées industrielles par une argile naturelle. Les constantes de vitesses observées montrent que la cinétique d'adsorption suit la cinétique de premier ordre. Les constantes de Langmuir et Freundlich indiquent une bonne capacité d'adsorption. Tous ces résultats confirment que cette argile est un bon adsorbant pour l'élimination de ces métaux.

Plusieurs études confirment que le traitement thermique des argiles naturelles modifie leurs capacités d'adsorption. Cependant, une étude menée par Priyantha et Bandarnayaka [119], qui consiste à l'étude de la sorption de Cr (VI) sur des grains de brique d'argile cuite à 200 ° C. ils ont constaté que la sorption de Cr (VI) est fortement dépendante de la température de cuisson. Cette dépendance, est due probablement à la diminution des agents de chélation tels que les matières organiques contenant des groupements fonctionnels carboxyliques et les ions Fe^{2+} qui réduisent le Cr (VI) en Cr (III) après la cuisson.

Dans une étude menée par Alemayehu et al [120], trois sols argileux naturels de différentes compositions texturales traités thermiquement à différentes températures ont été testés pour l'élimination de Cr (VI) à partir d'une solution aqueuse. Les résultats indiquent

que l'élimination de Cr (VI) varie avec la température de cuisson. La performance de certains sols augmente avec la température de cuisson de 200-400 ° C mais, diminue avec les températures de cuisson supérieure à 400 ° C.

Dans l'étude menée par Rao et Kashifuddin [121], l'argile de poterie utilisée dans l'enlèvement de Cd (II), présente une excellente capacité d'adsorption. Les auteurs constatent que l'échantillon chauffé à 200 ° C présente une meilleure capacité d'adsorption. Par ailleurs, le pourcentage d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température (de 200 à 1000 ° C). Cette diminution peut être expliquée par la perte des sites de surfaces (Si-OH et/ou Al-OH) avec l'augmentation de la température.

Dans le travail réalisé par Alshammari [122] qui a utilisé trois argiles Saoudienne pour éliminer les ions de cobalt. L'auteur confirme que la capacité d'adsorption de ces argiles augmente avec l'augmentation de la température. Ce résultat suggère une adsorption de nature endothermique.

Une autre étude menée par Eloussaief et Benzina [123] où, ils ont utilisé quatre échantillons d'argile tunisienne (naturelles et activées) pour éliminer le Pb (II) dans une solution aqueuse en mode batch. Les résultats ont montrés que l'adsorption des ions Pb (II) augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH maximum de 7.0. Par contre, diminue lorsque le pH devient plus basique en raison de la précipitation des ions Pb (II). Les résultats suggèrent également que le mécanisme suivi lors de l'adsorption sur l'argile activée par l'acide est principalement l'échange ionique.

L'étude menée par Bentahar et al [124] qui concerne l'élimination de l'arsenic (V) sur différentes échantillons d'argiles marocaines à montrer que l'adsorption de As(V) est plus favorable à pH acide. Cependant, il a constaté une faible adsorption pour certaines argiles, et ce dans toute la plage de pH étudiée. Ce dernier a conclu que la capacité d'adsorption faible de ces échantillons d'argiles est probablement due à ses faibles teneurs en oxydes de fer. Ce résultat, laisse suggérer que la présence de l'oxyde de fer contrôle l'adsorption de l'arsenic (V) sur l'argile.

Dans un autre travail réalisé par Chaari et al [125]. Ou il a été menée une étude comparative sur la rétention des métaux lourds par une smectite brut (AYD clay) en mode batch et colonne. Les résultats de cette étude a confirmé que le mode colonne est le mieux adapté.

Cette étude a révélé que l'adsorption de métaux lourds augmente avec la diminution du pH (8.11 à 5.0).

L'utilisation d'argiles montmorillonite et sépiolite pour éliminer le cuivre à partir d'une solution aqueuse a été rapporté dans l'étude menée par Coruh et Geyikci [126]. Les résultats ont montré que l'augmentation de l'adsorption de Cu (II) était rapide pendant les 30 premières minutes.

Dans l'étude menée par Akafia et al [127], plusieurs ions métalliques Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II) et Pb (II) ont également été enlevés avec succès en utilisant l'argile montmorillonite.

L'adsorption des ions Ni(II) en solution aqueuse sur l'argile smectite de Sabga-Kamroon a été étudié par Mbadcam et al [128]. Les résultats ont montré que l'équilibre d'adsorption a été atteint après 15 minutes de contact seulement.

L'efficacité de l'argile smectite comme adsorbant dans l'élimination des ions Co (II) en présence de quatre électrolytes différents à trois forces ioniques différentes a été également observé dans l'étude menée par Anguil et al [129]. Les résultats ont montré que la quantité de Co (II) adsorbé a diminué avec l'augmentation de la force ionique. Cette diminution pourrait être le résultat de la compétitivité de différents électrolytes au cours de l'adsorption. Il a été constaté que l'adsorption de Co (II) a été significativement réduite en présence des nitrates comme anion dominant dans la solution à la place de chlorure. Une constatation similaire a été également observée avec des solutions contenant des ions de calcium à la place des ions sodium.

Une étude sur la rétention d'As (III, V) par la goethite a été effectuée par Kanematsu et al [130]. Dans cette étude l'auteur a étudié l'adsorption compétitive de l'As (III) et As (V) sur la goethite en présence de différents ions (phosphate, sulfate, carbonate, magnésium et calcium). Les résultats ont montré que la présence de magnésium et calcium améliore considérablement la rétention d'As (V) à des valeurs de pH plus élevées. Mais, sans aucun effet sur l'adsorption d'As (III).

Pour avoir des informations utiles pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption de l'As (V) et de Cd (II) ainsi qu'une meilleure compréhension de leurs mobilités. Une étude réalisée par Jiang et al [131], a révélé que la formation de coprécipités réduit la mobilité de Cd (II) mais, augmente celle de l'As (V). Ce qui suggère que l'As (V) n'a pas été adsorbé sur la goethite par complexation de surface.

La sorption de l'As (V) sur deux argiles commerciales (Hématite et goethite) en fonction de la force ionique a été étudié par Hamindy-Pjany et al [132]. Les expériences d'adsorption d'Arsenic sur ces deux argiles ont révélées que l'effet de la force ionique est négligeable. Ce qui suggère une adsorption par formation de complexe interne. Cette étude a révélée aussi que la formation des particules colloïdales lors de la dissolution de la goethite aux milieux alcalins a entraîné la diminution d'adsorption de l'As (V).

Pour mieux comprendre l'effet de la variation de la température et de l'acidité superficielle de la goethite sur l'adsorption d'ion arséniate, une étude menée avec succès par Kersten et Vlasova [133] a révélé que l'adsorption de l'ion arséniate sur la surface de la goethite est exothermique. Cependant, l'adsorption a été devenue plus faible avec l'augmentation de la température.

B. Argiles modifiés

De nombreux travaux ont prouvé que la modification des argiles naturelles augmente leurs capacités d'adsorption. Cependant, plusieurs formes de traitement ont été appliquées aux argiles naturelles afin d'augmenter leurs pouvoir adsorbants. Parmi ces travaux on peut citer

Le travail réalisé par Kumar et al [134] qui consiste à utiliser un composite argile-cellulose pour la rétention de chrome dans les rejets industrielles. Les résultats ont montré que le taux d'élimination de chrome a atteint les 99.5 % pour la plage de concentration en chrome de 0.5 à 0.6 g dans 25 ml de solution. Selon les auteurs, ce matériau argileux est de nature mésoporeuse. La cinétique d'adsorption suit le modèle de second ordre.

Un autre procédé de traitement appliqué sur une argile volcanique japonaise (argile d'Akadama), a été réalisé par Ji et al [135]. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé une argile volcanique activée par les sels métalliques (FeCl_3 , AlCl_3 , CaCl_2 , MgCl_2 et MnCl_2) pour éliminer le Cr (VI) dans une solution aqueuse. Les résultats ont montrés que l'adsorption de Cr (VI) sur ces échantillons d'argiles activées ne dépend pas vraiment de pH dans la gamme de 2 à 8. Cependant, l'argile activée par FeCl_3 est avérée la plus efficace.

Dans une autre étude récente mené par Shen et al [136], un nouveau type d'argile pontée en titane (Ti-PILC) imprégné dans l'iodure de potassium a été préparé pour éliminer le mercure (Hg°). Comparer à l'argile originale (argile pontée en titane) et l'argile pontée imprégné dans l'iodure de potassium, l'argile imprégnée a montré une excellente capacité d'élimination d' Hg°

en raison de sa grande surface spécifique. Par ailleurs, les auteurs ont constaté une amélioration dans l'efficacité d'élimination d' Hg° avec l'augmentation de la température.

Une autre étude qui rapporte l'élimination de Cr (VI) par une argile rouge modifiée par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) a été menée par Gladysz et al [137]. Les résultats de cette étude ont révélés que le pH optimum était dans la plage de 4 à 6.5. Dans cette étude, le suivi de la spéciation des espèces ionique (H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) durant l'adsorption a été effectué. Cependant, Le temps d'équilibre a été estimé à 300 minutes pour le Cr (VI).

L'argile montmorillonite organiquement modifiée (MMT OMHP) utilisée pour l'enlèvement de Cu (II) a été l'objet de travail mené par Abou-El-Sherbini et Hassanien [138]. Dans cette étude, divers paramètres ont été suivis tels que, l'effet de pH de la solution, l'effet de temps d'agitation, l'effet d'ion commun ainsi que la concentration de métal. Les résultats ont montré que l'argile modifiée était très efficace dans l'élimination de Cu (II) dans une gamme de pH de 3.0 à 8.0 avec un temps d'agitation de 10 minutes seulement. Cependant, un taux d'élimination maximum a été obtenu à pH 6.0. Par ailleurs, l'utilisation de Cu (II) sous forme de sulfate ou de nitrate au lieu de chlorure n'a pas influencé sur le procédé d'enlèvement.

Dans une autre étude récente mené par Ma et al [139], des échantillon d'argiles organo-montmorillonites (OMTS) modifiées par un tensio-actif cationique et un tensio-actif zwitterionique ont été utilisés pour éliminer le Cu (II). Les résultats ont révélé que la capacité d'adsorption de l'argile organo-montmorillonite modifiée par le tensio-actif zwitterionique était comparable à celle de la montmorillonite brute.

Une autre étude qui rapporte l'élimination de Cd (II) et du phosphate à partir d'une solution aqueuse par des échantillons d'argiles de montmorillonites pontées par ^{13}Al avec différents rapport Al/argile (AIPMTs) a été mené par Ma et al [140]. Il a été constaté que le taux d'élimination de Cd (II) était plus important en présence du phosphate. Ce résultat a suggéré que la formation de complexe de surface augmente la rétention du Cd (II). Autrement dit, la présence des deux contaminants (Cd (II) et phosphate) ensemble, améliore leurs rétentions par l'argile (AIMTs).

Une argile indienne de la région de Gulbarga (montmorillonite-illite) activée par un acide utilisée pour éliminer les ions de Cu (II) et Zn (II) à partir des rejets industrielles contenant des traces de Pb (II) a été rapportée dans une étude mené par Oubagaranadin et al

[141]. Dans ce travail, les auteurs n'ont pas donné une explication satisfaisante sur les mécanismes d'adsorptions de ces ions métallique à cause de la compétitivité de plusieurs espèces contenus dans les rejets industrielles.

La montmorillonite modifiée par le phosphate (PMM) utilisée pour éliminer les ions de Co^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ à partir d'une solution aqueuse a été l'objet d'une étude menée par Ma et al [142]. L'optimisation des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Freundlich est le modèle adéquat pour indiquer la propriété hétérogène de la surface de l'argile (PMM). L'étude a confirmé que la sorption de Co^{2+} et Sr^{2+} est de nature endothermique et fortement dépendante de pH, contrairement à la sorption de Cs^+ qui est d'une nature exothermique. Les résultats ont suggéré que la sorption de Co^{2+} sur l'argile (PMM) est majoritairement décrite par un mécanisme de complexation de surface.

Dans un autre travail réalisé par Goncharuk et al [143], la montmorillonite modifiée avec le polyéthylèneimine a été utilisée pour l'élimination de Co (II) et Ni (II) à partir d'une solution aqueuse. L'étude a confirmé que le taux d'élimination de Co (II) par l'argile modifiée avec le polyéthylèneimine était largement supérieur au taux d'élimination de ce même métal par l'argile brute. Ce résultat a suggéré que la sorption du Co (II) était probablement due à la formation d'une liaison entre les ions du Co (II) et les groupements amine formés sur la surface de l'argile.

L'étude de l'adsorption de Pb (II) sur une montmorillonite modifiée par l'acide humique sous condition d'un pH fixe a été menée récemment par Aziz et al [144]. Les auteurs ont suggéré que l'adsorption élevée du Pb (II) sur l'argile modifiée par l'acide humique est probablement due à sa forte affinité avec les groupements carboxyliques et phénoliques contenus dans les substances humiques. Cependant, le mécanisme d'adsorption de Pb (II) pourrait être le résultat d'un pontage entre les sites d'adsorption portés sur la surface de la montmorillonite et les molécules d'acides humiques.

Une autre étude menée par Na et al [145] a confirmé que la montmorillonite Ti-pontée est un adsorbant prometteur pour traiter les eaux contaminées par As (III) et As (V). Dans cette étude, l'effet de temps de contact, de pH, de la température et de la force ionique ont été étudiés. L'étude a révélé que l'adsorption de l'arsenic est influencée uniquement par la présence de phosphate, tandis que l'effet d'autres ions était négligeable.

Dans un autre travail réalisé par Li et al [146]. La montmorillonite pontée (TiO_2/MMT) a été utilisée comme adsorbant pour enlever As (III) et As (V) à partir d'une solution aqueuse. L'effet de pH, la cinétique d'adsorption, l'influence d'irradiation sous UV ont été étudiés dans un système colonne. Cette étude a révélé que la cinétique d'adsorption était très rapide. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout d'une heure de contact seulement. On peut conclure de ces résultats que le pontage de la montmorillonite par le TiO_2 améliore sa capacité d'adsorption.

L'argile Fe (II)-montmorillonite a été récemment utilisée par Vinutha et al [147], pour la réduction de Cr (VI) dans une solution aqueuse. L'étude a révélé que l'adsorption de Cr (VI) était très rapide à un pH acide et augmente avec la température. La réduction totale du Cr (VI) dans la plage de pH (3-5) a été observée après un temps de contact de 5 minutes seulement.

Dans une autre étude menée par Luengo et al [148], la cinétique d'adsorption-désorption de As (V) sur l'argile modifiée Fe (III)-montmorillonite (Fe-M) ont été étudiées à différentes concentrations d'As (V), à différents pH de solution et à différentes vitesses d'agitation. Les résultats ont montré, que l'adsorption d'As (V) a été très rapide dans les premières minutes, suivie d'une étape lente. Il ressort de l'étude que la forte rétention d'As (V) par l'argile modifiée est probablement due à la présence d'espèce Fe (III) qui crée des sites d'adsorption favorable sur la surface d'argile.

La montmorillonite modifiée avec l'octadécane-bétaïne (BS-Mt), utilisée pour la rétention de Cd (II) dans une solution aqueuse a été rapportée dans l'étude récente menée par Liu et al [149]. L'étude a révélé que la rétention de Cd (II) était fortement améliorée après la modification.

L'antimoine s'adsorbe difficilement du fait de son caractère non polaire. Cependant, l'utilisation de la montmorillonite modifiée Na-montmorillonite pour éliminer l'acétate d'antimoine $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ à partir d'une solution aqueuse, rapportée dans l'étude menée par Zhao et al [150] a été un succès. L'étude a montré que les résultats expérimentaux récoltés lors des essais d'adsorption obéissent à l'isotherme de Langmuir. Les résultats de la cinétique d'adsorption concordent avec le modèle de pseudo-second ordre. Le processus d'adsorption a été bien contrôlé par le mécanisme de diffusion intraparticulaire jusqu'à 30 minutes de contact.

Dans une autre étude menée par Begg et al [151], il a été rapporté que l'argile Na-montmorillonite a été utilisée avec succès pour éliminer le plutonium Pu (V) à partir d'une

solution aqueuse. Comparaison entre les taux d'élimination de Pu (V) par la Na-montmorillonite et d'autres minéraux argileux. Il a été constaté que les minéraux contenant significativement de fer et de magnésium adsorbent beaucoup plus rapidement le Pu (V).

L'adsorption compétitive de Cu (II), Pb (II) et Cr (II) dans un système ternaire sur la Na-montmorillonite ainsi que l'effet de la présence de divers cation échangeables (Al (III), Fe (III), Ca (II) et Mg (II)) ont été étudiés dans l'étude menée par Zhu et al [152]. Il a été montré que l'adsorption de ces métaux suit l'ordre $Cr (II) > Cu (II) > Pb (II)$, et que la capacité d'adsorption a été affaiblie par l'augmentation du pH, alors qu'il était intensifié par l'augmentation de la charge métalliques.

Récemment, une étude menée par Chen et al [153] a rapporté que les argiles Na-montmorillonite (Na-Mt) et Ca-montmorillonite (Ca-Mt) ont été utilisées pour éliminer le Pb (II), Cu (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Ag (II), Hg (II) et Cr (II) à partir d'une solution aqueuse. Il a été montré que la rétention des métaux lourds par l'argile Na-Mt a été plus efficace par rapport à l'argile Ca-Mt. L'étude a révélé aussi que l'échange ionique était le principal mécanisme pour l'argile Ca-Mt par contre l'adsorption de métaux sur l'argile Na-Mt se fait selon les mécanismes d'échange et précipitation d'ions.

L'argile Na-montmorillonite modifiée avec le trioctylamine utilisé pour l'adsorption de mercure sous forme d'anion tétrachloromercurate a été rapporté dans l'étude menée par Kumar et al [154]. L'étude a révélé que l'adsorption de mercure était plus favorable en milieu acide. L'étude de l'isotherme d'adsorption-désorption par la méthode de gaz N_2 a confirmé la nature mésoporeux de l'adsorbant et que l'étude de processus d'adsorption est thermodynamiquement favorable. Il a été montré aussi que le mécanisme impliqué dans le procédé d'adsorption est en majeure partie imputable au mécanisme d'interaction électrostatique entre l'anion tétrachloromercurate et le groupement amine protoné de l'argile.

L'utilisation de l'argile montmorillonite et Ca-montmorillonite pour l'élimination de divers polluants métalliques (Hg^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+) dans un milieu acide et basique a été rapporté dans l'étude menée par De-Pablo et al [155]. Il a été observé que les ions Cr^{3+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} étaient adsorbés sur la surface de l'argile sous formes d'oxydes ou d'hydroxydes à $pH < 5$. Cependant, en milieu basique les sites d'adsorption de la surface basale et les sites amphotères situés sur les bordures des cristaux sont déprotonés, ce qui favorise la formation de liaison électrostatique avec les ions métalliques.

La performance de l'argile Ca-montmorillonite modifiée avec l'acide humique dans la rétention des ions métalliques Cu (II), Cd (II) et Cr (III) à partir de la solution aqueuse a été étudié par Wu et al [156]. L'étude des spectres Infrarouges a révélé que le décalage des bandes d'adsorption qui correspond à la vibration de H-O-H vers un nombre d'ondes inférieur, montre clairement que l'eau de la couche interfoliaire a été augmentée après l'adsorption de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Cr^{3+} . Cette observation confirme l'échange d'ions entre les cations métalliques et le Ca^{2+} dans la couche interfoliaire de la montmorillonite.

Une étude comparative sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds à partir d'une solution aqueuse entre deux smectites modifiées avec l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer et l'argile modifiée avec du carbone a été rapportée dans une étude récente menée par Franco et al [157]. À l'exception d'Hg (II), les résultats ont montrés que les deux smectites modifiées avec l'oxyde d'aluminium et de fer avaient acquis des propriétés d'adsorption supérieure à celles de carbone.

L'argile bentonite modifiée avec un mélange binaire de goethite et de l'acide humique utilisée pour l'élimination de Cu (II) et Cd (II) à partir de solution aqueuse a été rapporté dans l'étude menée par Olu-Owoladi et al [158]. La modification de la bentonite avec le mélange binaire goethite/acide humique a augmenté la capacité d'échange cationique de la bentonite. Cependant, le mécanisme de complexation interne a été suggéré comme le mécanisme dominant durant l'adsorption de Cu (II) et Cd (II) sur la bentonite modifiée.

Dans une étude menée par Sandy et al [159], la bentonite modifiée avec un alkyle linéaire (sulfonate de benzène) a été utilisée pour l'élimination du Cu (II) à partir d'une solution aqueuse. Il a été rapporté que l'assistance par chauffage micro-onde lors de la modification de la bentonite avec le tensio-actif (sulfonate de benzène), a fait augmenter de 1.5 fois, la capacité d'échange cationique de la bentonite brute. Les auteurs ont suggérés que l'adsorption du Cu (II) peut être impliquée par un mécanisme d'échange d'ions avec l'ion H^+ .

Un échantillon de bentonite brésilienne modifiée avec deux produits chimiques 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) et 3,2-aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane (AEAPS) utilisés pour l'élimination de plomb en milieu aqueux a été l'objet de l'étude menée par Guerra et al [160]. L'étude a révélé que les procédés d'adsorption de Pb^{2+} sur les surfaces des argiles modifiés sont exothermiques.

Il a été rapporté dans l'étude menée par Anirudhan et al [161], que deux échantillons de bentonite fonctionnalisés par amine et carboxylate ont été utilisés pour éliminer les cations métalliques (Pb (II), Hg (II) et Cu (II)) à partir d'une solution aqueuse. Il a été mentionné que le 3-aminopropyltriméthoxysilane était tout d'abord greffé sur la bentonite de sodium, ensuite la fonction amine a été convertie en fonction carboxylique par réaction avec l'anhydride succinique.

Dans une étude menée par Bajda et al [162], l'argile smectite modifiée avec le bromure d'hexadécyltriméthylammonium dans le but de doubler sa capacité d'échange cationique a été utilisée pour la sorption du phosphate (V) et du plomb (II). Les résultats expérimentaux ont montré que l'argile organo-smectite était plus susceptible d'adsorber le plomb (II) avant et après l'adsorption de phosphate (V). Ce résultat laisse suggérer que l'utilisation de l'argile organo-smectite, élimine et immobilise sur sa surface le plomb et les composés du phosphore contenus dans les eaux usées.

D'autres formes d'argiles modifiées, comme l'argile chitosane-montmorillonite (KSF-CTS) utilisée pour la rétention de Cu (II) observée dans l'étude menée par Pereira et al [163] et l'argile synthétique montmorillonite utilisée pour la rétention de Fe (II) rapportée dans l'étude menée par Soltermann et al [164]. Ont également été préparés et utilisés comme adsorbants en solution aqueuse.

Lakshmiathiraj et al [165], ont tenté d'expliquer le mécanisme d'adsorption de l'arsenic (V) sur une goéthite synthétisée à partir de l'oxydation de carbonate de fer. L'étude a révélé un pH optimum de 5. La valeur de l'énergie d'activation (E_a) obtenue suggère que la première phase d'adsorption était contrôlée par la diffusion, tandis que la seconde phase est contrôlée par des procédés chimiques. Même si le concept de variation de l'énergie d'activation (E_a) est théoriquement non accepté, les résultats de cette étude ont suggéré une adsorption par le mécanisme de complexation de surface.

Une étude menée par Wainipiee et al [166], qui rapporte l'adsorption de l'arsenic As (V) sur la goéthite et la goéthite imprégnée dans l'huile selon des conditions expérimentales similaires aux conditions de rejet d'eaux usées par les champs pétroliers dans la mer et l'eau douce. L'étude a montré que l'adsorption d'As (V) était considérablement réduite dans la goéthite imprégnée dans l'huile. Le mécanisme d'adsorption à suggérer que les sites de surface restent les principaux sites qui contrôlent l'adsorption.

Ces résultats sont très prometteurs et suggèrent que la technologie de traitement par ces adsorbants peut être appliquée pour améliorer le traitement des effluents industriels chargés en métaux lourds.

Cependant, nombreuses publications ont révélé que la modification des argiles naturelles n'améliore pas leurs capacités d'adsorption. Prenons comme exemple l'étude menée par Rao et al [167], qui ont développé un émail de poterie, qui est un liquide visqueux très mince composé de divers minéraux argileux afin de l'utiliser pour éliminer le Cu (II) dans une solution aqueuse. Le traitement de ce dernier avec un agent complexant PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol) a été également étudié. L'étude a révélé que la capacité d'adsorption de l'émail de poterie modifié n'a pas été améliorée.

Le tableau (I. 6) illustre les capacités d'adsorption maximales des différents minéraux argileux trouvés pour quelques métaux [24].

Tableau (I. 6). Capacité d'adsorption des différents minéraux argileux trouvés pour le Cu (II), Zn (II), Co (II) et Ni (II) [24]

Métal	Minéral Argileux	Capacité D'adsorption Maximale qm (mg/g)
Cuivre (II)	Zro-Montmorillonite	7.10
	Na-Bentonite	17.87
	Na- Montmorillonite	33.33
	Composite Bentonite-Polyacromide	11.36
	Bentonite Modifiée Avec La Goethite	9.90
	Bentonite Modifiée Avec L'acide Humique	10.33
	Montmorillonite-Illite	30.99
	Montmorillonite	17.88
	Argile Naturelle	44.84
	Kaolinite	10.78
	Goethite	37.25
	Montmorillonite	13.27
	Bentonite Fonctionnalisée	45.80
	Kaolinite	4.42
	Argile Mauritanienne	47.60
	Ca- Montmorillonite Avec Acide Humique	12.63
	Palygorskite	2.35
	Argile Activée espagnol	10.90
	Montmorillonite Pure	33.60
	Montmorillonite Modifiée	48.30
	Montmorillonite	7.61
	Bentonite Immobilisée	54.07
	Clinoptilolite	13.60
	Siderite	19.80
	Smectite	42.43
	Verrerie de poterie	5.78
Zinc (II)	Bentonite Naturelle	21.09
	Kaolinite Modifiée Avec Polyphosphate	22.83
	Kaolin	250.00
	Montmorillonite	154.00
	Clinoptilolite	0.01
	Kaolinite	4.95
	Clinoptilolite Turque	8.21
	Bentonite	68.49
	Clinoptilolite Naturelle Serbienne	12.00
	Ca-Clinoptilolite	43.09
	Vermiculite	2.64
	Bentonite Composite (E20)	29.67
	Bentonite Composite (A85)	14.1
	Bentonite	98.04
	Smectite	42.37
	Bentonite Sulfaté	104.17
	Argile Calcareux	10.96
	Argile Naturelle	80.64
	Kaolinite	4.95
	Argile Traitée Chimiquement	15.22
	Ca-Bentonite	149.00
	Argile Verte	12.50

métal	Minéral Argileux	Capacité D'adsorption Maximale qm (mg/g)
Cobalt (II)	Bentonite Brésilienne	5.09
	Nanocomposite Fe ₃ O ₄ /Bentonite	18.76
	Argile Mixte Bentonite/Zeolite	2.73
	Kaolinite	11.00
	Zro-Kaolinite	0.15
	Smectite	6.68
	Attapulgite	138.17
	Bentonite	0.91
	Kaolinite	9.00
	Tba-Kaolinite	106.21
	Bentonite Activée Saoudienne	7.30
	Goethite	86.60
	Argile Al-Bentonite Pontée	38.61
	Bentonite Naturelle	25.80
Bentonite Traitée Chimiquement	138.10	
Nickel (II)	Palygorskite	33.40
	Argile Npp-Bentonite Modifiée	30.30
	Bentonite/Amine Polyacrylamide/Acide Humique Immobilisé	2.80
	Argile Bofe Bentonite	1.91
	Zro-Kaolinite	8.40
	Tba-Kaolinite	15.23
	Chitosane-Bentonite	18.70
	Hectorite	28.90
	Montmorillonite	11.20
	Kaolinite	2.10
	Montmorillonite K10	0.90
	Kaolinite	140.84
	Bentonite	92.58
	Montmorillonite	12.88
	Clinoptilolite	1.69
	Sepiolite	2.23
	Clinoptilolite	13.03
	Na-Bentonite	13.96
	Ca-Bentonite	6.30
	Smectite	6.68
Sericite	44.00	
Composite Chitosane-Argile	32.36	
Ca- Montmorillonite	4.84	

Chapitre II :

Utilisation des biopolymères pour décanter les suspensions turbides solides

II.1 Historique sur l'utilisation des biopolymères pour décanter les suspensions solides

Au cours des dernières années, l'utilisation des biopolymères pour la clarification des eaux turbides à susciter un grand intérêt chez les chercheurs. Cependant, les flocculants à base de polysaccharides peuvent présenter un intérêt majeur, car ces polymères naturels présentent un comportement environnementalement favorable. De plus, ces biopolymères sont biodégradables, donc les boues générées peuvent être dégradées par les microorganismes. D'après les travaux publiés dans cette thématique, divers biopolymères ont été utilisés comme agent de floculation.

II .1.1 La cellulose

L'évaluation de la performance du sulfate de cellulose (CS) obtenu par sulfonation du coton, en tant que flocculant naturel biodégradable a été l'objectif de l'étude menée par Nourani et al [168]. Dans cette étude le temps de réaction comme facteur important dans la réaction de sulfonation a été optimisé pour obtenir un CS avec une densité de charge élevée et une taille de fibre appropriée. La teneur en sulfate, la densité de charge et la morphologie de chaque échantillon de CS ont été déterminées pour étudier et sélectionner le meilleur flocculant (CS). Une suspension contenant de l'argile de kaolin a été utilisée comme solution colloïdale d'essai et l'alun comme coagulant. Les résultats ont montré que le flocculant (CS) utilisé dans le procédé de coagulation-floculation a une bonne performance en réduction de la turbidité générée par l'argile. Un abattement maximal de la turbidité (98,9 %) a été obtenu à une dose de 7,2 mg/L de CS et à pH 6,2. Les résultats ont montré aussi que la variation de pH avait un effet insignifiant sur la dose de CS. Les mesures de potentiel zêta et les images microscopiques des floccs confirment bien que les mécanismes suivis dans le procédé de coagulation-floculation sont : la neutralisation des charges et la formation de ponts à l'aide de sulfate de cellulose.

L'étude de l'efficacité de nanofibres de cellulose anionique dicarboxyliques (DCC) et sulfonées (ADAC) dans la floculation de fines particules d'hématite et de quartz a été mentionnée dans le travail réalisé par Kemppainen et al [169]. Dans cette étude l'optimisation de la floculation a été étudiée sous agitation intense, à des niveaux de pH variant de 5 à 10 et des doses en polymère de 0 à 2000 ppm. Les résultats ont montré que les nanofibres de cellulose DCC et ADAC ne sédimentent pas le quartz dans la gamme de pH de 5-10, mais sont capables de flocculer l'hématite. Cependant, l'aptitude du DCC à sédimenter l'hématite et la capacité des

flocs formés à supporter les forces de cisaillement de l'agitation intense dépend fortement du pH de la suspension. La performance la plus efficace a été obtenue à un pH de 8-9 et une dose de DCC de 200-500 ppm. De plus, contrairement aux nanofibres ADAC, les nanofibres DCC ont pu flocculer les particules d'hématite sous une courte agitation forte. Par contre, les nanofibres ADAC se sont révélées être un flocculant aussi efficace que les nanofibres DCC à une dose de 500 ppm après un temps de conditionnement plus long et sous une agitation moins vigoureuse. Les résultats ont révélé aussi que la gamme opérationnelle du PH était plus large pour les nanofibres ADAC.

II.1.2 Les gomme

Dans l'étude menée par zhang et al [170], la performance de floculation de trois polymères naturels : la gomme de guar (G, polymère linéaire) et ses deux dérivés, la gomme guar hydroxypropyl non ionique (HG, polymère ramifié) et la gomme guar hydroxypropylique cationique (CHG, polymère ramifié chargé positivement) a été évaluée pour une solution colloïdale de bentonite. L'évaluation de la performance de floculation de ces polymères a été systématiquement réalisée à l'aide d'un test standard (jar-test) et de mesures de diffusion de la lumière laser. Les résultats ont montré que tous les polysaccharides étudiés présentaient une floculation élevée pour les suspensions de bentonite. Pour élucider l'impact de la structure polysaccharidique (linéaire ou ramifié) et la charge des polymères (non ionique ou cationique) sur le taux d'abattement et l'efficacité de floculation. La turbidité résiduelle, la dose optimale du polymère et le temps de sédimentation ont été étudiés. Cependant, les tests comparatifs ont montré que la floculation et l'efficacité de la floculation étaient fortement influencées par les propriétés des polysaccharides.

Par ailleurs, l'efficacité de la floculation et la vitesse de sédimentation du polymère HG ramifié sont inférieures à celles du polymère linéaire G. en comparaison avec les deux polymères non ioniques G et HG, le polymère chargé CHG présentait la vitesse de sédimentation des suspensions de bentonite chargées négativement la plus rapide et la meilleure efficacité de floculation. L'étude avait également montré que la charge positive supplémentaire de CHG augmente considérablement sa capacité à éliminer les plus petites particules d'argile par rapport à la structure à chaîne ramifiée d'HG.

II.1.3. L'amidon

L'efficacité des amidons de riz, de blé, de maïs et de pomme de terre pour éliminer la turbidité générée par des suspensions de kaolin, comparée à celles de l'alun et de chlorure de polyaluminium a été l'objet de l'étude menée par Choy et al [171]. Dans cette étude, l'effet du pH, de la dose et le besoin de gélification de l'amidon a été étudiés. Les résultats ont montré que l'amidon de riz avait l'efficacité la plus élevée. Un taux d'abattement de 50 % a été atteint après un temps de sédimentation de 30 min avec une dose optimale de 120 mg/L et un pH initial de 4. Cependant, l'utilisation combinée d'amidon de riz et de coagulant chimique a fait augmenter l'efficacité de l'élimination de la turbidité d'au moins 30 %. Les images SEM des floes traités par l'amidon ont révélé des ponts distincts de particules de kaolin conformes aux propriétés des mécanismes de coagulation respectifs, notamment l'adsorption et le pontage.

II.1.4. Les tanins

Les tanins sont des polyphénols de poids moléculaire élevé qui peuvent être trouvés dans différentes parties des plantes et des arbres comme les graines, les fruits, les racines et les écorces. Etant donné que les tanins contiennent une quantité abondante de groupes hydroxyle adjacents dans leur structure moléculaire, ils sont capables de chélater des métaux à partir de solutions. Cependant, le comportement coagulant des tanins a été évalué dans l'étude menée par Nnaji et al [172].

Dans cette étude les propriétés coagulantes des tanins d'*Anacardium occidentale* (CANTETA) ont été évalué pour l'élimination des solides en suspension d'un effluent de l'industrie du ciment-fibre. Dans cette étude, une série d'expériences de floculation a été réalisée pour examiner la concentration optimale du coagulant ainsi que le pH de l'effluent nécessaire afin d'obtenir les meilleurs résultats. Les résultats ont montré que les CANTETA ont des propriétés de floculation significatives, particulièrement à des doses plus faibles et en milieu alcalin. L'efficacité optimale pour l'élimination des solides en suspensions était de 84% avec une dose en CANTETA de 100 mg/L au pH initial de l'effluent de 12.

II.1.5.L'alginate

En raison de ses capacités de gélification, l'alginate de calcium a été l'objet de l'étude menée par Devrimci et al [173]. Dans cette étude l'évaluation de l'efficacité de l'alginate de calcium comme coagulant dans le traitement de la turbidité de l'eau a été étudiée. Ainsi que les sels de sodium de l'acide alginique avec des viscosités faible et élevé. La performance de coagulation et de floculation de l'alginate de calcium a été évaluée par test de jar test standard

sur des échantillons d'eau turbide synthétique avec différentes turbidités initiales (150, 80 et 10 NTU). Ces échantillons ont été traités en utilisant différentes doses de calcium (variant entre 30 et 200 mg/L) et d'alginate (entre 0.001 et 10 mg/L).

Les résultats de l'étude ont indiqué que pour des valeurs de turbidité particulièrement élevées (150 et 80 NTU), l'alginate de calcium s'est avéré être un coagulant très efficace, entraînant des abattements en turbidité généralement supérieures à 98%. Cependant, des valeurs de turbidités inférieures à 1 NTU ont été enregistrées même avec des doses très faibles d'alginate (0.02 mg/L). Par ailleurs, l'utilisation d'alginate à haute viscosité a permis d'améliorer la performance du procédé de coagulation/floculation même à faible turbidité (10 NTU).

II. 2. Utilisation du chitosane

Le chitosane est un copolymère linéaire de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine produit par la désacétylation de la chitine, un polymère naturel d'importance majeure. La chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant au monde, après la cellulose. La chitine est un sous-produit de l'industrie halieutique, produit principalement de l'exosquelette des crustacés marins (crevettes et crabes).

Par ailleurs, en raison de la présence de groupes amine primaires toute au long de la chaîne polymérique, le chitosane possède des propriétés uniques par rapport aux autres polysaccharides. Cependant, les principaux paramètres influençant les caractéristiques et les propriétés du chitosane sont le poids moléculaire (MW), le degré de désacétylation (DD), la fraction molaire des unités désacétylées et la cristallinité. Ces paramètres dépendent des conditions de préparation du chitosane.

L'implication potentielle du chitosane dans l'industrie est largement reconnue. Ce matériau polyvalent est utilisé en génie biomédical, en pharmacie, en ophtalmologie, en biotechnologie, en chimie, en cosmétique, en textile, en agroalimentaire, en agriculture, ..., etc. Le chitosane est également largement utilisé dans le traitement de l'eau et des eaux usées car il peut subir différentes transformations qui permettent l'élimination de différentes formes de polluants. Le chitosane est soluble dans les acides dilués comme : les acides acétique, lactiques, maliques, formiques et succiniques [174, 175]. Le chitosane est polycationique à $\text{pH} < 6$ et il interagit facilement avec des molécules chargées négativement, telles que des protéines, des

polysaccharides anioniques, des acides gras et avec les minéraux argileux. Néanmoins, le chitosane peut également chélater sélectivement des ions métalliques tels que le fer, le cuivre, le cadmium, ..., etc [176].

Le chitosane possède également plusieurs caractéristiques intrinsèques : une densité de charge cationique élevée, de longues chaînes polymériques, pontage d'agrégats et précipitation (dans des conditions de pH neutres ou alcalines) qui en font un coagulant et/ou floculant efficace pour l'élimination des contaminants à l'état dissous et particulaires. Ses utilisations sont dues aux deux propriétés importantes : d'une part, sa non-toxicité et sa biodégradabilité [177], d'autre part à son remarquable comportement de chélation [178]. Ces propriétés ont été exploitées pour la conception de procédés de coagulation/floculation appliqués au traitement de différents effluents.

Cependant, le succès de l'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux usées par le procédé de coagulation/floculation est du :

- ✓ A son efficacité dans l'eau froide et à des concentrations beaucoup plus faibles que celle des sels métalliques ;
- ✓ Ne laisse pas de métaux résiduels qui peuvent causer des problèmes de contamination secondaire ;
- ✓ Les faibles concentrations de polymère réduisent le volume des boues produites par rapport aux boues obtenues avec de l'alun par exemple ;
- ✓ Le chitosane augmente considérablement la densité de la boue et facilite son séchage par rapport à la boue produite avec des sels métalliques ;
- ✓ La biodégradabilité des boues produites par le chitosane par des micro-organismes ; le chitosane n'augmente pas la salinité de l'eau traitée ;
- ✓ Le chitosane augmente la taille du floc favorisant ainsi la vitesse de dépôt des floes et donc réduire le temps de sédimentation.

II.2. 1. Mécanisme de floculation du chitosane

En général, les étapes de floculation par des flocculants polymères peuvent être décrites comme suit : après l'ajout d'une dose appropriée du flocculant dans la solution turbide, le flocculant macromoléculaire entre en contact avec les colloïdes en suspension par adsorption. L'adsorption peut se faire par interaction électrostatique, par des liaisons hydrogène, par des forces de Van Der Waals, etc. ceci conduit à un réarrangement de la conformation du polymère adsorbé de sorte que les particules en suspension s'accumulent pour former de grands flocons qui se sédimentent ensuite facilement [179]. Les différents mécanismes de floculation du chitosane comme flocculant sont illustrés dans le tableau (I. 6).

II. 2. 1. 1. Neutralisation des charges

Le chitosane est un polyélectrolyte cationique typique dont les groupes amino sont protonés en milieu acide dilué figure (II. 1). Grâce aux effets de neutralisation des charges, la protonation permet l'interaction du chitosane avec les charges superficielles négatives portées sur la plupart des colloïdes [180]. Cependant, dans le cas des polyélectrolytes, les effets de neutralisation de charge dépendent de la densité de charge, définie comme la distance entre deux unités de charge le long de la chaîne macromoléculaire. Par contre, dans le cas du chitosane, sa densité de charge dépend du nombre de groupes amino protonés sur le squelette de la chaîne [181].

Logiquement, l'augmentation de DD devrait augmenter le nombre de groupes amino libres et donc la densité de charge positive, ce qui entraîne automatiquement des effets de neutralisation de charge importants. Mais, ce n'est pas le cas parfois, car, la protonation des groupes amino est un processus d'équilibre qui est simultanément associé à la déprotonation, et que la réversibilité de ces deux états est une fonction du pKa du chitosane figure (II.1). Par ailleurs, le pKa intrinsèque du chitosane est d'environ 6.0 à 6.5, selon le pH du milieu [182]. Ainsi, le degré de protonation du chitosane sera beaucoup plus faible à pH 7 qu'à pH 5.

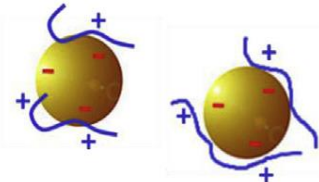
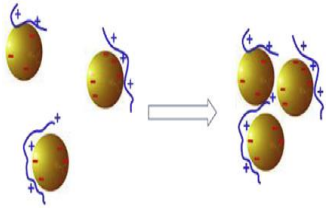
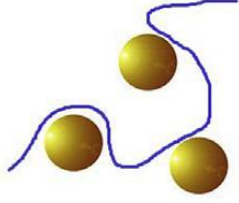
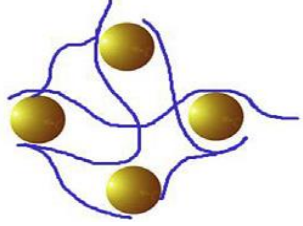
II. 2. 1. 2. Patch flocculation

Le mécanisme «patch flocculation» se produit lorsque des macromolécules à forte densité de charge s'adsorbent sur les particules et forment localement des zones chargées positivement et négativement sur la surface des particules (il en résulte une forte attraction entre les particules colloïdales) [183].

Dans le procédé de flocculation, le mécanisme de neutralisation de charges domine lorsque les surfaces des particules en suspension sont neutralisées rapidement et complètement par le flocculant. Inversement, le mécanisme «*patch flocculation*» prévaut lorsque les floccs primaires entrent en collision et s'accumulent avant que la neutralisation de charge soit terminée.

Selon Yang et al [181], les deux mécanismes peuvent être sensiblement distingués les uns des autres sur la base des changements synchrones du potentiel zêta du milieu en fonction de la dose de flocculant. D'une manière exacte, si le potentiel zêta du surnageant est proche de zéro à la dose optimale, la neutralisation de charge est dominante. Au contraire, lorsque le potentiel zêta est différent de zéro alors le mécanisme «*patch flocculation*» prédomine.

Tableau (II. 1) : Différents mécanisme de floculation du chitosane [181]

Mécanisme	description	Illustration
Neutralisation de charge	Réduction efficace de l'épaisseur de la double couche électrique et neutralisation complète de la charge	
Charge patching	Des charges superficielles inégalement réparties sont neutralisées de façon incomplète	
Pontage	Adsorption et liaison des flocons primaires sur des chaînes linéaires solubles des floculants à grande masse moléculaire	
Piégeage	Engrenage et piégeage de petits polluants colloïdaux par de grands flocons ou des précipités polymériques	

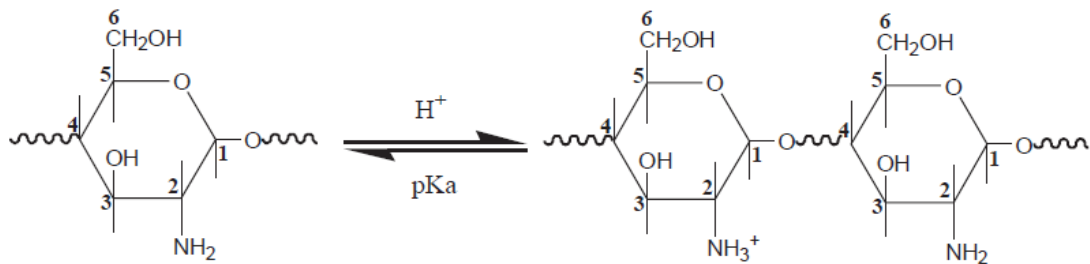


Fig.II. 1 : protonation du chitosane en milieu acide dilué [181]

II. 2. 1. 3. Flocculation par pontage (Bridging flocculation)

Lorsque des flocculant avec une longue chaîne polymériques sont adsorbés sur la surface des colloïdes en suspension. Les flocculants tentent de former des boucles autour des colloïdes, mais, les extrémités de leur chaîne peuvent également s'incliner dans le milieu aqueux. Pendant la flocculation, les boucles et les extrémités suspendues qui sont en contact sont attirés par d'autres particules colloïdales. Un pont est ainsi formé entre les colloïdes qui permettent leur connexion et leur agrégation ultérieure en grands flocons. Ce type de flocculation est appelé «*flocculation par pontage*» et il s'agit d'un autre mécanisme important de flocculation [179]. On peut conclure que le mécanisme de pontage est particulièrement spécifique aux flocculants de gros poids moléculaires (MW). En conséquence, l'effet de pontage est fortement lié à la structure et à la longueur des chaînes polymériques dans la solution aqueuse (c'est-à-dire à la morphologie et à la conformation de la chaîne).

Selon Cho et al [184], les effet de pontage peuvent être améliorés avec une conformation plus étendue de la chaîne polymérique de flocculant. Par conséquent, l'augmentation du poids moléculaire (PM) du polymère peut donner habituellement une taille hydrodynamique plus grande et de meilleurs effets de pontage.

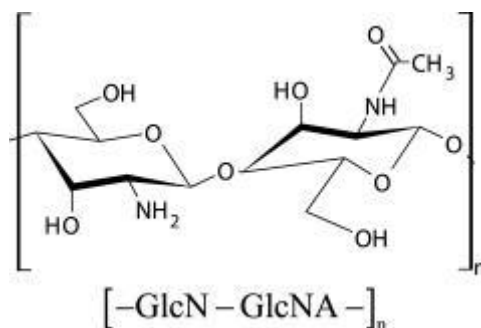


Fig. II. 2 : Représentation schématique de l'unité répétitive GlcN et GlcNAc du chitosane [185]

Concernant le chitosane, il existe un certain nombre de facteurs affectant en solution la flexibilité et la conformation de sa chaîne, à savoir : le DD, le MW, le pH et la force ionique du milieu. Un autre facteur important qui ajoute une complexité supplémentaire à l'effet du DD sur la conformation de la chaîne est la distribution des unités GlcNAc (N-acétyl-glucosamine) et GlcN (N-glucosamine) le long du squelette polymérique du chitosane figure (II. 2). L'étude menée par Skovstrup et al [186], a montré que la flexibilité de la chaîne polymérique du chitosane est principalement déterminée par la succession de nombre de séquences GlcN-

GlcNAc. Tandis que, la succession des séquences GlcNAc-GlcNAc, GlcNAc-GlcN et GlcN-GlcN stabilisent la conformation étendue de la chaîne via un certain nombre de liaisons hydrogène figure (II. 3).

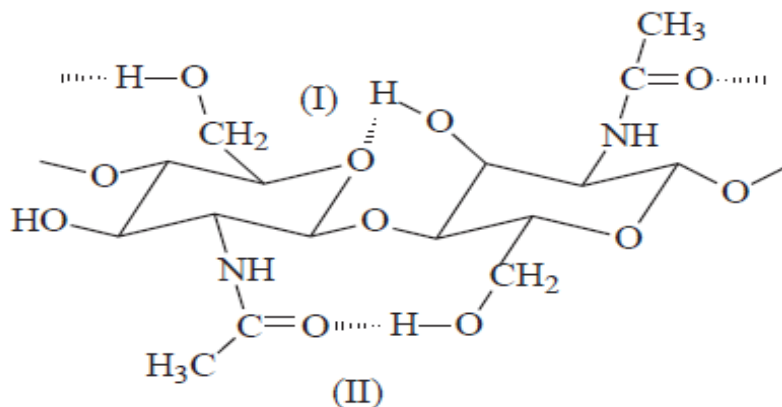


Fig. II. 3 : Liaison hydrogène intra-chaîne (I) et (II) du chitosane [181]

II. 2. 1. 4. Flocculation par piégeage (sweeping flocculation)

Le mécanisme par piégeage «*sweeping flocculation*» a été établi spécifiquement pour les coagulants inorganiques. L'aluminium et les sels de fer forment sous certaines conditions du pH, des flocons d'hydroxyde, qui pourraient efficacement amalgamer et entraîner les particules colloïdales présentes dans l'eau. De façon similaire, certains flocculants polymères à solubilité limitée pourraient piéger physiquement dans la masse précipitée de petits colloïdes présents dans l'eau.

En outre, les flocculants polymères et les solides en suspension pourraient généralement former des flocons de grande taille avec une structure tridimensionnelle semblable à un filet en flocculation [187]. Par ailleurs, les flocculants linéaires hydrosolubles de grande masse peuvent relier les flocons primaires par adsorption, ce qui provoque l'agrégation en grands flocons et les précipitations consécutives.

De plus, les squelettes de chaînes de flocculant polymère contiennent habituellement de nombreux groupes fonctionnels actifs. Ces derniers sont capables de réagir chimiquement ou de se lier avec les groupes fonctionnels présents sur les polluants. En ce qui concerne le chitosane, les groupes amino et hydroxyle disponibles toute au long de sa chaîne polymérique

peuvent chélater efficacement des petits colloïdes comme les ions métalliques, ainsi que d'autres composantes polluantes pour former des complexes insolubles [181].

II.2. 2. Paramètres affectant la floculation du chitosane

Comme il a été indiqué précédemment, de nombreux facteurs environnementaux externes influent efficacement sur la structure et les propriétés des flocculant polymères, et donc sur le mécanisme et la performance de la floculation. Cependant, les différents travaux publiés dans la littérature montrent que la performance du chitosane comme agent de coagulation/floculation dépend des facteurs suivants :

- L'origine et la nature du chitosane (c'est-à-dire ses caractéristiques intrinsèques telles que le degré de désacétylation DD et le poids moléculaire MW) ;
- L'influence de plusieurs variables telles que le type d'acide utilisé pour dissoudre le chitosane, les additifs utilisés pour le conditionnement, le temps de réaction, l'ajout de réactif comme aide coagulant, la dose du coagulant ajouté et la vitesse d'agitation ;
- La chimie des particules à flocculer (type et les propriétés physico-chimiques de polluants telles que la polarité et l'hydrophobicité) ;
- Les conditions physiques de la solution à traiter telles que le pH, la force ionique, le potentiel zêta, la couleur, la concentration des particules colloïdales et la température.

II.2.3. Interaction du chitosane avec les particules solides inorganiques (Argiles)

Le chitosane manifeste des interactions avec toute particule solide en suspension dans un milieu aqueux, et qui possède des charges de surface. La plupart des solides, plus particulièrement ceux de nature inorganique présentant une granulométrie très fine et/ou une porosité très élevée et une affinité envers l'eau, peuvent rester en suspension dans l'eau. Parmi les solides dont les surfaces satisfont à ces conditions, les argiles occupent une place privilégiée, car leur dispersion dans l'eau peut produire des turbidités assez persistantes, et seule l'utilisation d'un agent de coagulation-floculation aussi puissant que le chitosane peut en venir à bout.

D'après les différents travaux rapportés dans la littérature, la performance du chitosane dans la coagulation/floculation des suspensions d'argiles dépend de plusieurs facteurs. Cependant, l'effet du degré de désacétylation (DD) et de poids moléculaire (MW) ont été étudiés dans l'étude menée par Li et al [188]. Dans cette étude, les auteurs ont testé des chitosanes à différents DD et MW pour la floculation des suspensions de bentonite préparés avec de l'eau déminéralisée (DW) et de l'eau du robinet (TW) respectivement. L'effet de ces deux paramètres (DD et MW) a été évalué par les mesures de la turbidité et le potentiel zêta de surnageant. Les résultats ont montrés que la floculation maximale des suspensions de bentonite a été obtenue avec le chitosane présentant une masse moléculaire de 232 KDa. Les doses de 20 mg/L et 5 mg/L du chitosane (MW 232 KDa) enregistrées dans DW et TW respectivement ne dépend pas du DD (54 à 95 %) et du pH de la suspension de bentonite.

Par contre, les chitosanes présentants (Mw 1.5 KDa, DD 95.2%) n'ont pas réussi à atteindre la turbidité résiduelle requise (10 NTU) dans DW, Alors que de bons résultats ont été obtenus dans TW en utilisant des doses de 5 à 20 mg/L.

Les auteurs ont suggéré que la performance de floculation observée dans TW est due probablement à la présence de sels dans ces eaux, et que le mécanisme impliquant la floculation des suspensions de bentonite est un mécanisme combinant la neutralisation de charge et le pontage.

L'effets de pH et les additifs de conditionnement, ont été rapportés dans l'étude menée par Chatterjee et al [189]. Dans cette étude les auteurs ont étudié le conditionnement du chitosane en utilisant quatre sels différents (Na_2SO_4 , NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et KHSO_4) en milieu acide de H_2SO_4 . Ainsi que l'optimisation de l'état de traitement afin d'améliorer l'efficacité de la coagulation des suspensions de bentonite. La coagulation de 5 g/L de suspension de bentonite a été réalisée en utilisant du chitosane dissous dans l'acide acétique. La concentration optimale de chitosane nécessaire pour une coagulation maximale de la suspension de bentonite était de 5 mg/L.

Les résultats de cette étude ont montré que parmi les cinq additifs utilisés pour le conditionnement, l'additif NaHSO_4 , s'est révélé être le plus efficace pour améliorer l'efficacité de coagulation du chitosane. Ils ont montrés aussi que la coagulation était maximale lorsqu'il était conditionné par 0.05 mM de NaHSO_4 . De plus, le chitosane conditionné au NaHSO_4 a montré une meilleure efficacité de coagulation dans toute la gamme du pH (3-8) testés par

rapport au chitosane non conditionné. Par ailleurs, la coagulation de la suspension de bentonite par le chitosane s'est révélée diminuer avec l'augmentation du pH de la suspension. Cependant, en utilisant 5 mg/L de chitosane conditionné au NaHSO₄ à pH 6, le pourcentage d'élimination des suspensions de bentonite a été augmenté de 76 % à 88 % par rapport au chitosane non conditionné.

L'étude de l'effet de la turbidité initial, du pH et du temps de sédimentation sur la turbidité résiduelle d'une suspension d'argile a été également rapporté dans l'étude menée par Jadhav et Mahajan [190]. Dans cette étude les essais de coagulation par le chitosane ont été effectués sur des eaux troubles synthétiques préparées à partir d'argile locale, avec une turbidité élevée (314.4 NTU), moyenne (146.8 NTU) et faible (34.2 NTU).

Dans cette étude les auteurs, ont essayé une nouvelle technique qui adopte deux traitements successifs qui utilisent des processus de coagulation, de floculation et de sédimentation. Les résultats ont montré que le chitosane produit une élimination appréciable de la turbidité à pH approximativement neutre. Cependant, avec le procédé conventionnel à une dose de 1.5 mg/L du coagulant, le taux d'abattement maximal de la turbidité était de 61.9, 84.1 et 94.0 % avec des turbidités résiduelles de 13.0, 18.8 et 23.3 NTU respectivement, en utilisant une eau faible, moyenne et haute turbidité respectivement. Par contre, en utilisant le chitosane comme aide coagulant, les résultats étaient très prometteurs ; les turbidités résiduelles enregistrées étaient de 8.6, 4.8 et 5.8 NTU pour les turbidités initiales de 34.2, 146.8 et 314.4 NTU.

Les résultats expérimentaux de cette étude ont prouvé que l'efficacité d'élimination de la turbidité de la nouvelle technique utilisée était supérieure à celle du procédé conventionnel adopté par l'OMS pour le traitement d'eau potable. Les auteurs ont révélé que l'efficacité d'élimination a été augmentée de 5 à 28 % avec environ 75 % d'économie sur la dose d'alun dans un temps de sédimentation de 30 minutes seulement. En outre, la boue produite était moins volumineuse et facilement biodégradable et que les floccs formés étaient gros et facilement décantables.

L'influence de la dose de flocculant et la nature d'argile utilisée comme aide coagulant sur l'efficacité de floculation du chitosane a été rapportée dans l'étude menée par Haung et Chen [191]. Dans cette étude, la faisabilité de l'application de chitosane préparé à partir de la

chitine de crabe pour la coagulation des suspensions de bentonite et de kaolinite a été évaluée dans différentes conditions.

Les résultats ont indiqué que la performance de coagulation du chitosane a été beaucoup plus meilleure avec les suspensions de bentonite que celle de la kaolinite. Les auteurs ont démontré que la dose adéquate du chitosane est un facteur majeur pour évaluer l'efficacité de floculation du chitosane. Ils ont indiqué également que la relation entre la dose optimale du chitosane et la turbidité de la suspension de bentonite a été présentée sous forme d'une corrélation linéaire. Dans cette étude les auteurs ont conclu que la neutralisation des charges n'était pas le mécanisme majeur contrôlant la formation de floc pour la coagulation du chitosane.

L'effet de milieu (acide, neutre et alcalin) sur l'efficacité de floculation du chitosane ainsi que sur le mécanisme impliqué a été rapporté dans l'étude menée par Roussy et al [192]. Dans cette étude le chitosane dissous dans de l'acide acétique a été utilisé pour la coagulation et la floculation des colloïdes de bentonite. L'influence de pH a été aussi étudiée. Les expériences ont été réalisées à différentes concentrations de chitosane et à différents pH sur des suspensions préparées avec différentes quantités de bentonite.

Les auteurs ont révélé qu'à pH 5 (milieu acide), la protonation des groupes amino conduit à un effet de coagulation, et que seulement des quantités très faibles de polymère sont nécessaires pour obtenir une décantation rapide et efficace des colloïdes. A un pH proche du neutre, un mécanisme différent a été impliqué dans l'effet de floculation de la chaîne polymérique du chitosane (de plus grandes quantités de polymère étaient habituellement requises).

Références bibliographiques

1. Kimball, B.A., E. Callender, and E.V. Axtmann, *Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA*. Applied Geochemistry, 1995. **10**(3): p. 285-306.
2. Belkhiri, Lazhar Mouni, Lotfi Sheikhy Narany, Tiri, Ammar., *Evaluation of potential health risk of heavy metals in groundwater using the integration of indicator kriging and multivariate statistical methods*. Groundwater for Sustainable Development, 2017. **4**: p. 12-22.
3. Raskin, IlyaKumar, PBA Nanda Dushenkov, Slavik Salt, David E., *Bioconcentration of heavy metals by plants*. Current Opinion in biotechnology, 1994. **5**(3): p. 285-290.
4. Saha, Narottam Mollah, M. Z. I. Alam M. F. Safiur Rahman, M., *Seasonal investigation of heavy metals in marine fishes captured from the Bay of Bengal and the implications for human health risk assessment*. Food Control, 2016. **70**: p. 110-118.
5. Hu, Wenyong Huang, Biao Tian, Kang Holm, Peter E. Zhang, Yanxia., *Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk*. Chemosphere, 2017. **167**: p. 82-90.
6. Vigneri, R. Malandrino, P Giani, F. Russo, M. Vigneri, P., *Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer*. Molecular and Cellular Endocrinology.
7. Simate, Geoffry.S. Maledi, Nithabiseng Ochieng, Aoyi Ndlovu, Sehlislo Zhang, Jun Walubita, Lubida F., *Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(2): p. 2291-2312.
8. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of environmental management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
9. Kurniawan, Tonni Agustiono Chan, Gilbert YS Lo, Wai-Hung Babel, Sandhya., *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. Chemical engineering journal, 2006. **118**(1): p. 83-98.
10. Borbély, G. and E. Nagy, *Removal of zinc and nickel ions by complexation–membrane filtration process from industrial wastewater*. Desalination, 2009. **240**(1): p. 218-226.
11. Blöcher, C. Drda, J Mavrov, V Chmiel, H Lazaridis, NK Matis, KA., *Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater*. Water Research, 2003. **37**(16): p. 4018-4026.
12. Dabrowski, A. Hubicki, Z Podkoscielny, P Robens, E., *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 91-106.
13. Hunsom, M. Pruksathorn, K Damrongled, S Vergnes, H Duverneuil, P., *Electrochemical treatment of heavy metals (Cu 2+, Cr 6+, Ni 2+) from industrial effluent and modeling of copper reduction*. Water Research, 2005. **39**(4): p. 610-616.
14. Polat, H. and D. Erdogan, *Heavy metal removal from waste waters by ion flotation*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **148**(1): p. 267-273.
15. Aldrich, C. and D. Feng, *Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation*. Minerals engineering, 2000. **13**(10): p. 1129-113

16. Hua, Ming Zhang, SShujuan Pan, Bingcai Zhang, Weiming Lv, Lu Zhang, Quanxing., *Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **211**: p. 317-331.
17. Abdelfattah, Ibrahim Ismail, Adel A. Sayed, Fathy Al Almedolad, Ali Aboelghait, K. M., *Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2016. **6**: p. 176-183.
18. Lee, C.S., J. Robinson, and M.F. Chong, *A review on application of flocculants in wastewater treatment*. Process Safety and Environmental Protection, 2014. **92**(6): p. 489-508.
19. Alexander, J.T., F.I. Hai, and T.M. Al-Aboud, *Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: current state and future potential*. J Environ Manage, 2012. **111**: p. 195-207.
20. Gautam, R.K.M, Ackmez L, Giusy C, Mahesh C., *Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 239-259.
21. Monachese, M., J.P. Burton, and G. Reid, *Bioremediation and tolerance of humans to heavy metals through microbial processes: a potential role for probiotics?* Applied and environmental microbiology, 2012. **78**(18): p. 6397-6404.
22. Singh, Reena Gautam, Neetu M, Anurag G, Rajiv., *Heavy metals and living systems: An overview*. Indian journal of pharmacology, 2011. **43**(3): p. 246.
23. Solomon, F., *Impacts of metals on aquatic ecosystems and human health*. 2008.
24. Uddin, M.K., *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 438-462.
25. Ambashta, R.D. and M. Sillanpää, *Water purification using magnetic assistance: a review*. Journal of hazardous materials, 2010. **180**(1): p. 38-49.
26. Cooney, D.O., *Adsorption design for wastewater treatment* 1998: CRC Press.
27. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
28. Freundlich, H., *F. Uber die adsorption in lasugen*. J. Phys. Chem, 1906. **57**: p. 385.
29. Vimala, R. and N. Das, *Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 376-382.
30. Sari, A. and M. Tuzen, *Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (Ulva lactuca) biomass*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 302-308.
31. Chen, H. and J. Zhao, *Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgit*. Adsorption, 2009. **15**(4): p. 381-389.
32. Witek-Krowiak, A., R.G. Szafran, and S. Modelski, *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent*. Desalination, 2011. **265**(1): p. 126-134.
33. Saikia, J.S, Yeasin S, Bedabrata D, Gopal., *Malachite nanoparticle: A potent surface for the adsorption of xanthene dyes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1166-1173.
34. Yuan, H.-p. Z, Jun-Hui L, Zhen-mei M, Hang W, Chu., *Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd 2+ by Streptomyces sp. K33 and HL-12*. Journal of hazardous materials, 2009. **164**(2): p. 423-431.
35. Ouadjenia-Marouf, F., *Removal of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solution by dam silt*. Arabian Journal of Chemistry, 2013. **6**(4): p. 401-406.

Références bibliographiques

36. Li, W., *Adsorption behavior of Cr (VI) ions on tannin-immobilized activated clay*. Chemical Engineering Journal, 2012. **193**: p. 88-95.
37. Chen, L. and X. Gao, *Thermodynamic study of Th (IV) sorption on attapulgite*. Applied Radiation and Isotopes, 2009. **67**(1): p. 1-6.
38. Foo, K. and B. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
39. Baudu, M., P. Le Cloirec, and G. Martin, *Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse*. The Chemical Engineering Journal, 1989. **41**(2): p. 81-89.
40. Zhou, M., *Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif*. Water research, 1998. **32**(4): p. 1109-1118.
41. Kouhila, M., A. Belghit, and M. Dagenet, *Approche expérimentale des courbes de sorption de la Menthe en vue d'un séchage par énergie solaire*. Revue générale de thermique, 1999. **2**: p. 61-68.
42. Ferradji, A. and A. Malek, *Isothermes d'Adsorption des Abricots Secs à 25 C et 45 C*. Rev. Energ. Ren, 2005. **8**: p. 39.
43. Febrianto, J., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2-3): p. 616-645.
44. Mittal, A., L. Kurup, and J. Mittal, *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers*. Journal of hazardous materials, 2007. **146**(1): p. 243-248.
45. Namasivayam, C. and D. Kavitha, *Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*. Dyes and pigments, 2002. **54**(1): p. 47-58.
46. Sakadevan, K. and H. Bavor, *Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems*. Water Research, 1998. **32**(2): p. 393-399.
47. Gupta, V.K., A. Rastogi, and A. Nayak, *Biosorption of nickel onto treated alga (Oedogonium hatei): application of isotherm and kinetic models*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **342**(2): p. 533-539.
48. Shukla, A., *The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **95**(1): p. 137-152.
49. Parham, H., B. Zargar, and R. Shiralipour, *Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **205-206**: p. 94-100.
50. Afkhami, A., T. Madrakian, and A. Amini, *Mo(VI) and W(VI) removal from water samples by acid-treated high area carbon cloth*. Desalination, 2009. **243**(1): p. 258-264.
51. Chatterjee, S., *Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide*. Bioresource Technology, 2009. **100**(11): p. 2803-2809.
52. Tian, Y., *Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **193**: p. 10-16.
53. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
54. Ghaedi, M., *Kinetic and equilibrium study of Alizarin Red S removal by activated carbon*. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012. **94**(1): p. 40-48.
55. Gautam, R.K., A. Mudhoo, and M.C. Chattopadhyaya, *Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1283-1291.

Références bibliographiques

56. Kosasih, A.N., *Sequestering of Cu (II) from aqueous solution using cassava peel (Manihot esculenta)*. Journal of hazardous materials, 2010. **180**(1): p. 366-374.
57. Kurniawan, A., *Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism*. Chemical engineering journal, 2011. **172**(1): p. 158-166.
58. Kurniawan, A., *Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **142**(1): p. 184-193.
59. Hu, X.-j., *Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics*. Journal of hazardous materials, 2011. **185**(1): p. 306-314.
60. Ren, X., *Comparative study of Pb (II) sorption on XC-72 carbon and multi-walled carbon nanotubes from aqueous solutions*. Chemical engineering journal, 2011. **170**(1): p. 170-177.
61. Zhou, Y., *Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent*. Separation and purification technology, 2011. **81**(2): p. 184-190.
62. Baral, S., *Removal of Cr (VI) from aqueous solution using waste weed, Salvinia cucullata*. Chemistry and Ecology, 2007. **23**(2): p. 105-117.
63. Wang, J. and C. Chen, *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review*. Biotechnology advances, 2006. **24**(5): p. 427-451.
64. Rao Popuri, S., *Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (Tamarindus indica) fruit shell-a comparative study*. Electronic Journal of Biotechnology, 2007. **10**(3): p. 358-367.
65. Liu, R., *Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose*. Desalination, 2007. **207**(1): p. 257-267.
66. Parvathi, K. and R. Nagendran, *Biosorption of Chromium from Effluent Generated in Chrome-Electroplating Unit using Saccharomyces cerevisiae*. Separation Science and Technology, 2007. **42**(3): p. 625-638.
67. Gokhale, S., K. Jyoti, and S. Lele, *Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent Spirulina platensis/Chlorella vulgaris biomass*. Bioresource Technology, 2008. **99**(9): p. 3600-3608.
68. Aksu, Z., *Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature*. Separation and Purification Technology, 2001. **21**(3): p. 285-294.
69. Lagergren, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. 1898.
70. Gerente, C., *Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007. **37**(1): p. 41-127.
71. Abdolali, A., *A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study*. Science of The Total Environment, 2016. **542, Part A**: p. 603-611.
72. Abdolali, A., *Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies*. Bioresource Technology, 2015. **193**: p. 477-487.
73. Ahmed Abd El Razek, A., *The mobility and speciation of lead and cadmium in Bahr El Baqar region, Egypt*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 685-691.
74. Ammari, T.G., *Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of Arundo donax reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase*. Ecological Engineering, 2014. **71**: p. 466-473.
75. Anastopoulos, I. and G.Z. Kyzas, *Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **209**: p. 77-86.

Références bibliographiques

76. Bhatnagar, A., *Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature*. Advances in Colloid and Interface Science, 2010. **160**(1–2): p. 1-15.
77. Dragan, E.S., *Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review*. Chemical Engineering Journal, 2014. **243**: p. 572-590.
78. Ghodbane, I., *Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 148-158.
79. Gupta, H. and P.R. Gogate, *Intensified removal of copper from waste water using activated watermelon based biosorbent in the presence of ultrasound*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **30**: p. 113-122.
80. Hossain, M.A., *Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: Experiments and sorption models*. Bioresource Technology, 2012. **113**: p. 97-101.
81. Kurniawan, A., *Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr(VI) removal from synthetic wastewater*. Ecological Engineering, 2011. **37**(6): p. 940-947.
82. Kushwaha, S. and P.P. Sudhakar, *Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study*. Journal of Environmental Radioactivity, 2013. **126**: p. 115-124.
83. Kwak, I.S., *Ruthenium recovery from acetic acid waste water through sorption with bacterial biosorbent fibers*. Bioresource Technology, 2013. **128**: p. 30-35.
84. Luo, S., et al., *Layer-by-layer strategy for adsorption capacity fattening of endophytic bacterial biomass for highly effective removal of heavy metals*. Chemical Engineering Journal, 2014. **239**: p. 312-321.
85. Moawed, E.A. and A.B. Abulkibash, *Selective separation of Light green and Safranin O from aqueous solution using Salvia persica (Miswak) powder as a new biosorbent*. Journal of Saudi Chemical Society, 2016. **20**, **Supplement 1**: p. S178-S185.
86. Moubarik, A. and N. Grimi, *Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution*. Food Research International, 2015. **73**: p. 169-175.
87. Ramrakhiani, L., *Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 1048-1064.
88. Saha, B. and C. Orvig, *Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(23–24): p. 2959-2972.
89. Shaker, M.A. and H.M. albishri, *Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid*. Chemosphere, 2014. **111**: p. 587-595.
90. Šillerová, H., *Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): Comparison with other biosorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **396**: p. 227-233.
91. Šillerová, H., *Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **80**: p. 260-270.
92. Ho, Y. and G. McKay, *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. Process Safety and Environmental Protection, 1998. **76**(4): p. 332-340.
93. Ho, Y. and G. McKay, *The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998. **76**(4): p. 822-827.
94. Ho, Y. and G. McKay, *Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash*. Journal of Environmental Science & Health Part A, 1999. **34**(5): p. 1179-1204.
95. Ho, Y., et al., *Study of the sorption of divalent metal ions on to peat*. Adsorption Science & Technology, 2000. **18**(7): p. 639-650.

Références bibliographiques

96. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. **136**(3): p. 681-689.
97. Ho, Y.-S., *Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods*. Water research, 2006. **40**(1): p. 119-125.
98. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. Chemical engineering journal, 1998. **70**(2): p. 115-124.
99. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
100. Ho, Y.-S. and G. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Water research, 2000. **34**(3): p. 735-742.
101. Ismadji, S., F.E. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Clay materials for environmental remediation*. Vol. 25. 2015: Springer.
102. Velde, B., *Composition and Mineralogy of Clay Minerals*, in *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*, B. Velde, Editor 1995, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 8-42.
103. Mockovčiaková, A. and Z. Orolínová, *Adsorption properties of modified bentonite clay*. Cheminé Technologija, 2009. **1**(50): p. 47-50.
104. Shichi, T. and K. Takagi, *Clay minerals as photochemical reaction fields*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. **1**(2): p. 113-130.
105. Murray, H.H., *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Vol. 2. 2006: Elsevier.
106. Grim, R.E., *Applied clay mineralogy*. GFF, 1962. **84**(4): p. 533-533.
107. Jozja, N., *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne*, 2003, Université d'Orléans.
108. Holtzapffel, T., *Héritage et diagenèse des smectites du domaine sédimentaire nord-atlantique (Crétacé, Paléogène)*. Bulletin de la Société Géologique de France, 1985. **1**(1): p. 25-33.
109. Weaver, C.E. and L.D. Pollard, *The chemistry of clay minerals*. 1973.
110. Miranda-Trevino, J.C. and C.A. Coles, *Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH*. Applied Clay Science, 2003. **23**(1-4): p. 133-139.
111. Bear, F.E., *Chemistry of the soil*. Soil Science, 1964. **98**(1): p. 70.
112. Mitchell, J.K. and K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*. 2005.
113. Brigatti, M., E. Galan, and B. Theng, *Structures and mineralogy of clay minerals*. Developments in clay science, 2006. **1**: p. 19-86.
114. Fjar, E., *Petroleum related rock mechanics*. Vol. 53. 2008: Elsevier.
115. Valášková, M. and G.S. Martynkova, *Vermiculite: structural properties and examples of the use*. Clay minerals in nature-their characterization, modification and application, InTech, 2012: p. 209-238.
116. Theng, B.K.G., *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Vol. 4. 2012: Elsevier.
117. Zacaroni, L.M., *Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça*. Food Control, 2015. **47**: p. 536-544.
118. Khan, T.A. and V.V. Singh, *Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay*. Toxicological & Environmental Chemistry, 2010. **92**(8): p. 1435-1446.
119. Priyantha, N. and A. Bandaranayaka, *Interaction of Cr(VI) species with thermally treated brick clay*. Environmental Science and Pollution Research, 2011. **18**(1): p. 75-81.
120. Alemayehu, D.D., S.K. Singh, and D.A. Tessema, *Assessment of the Adsorption Capacities of Fired Clay Soils From Jimma (Ethiopia) For the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution*. Universal Journal of Environmental Research & Technology, 2012. **2**(5).

Références bibliographiques

121. Rao, R.A.K. and M. Kashifuddin, *Adsorption studies of Cd (II) on ball clay: Comparison with other natural clays*. Arabian Journal of Chemistry, 2012.
122. Alshammari, A.G., *Equilibrium Study of Cobalt Ions Adsorption on Three Types of Natural Saudi Clays*. Research Journal of Environmental Toxicology, 2015. **9**(1): p. 17.
123. Eloussaief, M. and M. Benzina, *Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1–3): p. 753-757.
124. Bentahar, Y., *Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution*. Applied Clay Science, 2016. **119, Part 2**: p. 385-392.
125. Chaari, I., M. Medhioub, and F. Jamoussi, *Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate*. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 2011. **6**(2): p. 143-148.
126. Çoruh, S. and F. Geyikçi, *Adsorption of copper (II) ions on montmorillonite and sepiolite clays: equilibrium and kinetic studies*. Desalination and Water Treatment, 2012. **45**(1-3): p. 351-360.
127. Akafia, M.M., T.J. Reich, and C.M. Koretsky, *Assessing Cd, Co, Cu, Ni, and Pb Sorption on montmorillonite using surface complexation models*. Applied Geochemistry, 2011. **26**: p. S154-S157.
128. KetchaMbadcam, J., S. Dongmo, and D. Dingka'aNdangu, *Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Nickel (II) ions from Aqueous Solutions by Smectite Clay from Sabga-Cameroon*. International journal of current research, 2012. **4**(05): p. 162-167.
129. Anguile, J.J., *Effect of Solution parameters on the Adsorption of Cobalt (II) ions on Smectite from Cameroon: Equilibrium studies*. Journal of Academia and Industrial Research (JAIR), 2013. **2**(4): p. 210.
130. Kanematsu, M., *Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013. **106**: p. 404-428.
131. Jiang, W., *Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **262**: p. 55-63.
132. Mamindy-Pajany, Y., *Arsenic adsorption onto hematite and goethite*. Comptes Rendus Chimie, 2009. **12**(8): p. 876-881.
133. Kersten, M. and N. Vlasova, *Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures*. Applied Geochemistry, 2009. **24**(1): p. 32-43.
134. Kumar, A.S.K., *Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(1): p. 58-69.
135. Ji, M., *Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism*. Applied Surface Science, 2015. **344**: p. 128-136.
136. Shen, B., J. Chen, and S. Yue, *Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **203**: p. 216-223.
137. Gładysz-Płaska, A., *Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA*. Chemical Engineering Journal, 2012. **179**: p. 140-150.
138. Abou-El-Sherbini, K.S. and M.M. Hassanien, *Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper(II)*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **184**(1–3): p. 654-661.
139. Ma, L., et al., *Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 880-888.
140. Ma, L., *Simultaneous adsorption of Cd(ii) and phosphate on Al13 pillared montmorillonite*. RSC Advances, 2015. **5**(94): p. 77227-77234.

Références bibliographiques

141. Oubagaranadin, J.U.K., Z.V. Murthy, and V.P. Mallapur, *Removal of Cu (II) and Zn (II) from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of clay*. Comptes Rendus Chimie, 2010. **13**(11): p. 1359-1363.
142. Ma, B., et al., *Removal of Co²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM)*. Desalination, 2011. **276**(1–3): p. 336-346.
143. Goncharuk, V.V., *The removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonite modified with polyethylenimine*. Journal of Water Chemistry and Technology, 2010. **32**(2): p. 67-72.
144. Aziz, I., *Investigation of Adsorption of Lead (II) onto a Montmorillonite Clay modified by Humic Acid*. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2015. **37**(5).
145. Na, P., et al., *Arsenic adsorption on Ti-pillared montmorillonite*. Journal of chemical technology and biotechnology, 2010. **85**(5): p. 708-714.
146. Li, Y., et al., *TiO₂ pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation*. Chemical engineering journal, 2012. **191**: p. 66-74.
147. Vinuth, M., H.S.B. Naik, and J. Manjanna, *Remediation of hexavalent chromium from aqueous solution using clay mineral Fe (II)–montmorillonite: Encompassing anion exclusion impact*. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 1244-1250.
148. Luengo, C., V. Puccia, and M. Avena, *Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)-modified montmorillonite*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2–3): p. 1713-1719.
149. Liu, C., et al., *Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite*. Chemosphere, 2016. **144**: p. 1026-1032.
150. Zhao, Z., *Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **345**(2): p. 154-159.
151. Begg, J.D., *Pu(V) and Pu(IV) Sorption to Montmorillonite*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(10): p. 5146-5153.
152. Zhu, J., *Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements*. Chemosphere, 2011. **84**(4): p. 484-489.
153. Chen, C., *Progenitor-like cells derived from mouse kidney protect against renal fibrosis in a remnant kidney model via decreased endothelial mesenchymal transition*. Stem Cell Research & Therapy, 2015. **6**(1): p. 239.
154. Kumar, A.S.K., *A meticulous study on the adsorption of mercury as tetrachloromercurate (II) anion with trioctylamine modified sodium montmorillonite and its application to a coal fly ash sample*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(35): p. 11312-11327.
155. de Pablo, L., M.L. Chávez, and M. Abatal, *Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite*. Chemical engineering journal, 2011. **171**(3): p. 1276-1286.
156. Wu, P., et al., *Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite*. Geoderma, 2011. **164**(3–4): p. 215-219.
157. Franco, F., *Low-cost aluminum and iron oxides supported on dioctahedral and trioctahedral smectites: A comparative study of the effectiveness on the heavy metal adsorption from water*. Applied Clay Science, 2016. **119**, Part 2: p. 321-332.
158. Olu-Owolabi, B.I., D.B. Popoola, and E.I. Unuabonah, *Removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from Aqueous Solution by Bentonite Clay Modified with Binary Mixture of Goethite and Humic Acid*. Water, Air, & Soil Pollution, 2010. **211**(1): p. 459-474.
159. Sandy., *Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite)*. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2012. **6**(1): p. 58-66.

Références bibliographiques

160. Guerra, D.J.L., *Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects*. Water Resources and Industry, 2013. **4**: p. 32-50.
161. Anirudhan, T.S., S. Jalajamony, and S.S. Sreekumari, *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites*. Applied Clay Science, 2012. **65–66**: p. 67-71.
162. Bajda, T., B. Szala, and U. Solecka, *Removal of lead and phosphate ions from aqueous solutions by organo-smectite*. Environmental technology, 2015. **36**(22): p. 2872-2883.
163. Pereira, F.A.R., *Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions*. International Journal of Biological Macromolecules, 2013. **61**: p. 471-478.
164. Soltermann, D., *Fe (II) sorption on a synthetic montmorillonite. A combined macroscopic and spectroscopic study*. Environmental science & technology, 2013. **47**(13): p. 6978-6986.
165. Lakshmipathiraj, P., *Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **136**(2): p. 281-287.
166. Wainipee, W., *The effect of crude oil on arsenate adsorption on goethite*. Water Research, 2010. **44**(19): p. 5673-5683.
167. Rao, R.A.K. and M. Kashifuddin, *Pottery glaze—An excellent adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solution*. Chinese Journal of Geochemistry, 2012. **31**(2): p. 136-146.
168. Nourani, M., *Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: Optimization through response surface methodology (RSM)*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(2): p. 1996-2003.
169. Kempainen, K., *Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers*. Chemical Engineering Science, 2016. **148**: p. 256-266.
170. Zhang, B., *Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **436**: p. 443-449.
171. Choy, S.Y., *Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal*. Ecological Engineering, 2016. **94**: p. 352-364.
172. Nnaji, N., *Modelling the coag-flocculation kinetics of cashew nut testa tannins in an industrial effluent*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(4): p. 1930-1935.
173. Devrimci, H.A., A.M. Yuksel, and F.D. Sanin, *Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment*. Desalination, 2012. **299**: p. 16-21.
174. Ahmed, S. and S. Ikram, *Chitosan & its derivatives: a review in recent innovations*. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2015. **6**(1): p. 14.
175. Rinaudo, M., *Chitin and chitosan: properties and applications*. Progress in polymer science, 2006. **31**(7): p. 603-632.
176. Ahmad, M., *Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment*. Langmuir, 2015. **79**: p. 109-155.
177. Zhang, Z. and H. Cui, *Biodegradability and biocompatibility study of poly (chitosan-g-lactic acid) scaffolds*. Molecules, 2012. **17**(3): p. 3243-3258.
178. Zuo, X., *Preparation and evaluation of novel thiourea/chitosan composite beads for copper (II) removal in aqueous solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(3): p. 1249-1255.
179. Gregory, J. and S. Barany, *Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures*. Advances in Colloid and Interface Science, 2011. **169**(1): p. 1-12.

Références bibliographiques

180. Guibal, E., *A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants*. Separation Science and Technology, 2006. **41**(11): p. 2487-2514.
181. Yang, R., *A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment*. Water research, 2016. **95**: p. 59-89.
182. Chiappisi, L. and M. Gradzielski, *Co-assembly in chitosan–surfactant mixtures: thermodynamics, structures, interfacial properties and applications*. Advances in Colloid and Interface Science, 2015. **220**: p. 92-107.
183. Renault, F., *Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach*. European Polymer Journal, 2009. **45**(5): p. 1337-1348.
184. Cho, J., *Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength*. Journal of Food Engineering, 2006. **74**(4): p. 500-515.
185. Aztatzi-Pluma, D., *Study of the molecular interactions between functionalized carbon nanotubes and chitosan*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(4): p. 2371-2378.
186. Skovstrup, S., *Conformational flexibility of chitosan: a molecular modeling study*. Biomacromolecules, 2010. **11**(11): p. 3196-3207.
187. Yang, Z., *Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **254**: p. 36-45.
188. Li, J., et al., *Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight*. International Journal of Biological Macromolecules, 2013. **62**: p. 4-12.
189. Chatterjee, T., S. Chatterjee, and S.H. Woo, *Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer*. Chemical Engineering Journal, 2009. **148**(2–3): p. 414-419.
190. Jadhav, M.V. and Y.S. Mahajan, *Investigation of the performance of chitosan as a coagulant for flocculation of local clay suspensions of different turbidities*. KSCE Journal of Civil Engineering, 2013. **17**(2): p. 328-334.
191. Huang, C. and Y. Chen, *Coagulation of colloidal particles in water by chitosan*. Journal of chemical technology and biotechnology, 1996. **66**(3): p. 227-232.
192. Roussy, J., *Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions*. Water research, 2005. **39**(14): p. 3247-3258.

*Chapitre III : Protocole de préparation
et les techniques de caractérisation des
argiles utilisées*

III.1 Présentation des argiles étudiées

Ce chapitre est consacré aux deux phases de préparation et de caractérisation de deux argiles locales Algériennes pour servir de support de traitement des eaux chargées en métaux toxiques. Le premier échantillon d'argile a été prélevé sur un site connu dénommé Roussel du gisement de Hammam Bouhrara situé à 25 Km au nord-est de Maghnia. Le gisement est exploité par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). Le deuxième échantillon d'argile a été extrait d'un gisement non connu, exploité uniquement par la population locale comme argile de poterie et dans le revêtement des habitations anciennes, appelé communément en langue tamazight «*thumilte*». Le gisement est situé dans les hauteurs de DRAA ELMIZAN à quelques kilomètres de chef-lieu de la wilaya de Tizi-Ouzou.

III. 2 Protocole de préparation des argiles

Les deux échantillons argileux ont été extraits sous forme de gros blocs, ils se présentent en masse onctueuse, de couleur blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide.

III.2. 1. Purification des argiles brutes :

Après traitement mécanique (broyage et tamisage), les échantillons bruts, sont réduits en grains de diamètre inférieur ou égal à 0.2 mm.

III.2. 1. 1. Lavage à l'acide chlorhydrique :

Les argiles forment des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses. Ces impuretés peuvent être éliminées par lavage à l'acide relativement dilué.

Cependant, 500 g de chaque échantillon d'argile brute a été d'abord délayés dans six litres d'eau distillée sous agitation pendant quatre heures et laissée au repos toute une nuit pour permettre aux feuillets des argiles de se disperser Figure (III. 1).

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées



Fig. III. 1 : dispersion de l'argile brute dans l'eau distillée

Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50 μm puis acidifiée par HCl 5 10^{-2} N, jusqu'à un pH compris entre 2 et 3. La suspension acidifiée est ensuite mise dans des éprouvettes hautes de deux litres sous agitation pendant quatre heures figure (III. 2).



Fig. III. 2 : acidification de la suspension d'argile sous agitation

Après l'opération de l'acidification, le mélange a été lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent. Ensuite, la suspension a été mise sous agitation pendant quatre heures. La fraction supérieure (sur une hauteur de 20 cm) avait subi une deuxième sédimentation durant six heures. L'argile en suspension dans l'eau sur une hauteur de 15 cm a été ensuite récupérée.

III. 2. 2. Modification des argiles

III. 2. 2. 1. Modification par NaCl

L'argile de Maghnia (AM) et l'argile de Tizi-Ouzou (AT) récupérées après l'opération de lavage ont été rendues sodiques par imprégnation dans une solution de NaCl 1 N sous agitation mécanique. Ensuite lavées à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), puis les suspensions ont été exposées au soleil jusqu'à évaporation complète de l'eau. Le solide obtenu est désigné par la suite par l'argile sodique Fig. III.3.



Fig. III. 3 : argile-sodique

III.2. 2. 2. Modification par hexamétaphosphate de sodium (HMPS)

50 g de l'argile de Tizi-Ouzou (AT) obtenue après l'étape de purification a été mise dans l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 8 heures. A la fin de l'agitation, on obtient une solution colloïdale qu'on verse dans des éprouvettes de 2 litres. On laisse reposer pendant une nuit, ce qui permet un gonflement des feuillettes de l'argile. Après cette étape, on ajoute une quantité d'hexamétaphosphate de sodium en poudre à raison de 50 g.L^{-1} à la suspension d'argile qu'on mis immédiatement sous agitation mécanique pendant 8 heures ensuite on laisse décanter toute une nuit.

Après une nuit de décantation, on constate l'apparition d'un liquide surnageant qu'on pipete pour le faire remplacer à nouveau par la même quantité d'hexamétaphosphate de sodium ajouter auparavant.

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

Le mélange est agité à nouveau pendant 8 heures puis décanté pendant une nuit. Cette opération a été répétée 5 fois afin de s'assurer de l'incorporation complète d'hexamètophosphate de sodium dans les particules d'argile. Après la centrifugation de la suspension, le culot obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'hexamètophosphate de sodium. L'argile obtenue après ces étapes est désignée par AT-HMPS.

III.3. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir :

La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles, la fluorescence X (FX) pour estimer la composition chimique de ces argiles, la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux présents dans les argiles et la thermogravimétrie laser pour estimer la taille granulométrique des particules argileux.

III.3. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très significative dans l'étude des cristaux à l'état solide. C'est une technique indispensable pour identifier les différents minéraux des argiles naturelles.

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre les faisceaux de rayons X et la matière. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

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

Avec :

λ : La longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : L'angle de réflexion ;

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

d_{hkl} : La distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å) ;

n : l'ordre de réflexion

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

En effet, l'étude des argiles par la technique de diffraction des rayons X permet la détermination de la composition minéralogique de ces matériaux. Elle permet ainsi de connaître les différentes phases argileuses et celles des minéraux associés. Pour y parvenir, il faut se baser sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres. Cependant, le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interarticulaire d aux angles 2θ enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

III. 3. 1. 1. Principe et conditions d'analyse

Les échantillons d'argiles qui font l'objet de ce travail ont été finement broyés et tamisés à travers un tamis dont la dimension des pores est inférieure à 0.2 mm, ce qui permet d'obtenir une granulométrie homogène. Les poudres obtenues ont été compactées sur les portes échantillons adéquats afin d'obtenir une surface bien plane, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

L'étude cristallographique de nos échantillons a été effectuée sur un diffractomètre PANalytical : XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV équipé des logiciels pour l'acquisition et le traitement des données (Data Collector de PANalytical et High Score Plus de PANalytical). L'onde monochromatique provient d'une anticathode de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Å). Angle de départ [2θ .] : 2,0000 ; angle final [2θ .] : 70,0000 ; Taille du pas [2θ .] : 0,0170 et temps du pas [s] : 91,7599.

III. 3. 2. Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet de déterminer et de quantifier la composition élémentaire des constituants d'un échantillon. C'est une méthode spectroscopique non destructive de l'échantillon. Elle permet de mesurer des échantillons très variés.

III. 3. 2. 1. Principe de la technique

Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). L'ionisation des atomes préalable à l'émission de fluorescence, est assurée par irradiation de l'échantillon par un rayonnement X primaire ou par bombardement d'électrons (5 à 60 KeV). Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire, en analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. En théorie, ce type de spectroscopie permet d'identifier tous les éléments chimiques à partir du Bore.

L'analyse de nos échantillons est faite avec un spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) de type Bruker-Axs : S8 TIGER. Anode en rhodium, équipé d'un logiciel pour le traitement des données (Spectra plus). Le protocole opératoire de l'analyse est le suivant :

Les deux échantillons d'argiles séchés broyés en poudre fine, sont mélangés à des tétra-borates de lithium, puis fondus à 1200 °C afin d'obtenir un verre transparent homogène (perle boratée) qui sera utilisé pour l'analyse des éléments majeurs. Pour l'analyse des éléments traces, les échantillons sont mélangés à un liant pour subir un pressage et obtenir des pastilles. Les perles ou les pastilles obtenues sont soumises à une source de rayonnement X primaire. Ils s'ensuivent une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique des échantillons à analyser.

Les concentrations inconnues des éléments d'un échantillon sont déterminées par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

III. 3. 3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Par ailleurs, seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'adsorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaison.

Les mesures par transformée de fourrier des absorbances permet d'en effectuer à des teneurs et quantités de matières très faibles. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

Dans ce travail nos échantillons ont été analysés par un Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO.FR/IR-4200. La surface est un filament au Ni/Cr, bobiné sur une plaque réfractaire muni d'un interféromètre de type MICHELSON, placé entre la source et l'échantillon.

III. 3. 4. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique optique qui permet de déterminer, à partir d'un système dispersé la distribution des tailles de ses particules, sa densité et sa surface spécifique.

Une particule est un ensemble de dipôles atomiques, si on applique un rayon incident monochromatique à cette particule, les dipôles qu'elle contient réémettent chacun un champ électromagnétique dans toutes les directions induisant ainsi des interférences constructives et destructives (figure III. 4). La direction de ces interférences (diffraction) dépend de la position des dipôles, donc de la taille et de la forme de la particule. Lorsque les particules sont disposées de façon aléatoire et suffisamment espacées, on considère dans ce cas que la figure de diffraction obtenue est formée de la somme des figures de diffraction élémentaire de chaque particule.

Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille.

L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent).

La diffraction de Fraunhofer, convient quand le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas des sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction α au diamètre d des particules et à la longueur d'onde du faisceau selon l'équation (IV. 4) :

$$\sin \alpha = 1,22 \lambda/d \quad (\text{IV. 4})$$

Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie qui se base sur l'approximation de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation.

Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion. Dans cette étude les suspensions aqueuses, préalablement dispersé dans un milieu liquide (sous ultra-sons) de l'argile AT ont été préparées de façon à ne pas dépasser une obscurité de 40 %. Cependant, les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé.

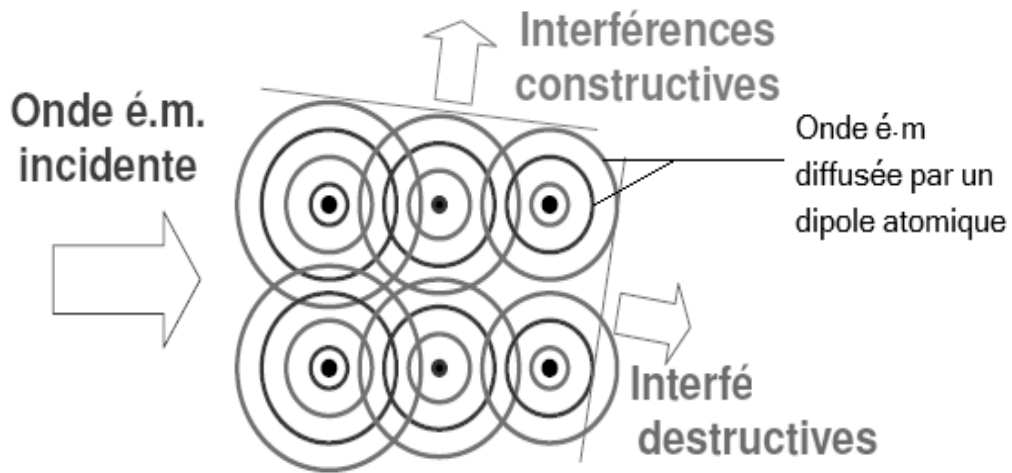


Figure III. 4: Principe de la mesure granulométrique par diffraction de lumière

Dans ce travail, l'appareil utilisé est un granulomètre laser de marque MASTERSIZER 2000 (figure III. 5), qui fournit directement les distributions de tailles des particules, la densité et la surface spécifique des échantillons. Ces données et autres sont fournies après traitement informatique des données par le logiciel accompagnant.



Fig III. 5 : Appareil de granulométrie laser (MASTERSIZER 2000)

III. 3. 5. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) est le pH de la solution pour lequel les charges positives sont compensées par les charges négatives à la surface d'un solide; c'est-à-dire, le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide a une charge de surface globalement nulle.

Le pH de point de charge nulle des échantillons d'argile utilisées a été déterminé selon le protocole expérimental proposé par Smiciklas et al [1]. Pour ce faire, des solutions de KNO_3 de concentration 0,1 M et de pH initial allant de 2 à 12 sont mises chacune en contact avec une quantité précise de chaque argile à raison de 3 g.L^{-1} , sous agitation magnétique à 300 tpm pendant 24 heures. après 24 h le pH du surnageant de chaque mélange a été mesuré par un pH-mètre.

III.4. Protocole de sorption de cuivre et zinc par les argiles utilisées

III.4. 1. Essais de sorption en batch

La sorption de cuivre et zinc a été étudiée en fonction du temps, du pH de milieu et la concentration initial des métaux en question. Les essais ont été réalisés dans un réacteur ouvert à température fixe selon le schéma présenté dans la figure (III. 6). Les solutions métalliques ont été préparées à partir des sels de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Le pH de la suspension a été ajusté par l'acide nitrique dilué et/ou par l'hydroxyde de sodium dilué. Les suspensions prélevées au fur-à-mesure de l'expérience de sorption à différents temps de contact ont été centrifugées à une vitesse de 4000 tpm pendant 30 minutes puis filtrées à travers une membrane de porosité $0,45 \mu\text{m}$. Les filtrats obtenus sont acidifiés par ajout de quelques gouttes de l'acide nitrique concentré puis analysés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).



Fig. III. 6: Essai de sorption en batch

En parallèle de l'expérience de sorption, l'évaluation de la variation du pH de la solution a été suivie au cours de procédé de sorption.

L'évaluation de l'efficacité de procédé de sorption a été réalisée par la détermination de la capacité de sorption des argiles (q_e) exprimée en mg de métal par gramme d'argile utilisée (équation III. 2) ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal (E) exprimé en pourcentage du métal retenu par les argiles (équation IV. 3).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_0} V \quad (III. 2)$$

$$E = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (III. 3)$$

Où

C_0 : Concentration initiale du métal en $mg.L^{-1}$

C_e : Concentration du métal en $mg.L^{-1}$ à l'équilibre

V : Volume de la solution métallique en L

m_0 : Masse des argiles en g

III. 4. 2. Suivi de la cinétique de sorption

Pour étudier les cinétiques de sorption des ions Cu (II) et Zn (II) par les échantillons d'argiles utilisées à 25 °C. Une quantité de chaque argile a raison de 3 g.L⁻¹ a été mise en contact avec une solution contenant 100 mg.L⁻¹ de chaque métal. Ces doses ont été choisies après optimisation de ces paramètres. La cinétique de sorption a été suivie et mesurée à des intervalles de temps allant de 5 à 150 minutes.

Au bout de chaque intervalle, la concentration résiduelle en ion métallique de chaque prise d'essai ainsi que le pH de la solution sont mesurés à fin de suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité des deux adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique sur les argiles utilisées a été réalisée.

III.4. 3. Effet du pH de la solution

L'influence du pH sur la sorption de cuivre et zinc par les argiles a été étudié en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes conditions expérimentales appliqués dans la section précédente (III.4.2). Les valeurs du pH explorés varient de 3 à 8. Le choix de cette gamme du pH a été estimé après l'étude des diagrammes de distribution des espèces en solution de chaque métal, déterminés grâce au logiciel MEDUSA. Les suspensions ont été agitées pour une durée de temps qui correspond au temps d'équilibre de deux heures, déterminé par l'étude cinétique de sorption.

III. 4. 4. Effet de la concentration métallique initiale

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. C'est un outil simple et significatif pour évaluer l'affinité adsorbant-adsorbat. En effet, les résultats peuvent être modélisés par des modèles empiriques, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration initiale de cuivre et de zinc sur les argiles utilisés en faisant varier la concentration initiale de ces métaux de 10 mg.L⁻¹ à 150 mg.L⁻¹. Le rapport solide-liquide utilisés est 3 gramme d'argile dans 1 litre de solution.

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

Le pH de la solution a été fixé à 6 et le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique de sorption (2 heures).

III. 5. Analyse des métaux par Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'adsorption est utilisée pour faire un dosage sur un élément connu.

III. 5. 1. Principe de l'analyse

La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique. La solution est ainsi envoyée sous la flamme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air, ou acétylène/air/péroxyde d'azote). Les ions en solution vont alors passer à l'état d'atome. On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser.

On mesure l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'ion en solution. Cela permet le dosage de l'analyte après avoir réalisé une courbe de calibration bien-sûr.

III. 5. 2. Etapes suivies pendant l'analyse

Préalablement à la préparation de la solution filles par dilution de la solution mère afin de pouvoir tomber dans la gamme adéquat de chaque métal, nous avons suivi les étapes suivantes :

- 1) *Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;*
- 2) *Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance ;*
- 3) *Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation ;*
- 4) *Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant (eau déminéralisée) ;*
- 5) *Mesurer l'absorbance des standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser ;*

Chapitre III : Protocole de préparation et les techniques de caractérisation des argiles utilisées

- 6) *Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration des standards ;*
- 7) *Passer les échantillons à doser et lire les concentrations en mg.L^{-1} .*

Les analyses par spectrométrie d'absorption atomique de nos échantillons ont été réalisées au niveau de centre de recherche en analyse physico-chimique (CRAPC). L'appareil utilisé est de marque **Agilent Graphite Tube Atomizer GTA 120**.

*Chapitre IV : Caractérisation des
Argiles utilisées*

Pour pouvoir estimer les propriétés des argiles étudiées, notamment celles de la région de Tizi-Ouzou et afin de comprendre les mécanismes d'interactions adsorbant/adsorbât. Nous avons consacré ce chapitre à la présentation des résultats les plus pertinents de la caractérisation physico-chimique la plus fine, ainsi que les interprétations les plus significatives possibles.

IV. 1 Analyse minéralogique par diffraction de poudre (DRX)

L'analyse minéralogique des échantillons d'argiles utilisées a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre PANalytical : XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV, longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ (K_{α} (Cu)). Le diffractomètre est accompagné d'un logiciel pour l'acquisition des données : *DataCollector de PANalytical* et d'un logiciel pour traitement des données : *HighScore Plus de PANalytical*.

Pour l'identification de phases minéralogiques présentées dans les diffractogrammes illustrés dans la figure (V.1). Les positions et les intensités de pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File-International Center for Diffraction Data) et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD.

Le diffractogramme de l'argile de Maghnia présenté dans la figure (IV. 1a), révèle la présence d'un pic avec une distance basale d_{001} de 15,38 Å correspondant à une montmorillonite sodique. La présence de l'illite a été aussi nettement observée vers la réflexion 10,03 Å. La bentonite de Maghnia contient aussi du quartz dont les raies se manifestent vers les réflexions 4,26 Å et 3,34 Å. On constate aussi la présence de feldspath qui se manifeste avec des raies vers 6,45 Å et 3,32 Å.

Le diffractogramme de l'échantillon d'argile de Tizi-Ouzou illustré sur la figure (IV. 1b) met en évidence la présence de plusieurs phases minérales cristallines (Tableau IV. 1).

Des réflexions caractéristiques de la montmorillonite ont été détectées à 12,18 Å, 4,47 Å et 1,90 Å. La présence de la calcite a été aussi nettement observée vers 3,03, 2,28 Å, 2,09 Å et 1,87 Å. Nous soulignons aussi la présence du quartz et de la cristobalite comme minéraux associés. Les réflexions du quartz se manifestent vers 3,34 Å, tandis que les pics de la cristobalite apparaissent vers 4,03Å, 3,12, 2,89 Å et 2,48 Å.

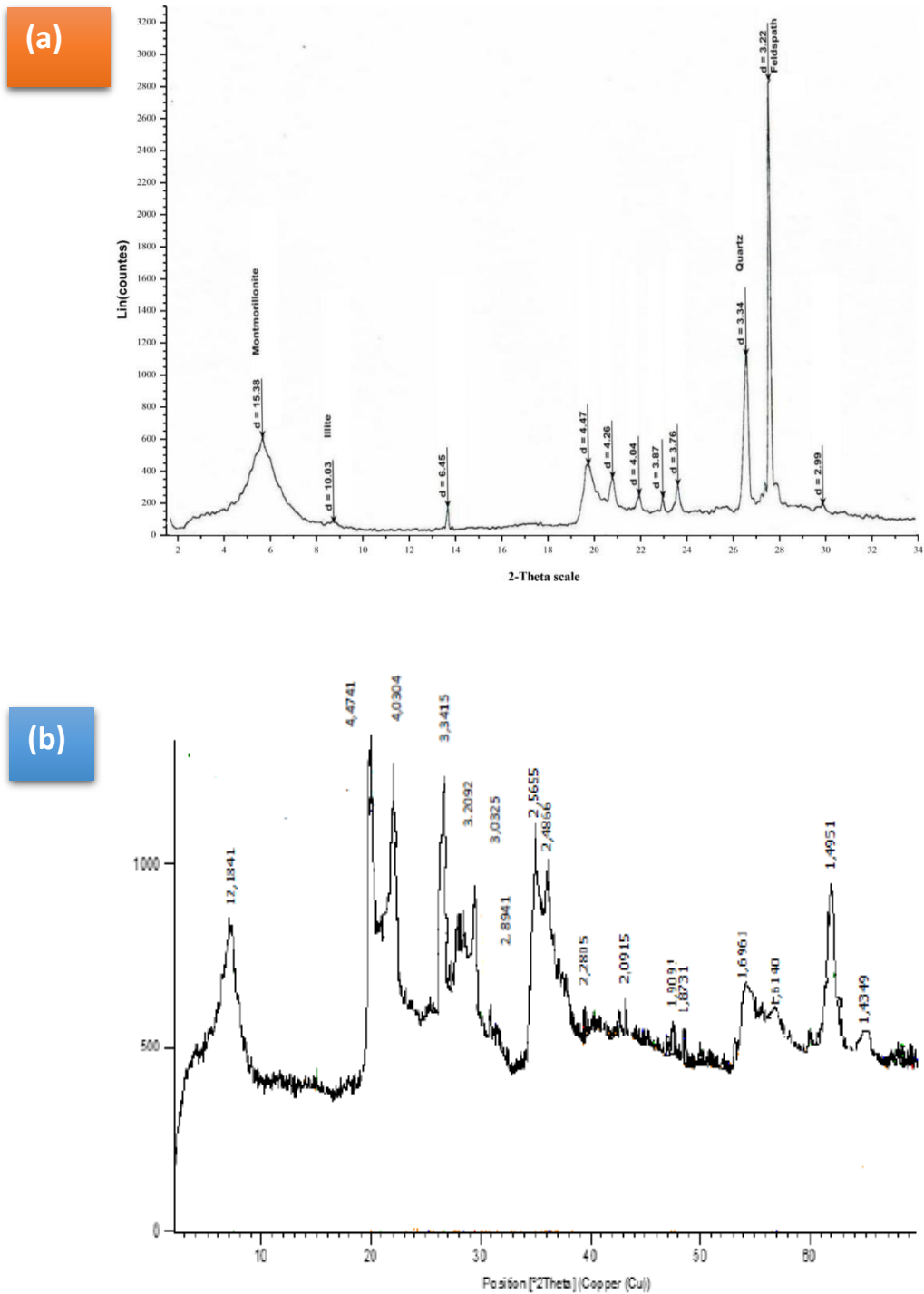


Fig. IV.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite de Magnhia (a) et l'argile de Tizi-Ouzou (b)

La détermination minéralogique a été conduite de façon conventionnelle en considérant les équidistances réticulaires et les intensités relatives des réflexions.

Tableau IV. 1 : Les distances réticulaires des différents minéraux présents dans les argiles utilisées

	Distance réticulaire d(Å)					
	Montmorillonite	Illite	Cristobalite	Quartz	Calcite	Feldspath
AM	15,38	10,03	4,04	4,26	-	6,45
	4,47			3,34		3,32
AT	12,18	-	4,03	3,34	3,03	-
	4,47		3,12		2,28	
	1,90		2,89		2,09	
			2,48		1,90	

La composition minéralogique de l'argile de Maghnia et de l'argile de Tizi-Ouzou a montré que ces dernières possèdent une structure plus-ou-moins similaire. Néanmoins, la fraction argileuse présente dans l'argile de Maghnia est constituée essentiellement de montmorillonite vue, la largeur et l'intensité de son pic caractéristique ainsi qu'une teneur faible en illite.

Par contre, l'argile de Tizi-Ouzou est un mélange de montmorillonites avec différentes impuretés qui se composent de cristobalite et calcite. En effet, la montmorillonite présente dans ces argiles est souvent rencontrée dans les sols de différentes régions de l'Algérie notamment la région de l'Oranie. Ce minéral appartient à la famille des Smectites de structure TOT. Cette famille présente deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution.

Le premier type correspondant aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales d'une capacité de 80 à 120 méq/100g. Le deuxième type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type ($\equiv S_iOH$) et aluminol ($\equiv AlOH$) de capacité comprise entre 2 à 5 sites/nm².

La figure (IV. 2) présente schématiquement les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate présentant une charge structurale négative permanente.

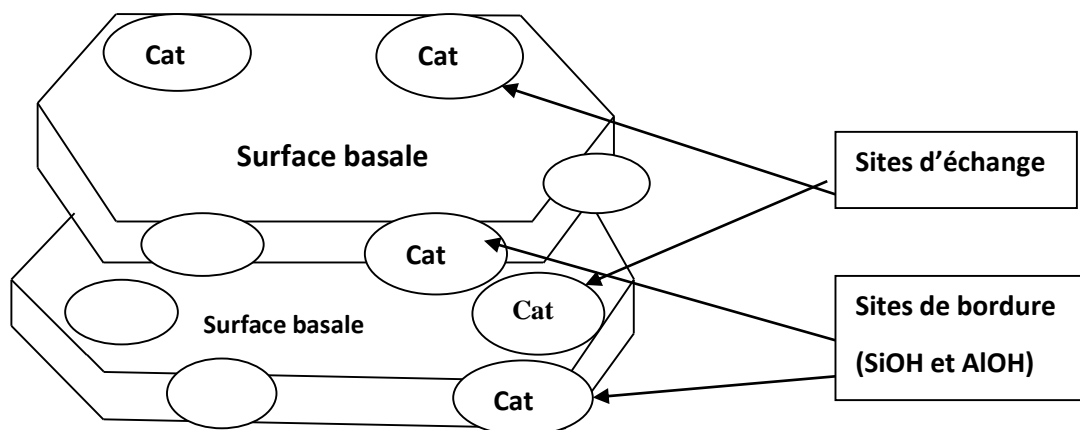


Fig. IV.2 : Sites d'adsorption présente à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale

En outre, l'argile appartenant à cette famille (smectites) se caractérise généralement par une grande capacité de gonflement et une capacité d'échange cationique élevée, ce qui lui permet de fixer des cations à sa surface. Cependant, l'étude de phénomène d'hydratation des montmorillonite réalisés dans les travaux de Bérend et Cases [2, 3] a démontré que l'apparition des réflexions vers 12,2 Å et 15,5 Å dans les diffractogrammes des montmorillonite est dû à la solvatisation des cations interfoliaires en monocouche d'eau et bicouches d'eau respectivement. Cette même étude a confirmé aussi que le gonflement des montmorillonites dépend de la capacité d'hydratation du contre-ion. Ainsi des bicouches d'eau sont observées pour les smectites sodiques, par contre les cations bivalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} conduisent à des monocouches d'eau.

Tableau IV. 2 : Distances interfoliaire d_{001} (Å) des argiles utilisées

Argiles utilisées	d_{001} (Å)
Argile de Maghnia (AM)	15,38
Argile de Tizi-Ouzou (AT)	12,18

En se basant sur les confirmations mentionnées dans les travaux de Bérend et Cases cités précédemment et les distances interfoliaires d_{001} (Å) trouvées dans les diffractogrammes de nos échantillons (Tableau IV. 2), on suggère que l'argile de Maghnia est une montmorillonite sodique tandis que l'argile de Tizi-Ouzou peut être considérée comme une montmorillonite sodique-calcique.

V.2. Analyse par Fluorescence X

L'analyse par la technique de fluorescence X a été effectuée afin de déterminer la composition chimique en termes de pourcentage d'oxyde de nos échantillons. Le Tableau (V. 3) regroupe les pourcentages massiques des oxydes présents dans chaque échantillon.

L'oxyde de silicium est logiquement doit être le constituant majeur de toutes les argiles. Par ailleurs, la quantité la plus élevée a été détectée pour l'argile de Maghnia (AM) avec un pourcentage en masse qui varie entre 60 à 70 % contre 48,28 % pour l'argile de Tizi-Ouzou (AT). On constate que l'oxyde d'aluminium est présent avec une quantité importante pour les deux argiles avec des pourcentages presque identiques.

La même constatation a été observée pour l'oxyde de magnésium qui présente un pourcentage autour de 2,6 % pour les deux argiles. Tandis que l'oxyde de calcium est largement présent dans l'argile de Tizi-Ouzou (AT) avec un pourcentage de 11,26 % contre un pourcentage de 0,5% pour l'argile de Maghnia. Ces pourcentages confirment la nature calcique de l'argile (AT) et la nature sodique de l'argile (AM) suggérer après l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). La quantité la plus élevée de l'oxyde de fer a été observée pour l'argile (AT) avec un pourcentage de 7,63 % contre un pourcentage qui varie entre 1 à 3 % pour l'argile (AM).

Tableau IV. 3 : La composition chimique en pourcentage (%) des argiles

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
AM	60-70	17-20	1-3	2,5-4	0,5-1	1-2	0-0,75	3,50
AT	48.28	16	7,63	2,62	11,26	0,61	2,65	3,01

D'après les résultats mentionnés dans le tableau IV 3, on conclut que les argiles (AM) et (AT) sont des argiles silicatées, riches en alumine. La valeur de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de l'argile (AM) et l'argile (AT) est en accord avec celui des montmorillonites qui varie entre 2 à 5,5 [4].

IV.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'étude des solides par spectroscopie infrarouge (IRTF) a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en général sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Dans le cas des argiles, elle permet essentiellement de mettre en évidence la présence des carbonates et de la matière organique. Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbât.

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux (figure. IV. 3).

Généralement les bandes d'absorption qui apparaissent dans la région 3700 à 3200 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle ($-\text{OH}$ lié). La position exacte de ces bandes et leurs intensités varient selon la nature des liaisons des molécules. Par ailleurs, la vibration d'élongation du groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) de structure caractérisant les smectites se manifeste dans l'argile de Maghnia (AM) vers 3600 cm^{-1} et pour l'argile de Tizi-Ouzou (AT) elle apparaît vers 3646 cm^{-1} .

Les bandes de vibration caractérisant l'eau adsorbée se manifestent vers 3411 cm^{-1} et 1577 cm^{-1} pour l'argile AM; vers 3394 cm^{-1} et 1664 cm^{-1} pour l'argile AT. Tandis, que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées dans l'argile AM vers 2304 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} et 867 cm^{-1} et pour l'argile AT se manifestent vers 2356 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} . Le domaine de déformation et d'élongation des liaisons (Si-O) se manifestent entre 1300 et 400 cm^{-1} . Ainsi la présence de quartz dans l'argile AM se manifeste vers 807 , 796 et 750 cm^{-1} avec des intensités faible, par contre pour l'argile AT se manifeste vers 829 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges de ces argiles montrent aussi les signaux correspondant à la vibration d'élongation de groupe (Si-O-Si) de la montmorillonite entre 1029 à 919 cm^{-1} pour l'argile AM et à 1051 cm^{-1} pour l'argile AT.

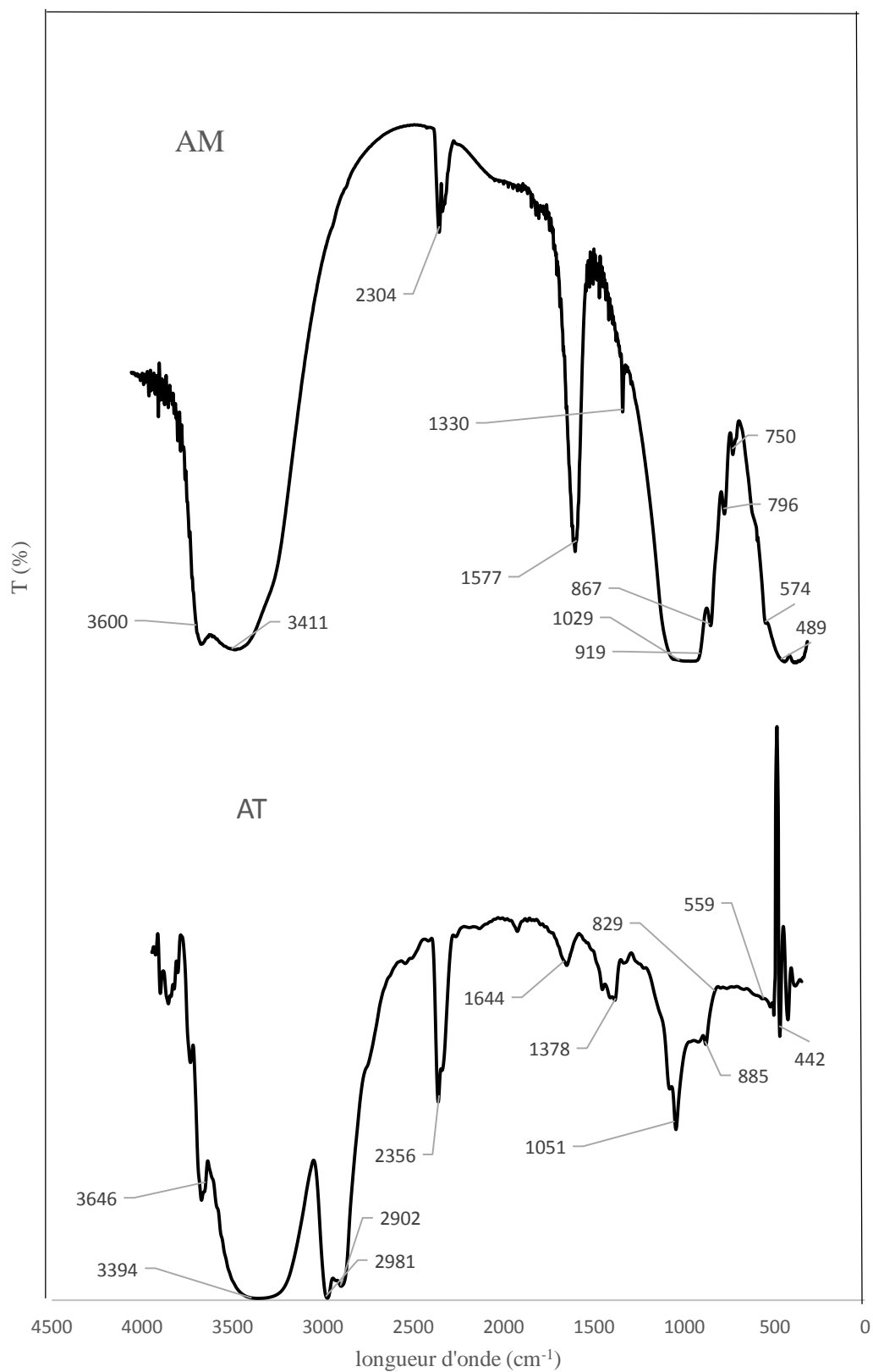


Fig IV. 3: Spectre IR de l'argile de Maghnia (AM) et de l'argile de Tizi-Ouzou (AT)

Nous signalons aussi des bandes situées vers 574 et 489 cm^{-1} pour l'argile AM et vers 802 et 512 cm^{-1} pour l'argile AT. Ces bandes sont attribuées aux vibrations de déformations des liaisons (Si-O-Al et Si-O-Mg) de couche octaédrique.

On remarque l'apparition d'un pic large avec deux épaulement à 2965 cm^{-1} et 2883 cm^{-1} pour l'argile AT mais l'absence total de ces bandes dans le spectre de l'argile AM. Ces bandes correspondent à la vibration d'élongation des liaisons (C-H) des matières organiques. Le Tableau (IV. 4), résume les principaux bandes obtenues.

Tableau IV. 4 Nombres d'ondes des bandes d'absorption caractéristiques du spectre IRTF des argiles AM et AT

Type de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	
	AM	AT
V_{OH} allongement	3600	3646
$V_{\text{OH}} (\text{H}_2\text{O})$ allongement	3411	3394
$V_{\text{OH}} (\text{H}_2\text{O})$ déformation	1577	1644
$V_{\text{Si-O}}$ allongement	1027	1051
V_{AlAlOH} déformation	919	885
V_{AlFeOH} déformation	807	-
V_{AlMgOH} déformation	750	-
$V_{\text{Si-O-Al}}$ et $V_{\text{Si-O-Mg}}$ déformation	574	559
$V_{\text{Si-O-Si}}$ déformation	489	442
$V_{\text{C-H}}$ allongement	-	2902-2981

Les bandes d'absorption observées dans les spectres des argiles AM et AT (Tableau IV. 4), révèle la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Par conséquent, l'étude réalisée par cette méthode (IRTF) est en bon accord avec les résultats révélés par les analyses de diffraction des rayons X.

La figure (IV. 4), présente les spectres de l'argile de Tizi-Ouzou (AT) et modifiée par Hexasétophosphate de sodium (AT-HMPS). On constate l'apparition d'aucune nouvelle bande d'absorption sur le spectre de l'argile AT-HMPS (figure IV. 10), ce qui indique qu'aucun groupe fonctionnel n'a été formé après la modification d'AT par l'hexasétophosphate de sodium (HMPS). Cependant, on constate un décalage de la bande de vibration structurale de $V_{OH} (H_2O)$ de 3646 cm^{-1} à 3666 cm^{-1} après modification par l'HMPS. Les vibrations de déformation ($V_{OH} (H_2O)$, V_{AlAlOH} , V_{AlFeOH} et $V_{Al-O-Si}$) à 1644 , 885 , 559 et 442 cm^{-1} sont décalées à 1646 , 887 , 566 et 503 cm^{-1} respectivement. Le décalage de ces bandes observé dans le spectre IR d'AT-HMPS par rapport au spectre d'AT indique que l'effet de modification de l'argile AT par l'HMPS est efficace sur les parties minérales de silice et d'alumine. Les résultats trouvés dans cette étude sont similaires aux résultats trouvés dans l'étude menée par Yu-Ling et al [5].

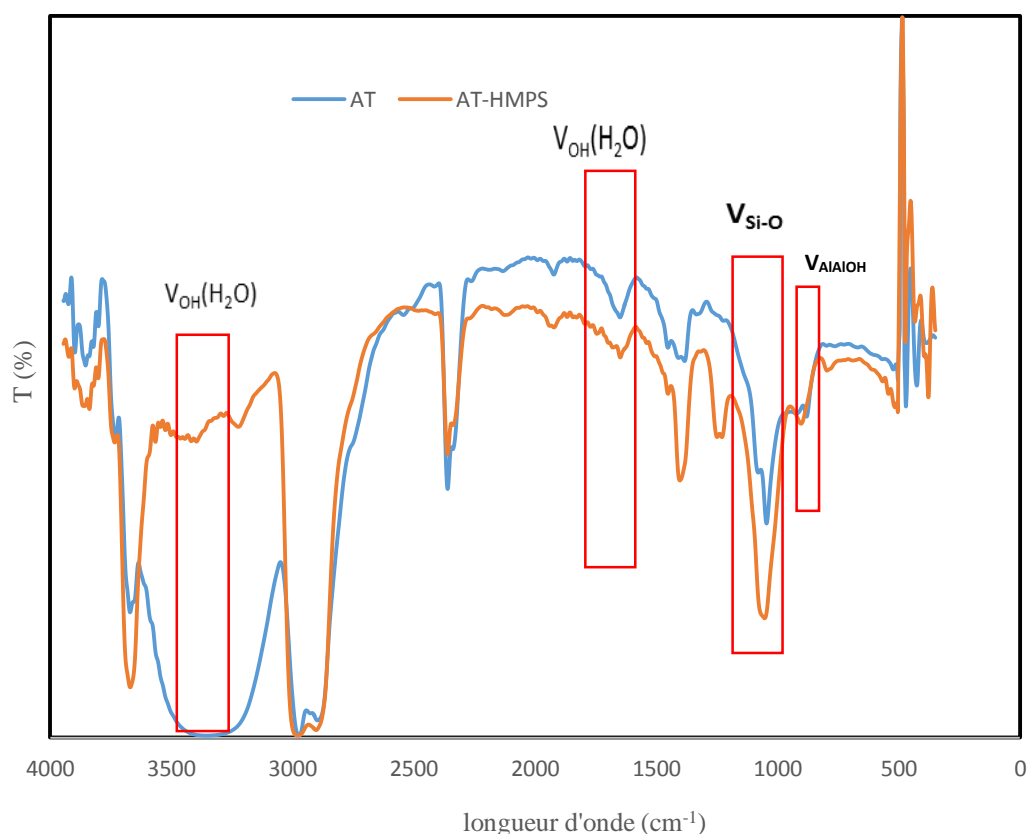


Fig IV. 4 : spectres infrarouge des argiles AT et AT-HMPS

IV. 4. Analyse granulométrique par diffraction laser

La distribution granulaire de l'argile AT est reportée en figure (IV. 5). L'histogramme et le cumulé sont représentés par les axes gauche et droite respectivement. Les principales données issues de cette analyse sont illustrées dans le Tableau IV. 5.

On constate d'après la figure (IV. 5) que la distribution des particules d'argile AT est bimodale avec un mode très fin vers 0,15 μm et un mode moyennant fin vers 10 μm , traduisant l'existence d'agrégats.

Tableau IV. 5 ; Résultats de l'analyse granulométrique de l'argile AT

<i>Densité</i> (g/cm^3)	<i>Surface</i> <i>spécifique</i> (m^2/g)	<i>Type de</i> <i>distribution</i>	<i>Diamètre</i> <i>moyen</i> (μm)	<i>D</i> ₉₀ (μm)	<i>D</i> ₅₀ (μm)
3	11,23	Hétérogène	4.56	14.11	1.30

Les paramètres D_{90} et D_{50} sont déduits du cumulé en volume Tableau V. 5. Cependant, on constate que la valeur de D_{90} est de 14.11 μm , cela signifie que 90% des particules de l'argile AT ont un diamètre en volume inférieur à 14.11 μm . la même chose pour D_{50} de valeur 1.30 μm où 50% des particules ont un diamètre inférieur à 1.30 μm .

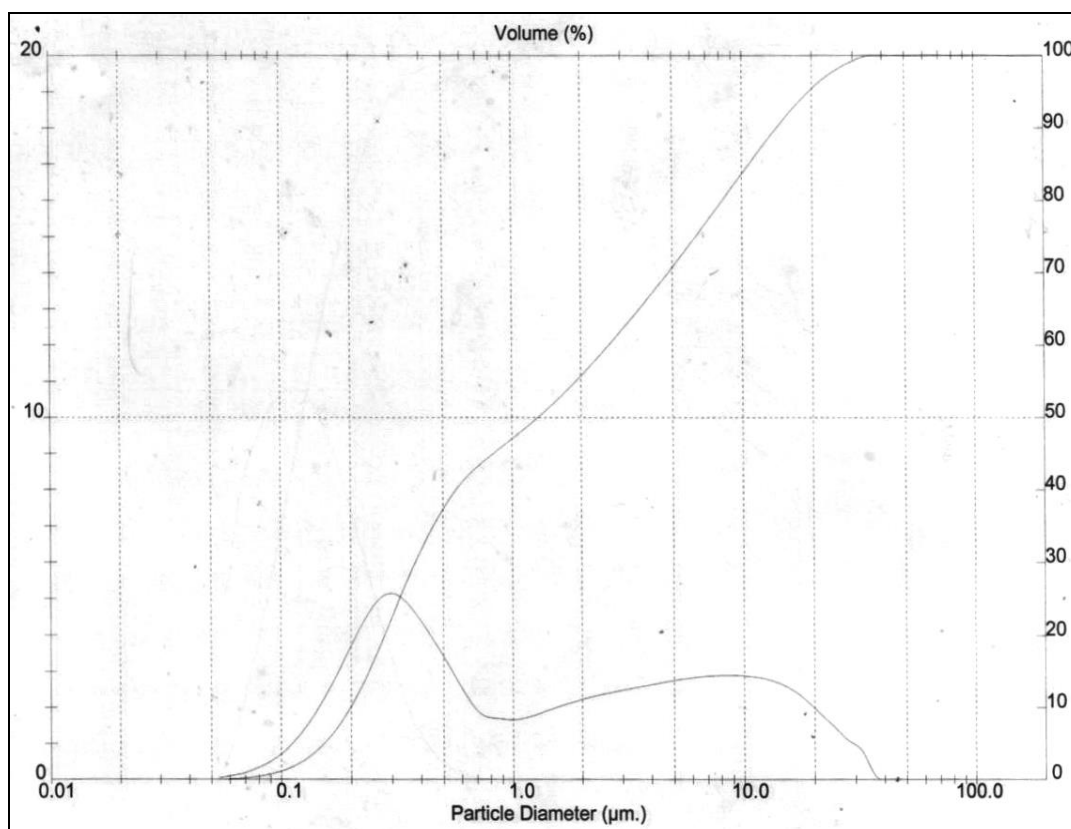


Fig. IV. 5 : distribution granulométrique en volume de l'argile AT

L'argile AT que nous avons étudiée est caractérisée par des particules dont la majorité (90%) a une taille inférieure à 14,11 μm . par ailleurs, la taille des particules d'argile de notre échantillon est très fines par rapport à la taille des argiles citées dans la littérature, Kaya et Oren ($<75 \mu\text{m}$) [6] ; Karapinar et Donat ($< 240 \mu\text{m}$) [7].

D'après les résultats mentionnés dans le tableau (IV. 5), on peut dire que la surface spécifique de notre argile ($11,23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est très faible comparée à celles trouvées dans la littérature. Benkorich et Mesbahi [8] ont indiqué une surface de $56,44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour une argile naturelle Algérienne. La surface de notre argile est inférieure aussi à celle trouvée par Karapinar et Donat ($43,61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [7] ainsi que celle trouvée par Kaya et Oren ($441,96 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [6].

En effet, la surface spécifique mesurée par granulométrie laser ne doit pas être confondue avec la surface spécifique calculée par la méthode BET qui est beaucoup plus proche de la réalité physique (porosité du matériau). Par conséquent, la surface spécifique de notre échantillon d'argile trouvée par la méthode de granulométrie laser n'est qu'une indication qui pourrait être loin de la valeur réelle de cette dernière.

IV. 5. Etude morphologique au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) présente l'avantage de nous permettre de visualiser la morphologie et la texture de la surface de notre échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'argile AT avec des agrandissements différents, sont présentées sur les clichés de la figure (IV. 6). Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas d'agrégats très fins et de plaquettes en forme de bâtonnets aux contours irréguliers.

Toutefois, il est clair sur les images que nous avons à faire à des minéraux présentant des formes caractéristique des phyllosilicates: voiles, alvéoles, agglomérats de petites structures planaires. Par ailleurs, les figures (IV. 6c, IV. 6d) montrent des réseaux alvéolaires ou en nid d'abeilles caractéristiques des phyllosilicates, et plus particulièrement des smectites. Ces phyllosilicates cristallisent en tapis plus ou moins continus sur la paroi interne du tube figure (IV. 6d). D'autre part, nous pouvons observer ponctuellement, quelques cristaux automorphe de quartz.

On peut constater également la granulométrie très fine de ces particules figure (IV. 6a). Ce qui concorde avec les résultats trouvés par l'analyse granulométrique.

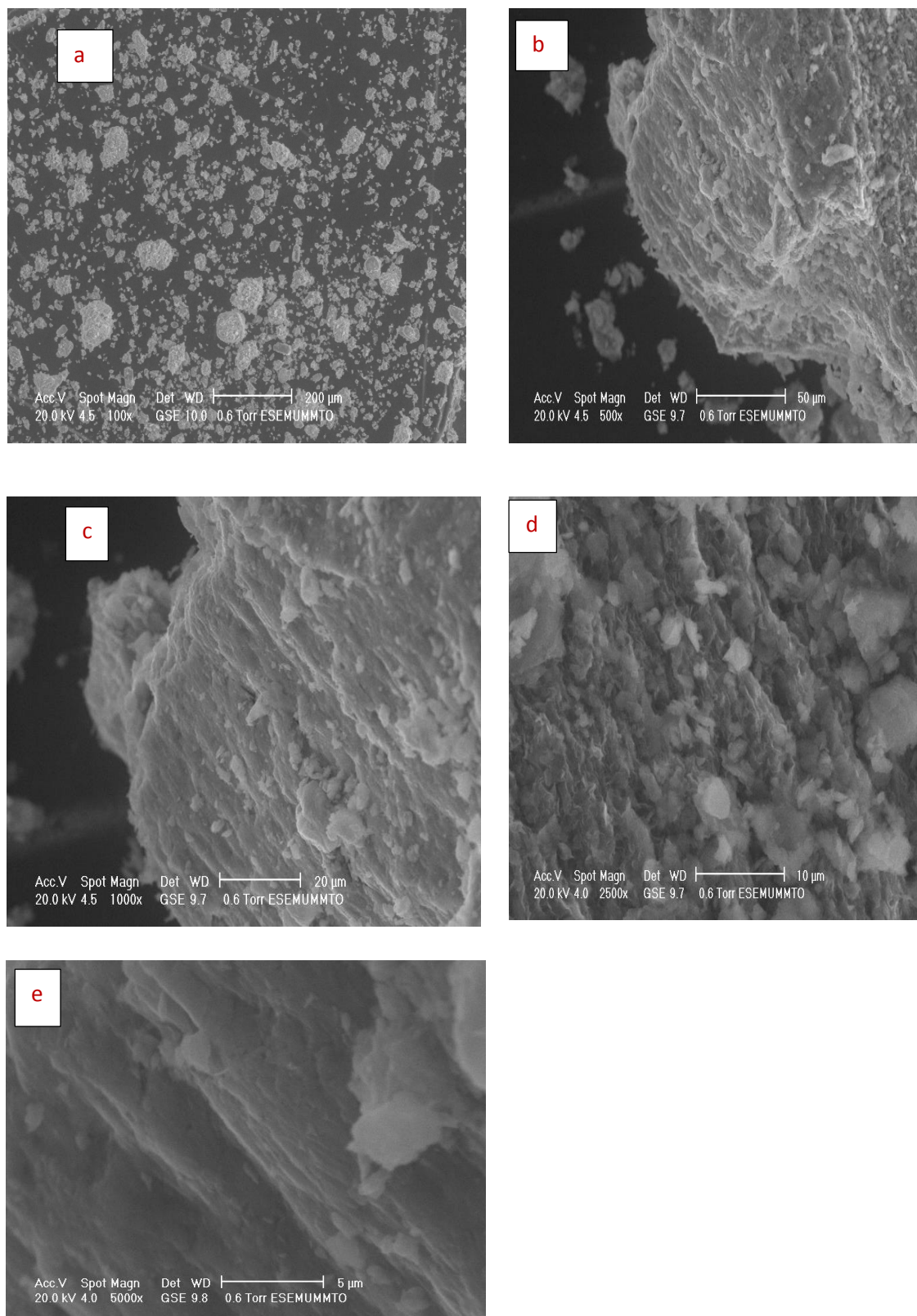


Fig. IV. 6 : images MEB de l'argile AT à différents agrandissement

IV.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

La figure (IV. 13) présente l'évaluation de ΔpH en fonction de pH initial des suspensions de chaque échantillon d'argile AM, AT et AT-HMPS à partir duquel les pH_{PCN} de chaque argile sont déduits. Le pH de point de charge nulle est déterminé à partir de l'interaction de la courbe $\Delta pH = f(pH_i)$ avec l'axe des abscisses (pH_i).

Le point de charge nulle, en anglais "point of zero charge" est le pH pour lequel la charge totale de la particule (comprenant la surface de l'oxyde et la couche de solvation) est nulle. Les particules argileuses en suspension développent deux types de charge de surface : des charges de faces négatives, qui sont dues aux substitutions isomorphiques dans la structure cristalline de l'argile, et des charges de bords, qui dépendent du caractère amphotère des particules hydratées (SOH) et donc du pH du milieu. Cependant, les charges de faces sont indépendantes du pH. Par contre, les charges de surfaces des bords dépendent du pH (en milieu acide, elles sont positives alors qu'en milieu basique, elles sont négatives).

Les résultats obtenus (fig. IV. 7), montrent que les charges développées sur la surface des argiles dépendent du pH. En effet, ces charges de surface sont positives, pour des pH inférieurs aux points de charge nulle respectifs des trois argiles AM, AT et AT-HMPS. Pour des pH supérieurs à ces pH_{PCN}, les charges de surface sont négatives.

Tableau IV. 6 : pH de point de charge nulle des argiles AM, AT et AT-HMPS

Argile	AM	AT	AT-HMPS
pH_{PCN}	6,1	6,3	6.0

Le tableau (IV. 6), illustre les pH de point de charge nulle des échantillons d'argiles AM, AT et AT-HMPS. Les résultats de cette étude (tableau. IV. 6), montre que la différence entre les pH de point de charge nulle de ces argiles n'est pas vraiment significative.

Par ailleurs, le pH_{PCN} de l'argile AM est de 6,1 contre 6,3 pour l'argile AT. Ce petit décalage est du probablement à la nature sodique et sodique-calcique des argiles AM et AT respectivement. Cependant, nous constatons que l'imprégnation de l'argile AT dans une solution d'hexamètophosphate de sodium fait diminuer son pH de point de charge nulle de 6,3 à 6. Ce résultat laisse à suggérer que les cations échangeables présent dans l'argile AT ont été

complètement échangés par le sodium. Nous remarquons également, que le ΔpH de l'argile AT-HMPS varie linéairement à partir de pHi 3 et ne présente pas d'inflexion. Cette remarque est due probablement au pouvoir tampon élevé de l'argile AT-HMPS.

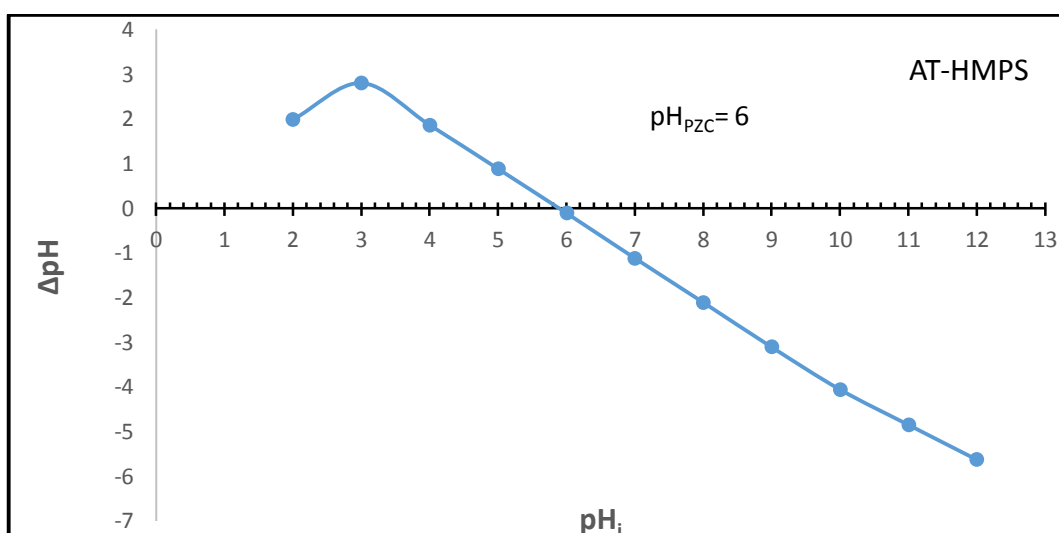
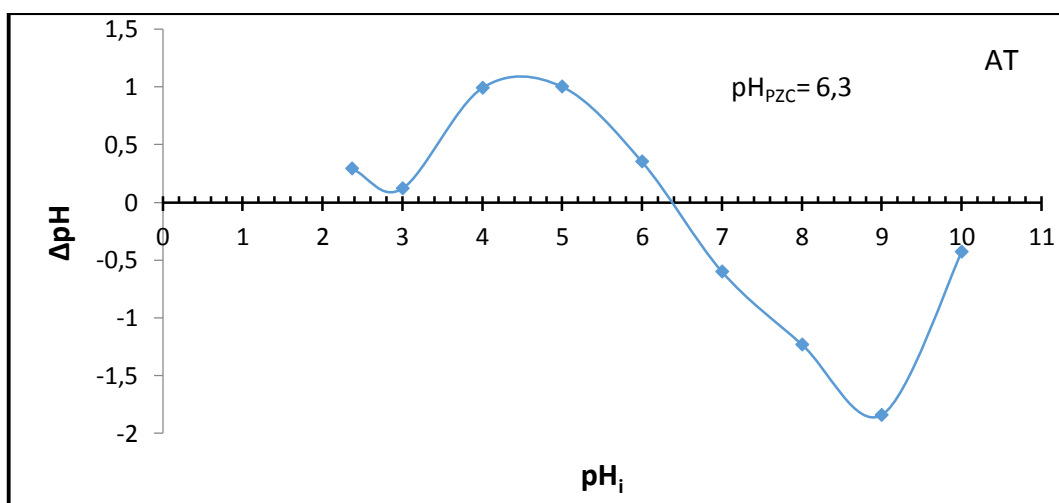
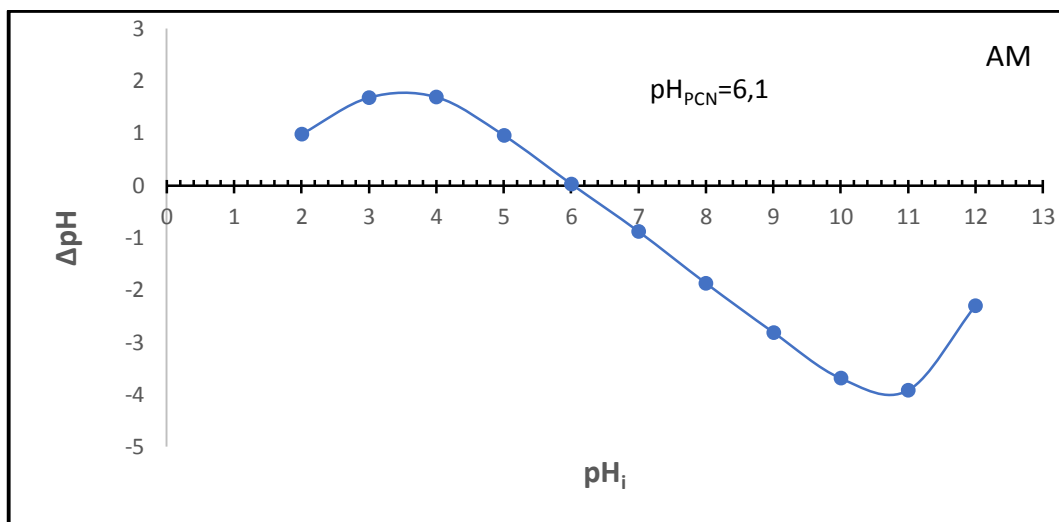


Fig. IV. 7 : Détermination du pH_{PCN} d'AM, AT et AT-HMPS.

*Chapitre V : Sorption des ions
métalliques par les argiles*

La récupération des métaux à partir de «liquide» est basée sur les mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme subtilisée vers une phase solide. En effet, la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions et la sorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tels que le cuivre et zinc.

Pour cela, on s'est intéressé dans ce chapitre à la valorisation et à l'activité d'une argile locale de la région de Tizi-Ouzou dans le traitement des eaux chargées en cuivre et zinc et comparé ainsi sa capacité de rétention avec celle de l'argile de Maghnia qui a déjà prouvée une efficacité élevée à retenir ces ions métalliques.

Les essais de sorption de cuivre et zinc sur les argiles préparées, ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH de milieu et la concentration initiale des cations métalliques. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les deux modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature : modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant deux modèles empiriques : modèle de Langmuir et celui de Freundlich. A la fin de cette étude, une comparaison de la capacité d'adsorption de cuivre et zinc par nos argiles avec d'autres adsorbants argileux a été réalisée afin de conclure sur l'efficacité de nos matériaux vis-à-vis de la rétention de ces cations métalliques.

V. 1 Cinétique de sorption

Le temps de la mise en équilibre est un paramètre important qui permet la détermination de la rétention maximale de cuivre et zinc et par conséquent l'évaluation de l'efficacité de l'adsorbant. Dans ce travail, l'étude de la cinétique de sorption du système métal-argile a été réalisée pour une durée maximale de 4 heures à température fixe de 25 °C et à pH entre 6 et 6,5. La concentration initiale des cations métalliques a été fixée à 100 mg.L⁻¹. Cette dernière a été choisie après optimisation de la teneur de ces métaux.

L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 150 rpm. Les rapports solide-liquide retenus sont de 3 g.L⁻¹ pour les trois échantillons d'argiles utilisées.

V. 1. 1. Sorption de cuivre et zinc par l'argile AM et AT

La figure (V. 1) représente la variation de la quantité retenue en mg/g de cuivre par les deux argiles (AM et AT) en fonction du temps de contact. Les résultats révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes pour l'argile AM et à 90 minutes pour l'argile AT.

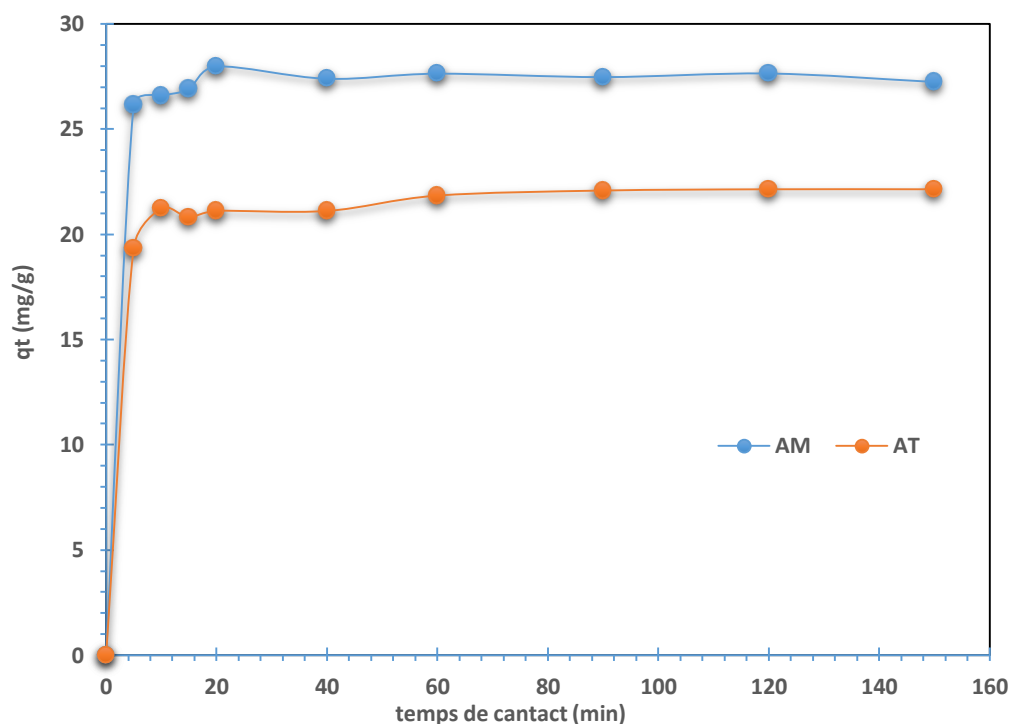


Fig. V.1 : Cinétique de sorption de cuivre sur l'argile AM et AT : T = 25 ° C ; C_M = 100 mg.L⁻¹ ; C_A = 3 g.L⁻¹ ; V_S = 1 L ; pH_i = 5,5.

Les courbes ont une allure générale identique et représentent la variation de la quantité du cuivre retenue par les deux argiles au cours du temps. Cette quantité croît rapidement avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante de 27,65 mg/g et 22.1 mg/g après 60 minutes de contact pour l'argile AM et 90 minutes pour l'argile AT. Par ailleurs, les résultats montrent que l'argile AM présente la capacité d'adsorption la plus élevée par rapport à l'argile AT.

La figure (V. 2) représente la variation de la quantité retenue en mg/g de zinc par les deux argiles (AM et AT) en fonction du temps de contact. Les résultats démontrent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de 60 et 90 minutes de contact pour l'argile AM et

AT respectivement. On constate également que les courbes ont une allure parfaitement identique.

Les résultats de cette étude, laisse à suggérer que les deux argiles AM et AT possèdent les même sites d'adsorption. La vitesse de sorption identique observée pour les deux argiles (AM et AT), stipule que la sorption de cuivre et zinc sur les deux argiles sont régis par des mécanismes de sorption identiques.

La figure (V. 3) révèle que l'affinité des argiles AM et AT vis-à-vis de cuivre et zinc est de l'ordre $\text{Cu} > \text{Zn}$, et ce pour les deux argiles.

La capacité de sorption élevée observé pour l'argile AM avec les deux cations métalliques cuivre et zinc est due probablement aux nombre élevés de sites d'échange disponible dans cette argile comparant à ceux de l'argile AT.

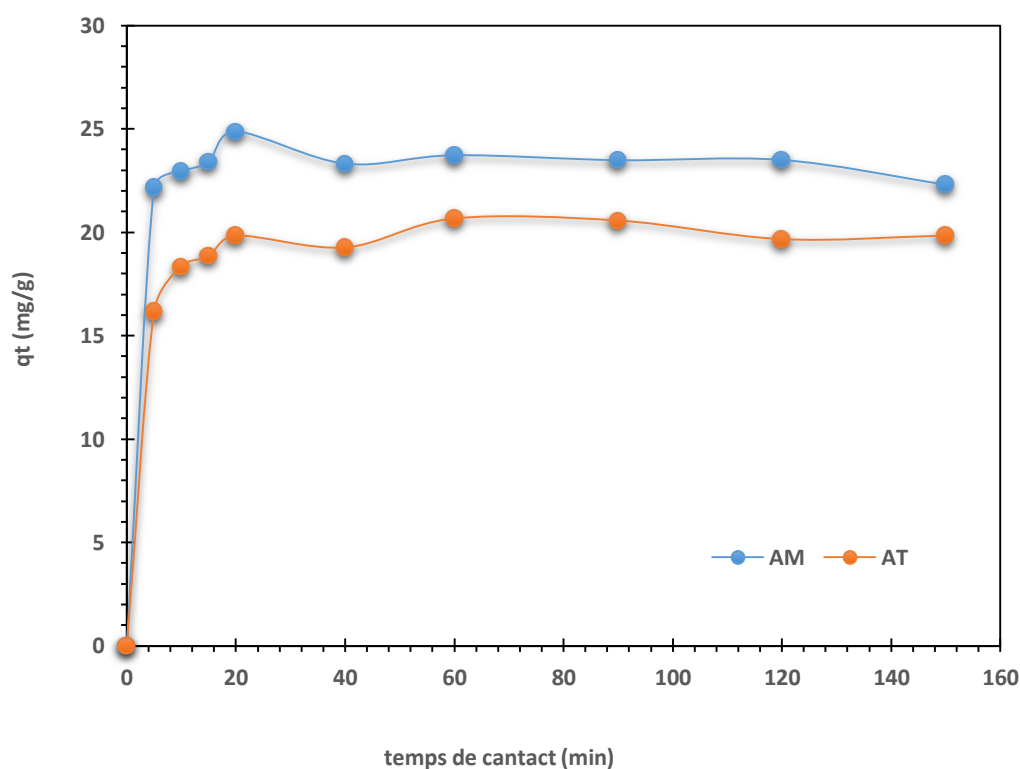


Fig. V. 2 : Cinétique de sorption de zinc sur l'argile AM et AT : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_M = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $V_S = 1 \text{ L}$; $\text{pH}_i = 5,5$.

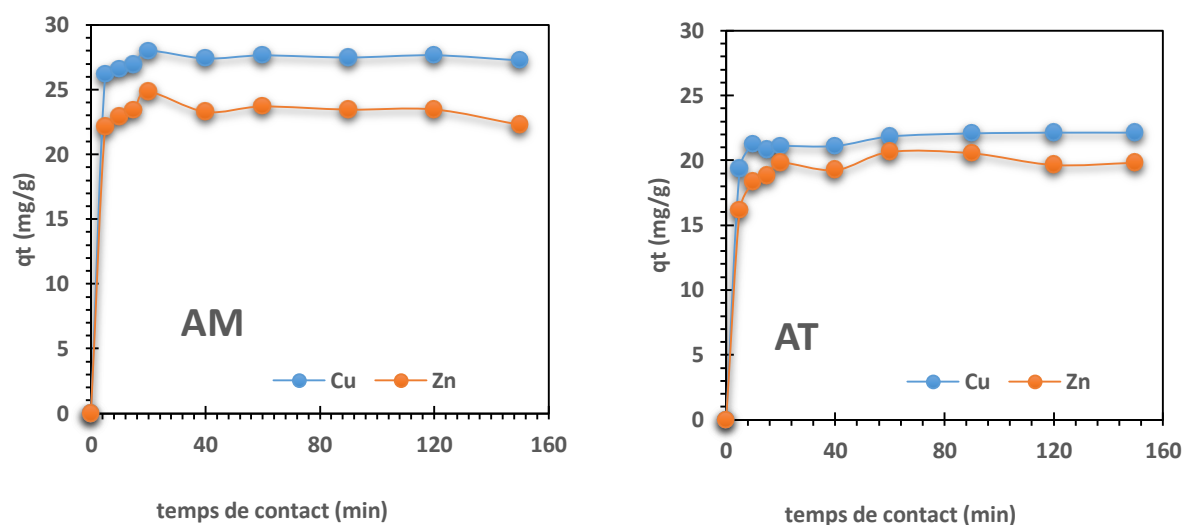


Fig. V. 3 : Cinétique de sorption de cuivre et zinc sur l’argile AM et AT : T = 25 ° C ;

$C_M = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $V_S = 1 \text{ L}$; $\text{pH}_i = 5,5$.

V. 1. 2. Sorption de cuivre par l’argile modifiée AT-HMPS

Dans le but d’augmenter la capacité de rétention de l’argile AT vis-à-vis des cations métalliques, nous avons tenté d’augmenter le nombre de sites d’échange de cette argile par imprégnation de cette dernière dans une solution contenant un agent dispersant hexamètophosphate de sodium (HMPS). Les expériences de modification ont été suivies selon le protocole expérimental mentionné dans le chapitre 4.

Les résultats mentionnés sur la figure (V. 4), montrent clairement que l’imprégnation de l’argile AT dans la solution saturée d’hexamètophosphate de sodium a fait augmenter la capacité de rétention de cuivre de cette dernière de 22,1 mg/g à 30,32 mg/g.

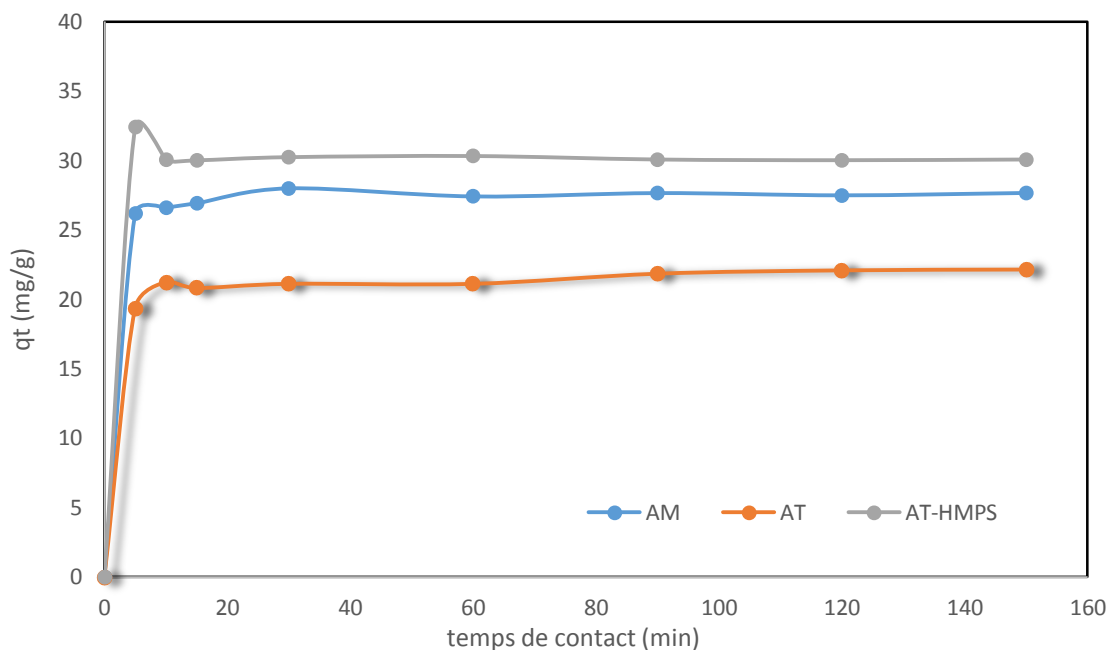


Fig. V. 4 : Cinétique de sorption de cuivre par l'argile AM, AT et AT-HMPS : $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_M = 100\text{ mg.L}^{-1}$; $C_A = 3\text{ g.L}^{-1}$; $V_S = 1\text{ L}$; $\text{pH}_i = 5,5$.

V. 1. 3. Evaluation du pH de la solution métallique au cours de procédé de sorption

Le suivi de la variation du pH de la solution métallique dans le temps en présence des argiles AM, AT et AT-HMPS, nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de la sorption des métaux. La figure (V. 5) représente l'évaluation du pH de la solution de cuivre (II) en fonction de temps de contact avec les argiles AM, AT et AT-HMPS.

Les résultats illustrés dans la figure (V. 5) montrent que la sorption du cuivre (II) par les argiles entraîne généralement une augmentation progressive du pH de la solution jusqu'à l'équilibre (pH stable) au fur et à mesure de processus de sorption.

Cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre où aucun n'échange ne se produit. Le pH final de la solution de cuivre en contact avec les argiles sont regroupés dans le tableau (V. 1). Ces pH à l'équilibre sont toujours inférieurs ou égale aux pH_{PCN} des argiles AM, AT et AT-HMPS qui sont de 6,1 ; 6,3 et 6 respectivement. Toutefois, on constate que le pH de la solution métallique en présence de l'argile AT-HMPS reste stable au environ de la valeur 6 dès la premières minute de contact. Ce résultat est dû probablement à l'enrobage des particules

argileuses par l'hexamètophosphate de sodium entraînant un mécanisme de chélation entre les ions de cuivre et les oxygènes de l'hexamètophosphate [9].

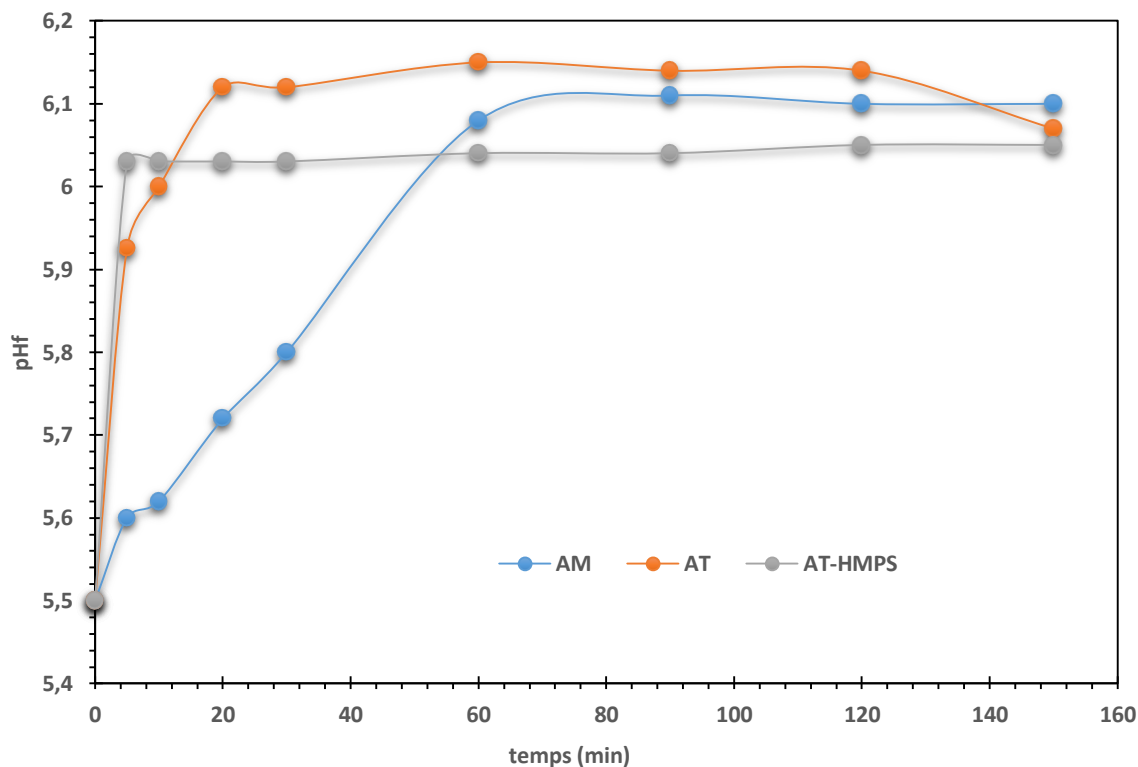


Fig. V. 5 : Evaluation du pH de la solution du cuivre (II) en présence des argiles : T = 25 ° C ;

$C_M = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $V_S = 1 \text{ L}$.

Tableau. V. 1 ; pH à l'équilibre de la solution de cuivre en contact avec les argiles

	AM	AT	AT-HMPS
pH_{éq}	6,11	6,15	6,03
pH_{PCN}	6,1	6,3	6,0

V. 1. 4. Modèles cinétiques

Deux modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme de sorption de cuivre et zinc par les argiles : Modèle cinétique pseudo premier ordre (figure V. 6-7), modèle cinétique pseudo-second ordre (figure V. 8-9). Le but de l'application de ces modèles est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d'adsorption de ces métaux sur les surfaces des argiles (AM, AT et AT-HMPS).

L'utilisation des modèles pseudo-premiers ordres et pseudo-second ordre est largement répondue dans la littérature. On trouve leurs applications dans différents systèmes d'adsorption. Ho et McKay [10] avaient repris l'étude de la cinétique d'adsorption de plusieurs systèmes liquide-solide rapportés dans des études précédentes.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été largement utilisé pour d'écrire la sorption des ions métalliques sur les adsorbants naturels [11-31]. Néanmoins, dans la plupart des cas, l'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren ne convient pas bien pour toute la gamme du temps de contact. Elle est généralement applicable sur les 20 à 30 minutes du processus de sorption [32]. Contrairement le modèle pseudo-second ordre est plus adapté pour prédire le comportement cinétique d'adsorption sur tout l'intervalle de concentration étudié. Ces deux modèles jouent un rôle primordial dans la prédiction des mécanismes d'adsorption [33].

Lorsqu'un système obéit au modèle du pseudo-premier ordre, le mécanisme d'adsorption est souvent régi par le mode de diffusion alors que le modèle du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique (chimisorption) mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le métal. Par conséquent, l'interaction et la rétention du métal serait donc forte.

Le tableau (V. 1) regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de la représentation graphique de ces deux modèles. Le calcul des paramètres cinétiques a été effectué à partir des formes linéaires des équations proposées par Lagergren (eq. I. 3) et Ho et Mc Kay (eq. I. 8), citées dans la partie bibliographique.

Les paramètres cinétiques calculés pour les deux modèles sont K_1 , K_2 et $q_{(e, cal)}$ (quantité d'adsorption déterminée à partir de modèle cinétique). Les valeurs des quantités d'adsorption de cuivre et zinc déduites à partir de modèle de pseudo-second ordre (tableau V. 2) sont les plus

proches de celles déterminées expérimentalement pour tous les argiles ce qui indique l'adéquation de l'utilisation de ce modèle à décrire la cinétique de sorption de cuivre et zinc sur les surfaces de ces supports argileux. Les résultats révèlent que les coefficients de corrélation les plus élevés observés pour les trois argiles sont ceux du modèle pseudo-second ordre (varies entre 0.998 à 1). Ces données confirment que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de cuivre et zinc par les argiles. Ce qui est en bon accord avec des travaux antérieurs cités dans la littérature [10, 34-36].

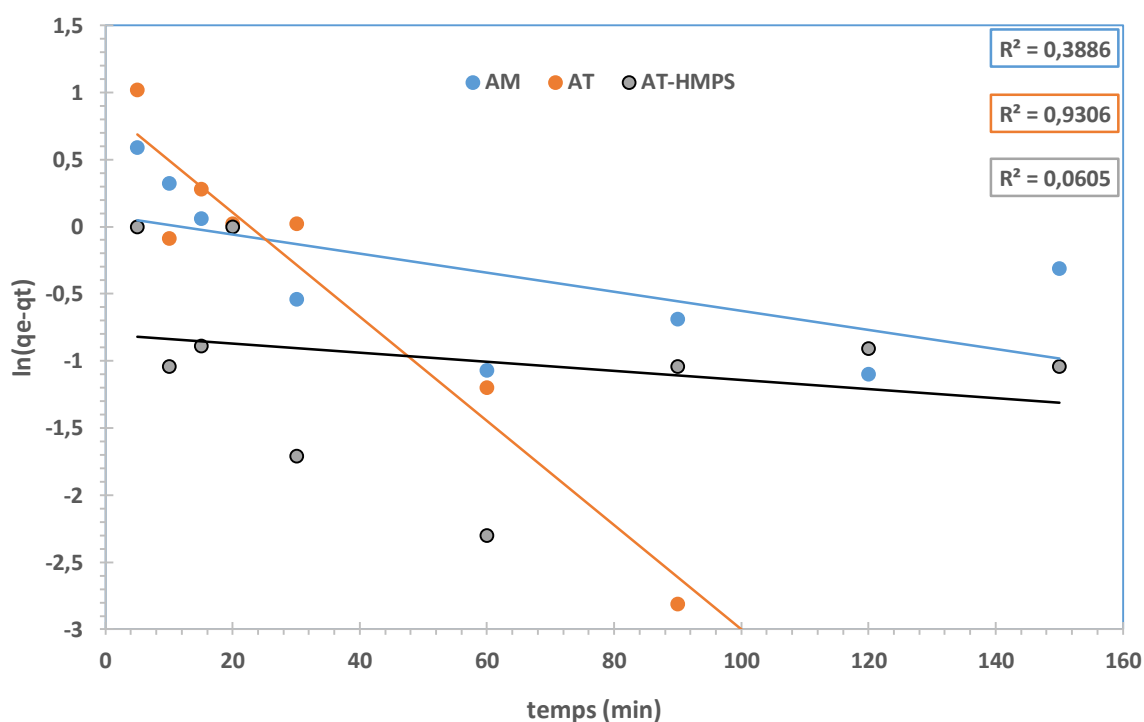


Fig. V. 6: Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de cuivre par les argiles.

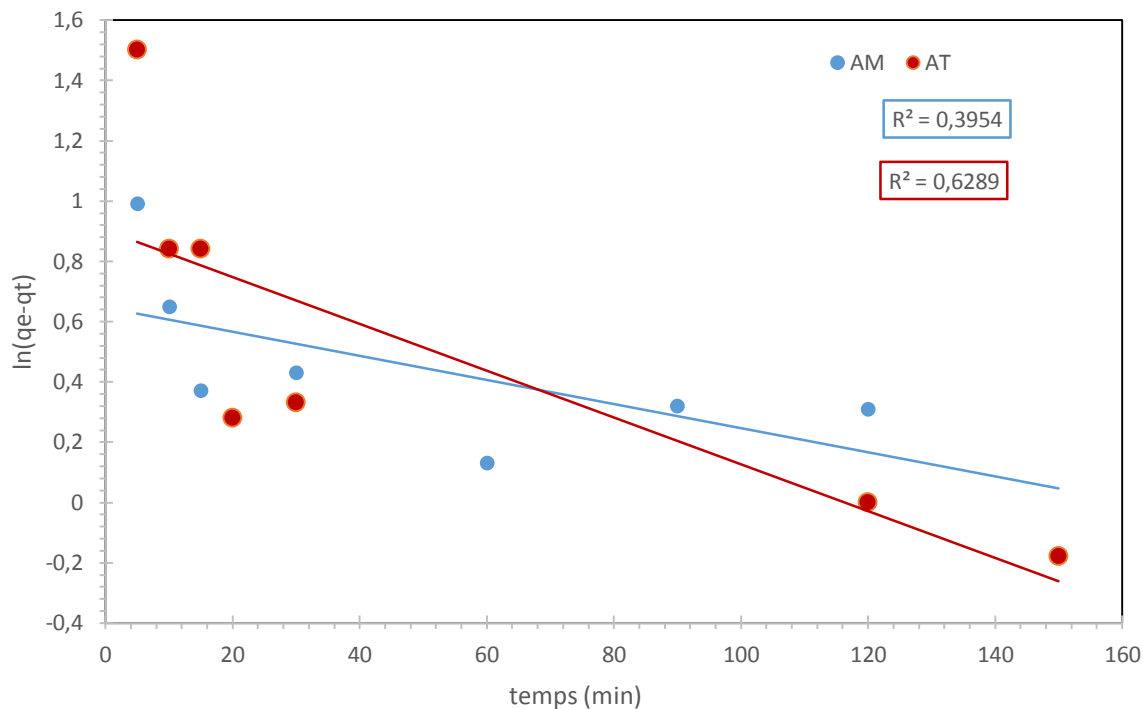


Fig. V. 7 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de zinc par les argiles.

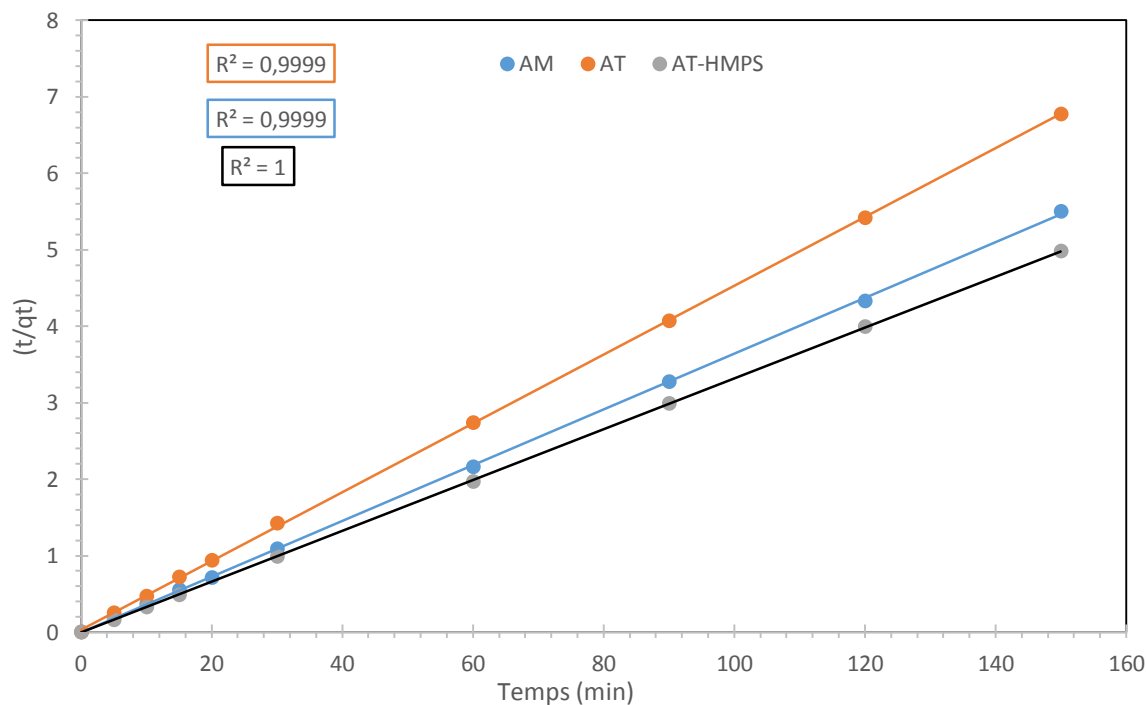


Fig. V. 8 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de cuivre par les argiles.

Tableau. V. 2 ;

Paramètres cinétique de l'adsorption de cuivre et zinc par les argiles

		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			
		R ²	K ₁ Min ⁻¹	q _{e cal} mg.g ⁻¹	R ²	K ₂ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q _{e exp} mg.g ⁻¹	q _{e cal} mg.g ⁻¹
AM	Cu	0,388	0,007	1,08	0,999	0.301	27,66	27,47
	Zn	0,395	0,004	1,90	0,998	0.047	23,72	22,77
AT	Cu	0,930	0,038	2,41	0,999	0.061	22,14	22,27
	Zn	0,628	0,007	2,46	0,999	0.138	20,66	20
AT-HMPS	Cu	0,060	0,003	0,44	1	0.169	30.07	30,12

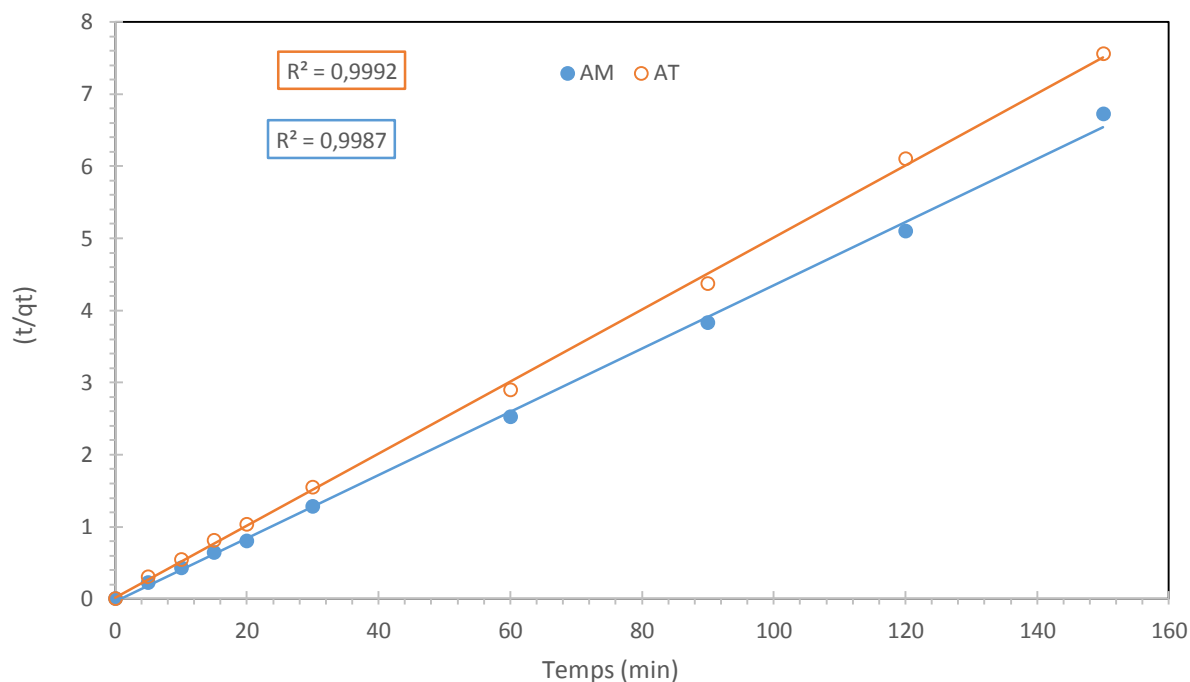


Fig. V. 9 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de zinc par les argiles.

V. 2. Effet de pH

Le pH du milieu conditionne l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbât. L'influence du pH sur la sorption de cuivre et zinc sur les surfaces des argiles AM et AT a été étudiée selon les mêmes conditions opératoires appliquées dans l'étude cinétique. Le pH exploré varie de 3 à 8, le choix de cette gamme est dû à l'hydrolyse et à la précipitation de cuivre et zinc à partir de 5,5 et 7,5 respectivement. À des pH alcalins tous les métaux se trouvent sous forme de précipités insolubles ($Cu(OH)_2$ et $Zn(OH)_2$). C'est pourquoi nous nous sommes limités pour l'étude du pH aux valeurs comprises entre 3 et 8. Le temps de contact correspond au temps de la mise en équilibre de chaque argile qui est de 2 heures.

D'après les résultats illustrés sur la figure (V. 10) qui représentent la variation de la quantité du cuivre (II) et zinc (II) adsorbée par les argiles AM et AT en fonction du pH. On constate que le pouvoir adsorbant des argiles AM et AT dépend du pH. La quantité des métaux retenus par les argiles augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre un maximum au environ de pH 7.

L'influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc est due particulièrement à la charge superficielle des adsorbants. A $pH < 5$, les ions H^+ entrent en compétition avec les cations de cuivre et zinc ainsi que la charge positive de la surface latérale des argiles qui défavorise la rétention des cations. A des valeurs de pH comprises entre 5 et 6, on constate l'apparition d'un palier qui indique la stabilité de la quantité de cuivre et zinc adsorbée par les argiles. A $pH > 6$ la charge négative de la surface des argiles favorise la rétention des cations.

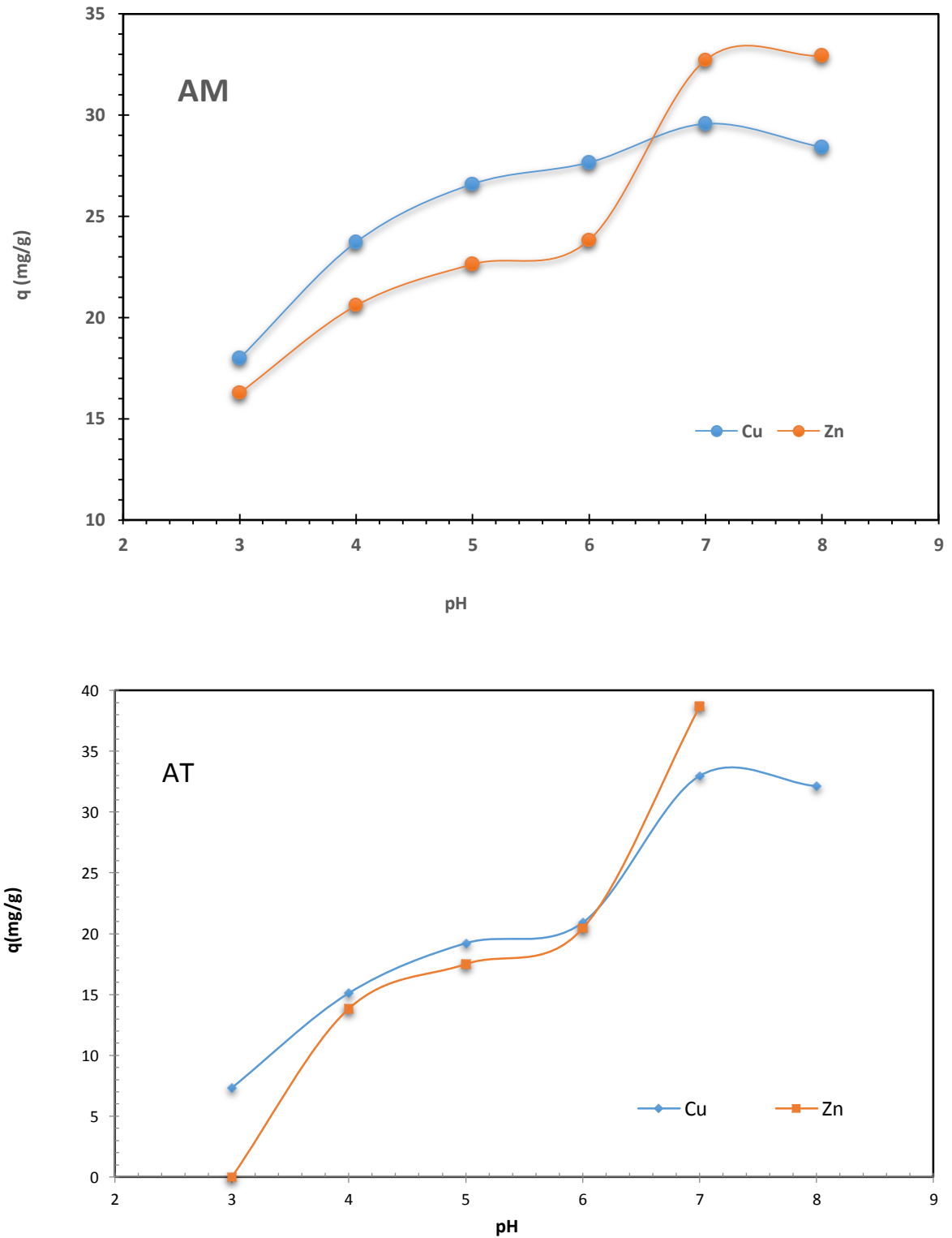


Fig. V. 10 : Effet du pH sur l'adsorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT : $T = 25^\circ$; $C_M = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $V_S = 1 \text{ L}$

En effet, les minéraux argileux sont caractérisés par deux types de charges : une charge négative permanente provenant de la substitution isomorphique indépendante du pH et une charge des groupes hydroxyle présents sur les surfaces latérales qui possèdent un caractère amphotère dépendant du pH.

La charge de surface des particules argileuses est un paramètre important permettant la compréhension des interactions électrostatiques qui règnent à leur surface. La charge de la surface est nulle à pH correspondante au point de charge nulles. A ce pH, où les charges positives et négatives se compensent, il n'y a pas d'interactions électrostatiques avec les ions présents en solution. Par ailleurs, à ce pH le mécanisme de sorption prévisible est l'échange ionique entre les cations échangeables des argiles et les cations métalliques présents en solution. Pour des pH inférieurs au pH_{PCN} la charge de surface est positive alors que pour des pH supérieur au pH_{PCN} la surface prend une charge négative.

Pour mieux comprendre le mécanisme de sorption de cuivre et zinc par les argiles. Il est important de connaître la spéciation de cuivre et zinc en solution à différents pH. La figure (V. 11), montre la distribution des ions cuivre et zinc sous différents pH, elle est reproduite grâce au logiciel MEDUSA qui nous a permis de dresser les diagrammes d'équilibres, ou de distribution des espèces de chaque solution synthétique après indication de la composition exacte de celle ci (sel utilisé, concentration en mM correspondant à 100mg/L, force ionique nulle).

De ces diagramme il en ressort qu'à des pH acides les métaux sont bien soluble. A ce pH, les formes prédominantes de cuivre et zinc sont : Cu^{2+} pour le cuivre et Zn^{2+} . Ces résultats justifient l'affinité élevée des argiles pour le cuivre à pH inférieur à 6 observé dans la figure (V. 10).

D'autre part, l'hydrolyse et la précipitation du cuivre et du zinc qui commencent à des pH situant entre 5,5 et 7,5 respectivement, justifie l'inversion de l'affinité des argiles AM et AT vis-à-vis de cuivre et zinc observé à partir de pH 6,5 (figure V. 10).

À des pH supérieur à 6,8 le cuivre précipite totalement sous forme $Cu(OH)_2$ et le zinc précipite au environ de pH = 8,5 sous forme $Zn(OH)_2$. C'est pour quoi, le maximum d'élimination de ces métaux a été constaté à partir de pH 7.

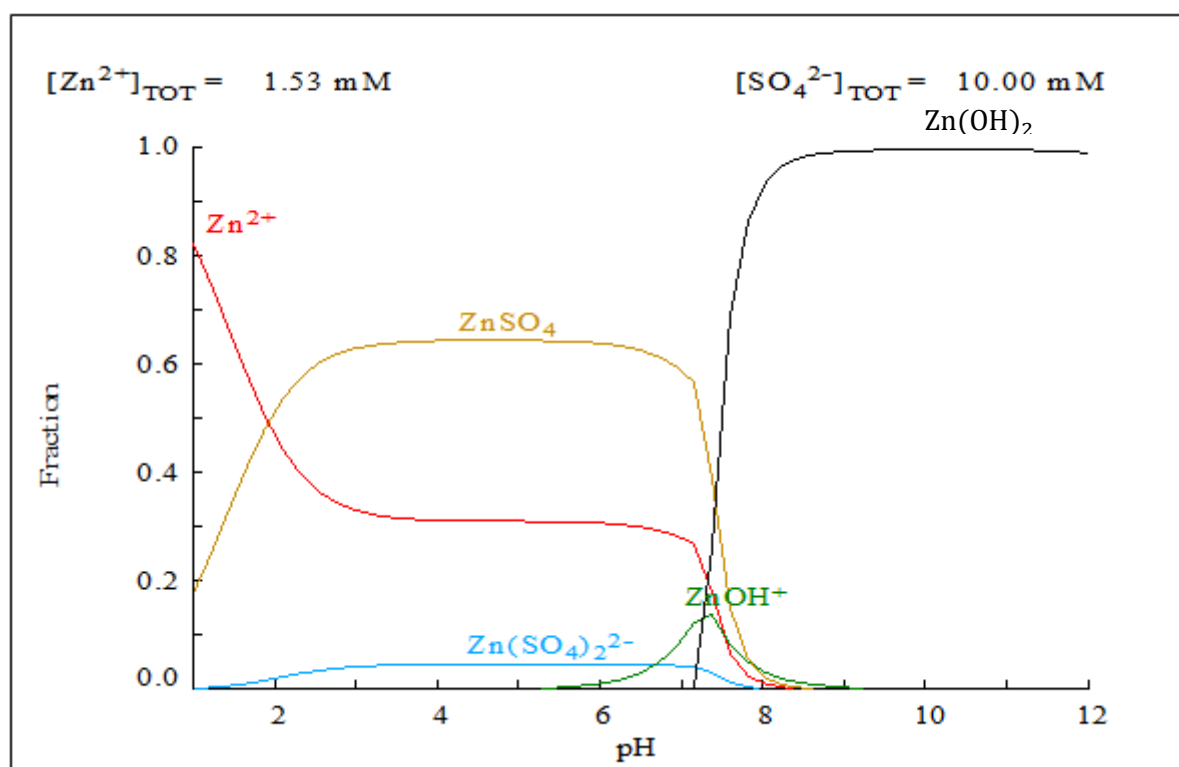
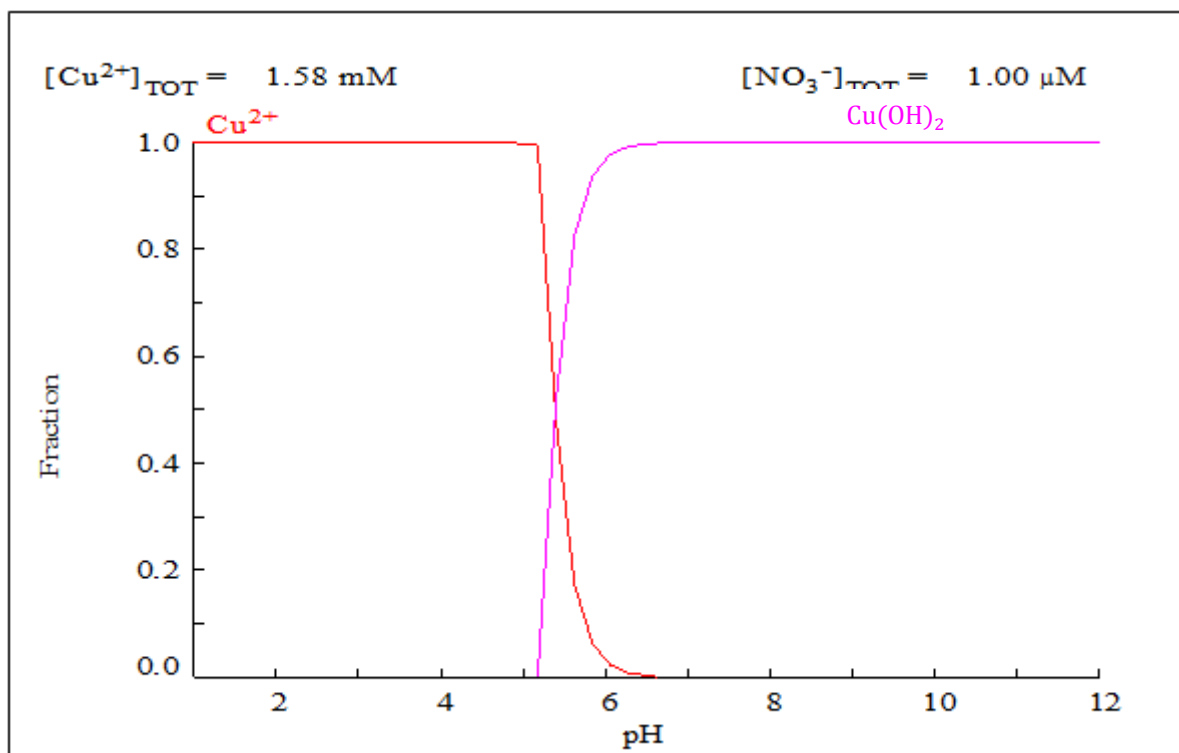


Fig. V. 11 : répartition des espèces de cuivre et zinc en fonction du pH (calculées par logiciel MEDUSA) pour une concentration de 100 mg.L^{-1} de chaque métal

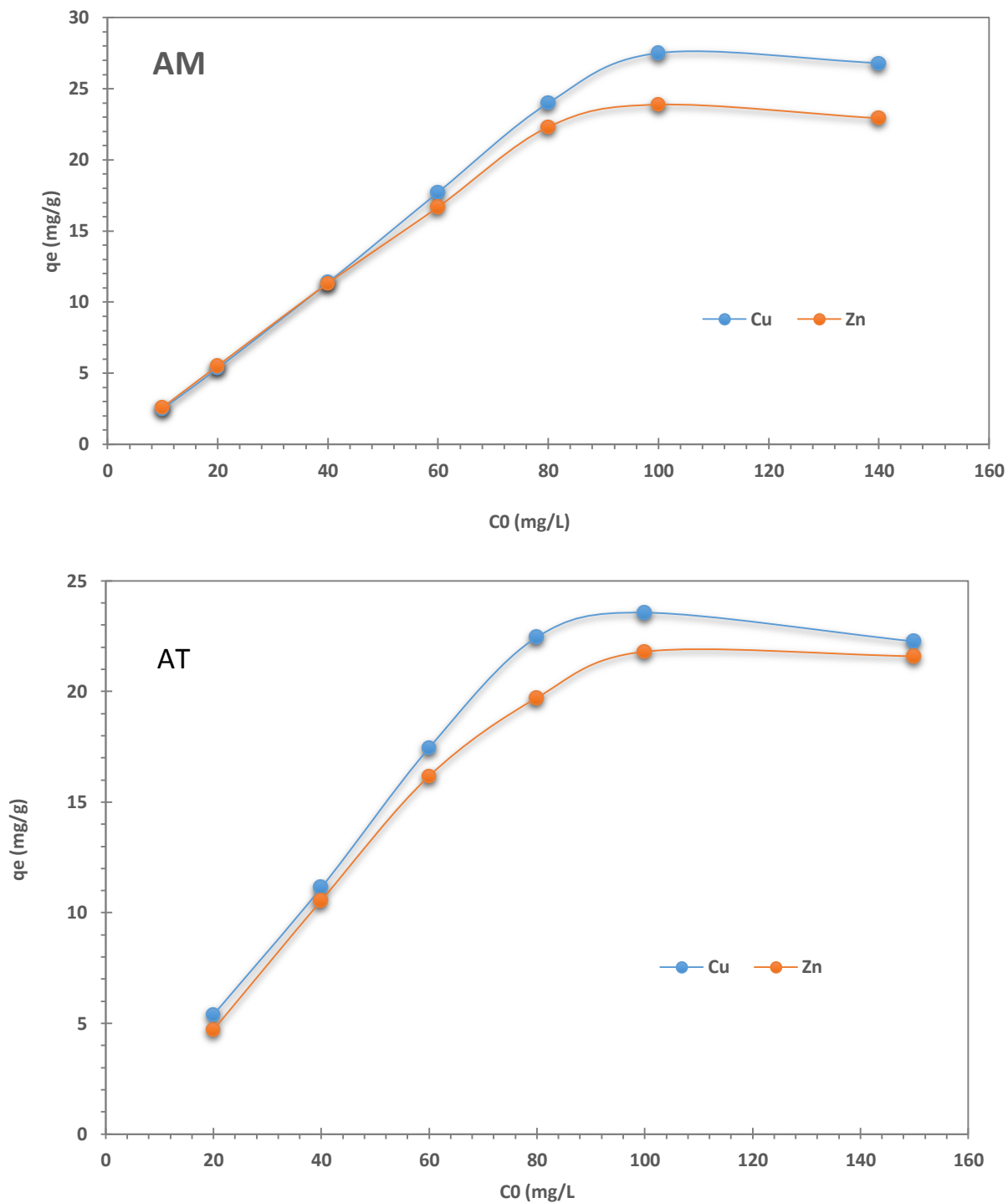
V. 3. Isothermes d'adsorption

V. 3. 1. Etude de l'effet de la charge initiale du cuivre et zinc

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans ce contexte, les capacités d'adsorption de cuivre et zinc sur les surfaces des argiles AM et AT ont été étudiées en fonction des concentrations initiales de cuivre et zinc. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans les études précédentes. Les concentrations initiales des métaux varient de 10 mg.L^{-1} à 150 mg.L^{-1} .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V. 12). Les résultats illustrés dans cette figure montrent que la capacité de sorption du cuivre et zinc par les argiles AM et AT augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale jusqu'à l'établissement d'un palier à partir de 100 mg.L^{-1} qui signifie la saturation de ces argiles.

Nous constatons également qu'à faible concentration en cuivre et zinc, l'affinité des argiles AM et AT vis-à-vis de ces métaux est la même. Par contre à partir de 60 mg.L^{-1} l'affinité de ces argiles est plus favorable pour le cuivre. Ces affirmations peuvent être justifiées par le fait qu'à faible concentration en ions métalliques, la rétention du cuivre et zinc se fait uniquement par des sites facilement accessibles. Par contre à concentration élevée, les sites facilement accessibles se saturent et les sites spécifiques peuvent dépendre des propriétés physico-chimiques des métaux. En effet, l'affinité élevée des argiles AM et AT pour le cuivre par rapport au zinc, peut être justifiée par le fait que l'adsorption des ions métalliques par les solides est fonction de leurs rayons ioniques et de leurs électronégativités. Les rayons ioniques du cuivre et zinc sont $0,69 \text{ \AA}$ et $0,74 \text{ \AA}$ respectivement. Les électronégativités sont : 1,9 pour le cuivre et 1,65 pour le zinc [37]. Ces valeurs justifient la rétention élevée du cuivre par rapport au zinc par les argiles AM et AT.



*

Fig. V. 12 : L'effet de la concentration initiales sur la rétention du cuivre et zinc par les argiles AM et AT : T = 25 ° C ; pHi = 5,5; CA = 3 g.L⁻¹ ; Vs = 1 L

V. 3. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats présentés dans les figures (V. 12 et V. 13) montrent que les isothermes, ont des allures généralement similaires. Elles sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration des ion métallique en question.

Selon la classification de Brunauer, Deming et Teller cités dans la littérature par plusieurs auteurs [33, 38-42]. Les isothermes d'adsorption des figures (V. 13 et V. 14) sont du type I, qui caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.

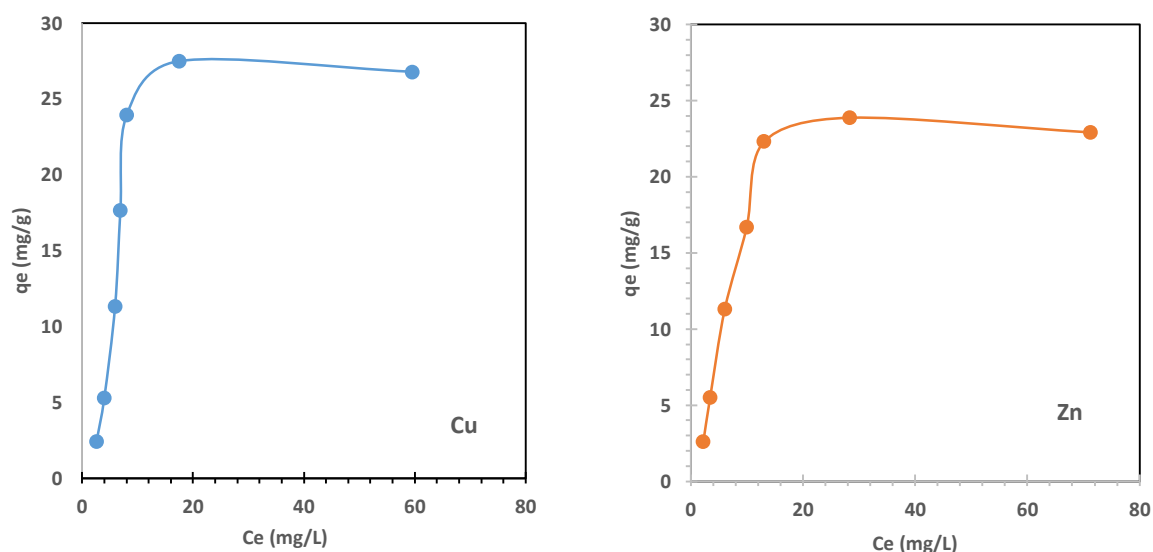


Fig. V. 13 : isothermes d'adsorption de cuivre et zinc par l'argile AM

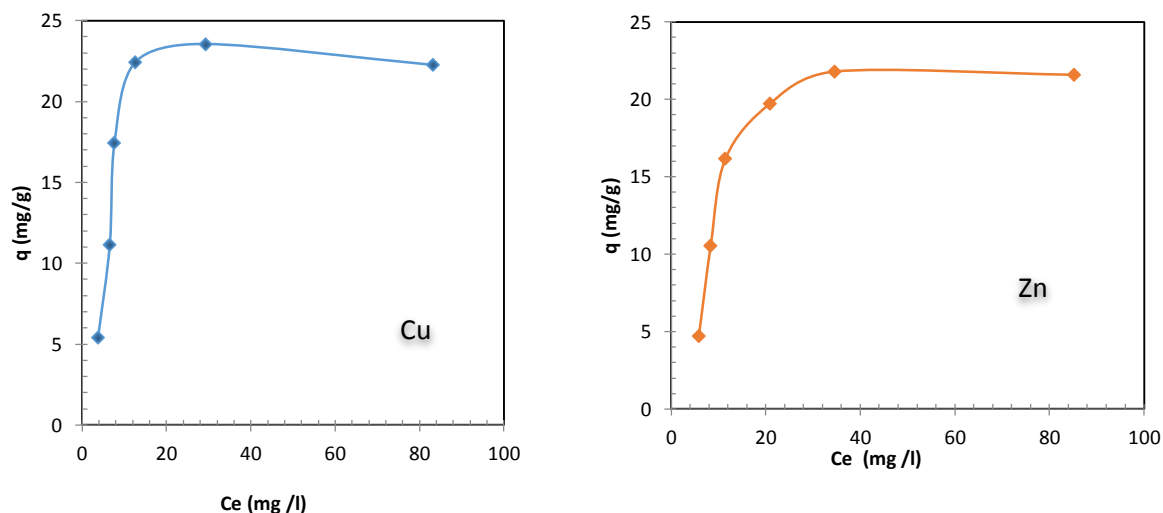


Fig. V. 14: Isothermes d'adsorption de cuivre et zinc par l'argile AT

Contenu de l'allure de ces courbes, les résultats obtenus ont été modélisés par deux modèles empiriques : le modèle de Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles constituent un outil largement sollicité pour l'éclaircissement du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbât.

Les résultats de l'application de la formes linéaire des équations de Langmuir et Freundlich (Tableau. I. 3) sont portés sur les figures (V. 15 et V. 16).

Le tableau (V. 3) illustre les différents paramètres déduites après application du modèle de Langmuir et Freundlich sur les résultats de la sorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT.

On se basant sur les facteurs de corrélation (R^2) montienés dans le tableau (V. 3). On déduit, que les isothermes d'adsorption du cuivre et zinc sur les argiles AM et AT sont bien représentées par le modèle de Langmuir. Les quantités maximales adsorbés déduites à partir de ce modèle sont 27,85 mg de Cu par g d'argile AM, 24,50 mg de Zn par g d'argile AM, 23,31 mg de Cu par g d'argile AT et 23,41 mg de Zn par g d'argile AT. On constate également que les valeurs des quantité adsorbés du cuivre et zinc calculées à partir de ce modèle sont très proche des valeurs expérimentales. Notamment, les quantités en cuivre et zinc adsorbés par l'argile AM.

La nature de l'équilibre entre adsorbât/adsorbant peuvent être déduite par le paramètre R_L sans dimension défini par la relation :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{V. 1})$$

où

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

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tableau. V. 3 : Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour d'adsorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT

		Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
		$Q_m(\text{mg.g}^{-1})$	K_L	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
AM	Cu	27,85	0,515	0.099	0,996	0,347	2,004	0,995
	Zn	24,50	0,264	0.117	0,990	1,136	1,181	0,978
AT	Cu	23,31	0,365	0.085	0,991	3,043	0,686	0,750
	Zn	23,41	0,171	0.144	0,991	1,121	1,192	0,979

Les valeurs de R_L dans tous les cas sont comprises dans l'intervalle de 0 à 0,15 pour les deux cations ce qui reflète une adsorption très forte de type chimique, notamment pour le cuivre. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité.

On constate également que les isothermes d'adsorption du cuivre et zinc par l'argile AM peuvent être aussi représentées par le modèle de Freundlich qui présente un coefficient de corrélation (R^2) considérable. Cependant, le paramètre $1/n$ de Freundlich calculé dans le cas d'adsorption de cuivre et zinc par l'argile AM est supérieur à 1 ce qui laisse à suggérer que les liaisons d'adsorption de ces derniers sont fortes.

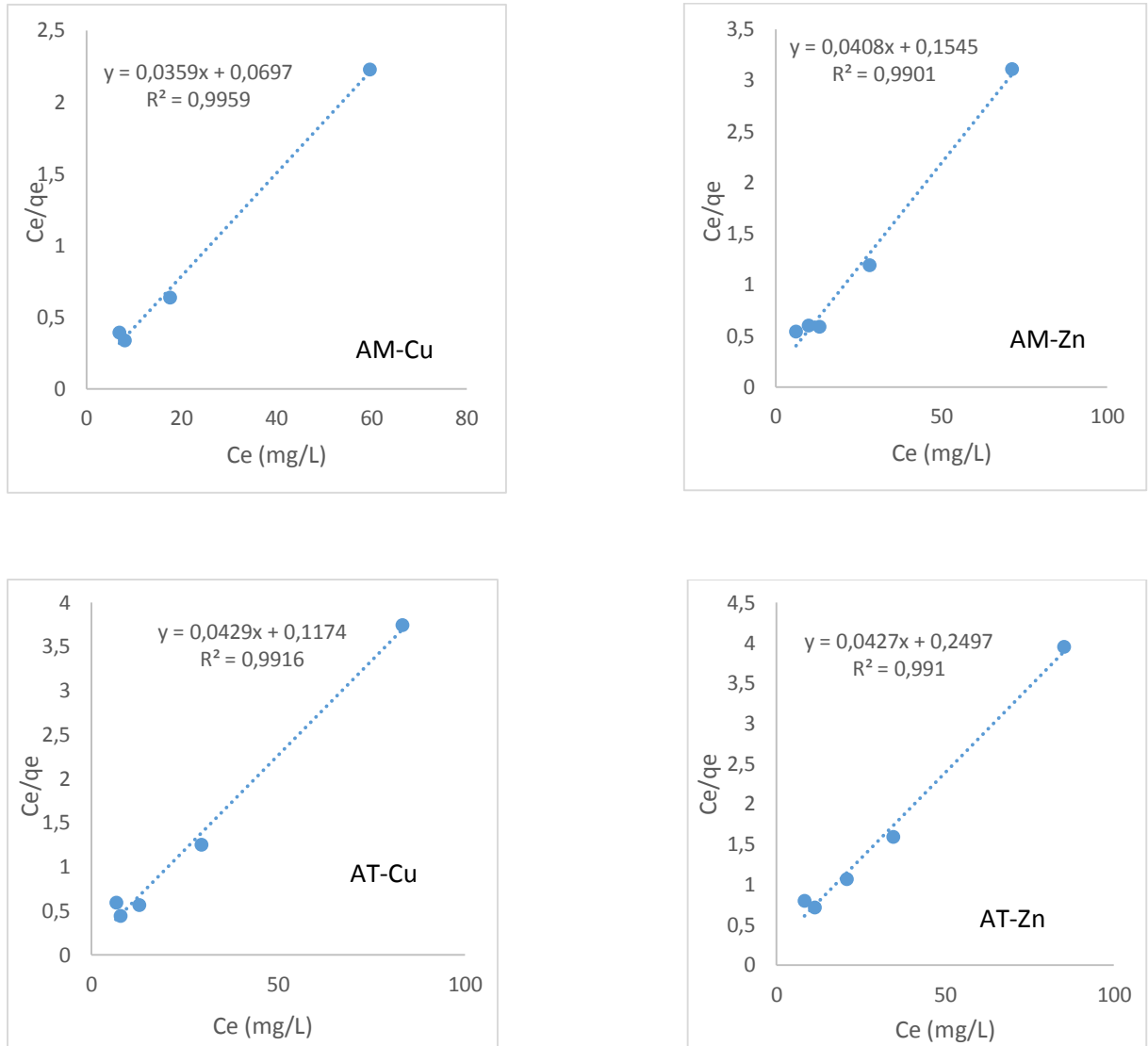


Fig. V. 15 : Application de modèle de Langmuir sur l'adsorption du cuivre et zinc par les argiles

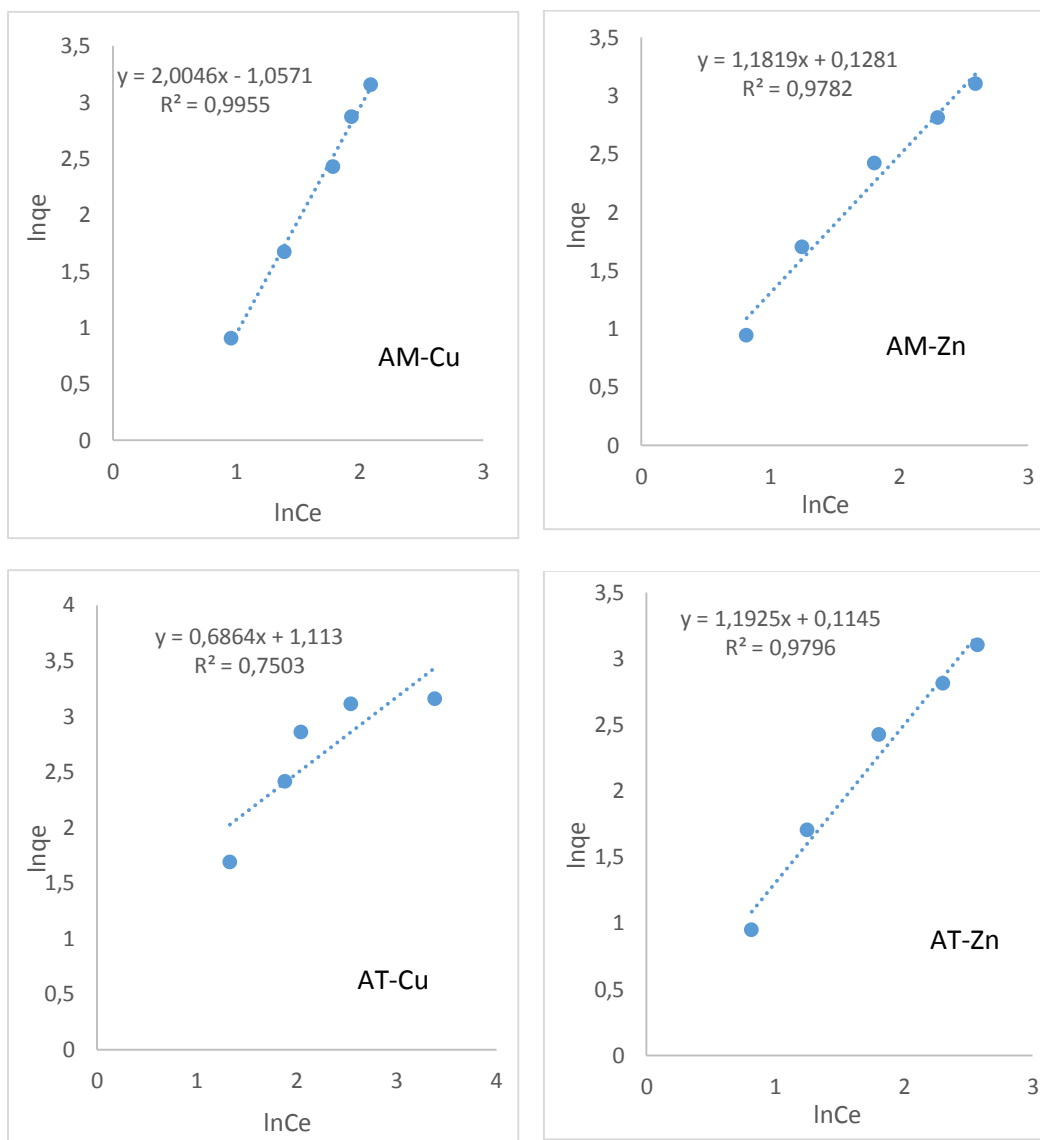


Fig. V. 16 : Application de modèle de Freundlich sur l'adsorption du cuivre et zinc par les argiles

*Chapitre VI : Décantabilité des
suspensions argileuses chargées en métaux
toxiques en présence du chitosane*

VI.1. Généralité sur le chitosane

Le chitosane est un aminopolysaccharide soluble en milieu acide, dérivé de la chitine qui est un polysaccharide d'origine marine. Ce biopolymère est extrait essentiellement de la carapace des crustacés (principalement crevettes et crabes).

Le chitosane est un polysaccharide linéaire ayant des chaînes co-polymériques formées d'une succession aléatoire de monomères D-glucosamine (avec un groupement $-NH_2$) et N-acétyl-D-glucosamine (avec un groupement $-NH-CO-CH_3$) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4).

Les proportions relatives de ces monomères sont déterminées par la valeur du degré de désacétylation (DDA). Elles conditionnent la configuration spatiale des empilements de macromolécules à l'état déshydraté. Ces empilements créent une pseudo-cristallinité qui dépend grandement du degré de désacétylation (DDA). La cristallinité est dite maximale pour une structure complètement homogène comme celle de la chitine pure totalement acétylée. Une désacétylation partielle affecte la cristallinité, mais accroît la solubilité de la structure co-polymérique. En général, on admet arbitrairement qu'une valeur du DDA de 50% correspond à une ligne de frontière entre la chitine et chitosane. Au-delà de cette limite (DDA > 50%), le composé est nommé chitosane. Un tel polymère est soluble dans la plupart des solutions diluées d'acides.

La seconde caractéristique importante est la masse moléculaire (MM). La valeur de la MM d'un chitosane dépend intimement du procédé de fabrication car, celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production. Les chaînes de chitosane ont des masses très élevées (jusqu'à 1-3MKDa) dans le cas de produits extraits par des processus contrôlés d'extraction et de désacétylation. Mais, en général, elles sont plus faibles de l'ordre de 100 à 1500 KDa. Ces masses dépendent, en fait, du type d'application désirée : par exemple, dans le cas d'utilisation du chitosane pour une application dans le domaine du traitement des eaux. La MM est généralement compris entre 100 et 500 KDa.

Grace à des groupements aminés libres du chitosane, il peut précipiter (coaguler) avec élévation du pH ou au contact avec des espèces qui entrent en interaction avec les groupements aminés libres. Les groupements aminés confèrent au chitosane une certaine basicité, qui lui

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

permet d'entrer en interaction avec diverses espèces chimiques dissoutes ou particules dispersées présentant un caractère acide. Selon le pH du milieu et la nature de l'espèce chimique par échange d'ions, complexation ou simple adsorption physique. Quel que soit le mécanisme impliqué, ceci se traduit par une coagulation, c'est-à-dire la formation de particules solides qui précipitent plus ou moins vite selon leur granulométrie, leur densité ainsi que d'autres facteurs.

VI. 2. Préparation et caractérisation du chitosane utilisé

VI. 2. 1. Préparation

Dans cette étude, le chitosane utilisé a été obtenu par désacétylation d'une chitine commerciale (Fluka®) issue des carapaces de crabe.

Le Protocole utilisé pour préparer le chitosane dans cette étude a été déjà optimisé dans une étude récente réalisée en collaboration avec Kadouche et al [43].

Pour ce faire, 10 grammes de chitine commerciale ont été imprégnées dans 500 ml d'une solution de NaOH à 40% pendant 28 jours à température ambiante ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$). L'échantillon récupéré après 28 jours est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis étuvé à 50°C pendant 24 heures. L'échantillon récupéré après toutes ces étapes est nommé Ch-28

VI. 2. 2. Caractérisation

Comme il a été élucidé précédemment dans les généralités sur le chitosane. Les paramètres de base qui seront considérés pour la caractérisation de l'échantillon de la chitine désacétylée de cette étude sont: le degré de désacétylation (DDA) et la masse moléculaire (MM).

VI. 2. 2. 1. Détermination de degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation peut être déterminé par analyse élémentaire (analyse du % d'azote) [44], par titrages potentiométriques ou conductimétries [45], par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et UV[46], ou encore par résonance magnétique nucléaire (RMN) liquide ou solide (essentiellement proton ^1H et carbone ^{13}C ou azote ^{15}N) [47].

Par ailleurs, la technique RMN est la plus précise et la technique par titrage conductimétrique est la plus adaptée pour une caractérisation rapide et simple, dès lors que le

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

polymère est parfaitement soluble dans l'eau distillée en présence d'acide chlorhydrique par exemple.

Le choix de la méthode conductimétrique a été effectué on se basant sur des études publiées par Yu et al et De Alvarenga et al [48] qui stipulent que le dosage conductimétrique est considéré comme une méthode fiable pour déterminer le DDA, excepté pour les échantillons non solubles dans des acides dilués. Ainsi selon De Alvarenga et al [48] les résultats obtenus par cette méthode sont similaires aux résultats obtenus par la méthode de résonance magnétique nucléaire de proton (RMN, ^1H).

Pour ce faire, 150 mg de l'échantillon Ch-28 ont été solubilisées sous agitation magnétique dans 10 ml de HCl à 0,1N. Cette solution est ensuite ajustée à 200 ml avec de l'eau distillée pour permettre la dispersion des macropolymères du chitosane. Enfin titrage de cette solution tout en agitant avec une solution de NaOH à 0,1 N et mesure de la conductivité après chaque ajout du NaOH comme montrer dans la figure (VII. 1).

Le degré de désacétylation (DDA) a été déterminé on utilisant la formule (VII. 1).

$$DDA(\%) = \frac{203.(V_2 - V_1).N}{m + 42.(V_2 - V_1).N} .100 \quad (\text{VII. 1})$$

Où

N : normalité de la solution de NaOH (N)

V_2 et V_1 : volumes équivalents de NaOH comme présenté dans la Figure (VII. 2)

m : masse de chitosane (g)

203 : masse moléculaire du monomère acétylé (g.mol^{-1})

42 : différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et celle du monomère désacétylé.

Le suivi de la variation de la conductivité de la solution en fonction de NaOH ajouté, permet de tracer la courbe présentée dans la figure (VII. 2). Cette courbe présente deux points

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

d'inflexion (V_1 et V_2). La différence de volume de NaOH entre ces deux points (figure. VII. 2) correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements aminés de la chitine désacétylée (Ch-28) selon la réaction suivante :

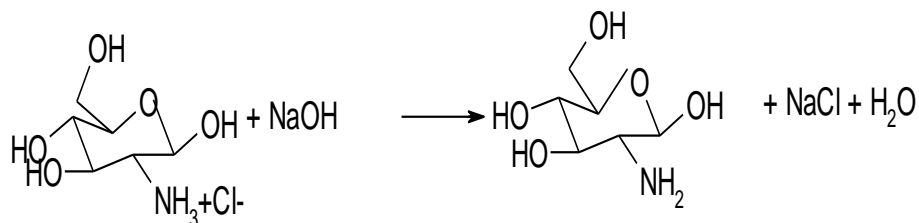


Fig. VI. 1 : détermination de DDA par titrage conductimétrique

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

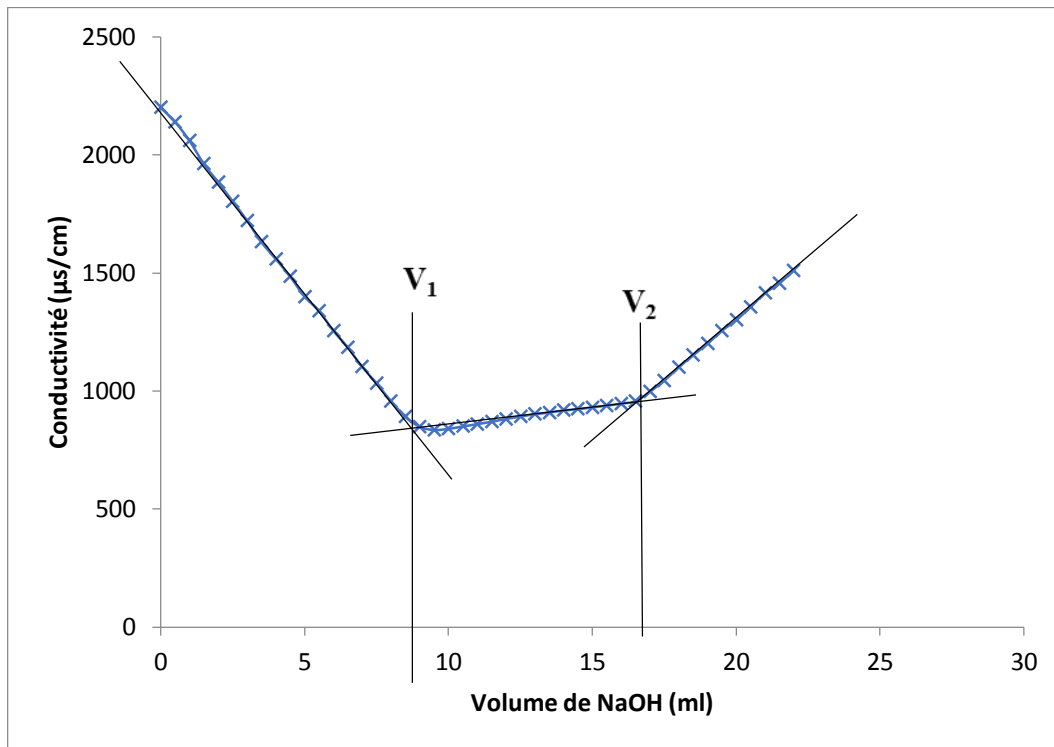


Fig. VI. 2 : Evolution de la conductivité de la solution de l'échantillon Ch-28 obtenu en fonction de NaOH ajouté

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

VI.2. 2. 2. Détermination de la masse moléculaire

La masse moléculaire de la chitine désacétylée (Ch-28) a été déterminée à partir de sa viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant l'équation de Marke-Houwink [45] représentée par la formule (VII. 2).

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{VII. 2})$$

Où

K et a sont des constantes qui dépendent de solvant utilisé et de la température de milieu réactionnel et M la masse moléculaire (Dalton). En se référant à Rao [49] qui a utilisé l'acide acétique comme solvant à 30°C, nous avons opté à utiliser les valeurs de 0,72 et $4,74 \cdot 10^{-5} \text{ dL.g}^{-1}$ pour a et K respectivement.

Dans cette étude, l'estimation de la viscosité intrinsèque de l'échantillon en question a été déterminée expérimentalement par viscosimétrie capillaire en se servant d'un tube à vessie comme montré dans la figure (VII. 3).

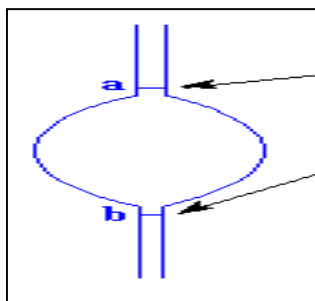


Figure VI. 3 ; tube à vessie

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement à l'aide d'un chronomètre, d'un même volume de solvant et/ou de la solution de la chitine désacétylée (Ch-28) contenu entre les deux points (a) et (b).

La viscosité intrinsèque peut être déterminée par le biais de la viscosité réduite (η_{red}) ou/et la viscosité inhérente (η_{inh}) définies par les relations suivantes :

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad (\text{VI. 3})$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \quad (\text{VI. 4})$$

Où

η_{sp} : la viscosité spécifique (donnée par $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$)

η_{rel} : la viscosité relative (donnée par $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$)

t : le temps d'écoulement de la solution du chitosane

t_0 : le temps d'écoulement du solvant

C_i : la concentration de la solution du chitosane (g.dL^{-1})

Pour différentes concentrations de l'échantillon en question (0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,1 g.dL^{-1}) on obtient donc différentes valeurs de viscosités réduite et/ou inhérentes. Le tracé des viscosités réduites et/ou inhérentes en fonction des concentrations de la solution de l'échantillon donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La figure (VI. 4), représente l'évolution des viscosités réduite et inhérente de la chitine désacétylée (Ch-28).

Nous constatons que les deux droites de tendances appliquées aux résultats illustrés dans cette figure ont des coefficients de corrélation très proche de 1. Nous constatons également que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches. En effet, la valeur moyenne de ces ordonnées à l'origine donne directement la valeur de la viscosité intrinsèque de notre échantillon.

En remplaçant, la valeur de la viscosité intrinsèque dans l'équation (VI. 2). Nous obtenons la masse moléculaire de l'échantillon en question.

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

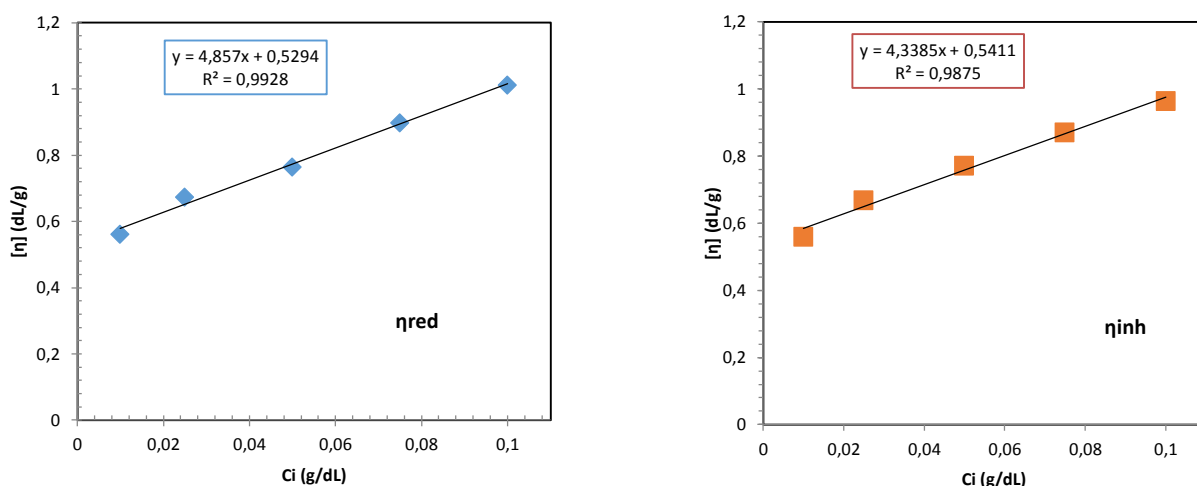


Fig. VI. 4 : évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose en chitine désacétylée (Ch-28) à 30°C

Le tableau (VI. 1) illustre les différentes caractéristiques de notre échantillon (Ch-28).

Tableau. VI. 1 : Caractéristiques de l'échantillon (Ch-28) obtenu

Solubilité dans l'acide acétique à 1%	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dL/g)	Masse moléculaire MM (kDa)	DDA (%)
Complètement soluble	0,535	425,46	85,72

Les caractéristiques mentionnées dans le tableau (VI. 1) procurent à notre échantillon Ch-28 des propriétés souvent recherchées pour des chitosanes appliqués au traitement des eaux [50]. Comparé à d'autres échantillons trouvés dans des études citées dans la littérature [45], notre échantillon a une masse moléculaire et un DDA relativement élevée. Ceci est dû probablement au traitement doux appliqué lors de la désacétylation de la chitine dans notre étude. En effet, la température, la concentration en NaOH et la durée d'incubation ont une forte action sur la masse moléculaire et le degré de désacétylation (DDA) du chitosane.

L'avantage résultant d'une masse moléculaire compris entre 100 et 500 kDa et un DDA au environ de 85 % seraient un pouvoir de floculation élevé [51].

VI. 3. Etude de la décantabilité des suspensions argileuses (AT) chargées en métaux par le procédé de coagulation-floculation

VI. 3. 1. Protocole expérimental

VI. 3. 1. 1. Préparation de la solution du chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble. Une quantité adéquate de l'échantillon Ch-28 est donc dissoute sous agitation lente dans une solution d'acide acétique à 1%, selon un rapport masse/volume de 1mg ch-28/1 ml d'acide acétique.

VI. 3. 1. 2. Essais Jar-Test

Pour visualiser l'efficacité de procédé de coagulation-floculation a décanté les suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence de Ch-28 préalablement préparé. Des essais Jar-Test on utilisant un appareil de marque HANNA FP4 portable Jar-Test (figure VI. 5) ont été effectués comme mentionnés dans le schéma prévisionnel de la figure (VI. 6).

Pour ce faire nous avons préparé des solutions en ions métalliques à raison de 100 mg.L⁻¹ de chaque métal. En maintenant le pH de la solution fixé à 7 par ajout d'acide chlorhydrique HCl 0,1 N et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 N on se servant d'un pH mètre de marque HANNA (pH 211). Ensuite nous avons ajouté la poudre d'argile à raison de 3g/L sous agitation (200 rpm) pendant 30 minutes (étape d'adsorption). Après optimisation de la dose du flocculant (C_F). Une quantité adéquate en Ch-28 a été ajoutée tout en maintenant l'agitation à 200 rpm pendant 3 minutes (étape de coagulation). Ensuite nous avons réduit l'agitation à 40 rpm pendant 20 minutes (étape de floculation). Enfin, nous avons arrêté l'agitation pour suivre l'évolution de la turbidité du surnageant dans le temps on utilisant un turbidimètre de marque HANNA (LP 2000) qui donne directement la turbidité en unité néphélométrique (NTU). Au bout de 30 minutes de décantation, un prélèvement en surface a été effectué suivi d'une filtration afin d'analyser par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) la concentration résiduelle de chaque ion métallique.

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane



Fig. VI. 5: Appareil Jar-Test HANNA FP4

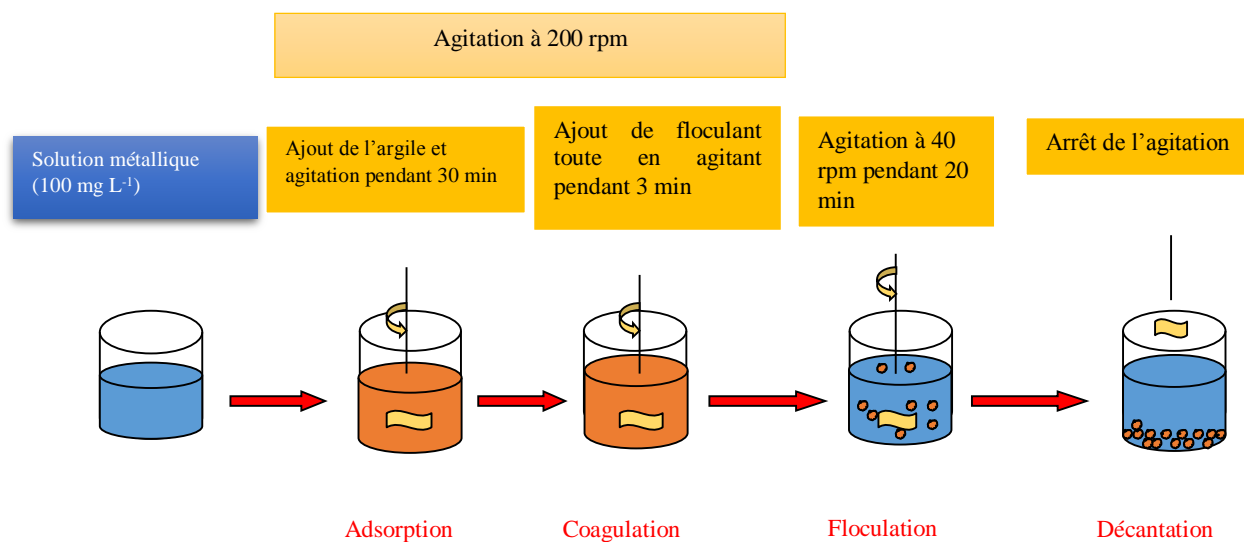


Fig. VI. 6: Schéma descriptive du protocole de traitement

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

VI.3. 2. Etude de la décantation non assisté des suspensions argileuses (AT)

Le suivi de la décantation non assisté des suspensions argileuses est représenté dans la figure (VI. 7) qui montre l'évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps. La détermination des taux d'abattement ont été calculé par la relation (VI. 5).

$$A(\%) = \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{VII. 5})$$

T_0 : turbidité initiale de la suspension (NTU).

T : turbidité résiduelle de la suspension (NTU).

Les résultats illustrés sur la figure (VI. 7) montrent clairement que la décantation non assistée des suspensions argileuses est très lente. L'allure de la courbe (fig. VI. 7) représentant l'évolution du taux d'abattement de la turbidité généré par les suspensions argileuses décroît très lentement jusqu'à établissement d'un palier aux alentours de 80 % après 330 heures de décantation.

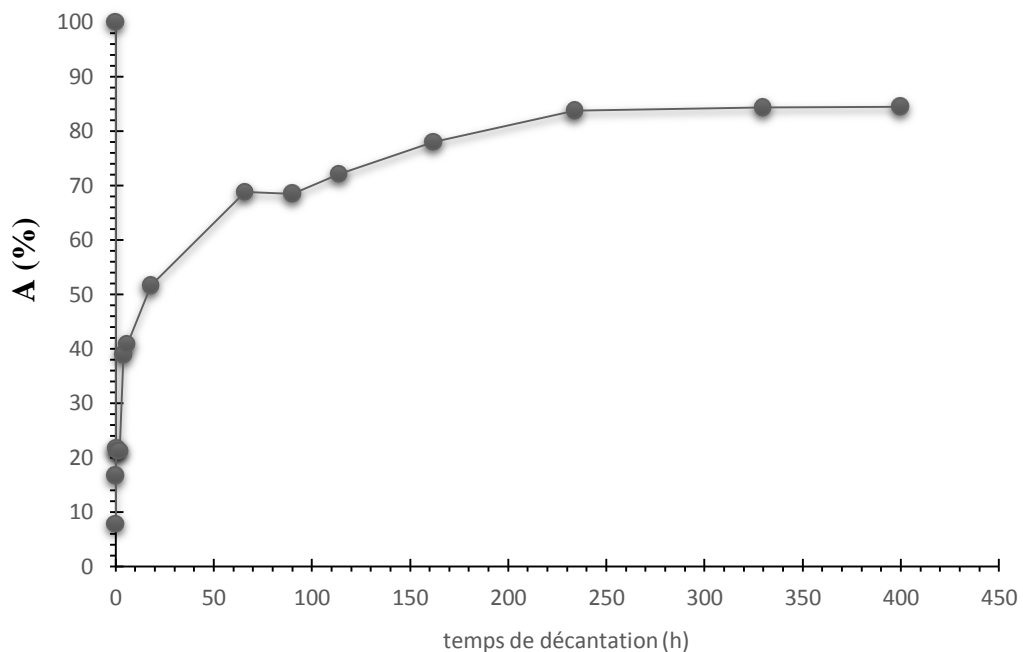


Fig.VI. 7: Evolution du taux d'abattement non assisté de la turbidité générée par les suspensions argileuses. : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3$ g.L⁻¹

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

Pour remédier à ce problème, nous avons opté à faire assister la décantation de ces suspensions argileuses par le procédé de coagulation-floculation en présence de biopolymère (Ch-28).

VI.3. 3. Optimisation des paramètres de traitement par coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspensions. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, le procédé s'effectue en deux étapes ; la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation en quelques minutes et la floculation qui se réalise à faible agitation Degremont [52] et Roussy [53]. Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floccs dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Dans cette optimisation nous avons étudié deux paramètres : la dose de l'échantillon du chitosane (Ch-28) allant de 0.2 à 10 mg.L⁻¹ et Le Ph de milieu de 5 à 8 selon le protocole expérimental décritez dans le paragraphe précédent.

VII.3. 3. 1. Effet de la dose du Ch-28

L'optimisation de la dose du Ch-28 a été étudiée après ajustement du pH de chaque suspension argileuse à 7. Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures (VI. 8 et VI. 9).

L'analyse des courbes d'évolution de la turbidité et le taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose de Ch-28 allant de 0,2 à 10 mg.L⁻¹ (Fig. VI. 8), dévoile l'efficacité de notre échantillon Ch-28 à décanter les microparticules argileuses en suspensions. Les taux de décantation après 2 heures de traitement varient entre 41,66 % à 99,26 % dépendant de la dose injectée.

Par ailleurs, nous constatons une forte chute en turbidité correspondant à un taux élevé d'abattement dès les 10 premières minutes de traitement. Les taux d'abattement en turbidité les plus élevés ont été obtenus avec les doses allant de 1 à 10 mg.L⁻¹. Par conséquent, le choix de la dose optimale sera entre 1 et 2 mg.L⁻¹ qui donne des taux d'abattement de 98,3 et 99,26 % avec des turbidités résiduelles de 20,4 et 8.9 NTU respectivement (Fig. VI. 8). On se basant sur la turbidité la plus faible. On suggère que la dose optimale est 2 mg.L⁻¹.

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

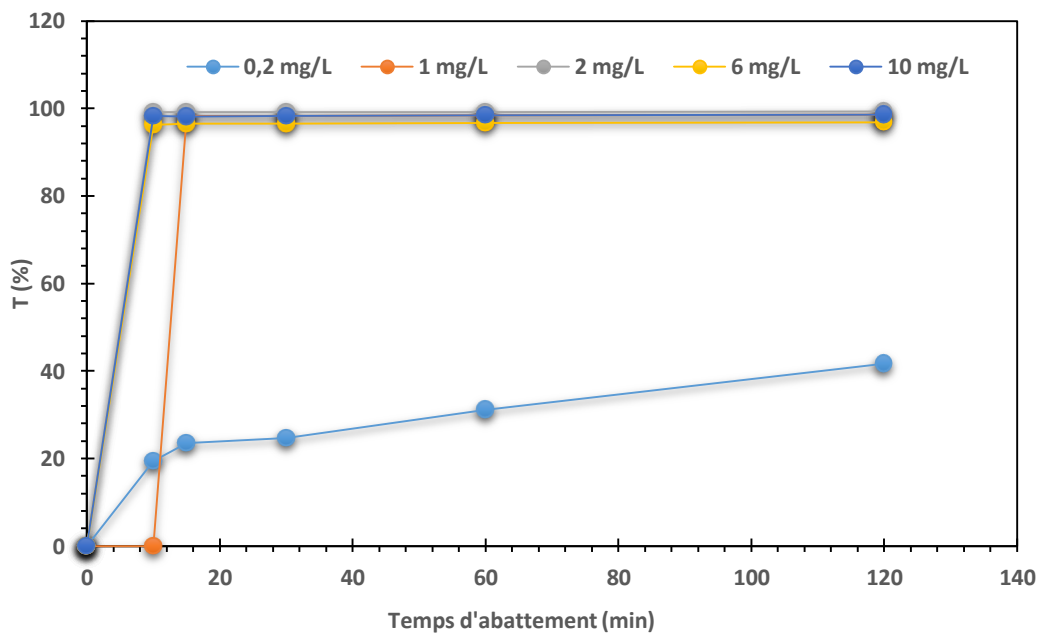
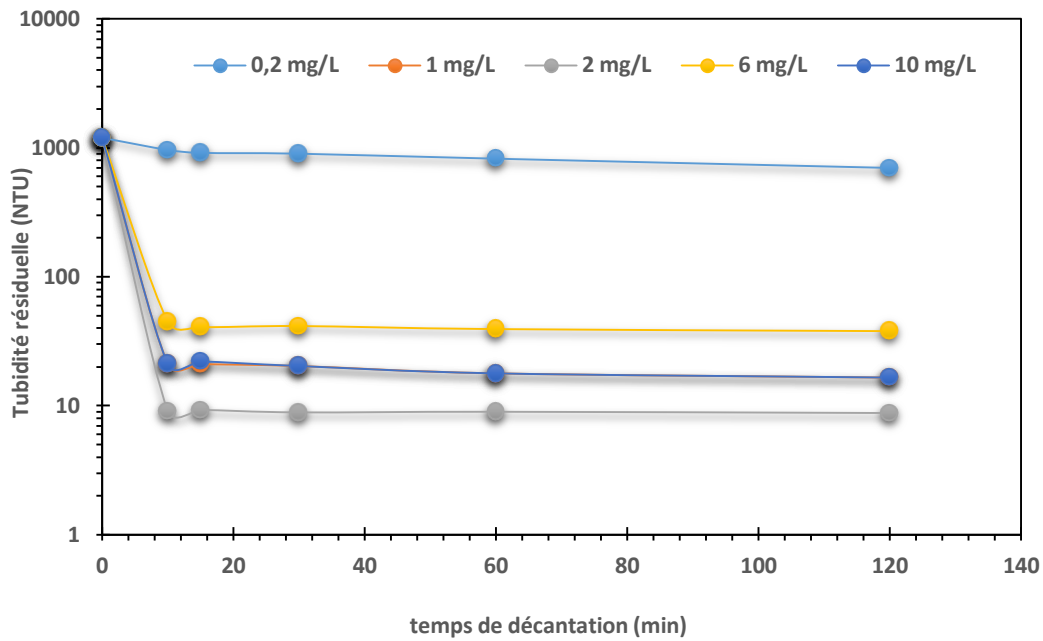


Fig. VI. 8: Suivi de la décantation assistée des suspensions argileuses en présence de différentes doses de Ch-28 : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3$ g.L⁻¹; $pH_i = 7$

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

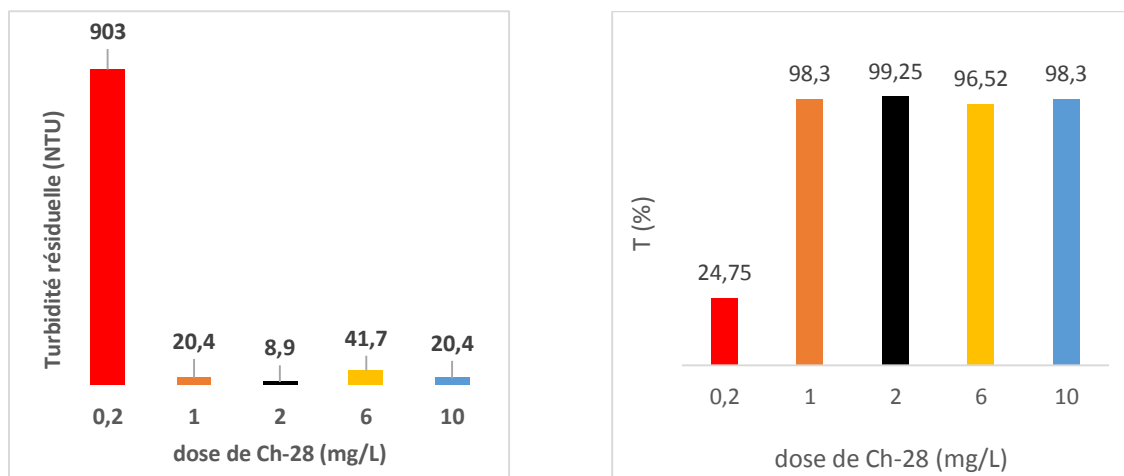


Fig. VI. 9: Turbidité résiduelle et taux d'abattement après 30 min de décantation assisté en présence de différentes doses en Ch-28 : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3$ g.L⁻¹ ; $pH_i = 7$

VI. 3. 3. 2. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur la décantabilité des suspensions argileuses a été étudiée en fixant la dose du Ch-28 à 2 mg.L⁻¹. La figure (VI. 10), représente l'évolution de la décantabilité des suspensions argileuses en fonction de temps à différents pH. Les résultats mentionnés dans cette figure montrent clairement que le pH influe considérablement sur l'efficacité du Ch-28 à décanté les suspensions argileuses.

Nous constatons que la décantabilité des suspensions argileuses est très faible aux pH acide (5 ; 6) et basique (8). La faible décantation observée pour ces pH est due probablement au fait qu'à ces deux gammes du pH, les particules d'argile et le chitosane auront la même charge en solution. Par contre, nous constatons une décantabilité appréciable aux pH neutre (6,5 à 7,5). Cependant, les résultats mentionnés dans les histogrammes de la figure (VI. 11) montrent clairement que le pH optimal est bien le pH 7.

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

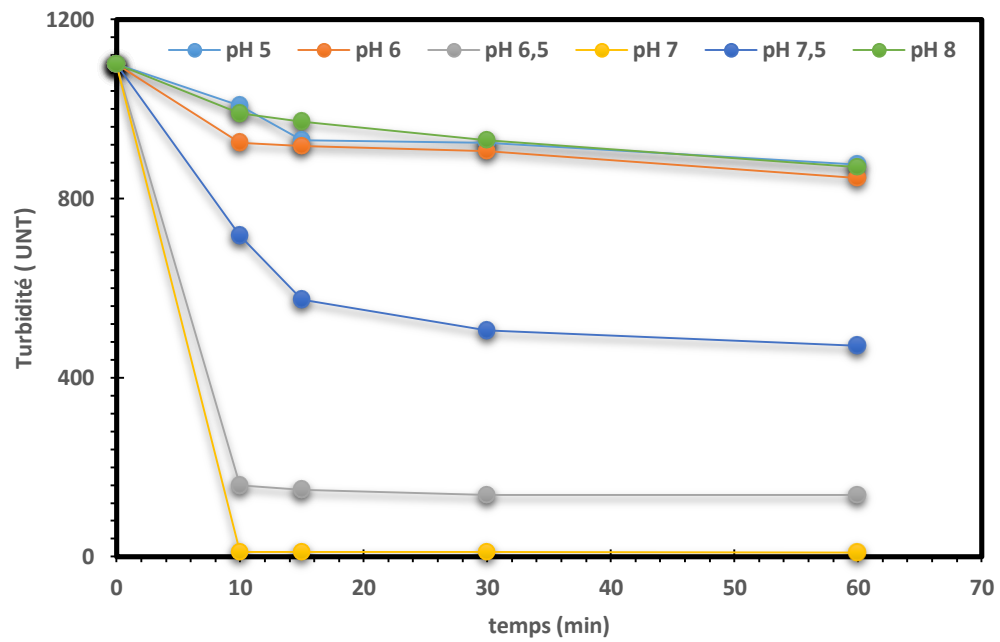


Fig. VI. 10: Décantabilité des suspensions argileuses (AT) à différents pH en fonction du temps : $T_0 = 1100 \text{ NTU}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$

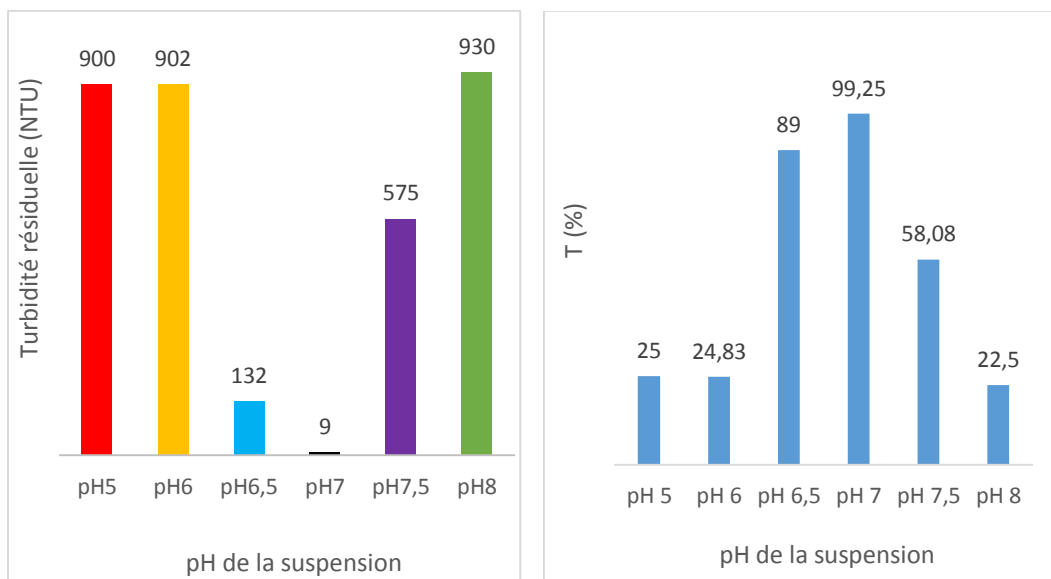


Fig. VI. 11 : Turbidité résiduelle et taux d'abattement après 30 minutes de traitement à différents pH : $T_0 = 1100 \text{ NTU}$; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$

VI. 3. 4. Approche du mécanisme impliqué dans la décantation des suspensions argileuses en présence du chitosane

Dans la pratique, des essais de coagulation-floculation sont réalisés au Jar-test afin d'optimiser les paramètres de traitement (dose adéquate de coagulant et le pH optimal). La figure (VI. 12) montre les résultats d'un essai Jar-test standard, où une suspension argileuse est coagulée avec des doses variable de Ch-28. La turbidité du surnageant, indiquant l'efficacité de la coagulation-floculation, est représentée en fonction de la dose de Ch-28 injectée.

D'après la figure (VI. 12) on y distingue trois zones, la zone I où il n'y a pas assez de coagulant (Ch-28) entraînant une turbidité résiduelle élevée. La zone II correspondant à la neutralisation des charges entraînant une turbidité résiduelle la plus faible. La zone III où il y a inversion de charge et déstabilisation du système entraînant une réaugmentation de la turbidité résiduelle.

Le comportement des suspensions argileuses face aux différentes doses du Ch-28, dévoile un mécanisme de coagulation-floculation impliquant l'adsorption et la neutralisation de charge[50]. En effet, l'ajout d'un polymère cationique (Ch-28) à une suspension d'argile provoque une attraction entre les feuillets et les macromolécules organique, entraînant une coagulation mutuelle de l'argile et du polymère.

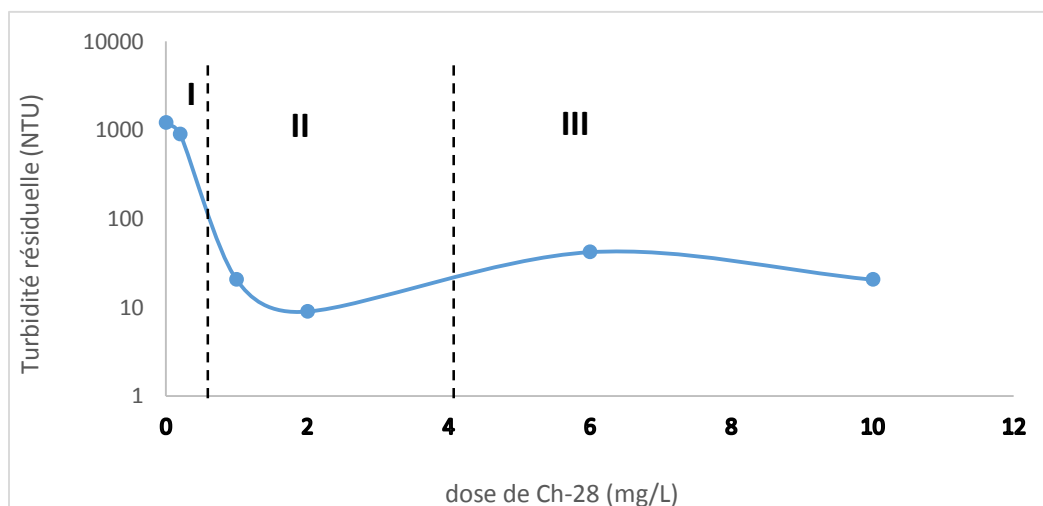


Fig. VI. 12: évolution de la turbidité résiduelle des suspensions argileuses en fonction de la dose du Ch-28 injectée : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3$ g.L⁻¹ ; pH_i = 7

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

L'adsorption peut se produire par le biais d'interaction électrostatique entre des segments de polymère chargé et la surface de particules d'argile de signe contraire. Par le biais de liaisons hydrogène entre des groupements amines ($-NH_2$) du chitosane et des groupements hydroxydes à la surface des particules d'argile, au travers des interactions hydrophobes ou par pontage par un polyion (chapitre 2).

L'allure décrivant l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction du pH (figue. VI. 13), montre l'apparition d'un minimum entre pH 6,5 et pH 7 correspondant à la plus faible turbidité. En effet, à pH entre 6,5 et 7 la charge de surface des particules d'argile est neutre et les groupements aminés protonés du chitosane (Ch-28) se déprotone.

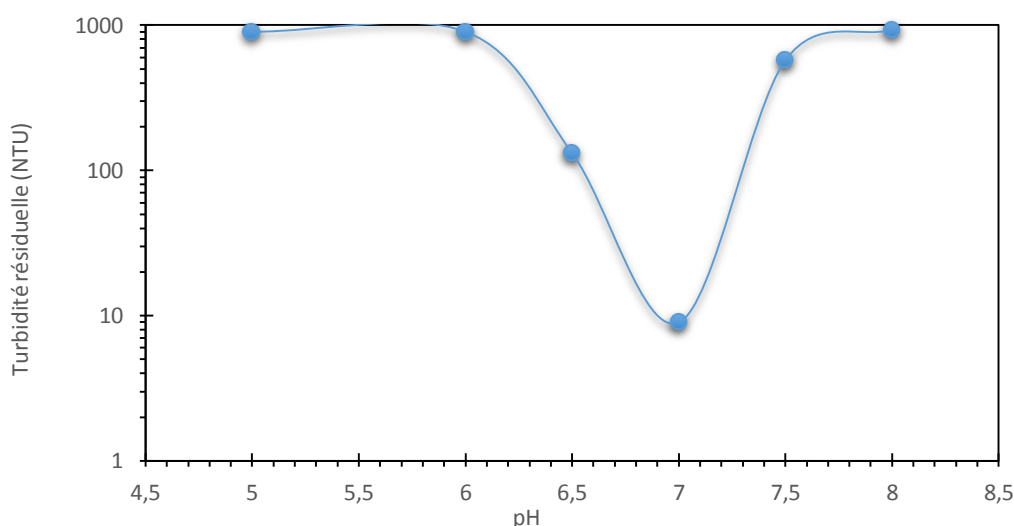


Fig. VI. 13: évolution de la turbidité résiduelle des suspensions argileuses en fonction du pH :

$$T_0 = 1100 \text{ NTU} ; C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$$

Ces résultats laissent à suggérer que le mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation de système argile-chitosane est en majeure partie imputable à une adsorption et pontage, via des liaisons entre les groupements aminés ($-NH_2$) du chitosane avec plusieurs particules d'argile, formant ainsi des ponts moléculaires entre particules adjacentes dans le floc.

Dans ce genre de mécanisme, les charges du polymère et de la particule ne jouent pas un rôle prépondérant [50]. Contrairement à la taille du polymère qui doit être suffisante pour permettre aux différentes chaînes de s'attacher à un nombre élevé de particules. En effet, l'efficacité du pontage est en général plus grande avec les polymères linéaires qu'avec les polymères ramifiés [47]. Il est tout de même nécessaire que le polymère ne soit pas en excès pour éviter toute réstabilisation du système.

VI. 3. 4. 1. Effet de la présence des ions métalliques sur la décantation assistée au chitosane (Ch-28) des suspensions argileuses

L'étude de l'effet de la présence des ions métalliques sur la décantation des suspensions argileuses est réalisée selon le protocole présenté dans le schéma de la figure (VI. 6).

La figure (VI. 14) présente l'évolution de la turbidité résiduelle des suspensions argileuses seules (SA) et chargées en cuivre (SA-Cu) et zinc (SA-Zn) en fonction du temps après la coagulation-floculation assisté au chitosane (Ch-28). Les histogrammes illustrés dans la figure (VI. 15) donnent les turbidités résiduelles des suspensions argileuses seules et chargées en cuivre et zinc après 30 minutes de décantation assisté.

Les résultats présentés dans la figure (VI. 14) montrent que les allures représentant la turbidité en fonction de temps pour les suspensions argileuses seules (SA) et chargés en cuivre (SA-Cu) et zinc (SA-Zn) sont communément identiques. Ce qui montre que le mécanisme suivi lors de la décantation assisté au chitosane (Ch-28) des suspensions (SA, SA-Cu et SA-Zn) est pratiquement le même.

Néanmoins, les histogrammes illustrés dans la figure (VI. 15) montrent que la turbidité résiduelle des suspensions argileuses chargées en cuivre (3.91 NTU) et beaucoup moins que celle des suspensions argileuses seules (8.9 NTU). Par contre la turbidité résiduelle des suspensions chargées en zinc (24.77 NTU) est beaucoup plus élevée que celle des suspensions seules.

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

Ces résultats peuvent être justifiés par le fait qu'à pH 7, le cuivre précipite sur la surface des particules argileuses sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ainsi le chitosane via les groupes amino et hydroxyle disponible toute au long de sa chaîne polymérique peuvent chélater les hydroxydes de cuivre entraînant l'agrégation et la précipitation des particules argileuses en grands floccs [50, 54]. Par contre, l'espèce prédominante de zinc à pH 7 (ZnOH^+) peut rentrer en compétition avec les groupements aminés du chitosane pour occuper les sites d'adsorption disponible en surface des particules argileuses empêchant l'agrégation en grands floccs de ces particules.

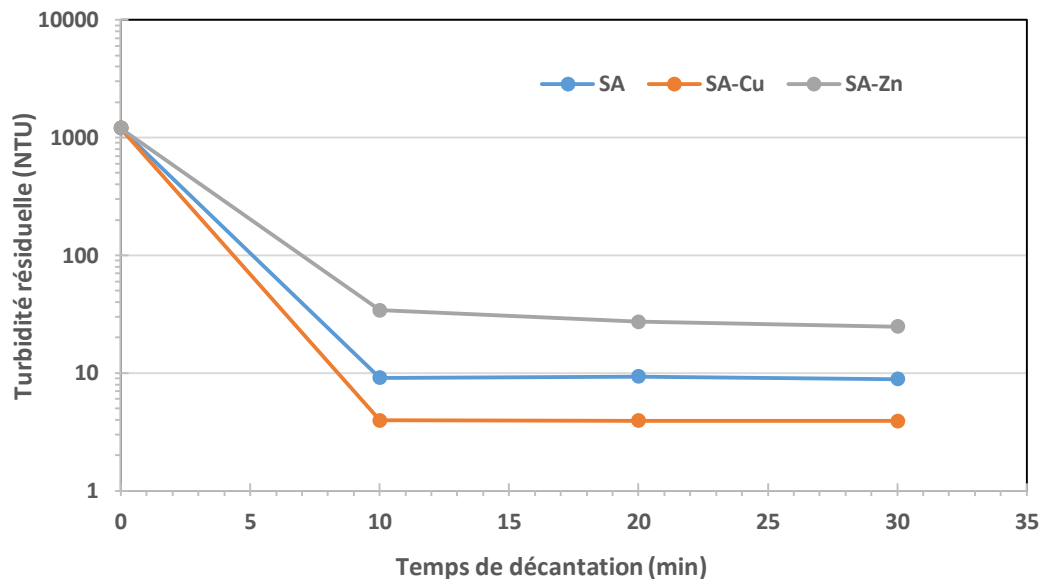


Fig. VI. 14: Décantation des suspensions argileuses chargées en métaux (Cu et Zn) : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH}_i = 7$; $C_M = 100 \text{ mg.L}^{-1}$

Chapitre VI : Décantabilité des suspensions argileuses chargées en métaux toxiques en présence du chitosane

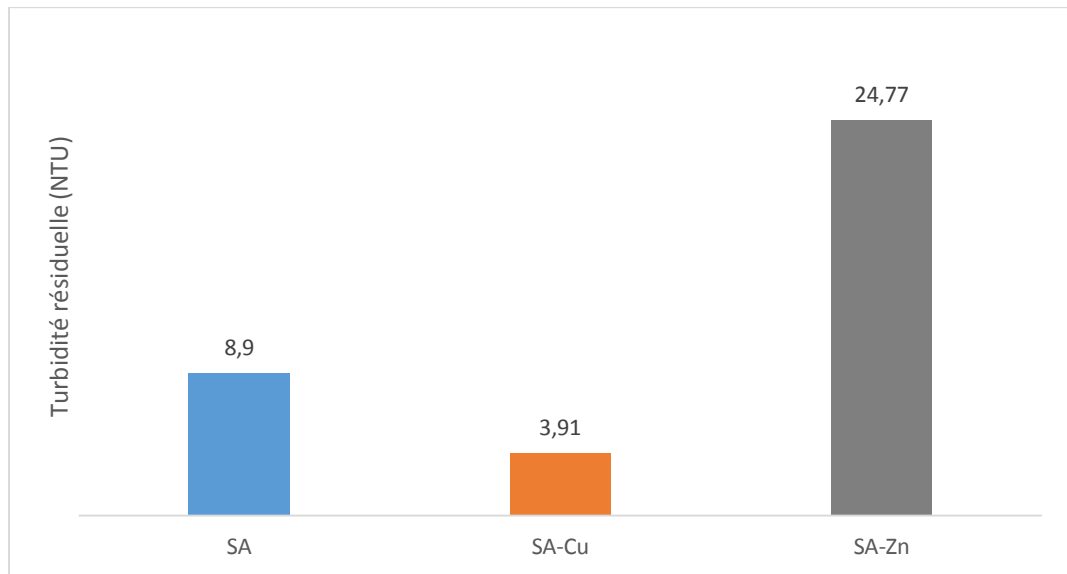


Fig. VI. 15: turbidité résiduelle des suspensions argileuses chargées en métaux (Cu et Zn) : $T_0 = 1100$ NTU ; $C_A = 3$ g.L⁻¹; $pH_i = 7$; $C_M = 100$ mg.L⁻¹

Références

1. Smičiklas, I. Onjia, A Raicevic, S Janachovic, D Mitric, M., *Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(2): p. 876-884.
2. Berend, I., *Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95*, 1991, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
3. Cases, J., et al., *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite; 3, The Mg (super 2+), Ca (super 2+), and Ba (super 3+) exchanged forms*. Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(1): p. 8-22.
4. Jouenne, C.A., *Traité de céramiques et matériaux minéraux* 2010: Société de l'industrie minérale.
5. Yang, Y.-L. R, Krishna R Du, Ri-Jun F, Ri-Dong., *Sodium hexametaphosphate (SHMP)-amended calcium bentonite for slurry trench cutoff walls: workability and microstructure characteristics*.
6. Kaya, A. and A.H. Ören, *Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite*. Journal of hazardous materials, 2005. **125**(1): p. 183-189.
7. Karapinar, N. and R. Donat, *Adsorption behaviour of Cu 2+ and Cd 2+ onto natural bentonite*. Desalination, 2009. **249**(1): p. 123-129.
8. Benkorich, A., & Mesbahi, A., *Caractérisation de la Bentonite et Essai de fixation du cation Ni²⁺ (Characterization of Bentonite and Binding Assay cation Ni²⁺*, 2008, National Polytechnic School: National Polytechnic School, Algiers.
9. Yang, Y.-L, R, Krishna R Du, Ri-Jun F, Ri-Dong., *SHMP amended calcium bentonite for slurry trench cutoff walls: Workability and microstructure characteristics*. Canadian Geotechnical Journal, 2017(ja).
10. Ho, Y. and G. McKay, *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. Process Safety and Environmental Protection, 1998. **76**(4): p. 332-340.
11. Abdolali, A.. Ngo, H H. Guo, W. Lu, S. Chen, S-S. Nguyen, N., *A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and*

- mechanism analyses in a lab-scale study*. Science of The Total Environment, 2016. **542**, Part A: p. 603-611.
12. Abdolali, A. Guo, W. S. Ngo, H. H. Chen, S. S. Nguyen, N. C. Tung, K. L., *Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies*. Bioresource Technology, 2015. **193**: p. 477-487.
 13. Ahmed Abd El Razek, A., *The mobility and speciation of lead and cadmium in Bahr El Baqar region, Egypt*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 685-691.
 14. Ammari, T.G., *Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of Arundo donax reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase*. Ecological Engineering, 2014. **71**: p. 466-473.
 15. Anastopoulos, I. and G.Z. Kyzas, *Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **209**: p. 77-86.
 16. Bhatnagar, A. S, Mika., *Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature*. Advances in Colloid and Interface Science, 2010. **160**(1–2): p. 1-15.
 17. Dragan, E.S., *Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review*. Chemical Engineering Journal, 2014. **243**: p. 572-590.
 18. Ghodbane, I. Nouri, L. H, Oualid China, M., *Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 148-158.
 19. Gupta, H. and P.R. Gogate, *Intensified removal of copper from waste water using activated watermelon based biosorbent in the presence of ultrasound*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **30**: p. 113-122.
 20. Hossain, M.A. Ngo, H. H. Guo, W. S. Nguyen, T. V., *Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: Experiments and sorption models*. Bioresource Technology, 2012. **113**: p. 97-101.
 21. Kurniawan, A. Sisnandy, V. O. A. Trilestari, K. Sunarso, J. Indraswati, N. Ismadji, S., *Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr(VI) removal from synthetic wastewater*. Ecological Engineering, 2011. **37**(6): p. 940-947.

22. Kushwaha, S. and P.P. Sudhakar, *Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study*. Journal of Environmental Radioactivity, 2013. **126**: p. 115-124.
23. Kwak, I.S. Won, S. W. Chung, Y. S. Yun, Y-S., *Ruthenium recovery from acetic acid waste water through sorption with bacterial biosorbent fibers*. Bioresource Technology, 2013. **128**: p. 30-35.
24. Luo, S. Li, X. Chen, J. Wan, Y. Liu, C., *Layer-by-layer strategy for adsorption capacity fattening of endophytic bacterial biomass for highly effective removal of heavy metals*. Chemical Engineering Journal, 2014. **239**: p. 312-321.
25. Moawed, E.A. and A.B. Abulkibash, *Selective separation of Light green and Safranin O from aqueous solution using Salvadora persica (Miswak) powder as a new biosorbent*. Journal of Saudi Chemical Society, 2016. **20, Supplement 1**: p. S178-S185.
26. Moubarik, A. and N. Grimi, *Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution*. Food Research International, 2015. **73**: p. 169-175.
27. Ramrakhiani, L. Halder, A. Majumder, A.Mandal, A. K. Majumdar, S. Ghosh, S., *Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 1048-1064.
28. Saha, B. and C. Orvig, *Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(23–24): p. 2959-2972.
29. Shaker, M.A. and H.M. albishri, *Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid*. Chemosphere, 2014. **111**: p. 587-595.
30. Šillerová, H., *Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): Comparison with other biosorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **396**: p. 227-233.
31. Šillerová, H. Komarek, M. Liu, C. Poch, J. Villaescusa, I., *Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **80**: p. 260-270.
32. Gerente, C. Lee, VKC. Cloirec, P Le. Mckay, G., *Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007. **37**(1): p. 41-127.

33. Febrianto, J. Kosasin, A. N. Sunarso, J. Ju, Y-H. Indraswati, N., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2–3): p. 616-645.
34. Ho, Y. and G. McKay, *Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash*. Journal of Environmental Science & Health Part A, 1999. **34**(5): p. 1179-1204.
35. Ho, Y.-S. and G. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Water research, 2000. **34**(3): p. 735-742.
36. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. **136**(3): p. 681-689.
37. Nightingale Jr, E., *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions*. The Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**(9): p. 1381-1387.
38. Baudu, M., P. Le Cloirec, and G. Martin, *Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse*. The Chemical Engineering Journal, 1989. **41**(2): p. 81-89.
39. Zhou, M. Martin, G. Taha, S. SANT'ANNA. F., *Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif*. Water research, 1998. **32**(4): p. 1109-1118.
40. Kouhila, M., A. Belghit, and M. Daguene, *Approche expérimentale des courbes de sorption de la Menthe en vue d'un séchage par énergie solaire*. Revue générale de thermique, 1999. **2**: p. 61-68.
41. Ferradji, A. and A. Malek, *Isothermes d'Adsorption des Abricots Secs à 25 C et 45 C*. Rev. Energ. Ren, 2005. **8**: p. 39.
42. Foo, K. and B. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
43. Kadouche, S. Ferhat, M. Lounici, H. Fiallo, M. Sharrock, P. Mecherri, M. Hadioui, M., *Low Cost Chitosan Biopolymer for Environmental Use Made from Abundant Shrimp Wastes*. Waste and Biomass Valorization, 2017. **8**(2): p. 401-406.
44. Austin, P. Brine, C. Catle, J. Zikakis, J., *Chitin: new facets of research*. Science, 1981. **212**(4496): p. 749-753.

45. Kasaai, M.R., *Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data*. Carbohydrate Polymers, 2007. **68**(3): p. 477-488.
46. Gupta, K. and F.H. Jabrail, *Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres*. Carbohydrate Polymers, 2006. **66**(1): p. 43-54.
47. Renault, F. Sancey, B. Badot, P-M. Crini, G., *Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach*. European Polymer Journal, 2009. **45**(5): p. 1337-1348.
48. de Alvarenga, E.S., C.P. de Oliveira, and C.R. Bellato, *An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2010. **80**(4): p. 1155-1160.
49. Rao, D., *Studies on viscosity-molecular weight relationship of chitosan solutions*. Journal of Food Science and Technology (India), 1993. **30**(1): p. 66-67.
50. Yang, R. Li, H. Huang, M. Yang, H. Li, A., *A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment*. Water research, 2016. **95**: p. 59-89.
51. Crini, G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in polymer science, 2005. **30**(1): p. 38-70.
52. DEGRÉMONT, S., *Mémento technique de l'eau, édition du cinquantenaire, 9 e édition*. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, tomes, 1989. **1**.
53. Roussy, J., M. Van Vooren, and E. Guibal, *Chitosan for the Coagulation and Flocculation of Mineral Colloids*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005. **25**(5): p. 663-677.
54. Yang, Z. Yang, H. Jiang, Z. Cai, T. Li, H. Li, H., *Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **254**: p. 36-45.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés en vue de la valorisation des matériaux naturels algériens, l'argile locale de Maghnia et de Tizi-Ouzou en supports adsorbant efficaces et moins coûteux. Ces matériaux sont largement disponibles en Algérie. Cependant, ces matériaux ont été valorisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels le cuivre et le zinc. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique de sorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie à la nature du support.

Par conséquent, l'utilisation des supports adsorbants à l'état de microparticules comme les argiles génèrent des suspensions colloïdales rendant l'eau à traiter turbide. Afin de pouvoir clarifier ces eaux, nous avons tenté de coupler le procédé de sorption avec le procédé de coagulation-floculation en présence d'un biofloculant obtenu à partir d'une valorisation d'un déchet issu de l'industrie halieutique. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des cations métalliques sur ces supports ainsi que les mécanismes prévisibles pendant la coagulation et la floculation des micros supports.

La première partie de cette thèse a fait le point bibliographique sur : l'effet des métaux toxiques et les méthodes utilisées pour les éliminer, définition et mécanismes du procédé d'adsorption, les différentes classe d'argiles et leurs compositions ainsi que leurs propriétés, une synthèse bibliographique sur la rétention des polluants métalliques par divers argiles naturelles et modifiées, les procédés utilisés pour décanter les suspensions argileux, une synthèse bibliographique sur les différents biofloculants utilisés pour accélérer la décantation des suspensions argileuses.

La deuxième partie consacrée aux travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de la valorisation des argiles Algériennes en microparticules pour éliminer des métaux toxiques à suscité les résultats suivant :

La caractérisation de l'Argile de Maghnia et l'argile de Tizi-Ouzou par DRX a suggéré que la composition minérale de ces argiles est majoritairement composée de montmorillonite.

La caractérisation par fluorescence X a montré que la composition chimique de l'argile de Maghnia (AM) et de Tizi-Ouzou (AT) est très proche de la composition d'une montmorillonite, ce qui confirme les bandes large appariées vers 15,38 Å pour l'argile de Maghnia et vers 12,18 Å, caractérisant la montmorillonite observée dans le spectre DRX.

L'étude des solides argileux de Maghnia et de Tizi-Ouzou par spectroscopie infrarouge (IRTF) a révélé l'apparition des bandes de vibration caractérisant les smectites.

La mesure de la distribution granulaire par diffraction laser de l'argile de Tizi-Ouzou (AT) a révélé que l'argile AT que nous avons étudiée est caractérisée par des particules dont la majorité (90%) a une taille inférieure à 14,11 μm .

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'argile AT avec des agrandissements différents, à montrer que ces particules argileuses, se présentent sous forme d'amas d'agrégats très fins et de plaquettes en forme de bâtonnets aux contours irréguliers.

Les clichés obtenus montrent clairement l'apparition des réseaux alvéolaires ou en nid d'abeilles caractéristiques des phyllosilicates, plus particulièrement des smectites. Ces clichés montrent également la granulométrie très fine de cette argile.

L'étude de la charge de surface par la détermination du pH de point de charge nulle pH_{PCN} , a montré que les charges développées sur la surface de nos argiles dépendent du pH. Ces charges de surface sont positives, pour des pH inférieurs aux points de charge nulle de chaque argile. Pour des pH supérieurs à ces pH_{PCN} , les charges de surfaces sont négatives.

Les résultats de cette étude, a montré que les pH de point de charge nulle de nos argiles sont entre 6 à 6,3.

L'étude de la cinétique de sorption de cuivre et zinc par les argiles AM et AT, a révélé une cinétique très rapide. L'équilibre est atteint au bout de 60 minutes pour les deux argiles (AM et AT). Les quantités de cuivre et zinc retenus à l'équilibre par les argiles AM et AT sont 27,65 mg/g et 22,4 mg/g pour le cuivre et de 23,72 mg/g et 20,66 mg/g pour le zinc respectivement. Par ailleurs, l'affinité de ces deux argiles vis-à-vis de ces métaux est de l'ordre $\text{Cu} > \text{Zn}$.

La modification de l'argile AT par l'hexamétaphosphate de sodium a conduit à l'augmentation de la capacité de rétention de cuivre de cette argile de 22,4 mg/g avant modification à 30,32 mg/g après modification.

L'application des modèles cinétique de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sur les données expérimentales retrouvés lors de la sorption de ces deux métaux par les trois argiles (AT, AM et AT-HMPS), a révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de cuivre et zinc sur ces dernières.

L'étude de l'influence du pH sur la sorption de cuivre et zinc sur les surfaces des argiles AM et AT, a révélé que le pouvoir adsorbant des argiles AM et AT dépend du pH. La quantité des métaux retenus par les argiles augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un maximum au environ de pH 7.

L'étude de l'effet de la charge initiale du cuivre et zinc sur la capacité de rétention des argiles AM et AT, a révélé que la capacité de sorption du cuivre et zinc par les argiles AM et AT augmente avec l'augmentation de leurs concentration initiale jusqu'à établissement d'un palier à partir de 100 mg.L^{-1} qui signifie la saturation de ces argiles.

La modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir et Freundlich a révélé que les isothermes d'adsorption du cuivre et zinc sont bien représentées par le modèle de Langmuir. Les quantités maximales adsorbées déduites à partir de ce modèle sont : 27,85 mg de Cu par g d'argile AM, 24,50 mg de Zn par g d'argile AM, 23,31 mg de Cu par g d'argile AT et 23,41 mg de Zn par g d'argile AT.

L'étude de la décantation non assistée des suspensions argileuses a révélé une décantation très lente. Un abattement de 80 % de la turbidité n'est atteint qu'après 330 heures de décantation.

L'utilisation du chitosane (Ch-28) préparé pour accélérer la décantation des suspensions turbides argileuses a montré des résultats impressionnants. Un abattement en turbidité de 99,26 % est atteint au bout de 10 minutes de décantation, avec une dose de chitosane de 2 mg.L^{-1} .

L'étude de l'influence du pH et la dose du chitosane sur la décantabilité des suspensions argileuses, laissent à suggérer que le mécanisme impliqué dans la coagulation/floculation de système argile-chitosane est en majeure partie imputable à une adsorption et pontage, via des liaisons entre les groupements aminés ($-\text{NH}_2$) du chitosane avec plusieurs particules d'argile, formant ainsi des ponts moléculaires entre particules adjacentes dans le floc.