

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE ***DE DOCTORAT EN SCIENCES***

Présenté par

BEKHTI MOHAMED AMINE

Spécialité : CHIMIE

*Option : TRAITEMENT DES DECHETS SOLIDES ET
FLUIDES*

Intitulé

***ETUDE STRUCTURALE DE LA VASE DU BARRAGE
DE CHOURFA ET SON APPLICATION COMME
MATERIAU DE DEPOLLUTION***

Soutenue le:

Devant le jury composé de :

Président : MR. MOUFFOK BENALI

PROFESSEUR UDL.SIDI BEL ABBES

Examineur : MR. KACHA SMAIL

PROFESSEUR UDL.SIDI BEL ABBES

Examineur : MR. BELLEBLIA SOHBI

MCA UDL.SIDI BEL ABBES

Examineur : MR. BOUSALLEM SMAIL

PROFESSEUR C.U.A.T Ain TIMOUCHEUTE

Examinatrice : M^{me}. Djaafri Fatiha

PROFESSEURE UNIV.ES SENIA ORAN

Directeur de thèse : YAHIAOUI AHMED PROFESSEUR UMS. MASCARA

Année universitaire 2018/2019

Bekhti23@yahoo.com

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué en grande partie au Laboratoire de chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM) de l'université de Mascara, dirigé par madame le Professeur A. Hachemaoui à l'Université de Mascara, à qui j'exprime mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr. A. YAHIAOUI, Professeur à l'Université de Mascara qui a suivi l'élaboration de cette thèse et m'a permis de concrétiser cette étude par ses précieuses recommandations aux fils de ces années.

Je suis infiniment reconnaissant à Mr. B. MOUFFOK, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je remercie profondément Mr. S. KACHA, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury autant qu'examineur.

Ma profonde gratitude s'adresse à Mr. S. BELLEBIA, Maître de Conférences A à l'Université de Sidi Bel Abbes, d'avoir gentiment accepté d'examiner ce travail.

Je suis également très reconnaissant à M^{me}. F. DJAAFRI, Professeur à l'Université d'Es Senia Oran, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Mr. S. BOUSALLEM, Professeur au C.U.A.T Ain Timouchente d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué à ma formation et au bon déroulement de cette thèse.

Mes vifs remerciements à Mr. A. BENYOUCEF qui n'a pas ménagé son effort ; son soutien et ces consignes judicieuses.

Table des matières

introduction generale.....	1
References bibliographiques.....	3
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
PARTIE I	8
LES ARGILES	8
I.1. GENERALITES SUR LES ARGILES.....	8
I.1.1 Introduction.....	8
I.1.2 Définition.....	8
I.1.3 Domaines d'études.....	9
I.1.4 Argiles et environnement.....	10
I.1.5 Minéralogie	11
I.1.6 Classification des minéraux argileux	13
I.1.7 Propriétés des argiles	16
I.1.7.1. La densité de charge spécifique :	16
I.1.7.2. La capacité d'échange cationique (CEC).....	17
I.1.7.3. La surface spécifique	17
I.1.7.4. Colloïdité.....	17
I.2 Généralités sur les sédiments	18
I.2.1 Définition et origine des sédiments	18
I.2.2 Composition structurale.....	18
I.2.3 Définition d'un barrage	19
I.2.4 Les différents types de barrages	19
I.2.5 La sédimentation dans les barrages de l'Afrique du nord	20
I.2.6 Problème de l'envasement en Algérie	21
I.2.7 Moyens de lutte contre l'envasement utilisé en Algérie	22
I.2.8 Généralités sur la vase	23
I.2.8.1 Définition de la vase	23
I.2.8.2 Constituants de la vase.....	23
I.2.8.4 Formation géologique de la vase de Chorfa :.....	25
Partie II	26
METEAUX LOURDS	26
II.1 Introduction.....	26
II.2 Définition des « métaux lourds »	26

II.3. Répartition des métaux lourds dans l'environnement.....	27
II.3.1. Contamination des sols	27
II.3.2. Le processus de transfert [56].....	28
II.3.4 Contamination de l'air	28
II.3.5. Contamination de l'eau	29
Partie III	30
LES PESTICIDES	30
III.1 GENERALITES SUR LES PESTICIDES	30
III.1.1 Introduction.....	30
III.1.2 Définition	30
III.1.3 Classification des Pesticides	31
III.1.3.1. Premier Système de classification.....	31
III.1.3.2. Deuxième système de classification.....	32
III.1.4 Modes d'action des pesticides [69].....	33
III.1.5 Conception des pesticides.....	33
III.1.6 Intérêt de l'utilisation des pesticides	34
III.1.7 Persistances des Pesticides	34
III.1.8 Toxicité des pesticides.....	35
III.1.9 Réglementation	37
PARTIE IV	38
ADSOPTION	38
IV.1 Introduction	38
IV.2 Définition et la nature de l'adsorption.....	38
IV.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	39
IV.2.2 Adsorption physique (ou physisorption).....	39
IV.3 Description du mécanisme d'adsorption	39
IV.4 Classification des isothermes d'adsorptions.....	40
IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	42
IV.5.1 Modèles mono-soluté à deux paramètres :.....	42
IV.5.2 Modèles mono-soluté à trois paramètres	46
IV.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption	47
IV.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre	48
IV.6.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	48
IV.6.3 Modèle d'Elovich.....	49
IV.7 Etude thermodynamique	50

IV.8 Facteurs influençant l'équilibre	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53
CHAPITRE II	
CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX (VASE DE CHORFA- ARGILE DE DJEBEL DEBBAGH)	
INTRODUCTION	63
II.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA VASE DE CHORFA	64
II.1.1 Composition chimique	64
II.1.2 Diffraction des rayons X	64
II.1.3 Spectrométrie infrarouge (IR)	65
II.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
II.1.5 Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD et ATG).....	68
II.1.6 Propriétés physico-chimiques de la vase	69
II.1.6.2 Surface spécifique	70
II.1.6.3 Point de zéro charge PZC.....	70
II.1.7 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)	71
II.2 CARACTERISATION STRUCTURALE DE L'Argile De Djebel Debbagh.....	73
II.2.1 Composition chimique	73
II.2.2. Diffraction des rayons X	73
II.2.3. Infrarouge à transformée de Fourier	74
II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage	76
II.2.5 Propriétés physico-chimiques de DD3	77
II.2.5.2 Surface spécifique	78
II.2.5.3 La Capacité d'échange Cationique	78
II.3. CONCLUSION	80
Références bibliographique	81
CHAPITRE III	
ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA VASE	
III.1 INTRODUCTION	84
III.2. ADSORPTION DU PLOMB ET DU ZINC PAR LA VASE.....	85
III.2.1. Technique d'extraction liquide- solide :.....	85
III.2.2. préparation des solutions étalons :.....	85
III.2.3. Procédure expérimentale.....	85
III. 3.1-Cinétique d'adsorption	86
II. 3.2- Influence du pH.....	88
III. 3.3- Influence de la masse d'adsorbant :	89

III.4. Description des isothermes.....	90
III.4.3. Modèle de Freundlich	92
III.5. Modèles cinétique.....	93
III.5.1.Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	93
III.5.3.Modèle d'Elovich.....	94
III.6. Etude thermodynamique	96
III.7. Conclusion	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	100
CHAPITRE IV	
ADSORPTION DU DDT PAR LA VASE ET L'ARGILE	
IV.1 Préparation des solutions	105
IV.2 Procédure expérimentale	105
IV.3 Courbe d'étalonnage.....	106
IV.4 Effet de pH en présence des argiles étudiées	108
IV.5 Cinétique d'adsorption des pesticides par les argiles	109
IV.6 Influence de la température	110
IV.7 Modèles cinétique.....	112
IV.7.1. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	112
IV.7.2. Modèle pseudo seconde ordre	113
VI.7.3. Modèle d'Elovich.....	115
Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du DDT	115
par le vase et DD3.	115
IV.8. Isotherme d'adsorption	116
IV.8 .1. Description des isothermes.....	117
IV.8.1.1 Modèle de Langmuir	117
IV.8.1.2 Modèle de Freundlich	119
IV.9. Etude thermodynamique	121
IV.10. CONCLUSION.....	125
Références bibliographiques.....	126
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	131

Liste des tableaux

Tableau I.1. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.

Tableau I.2 : Classification périodique des éléments

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Tableau I.4 : Classification standard des pesticides

Tableau I.5: Historique de l'évolution des trois plus grandes classes des

Tableau I.6: Utilisation des Pesticides et principaux rendements de certains pays [71].

Tableau I.6: Persistance de quelques pesticides dans les eaux de rivière [67].

Tableau I.7. Intoxication par les pesticides en Algérie [75]

Tableau I. 8: Les principaux paramètres qui contrôlent la toxicité des résidus de pesticides [76].

Tableau II.1 : Composition chimique de la vase exprimée en pourcentage massique.

Tableau II.2 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Tableau II.3. Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Tableau III.1 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Tableau III.2 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Tableau III.3 : Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du plomb et Zinc.

Tableaux III.4 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du Plomb et

Tableau IV.1. Détermination des λ_{\max} de pesticide

Tableau IV.2. Les valeurs de la courbe d'étalonnage de DDT

Tableau IV.3. Constante de vitesse du pseudo premier ordre du DDT Avec les argiles étudiées

Tableau IV.4. Constante de vitesse du pseudo seconde ordre d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Tableau IV.5 : Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

Tableau IV.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et Freundlich.

Tableau IV.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DDT Par les deux différentes argiles

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Domaines d'études des argiles.

Figure I.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Figure I.3 : Structure générale des phyllosilicates

Figure I.4 : Eléments structuraux : les tétraèdres

Figure I.5: Eléments structuraux : les octaèdres

Figure I.6 : Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite

Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une smectite

Figure I.8 : Représentation d'une smectite

Figure I.9 : Représentation du chlorite

Figure I.10 : Origine des métaux lourds dans le sol [55].

Figure I.11: Le phénomène d'adsorption

Figure I.12 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un

Figure I.13 : Classification des isothermes d'adsorption [92].

Figure II.1: Spectre DRX de la vase brute. Montmorillonite (1), Kaolinite (2), Quartz

Figure II.2 : Spectre Infrarouge de la vase

Figure II.3 : Clichés MEB de la vase brute agrandissement 5000 et 1600.

Figure II.4 : Cliché MEB de la vase brute agrandissement 6000.

Figure II.5: Courbes ATG et ATD de la vase du Chorfa.

Figure II.6 : Détermination du point de charge nulle du la vase brute.

Figure II.7 : L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de

Figure II.8: spectre DRX de l'halloysite de référence

Figure II.9: Spectre FTIR de DD3

Figure II.10: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois

Figure II.11: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois

Figure III. 1 Influence du temps de contact sur l'adsorption du Zn et Pb

Figure III. 2 Influence du pH sur l'adsorption du Zn et Pb Sur la vase;

Figure III.3 : Isotherme d'adsorption du Zn^{+2} et Pb^{+2} par La vase en fonction de la masse $C_i = 15ppm$, $pH = 8$, $t = 4$ heures

Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Zn (II) et du Pb(II) par La vase.

Figure III .6 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Zn (II) et Pb(II) par la vase.

Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du Zn (II) et Pb(II) par la vase.

Figure IV.1. Détermination de λ_{\max} de DDT

Figure IV.2. Courbe d'étalonnage de DDT

Figure IV.3. Influence du pH sur l'adsorption de DDT par la vase et DD3.

Figure IV.4. Cinétique d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Figure IV.5. Influence de la température sur l'adsorption de DDT par la vase et DD3

Figure IV.6. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Figure IV.7. Cinétique d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du DDT par la vase et DD3.

Figure IV.9. Isotherme d'adsorption du DDT par la vase brute

Figure IV.10. Isotherme d'adsorption du DDT par la DD3

Figure IV.12. Modèle de Langmuir d'adsorption de DDT par la vase.

Figure IV.13. Modèle de Freundlich d'adsorption de DDT par DD3

Figure IV.14. Modèle de Freundlich d'adsorption de DDT par la vase

Figure IV.15. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de DDT par la vase.

Figure IV.16. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de DDT par DD3.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

En raison du développement économique rapide, la pollution de l'environnement est devenue un problème majeur dans de nombreux pays au cours de développement [1].

Les eaux usées produites par les installations de métallisation, ainsi que lors de la fabrication de peintures, pigments, munitions, la céramique et le verre sont importants grâce au potentiel d'effets environnementaux cumulatifs [2-4].

Selon la liste des polluants prioritaires publiés par Environmental Protection Agency des États-Unis, divers métaux, y compris Cu, Pb, Cd et Zn, représentent de graves risques de toxicité. Ces métaux lourds résistent à la biodégradation et ont tendance à s'accumuler dans la vie organique, entraînant plusieurs maladies qui affectent le rein, les nerfs hématopoïétiques et gastro-intestinal systèmes [5-7].

Donc, il est nécessaire de développer des méthodes plus efficaces pour éliminer ces métaux lourds des milieux aquatiques. Actuellement, beaucoup d'efforts sont consacrés à l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses.

Des technologies conventionnelles de traitement de l'eau pour les métaux lourds comprennent l'adsorption, la précipitation chimique et l'échange d'ions, coagulation, électrochimie et membrane de séparation [8-10]. Parmi ces méthodes couramment utilisées, On pense que l'adsorption est peut-être la plus hautement efficace, rentable, polyvalente et facile [11], même elle est largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées [12-16].

Pour cette raison, des recherches approfondies ont été appliquées à la recherche d'une solution appropriée et relativement adsorbant bon marché ; et on se concentre de plus en plus sur des adsorbants synthétisés à partir de matériaux peu coûteux tels que sous-produits industriels ou flux de déchets [17-21].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements [22], ainsi que les argiles ont également certifié un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface

spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [23]. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) [24].

L'argile utilisée dans cette thèse est la vase (argile type 2:1 famille de la montmorillonite) issu du barrage de Chorfa de Sig dans la wilaya de Mascara –Algérie.

La vase est consacrée à récupérer ou à éliminer deux types de métaux lourds : le Plomb et le Zinc en phase aqueuse, ainsi qu'un pesticide le DDT a titre de comparaison avec la vase ; nous avons testé l'argile de Djebbal Debagh de Gulma pour éliminer le DDT.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire de chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux. (LCOMM) Mascara.

La présente thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en quatre parties, la première donne un aperçu sur les argiles, la deuxième est réservée aux notions sur les métaux lourds, leurs propriétés physicochimiques et les différentes procédés d'éliminations. La troisième partie résume les généralités sur les pesticides et la dernière met l'accent sur le phénomène d'adsorption et sa modélisation.

Le deuxième gravite autour de la caractérisation des argiles utilisées dans ce travail. Les matériaux ont été analysés par différentes techniques physico chimiques à savoir, la diffraction des rayons X, l'infrarouge IR, la microscopie électronique à balayage (MEB) , l'analyse thermique (ATG et ATD), l'analyse chimique et élémentaire par la fluorescence X, la mesure de la surface spécifique (BET), la Capacité d'Echange Cationique et enfin, le point de zéro charge (pzc).

Le troisième chapitre portera sur l'adsorption des métaux lourds (le plomb et le Zinc) par la vase . L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température et le pH, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivis d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentés.

Le quatrième chapitre présente les résultats et les discussions concernant la récupération de pesticide par la vase et une étude comparative a été établie entre la vase et l'argile de Djebbal Debagh de Gulma (DD3). Pour l'étude cinétique nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre et pseudo second ordre et le modèle d'Eloviche. Même l'étude thermodynamique a été également examinée.

References bibliographiques

- [1] Huang X., Sillanpää M., Gjessing E. T., Peräniemi S., Vogt R. D., Environmental Impact of Mining Activities on the Surface Water Quality in Tibet : Gyama Valley, *Sci. Total Environ.*, 408: 4177-4184 (2010).
- [2] Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N., Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels, *Water Res.*, 43: 4403-4411 (2009).
- [3] Deng P. Y., Liu W., Zeng B. Q., Qiu Y. K., Li L. S., Sorption of Heavy Metals from Aqueous Solution by Dehydrated Powders of Aquatic Plants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10:559–566 (2013).
- [4] Singh K. P., Mohan D., Sinha S., Dalwani R., Impact Assessment of Treated/Untreated Wastewater Toxicants Discharged by Sewage Treatment Plants on Health, Agricultural, and Environmental Quality in the Wastewater Disposal Area, *Chemosphere*, 55:227-255 (2004).
- [5] Hsu P., Leon Y., Antioxidant Nutrients and Lead Toxicity, *Toxicology*, 180: 33-44 (2002).
- [6] Argun M. E., Dursun S., A new Approach to Modification of Natural Adsorbent for Heavy Metal Adsorption, *Bioresour. Technol.*, 99: 2516-2527 (2008).
- [7] Hernández-montoya V., Pérez-cruz M. A., Mendozacastillo D. I., Moreno-virgen M. R., Competitive Adsorption of Dyes and Heavy Metals on Zeolitic Structures, *J. Environ. Manage.*, 116: 213-221 (2013).
- [8] Prasad M., Xu H., Saxena S., Multi-component Sorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto Lowcost Mineral Adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 154: 221-229 (2008).
- [9] Liu H., Wang C., Liu J., Wang B., Sun H., Competitive Adsorption of Cd(II), Zn(II) and Ni(II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline, *J. Environ. Manage.*, 128: 727-734 (2013).
- [10] Shin K. S., Choi E. M., Taeksung H., Preparation and Characterization of Ion-exchange Membrane Using Sty/HEA/LMA Terpolymer via PostSulfonation, *Desalination*, 263: 151-158 (2010).
- [11] Yildiz U., Ferkan Ö., Hazer B., The Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Novel pH-sensitive Hydrogels, *J. Hazard. Mater.*, 183: 521-532 (2010).

- [12] Wu N., Li Z., Synthesis and Characterization of Poly (HEA/MALA) Hydrogel and its Application in Removal of Heavy Metal Ions from Water, *Chem. Eng. J.*, 215-216, 894-902 (2013).
- [13] Zhao F., Repo E., Yin D., Sillanpää M. E. T., Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by a Novel EGTA-modified Chitosan Material : Kinetics and Isotherms, *J. Colloid Interface Sci.*, 409, 174-182 (2013).
- [14] Xu H., Liu D., He L., Adsorption of Copper (II) from an Wastewater Effluent of Electroplating Industry by Poly (ethyleneimine)-Functionalized Silica, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, 34: 73- 81 (2015).
- [15] Hossein, F., Marzieh R., Removal of Chromate from Aqueous Solution by a Novel ClinoptilolitePolyanillin Composite, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, 33, 45-51 (2014).
- [16] Solat S., Reza R., Soheila Y., Biosorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Pretreated *Aspergillus niger* Using Sodium Hydroxide, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, 34, 65-74 (2015).
- [17] Cardoso A. M., Paprocki A., Ferret L. S., Azevedo C. M. N., Pires M., Synthesis of Zeolite Na-P1 under Mild Conditions using Brazilian Coal Fly Ash and its Application in Wastewater Treatment, *Fuel*, 139: 59-67 (2015).
- [18] Juan R., Hernández S., Andrés J M., Ruiz C., Synthesis of Granular Zeolitic Materials with High Cation Exchange Capacity from Agglomerated Coal Fly Ash, *Fuel*, 86: 1811-1821 (2007).
- [19] Nascimento M., Moreira Soares P S., Paulo de Souza V., Adsorption of Heavy Metal Cations Using Coal Fly Ash Modified by Hydrothermal Method, *Fuel*, 88: 1714-1719 (2009).
- [20] Bhatti H. N., Khadim R., Hanif M. A., Biosorption of Pb(II) and Co(II) on Red Rose Waste Biomass, *Iran. J. Chem. Eng. (IJCCE)*, 30: 81-87(2011).
- [21] Mohammad R., Sasan O., Absorption of Lead Ions by Various Types of Steel Slag, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, 27, 69-75 (2008).
- [22] J.F. Elder, *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey, 1988.
- [23] F. Mourad, *Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique*, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2012.

[24] L. Amirouche , Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou,2011

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La synthèse bibliographique s'articule sur quatre grands axes, le premier axe est consacré aux généralités sur les argiles, le second est réservé à la pollution de l'eau induite par les micropolluants organiques, inorganiques et plus précisément par deux métaux lourds (Pb^{+2} , Zn^{2+}) , pesticide DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane) qui sont toxiques et nécessitent un traitement efficace avant son rejet dans le milieu naturel. Ensuite nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues des traitements en particulier l'adsorption, qui est une méthode de dépollution non destructive.

PARTIE I

LES ARGILES

I.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

I.1.1 Introduction

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [2]. Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre. Ainsi s'explique la variété des minéraux argileux [3].

Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [4].

I.1.2 Définition

Il n'existe pas de définition unique du terme " argile ". Le mot " argile " englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quel que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage...

Généralement, les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés de petite taille. Cependant des minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques; tous les minéraux argileux ne sont ni des phyllosilicates (e.g., quartz, feldspath), ni même des silicates (e.g., oxydes). Les argiles sont généralement cristallisées même si des argiles amorphes existent (e.g. allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols). Dans les ouvrages de référence, il existe plusieurs définitions ; prenons celle d' Eslinger & Peaver (1988) qui définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par

contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de "physils" [5].

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde accordent une utilité à l'étude des argiles pour les raisons suivantes :

- ▶ Leur abondance dans la nature,
- ▶ L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- ▶ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ▶ Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [6].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [7].

I.1.3 Domaines d'études

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut faire ainsi des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage; une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civil s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure I.1).

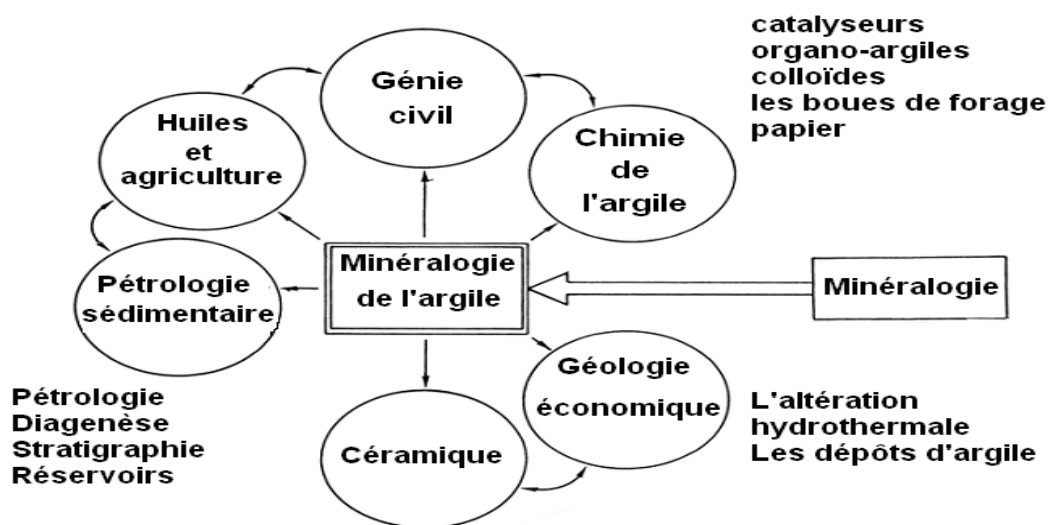


Figure I.1: Domaines d'études des argiles.

I.1.4 Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important et significatif (figure I.2):

- ▶ rôle des argiles dans les sols contaminés par exemple, le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) [8] ;
- ▶ rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- ▶ rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

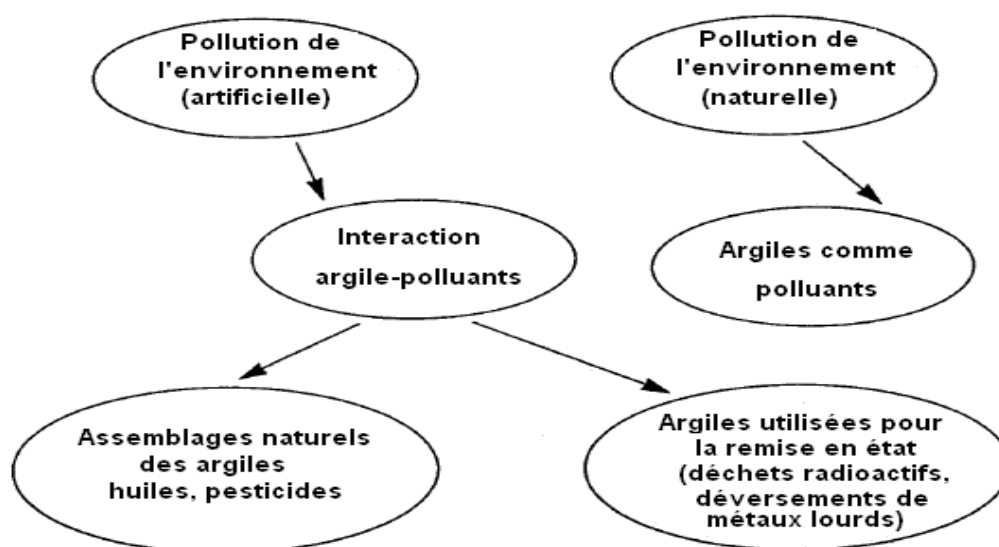


Figure I.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes [9].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy [10].

I.1.5 Minéralogie

Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [7]. Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [8,9] :

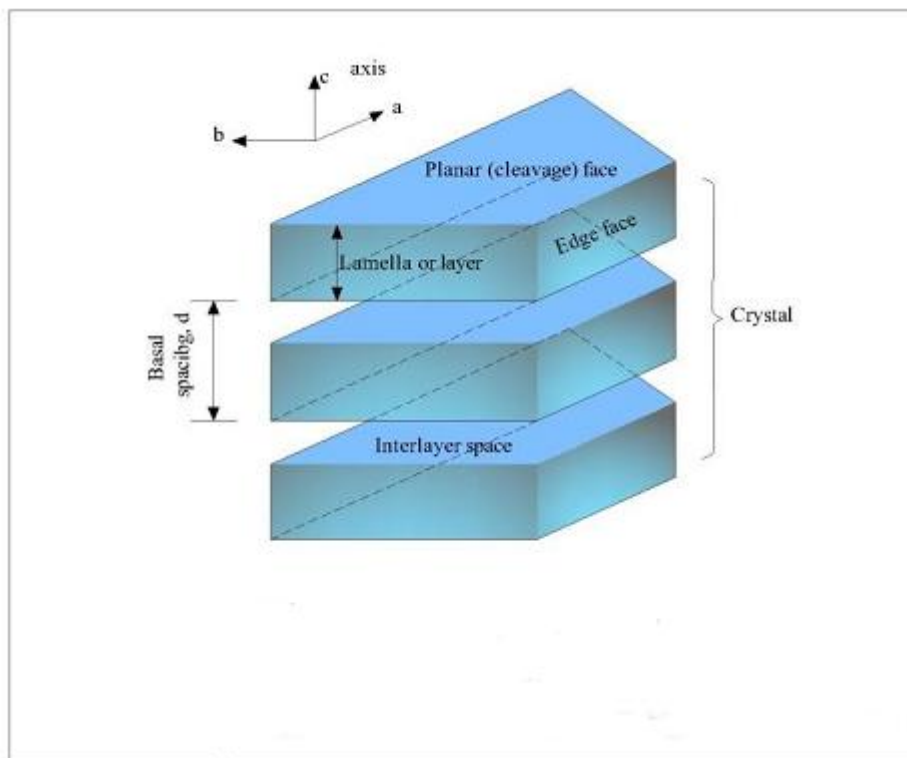


Figure I.3 : Structure générale des phyllosilicates [11].

a- Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium (Figure 1.a.3)

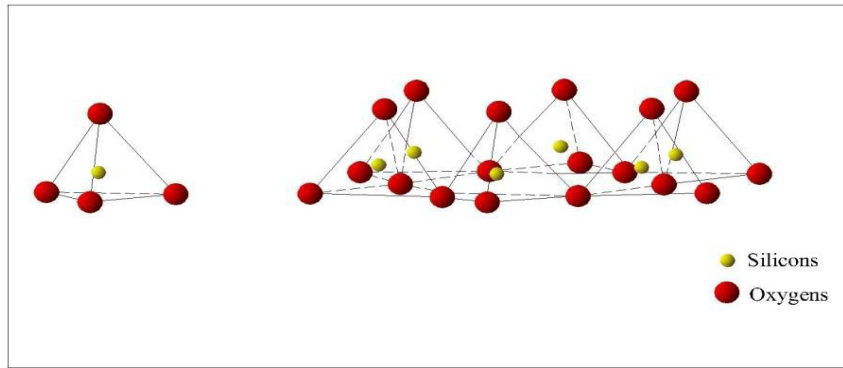


Figure I.a.3 : Figure I.1 Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968) [11].

b- Des octaèdres formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium (Fig. I.b.4). Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets qui présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets; les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium Si^{4+} par de l'aluminium Al^{3+} et dans les octaèdres substitution l'aluminium Al^{3+} par du magnésium Mg^{2+}). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} le plus souvent) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électroneutralité [7, 9, 10].

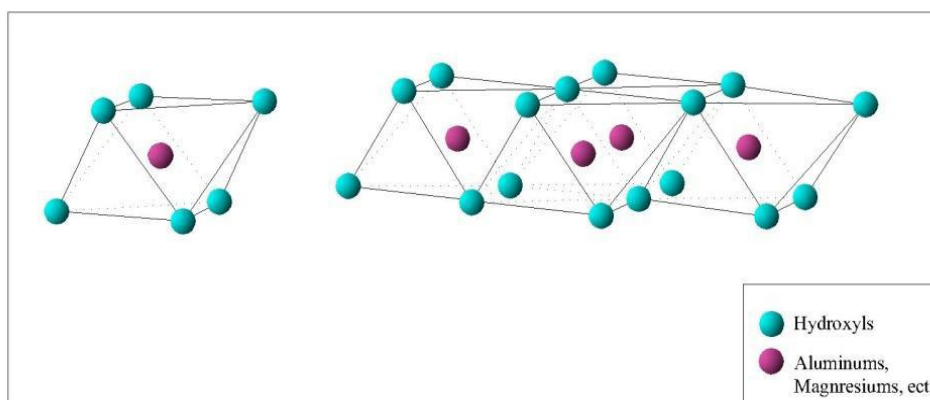


Figure I.b.4 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968) [11].

I.1.6 Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [12]:

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) [13] s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) [14] prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles [15, 16] :

a. Les minéraux à 7Å de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

➤ **La kaolinite**

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates **1/1**, [17] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths (figure I.5) [18].

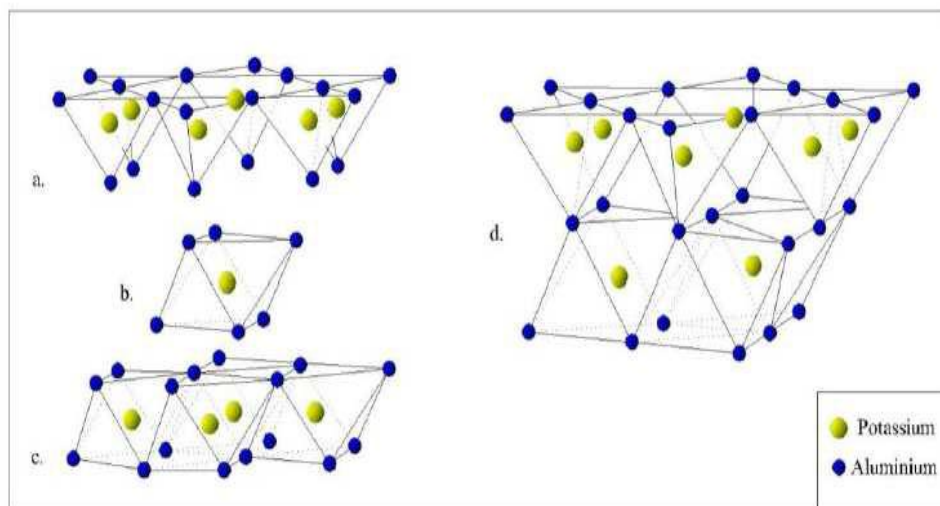


Figure I.5 : Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite [19]. la surface spécifique est de l'ordre de 40 m²/g [20].

b. Les minéraux à 10 Å de type 2/1

Cette structure comporte trois couches: deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de 9 Å à 15 Å, elle est de :

- ▶ 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs)
- ▶ 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de K^+ pour le groupe des micas et micas durs) ;
- ▶ 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de Na^+ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).
- ▶ 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de Ca^{2+} pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

➤ **Les smectites**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (figure I.6). L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14 Å [21], les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [22]. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [23].

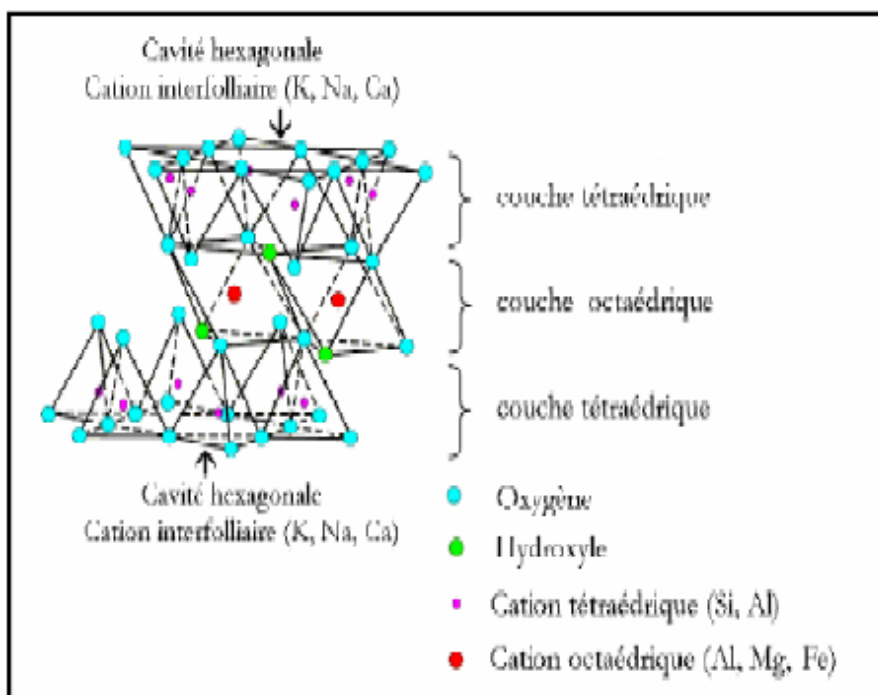


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure d'une smectite [24].

c. Le groupe de minéraux à 14\AA de type 2/1/1

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T, O, T, O) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille (Figure I.7).

➤ Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement l'espace basal caractéristique atteint 14\AA . Les chlorites sont stables à haute température [26].

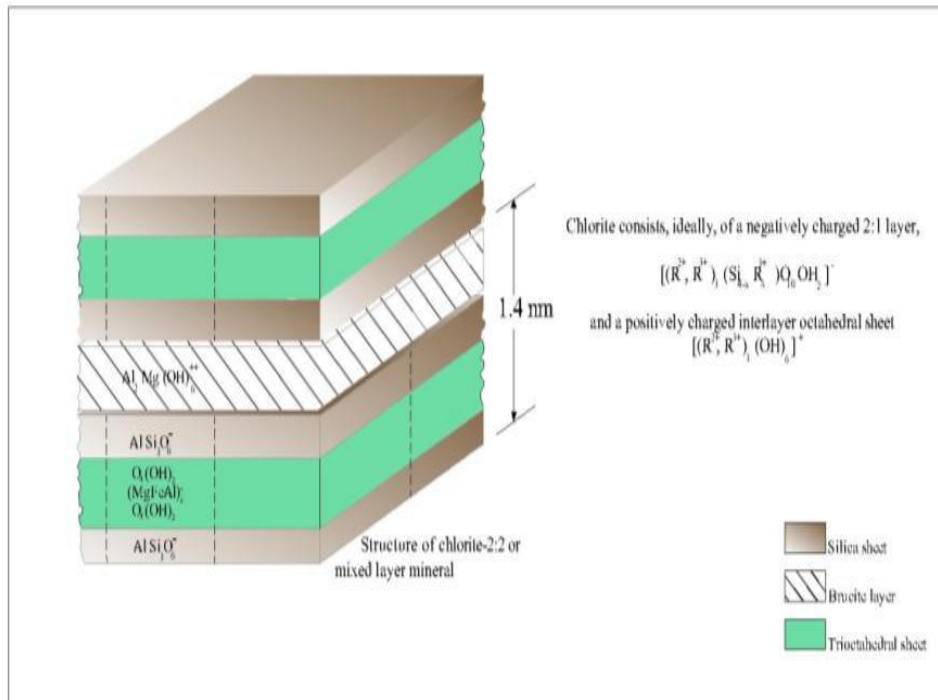


Figure I.7 : Représentation du chlorite [28].

I.1.7 Propriétés des argiles

Les principales caractéristiques des minéraux argileux sont les suivantes [29]:

I.1.7.1. La densité de charge spécifique :

La densité de charge spécifique (β) est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse.

$$\beta \text{ (meq/m}^2\text{)} = \text{CEC/S} \dots\dots\dots\text{(I.1)}$$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux [29]:

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).
- une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux. La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son

épaisseur. Aussi plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [29].

I.1.7.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales [29].

I.1.7.3. La surface spécifique

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [29]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (tableau I.1)

Tableau I.1 Caractéristiques des argiles [29]

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (milliéquiv./100g)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectites	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
montmorillonite	750-800	80	880	50-150
chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.1.7.4. Colloïdalité

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentées à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules, n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la Mt, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O²⁻ et OH⁻ fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H⁺ et cations échangeables) [30].

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

I.2 Généralités sur les sédiments

I.2.1 Définition et origine des sédiments

Les sédiments sont des particules fines (argiles, limons) ou grossières (sables), déplacées et transportées grâce aux actions climatiques (vent, marées, ...) et humaines (travaux d'aménagement, exploitation du sol, ...). Dans le dictionnaire de géologie [31], les sédiments sont définis comme "un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport". Ces particules proviennent de l'érosion éolienne des sols et l'érosion alluviale des bassins versants, transportés lors de l'écoulement des eaux ou remis en suspension et déposé dès que le débit du cours d'eau faiblit [31].

Le sédiment peut avoir une nature minérale ou organique qui a un rapport direct avec sa propension à fixer les contaminants car les particules fines fixent plus les polluants que les particules grossières.

I.2.2 Composition structurale

La distribution granulométrique d'un sédiment constitue son empreinte physique. Elle caractérise la taille des particules constituant la phase solide du matériau [31].

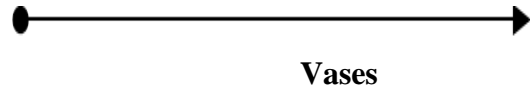
Elle peut s'étendre des cailloux ($d > 20$ mm) aux argiles ($d < 2\mu\text{m}$), (Tableau I.2). La fraction fine, relative aux particules inférieures à $80\mu\text{m}$, est la fraction caractéristique de la vase [31].

Dans la fraction fine, sur le plan granulométrique, on trouve les limons et les argiles. Dans toute étude géotechnique, les argiles sont considérées comme des éléments influençant le comportement d'un sol, par le caractère plastique et les échanges cationiques avec le milieu [31].

En effet, les particules argileuses sont majoritairement chargées négativement et vont capter les cations du milieu. Selon les dispositions et les liaisons entre les feuillets d'argile, les ions peuvent s'insérer plus ou moins facilement. L'intensité de la fixation entre les cations et les feuillets dépend de la valence des cations et de l'état d'hydratation du milieu [31].

Tableau I.2. Classement granulométrique.

Cailloux	Graviers	Sables	Limons	Argiles
$d > 20 \text{ mm}$	$2 \text{ mm} < d < 20 \text{ mm}$	$63 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$	$2 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	$d < 2 \mu\text{m}$



Ces sédiments dont les déplacements et les dépôts sont engendrés par plusieurs facteurs, aussi bien climatiques qu'humains ont tendance à s'accumuler dans des zones hydro-dynamiquement calmes, comme les barrages et les retenues.

Cette accumulation constitue une contrainte pour le comportement de l'ouvrage et aussi sur la gestion de l'exploitation de l'eau.

I.2.3 Définition d'un barrage

Un barrage est une construction bâtie à travers d'un cours d'eau et qui sert à le retenir. Un barrage fluvial permet l'alimentation de la population en eau potable, la régulation du débit d'une rivière ou d'un fleuve pour faciliter le trafic fluvial, l'irrigation des cultures et la prévention des catastrophes naturelles (crues ou inondations), par la création de lacs artificiels ou de réservoirs [32].

I.2.4 Les différents types de barrages

En Algérie, il existe 60 barrages en exploitation et plus de dizaine en construction [33]

- **Les barrages poids** : Les barrages poids classiques ont une section en triangle rectangle. (Barrage Beni Haroun à Mila, Barrage CHORFA à Mascara)
- **Les barrages voûte** : Le barrage est constitué d'un mur en béton armé et arqué. La poussée de l'eau est reportée sur les flancs de la vallée. Le barrage a parfois une double courbure verticale et horizontale. (Barrage de Béni Bahdel à Tlemcen)
- **Les barrages en remblai** : Il s'agit d'ouvrages de grand volume dont la construction a été rendue possible par l'emploi des engins modernes de terrassement et de manutention. On choisit ce type d'ouvrage lorsque la vallée est trop large pour admettre une structure en béton et lorsqu'on trouve les matériaux sur place ou à faible distance. (Barrage en remblai d'Ouizert)
- **Les barrages en enrochement** : Ce type de barrage constitué de terre et d'enrochements comporte généralement un noyau central d'argile qui assure

l'étanchéité. (Barrage de Bouhanifia à Mascara (figure. I.8)

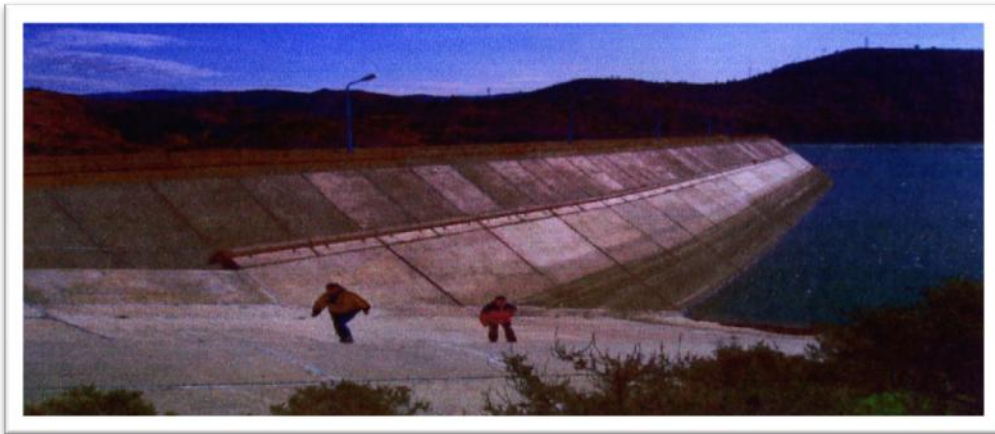


Figure I.8. Vue du Barrage de type en enrochement (Bouhanifia)

I.2.5 La sédimentation dans les barrages de l'Afrique du nord

L'un des ennemis pervers, les barrages est l'envasement ou ce que les experts appellent «l'ennemi silencieux ».

La sédimentation des barrages dans les pays de l'Afrique du nord est très élevée et même spectaculaire. Elle est due directement aux forts taux d'érosion des bassins versants dont les particules solides sont drainées directement par les cours d'eau et provoqueront à l'entrée des retenues des courants de densité. Cette sédimentation pose d'énormes problèmes à savoir; la réduction de la capacité, l'obturation des organes de vidange, la sécurité de l'ouvrage, la sédimentation des canaux d'irrigation et elle a même un impact sur la qualité de l'eau [34].

Les pays de l'Afrique du nord comme l'Algérie, le Maroc, et la Tunisie, détiennent plus de 220 barrages d'une capacité de plus de 20 milliards de m^3 (2002). Chaque année, un volume de 120 millions de m^3 de vase se dépose dans les réservoirs. Le tableau 1.3 représente le taux de sédimentation d'une dizaine de barrages des plus envasés d'Afrique du nord. Il est à constater, que le taux de sédimentation annuel est évolué à $50.10^6 m^3$ uniquement pour les dix barrages sur les 220. Ce qui représente 40% de l'envasement annuel du nombre total. Cependant, le barrage Mohamed V (Maroc) est le premier barrage de l'Afrique du nord, à recevoir annuellement un volume de vase égal à $11,6.10^6 m^3$. Les quatre barrages marocains Mohamed V, Eddahabi, El MASSira, et Ben El Ouidane reçoivent annuellement une quantité de vase de $30.10^6 m^3$, l'équivalent de ce que les 114 barrages algériens reçoivent annuellement [35].

Tableau 1.3. Taux d'envasement (2002)

Barrages	Année de mise en eau	Capacité 10^6 m^3	Moy.ann. $10^6 \text{ m}^3/\text{an}$	Taux de sédimentation (%)
Mohamed V (Maroc)	1967	725	11,6	56
Mansour Edahabi (Maroc)	1972	592	4,8	24
El Massira (Maroc)	1979	2724	9	7,5
Bir El Ouidane (Maroc)	1953	1484	4,5	15
Mellegue (Tunisie)	1954	332	5,94	85
Sidi Salem (Tunisie)	1981	555	5,6	21
Ghrib (Algérie)	1939	280	3,2	72
Oued El Fodda (Algérie)	1932	228	2,31	71
Ighil Emda (Algérie)	1953	155	1,33	42
Boughezoul (Algérie)	1934	55	0,66	81

I.2.6 Problème de l'envasement en Algérie

En Algérie, le volume moyen par barrage exploité est passé de 23 millions de m^3 en 1962 à 20 millions de m^3 en 1994[36]. Selon les estimations de l'agence nationale des barrages (ANB), quatorze barrages accusent un taux d'envasement ahurissant qui ont complètement mis hors usage leurs équipements hydromécaniques [37].

Cette réduction de la capacité de stockage de l'eau est sans aucun doute la conséquence la plus dramatique de l'envasement: chaque année le fond vaseux évolue et se consolide avec occupation d'un volume considérable de la retenue.

Une projection a été faite pour l'an 2010, d'où il ressort que certains barrages comme ceux du FERGOUG et des ZARDEZAS finiront par périr, si des dispositions radicales ne sont pas prises [38]. Les barrages de OUED EL FODDA, GHRIB, BOUHANIFIA, K'SOB et FOUM EL GHERZA ne pourront plus garantir les quantités d'eau potable et d'irrigation

nécessaires. La capacité de certains barrages durant l'année 2010 avant et après l'envasement est mentionnée dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Capacités de certains barrages Algériens en l'an 2010.

Barrages	Capacité initiale (10⁶ m³)	Quantité de vase en 2010 (10⁶ m³)
Fergoug (Mascara)	18	31
Zardezas	31	37
Oued El Fodda (Chlef)	228	82
Ghrib (Ain Defla)	280	227
K 'sob (M'sila)	11,6	11,1
Foum El Gherza (Biskra)	47	39,5

Ils s'agit des barrages de Fergoug (Mascara), envasé à hauteur de 78%, Meurad (Tipaza) à 72%, Beni Amrane (Boumerdès) à 65%, Hamiz à 26%, Ksob (M'sila) à 47%, Foum El Gherza à 84%, Zardezas à 18%, Merdja Sidi Abed (Relizane) à 13%, Oued Fodha (Chlef) à 45%, Ghrib (Aïn Defla) 48%, Bouhanifia (Mascara) à 26%, Boughezoul (Médéa) à 35% et Beni Bahdel (Tlemcen) à 12%. Cet état des lieux ne prend pas en compte un nombre assez important de petits barrages complètement abandonnés [39].

I.2.7 Moyens de lutte contre l'envasement utilisé en Algérie

La majorité des barrages en Algérie ont une durée de vie de l'ordre d'une trentaine d'année. Dans le cadre de la protection des bassins, un programme spécial a été lancé par les services des forêts. En Algérie, parmi les moyens de lutte utilisés contre ce phénomène sont [40]:

a) Le reboisement, la restauration des sols, la plantation de végétation à longues tiges dans les oueds. Il est à noter que les tamaris qui ont poussé à l'amont des barrages de Bouhanifia, du Fergoug, de Chorfa constituent de véritables pièges à sédiments.

b) Réalisation de barrage de décantation :

Il existe un cas en Algérie, c'est le cas du barrage de Boughezoul qui est exploité partiellement comme bassin de décantation du barrage de Ghrib. Ce barrage a permis de retenir depuis sa création environ 35 10⁶ m³ de vase. Il réduit l'envasement de Ghrib de près de 24 %.

c) Surélévation des barrages:

Cette technique a été réalisée sur cinq barrages: Fergoug, Mefiouch, Bakhada, K'sob, Zardézas. La surélévation des barrages permet d'augmenter la capacité de la retenue et donc de compenser la valeur envasée.

d) Chasses dites à l'Espagnole

Cette méthode est efficace quand elle est possible. Elle consiste à vider complètement le barrage au début de l'automne tout en laissant les vannes ouvertes jusqu'aux premières pluies.

e) Soutirage des courants de densité

Le soutirage des courants de densité a donné des résultats spectaculaires en Algérie. Cette méthode est utilisée aux barrages d'Ighil Emda et Oued El Fodda.

f) Dragage des barrages

L'extraction et l'évacuation des sédiments sont deux phases importantes d'une opération de dragage. A travers l'expérience algérienne, le dragage s'est avéré bénéfique, jusqu'à maintenant, l'Algérie a procédé un dragage sur quatre barrages: celui de Chorfa, Sig, Fergoug et Hamiz [40].

I.2.8 Généralités sur la vase

I.2.8.1 Définition de la vase

Le nom de vase (mot emprunté au Néerlandais) est la désignation d'une large famille de sédiments fins, argileux, plus ou moins organiques, pouvant atteindre des teneurs en eau importantes. Elles contiennent une phase minérale dont la granulométrie s'étend des sables, aux argiles et aux colloïdes, une phase organique et une phase liquide. Elle présente alors un caractère plastique et compressible [40].

I.2.8.2 Constituants de la vase

Les vases sont constituées en général [40] :

- D'une matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates) ;
- D'argiles, fraction inférieure à 2 μm (kaolinite, illite ou smectite) ;
- D'une fraction organique (débris végétaux, micro-organismes, acides fulviques et humiques)
- D'une quantité d'eau, présente sous différentes formes.

I.2.8.3 Valorisation de la vase

Généralement, les sédiments dragués sont jetés directement dans le cours d'eau à l'aval du barrage ou transportés jusqu'à la zone de dépôt la plus proche sans tenir compte des problèmes d'ordre esthétiques ou autres qui ont un impact écologique. Des agriculteurs utilisateurs d'eau à l'aval risquent de se plaindre de la forte turbidité. Ce cas a été constaté lors du début des opérations de dragage du barrage de Zardezas en 1993 et une solution au devenir de ces rejets s'impose [41].

La valorisation de ces boues dans plusieurs domaines (agricole, industriel et artisanal) peut servir de remède à ce problème et elle aura un objectif économique, écologique et technique.

L'exploitation de la vase pour la fabrication des matériaux de construction s'avérer utile [42]. Une étude s'est orientée vers l'usage de la vase prélevée au niveau des vannes de fond de onze barrages les plus envasés en Algérie pour la fabrication de la brique[43]. Un autre travail a été élaboré pour valoriser la vase issue du barrage de Fergoug en tant que matériau de construction parmi les composantes des bétons [44].

Les récents travaux mettent en évidence l'agglomération de la vase dans les installations de traitement des effluents [45].

Le bassin versant de 4192 Km² est constitué en grande partie de collines avec peu de végétations, ainsi le transport solide est considérable. Depuis la mise en eau du barrage, le volume de la retenue a été réduit de 83 Mm³ à 70 Mm³ (selon le levé bathymétrique janvier 2004) [46].

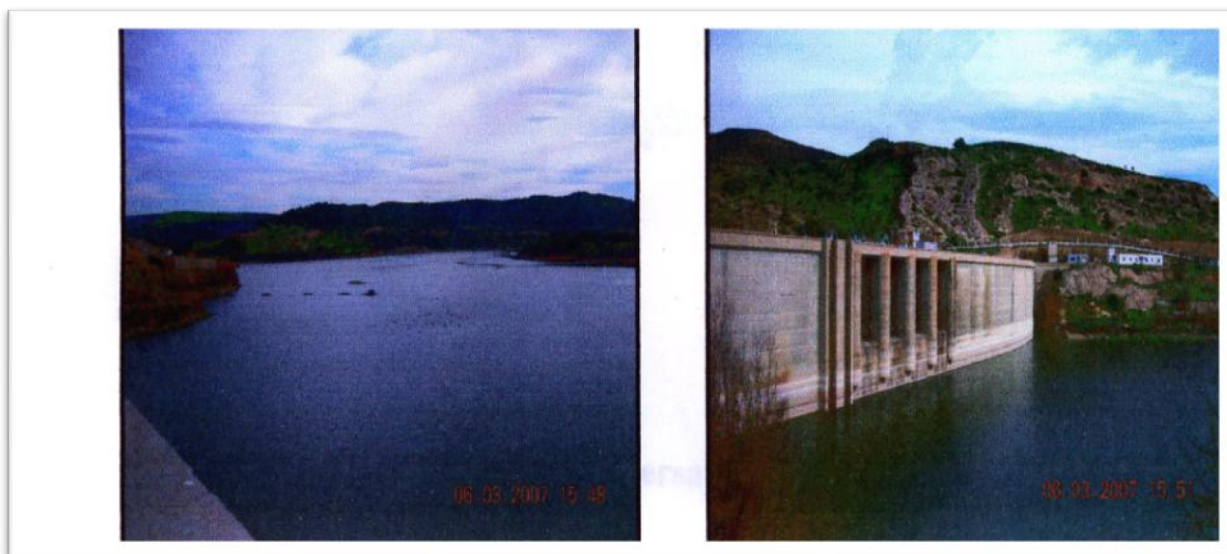


Figure I.9. Photographie du barrage CHORFA.

I.2.8.4 Formation géologique de la vase de Chorfa :

Dans la région du site, le soubassement rocheux est constitué des terrains [46] :

➤ **L'Helvétien :**

D'une manière générale, l'Helvétien est constitué d'une alternance de grés et de marnes avec quelque intercalation de bancs calcaires, il est pratiquement imperméable. Les terrains de l'Helvétien constituent un matériau très sensible aux processus d'altération et d'érosion.

➤ **Le Tortonien :**

Le Tortonien est formé par des calcaires, calcaires gréseux, (à grains fins à moyens homogènes, parfois durs et compacts, parfois légers et friables), (calcaires organogènes, calcaires bio – détritique (les calcaires sont formés d'un agglomérat de débris divers, tels les coquilles, algues, et fossiles). Ces calcaires sont généralement poreux, peu consolidés et présentent une faible résistance à l'écrasement.

➤ **Les formations récentes :**

Les formations récentes sont constituées par des alluvions qui se composent de limons, de sable et de galets ainsi que par des matériaux éboulés et glissés.

Partie II

METEAUX LOURDS

II.1 Introduction

Les éléments métalliques sont sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [47]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [48]. La présence des métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [49]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [50].

II.2 Définition des « métaux lourds »

Les éléments de traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [51]. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Dans le cadre de la chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minérales présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [52]. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le

temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [53].

II.3. Répartition des métaux lourds dans l'environnement

II.3.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol [54]. Les contaminations diffusées qui affectent les niveaux superficiels des sols résultent de phénomènes naturels tels que : les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

(Figure I.10).

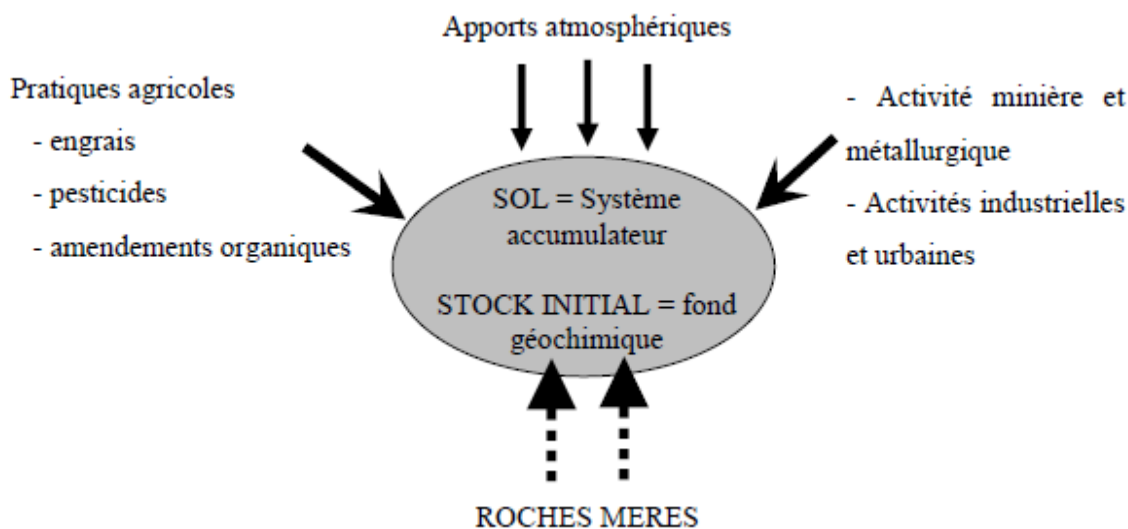


Figure I.10 : Origine des métaux lourds dans le sol [55].

II.3.2. Le processus de transfert [56]

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit par gravité vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

- si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- s'il est insoluble, il va rester dans le sol. La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.
- Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

II.3.4 Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes [57] :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée;
- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces

particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

II.3.5. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) [58].

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

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

Partie III

LES PESTICIDES

III.1 GENERALITES SUR LES PESTICIDES

III.1.1 Introduction

Les pesticides ont été appliqués de manière préventive afin de repousser ou d'atténuer les effets des organismes nuisibles. Bien que la plupart d'entre eux aient été interdits dans de nombreux pays en raison d'effets mutagènes et cancérigènes. Les pesticides et leurs métabolites sont toujours présents dans l'environnement, en particulier dans les sols et les sédiments, vu leur persistance et leurs propriétés lipophiles [59]. La quantité de pesticides en contact direct avec les micro-organismes ciblés est extrêmement faible par rapport à la quantité appliquée.

Des effets secondaires indésirables peuvent alors se produire sur certaines espèces, sur les communautés ou sur l'écosystème [60]. Le lessivage des pesticides dans le sol et le transport des matières actives par le vent dans les zones parfois même inaccessibles en sont des exemples concrets et très inquiétants (présence de DDT au Pôle Nord). Leur degré de concentration reste fonction des conditions physico-chimiques et topographiques du terrain, ainsi que d'autres considérations telles que la nature et la composition du sol et le climat [61].

Dans une étude portant sur l'évaluation du degré de pollution de 23 échantillons des eaux superficielles et souterraines, on soulignait que 50 % des eaux analysées contenaient de l'atrazine et indiquait la présence d'autres pesticides (lindane, alachlore, dinoterbe...) à des fréquences moins importantes [62].

III.1.2 Définition

Un pesticide est une substance sensée prévenir, détruire, repousser ou contrôler:

- Tout ravageur animal
- Toute maladie causée par des micro-organismes
- Les mauvaises herbes.

Leur action peut se faire par:

- Le contact
- Ingestion
- Autres sortes d'expositions effectives pendant les phases de croissance [63].

III.1.3 Classification des Pesticides

En général les substances actives sont classées [64, 65] en fonction de:

- La nature de l'espèce à combattre (premier système de classification),
- La nature chimique de la principale substance active (deuxième système de classification).

III.1.3.1. Premier Système de classification

IL repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités [66]:

Les Herbicides:

Ce sont les plus utilisés dans le monde en tonnage et en surface; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes des cultures.

Les Insecticides:

Ce sont les premiers pesticides utilisés, surtout en Algérie. Ils sont destinés à détruire les insectes nuisibles.

Les Fongicides :

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Ils combattent la prolifération des champignons pathogènes [67].

En outre, ces trois grandes familles, d'autres peuvent être citées en exemple:

- Les **taupicides** contre les taupes
- Les **acaricides** contre les acariens
- Les **rodenticides** contre les rongeurs
- Les **nématocides** contre les nématodes et les vers
- Les **molluscicides** contre les mollusques, limaces et escargots
- Les **corvicides** contre les corbeaux et tous les oiseaux ravageurs de cultures.

Tableau 1.5: Historique de l'évolution des trois plus grandes classes des Pesticides de 1900 à 2000. [66]

	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre ● Sulfate de fer	Soufre ● Sels de cuivre	Nicotine ●
1900 - 1920	Acide sulfurique ●		Sels d'arsenic ●
1920 - 1940	Colorants nitrés ▼ ●		
1940 - 1950	Phytohormones... ●		Organochlorés ● Organophosphorés ▼ ●
1950 - 1960	Triazines, urées substituées ● carbamates ▼	Dithiocarbamates ● phthalimides	carbamates ▼ ●
1960 - 1970	Dipyridyles, ● toluidines... ▼	benzimidazoles ●	
1970 - 1980	Amino-phosphonates ● Propionates... ▼	Triazoles ● Dicarboximides ● Amides, phosphites ● morpholines	Pyréthrinoides ● Benzoyl-urées (régulateurs de croissance) ●
1980 - 1990	Sulfonyl urées... ●		
1990 - 2000		Phenylpyrroles ● strobilurines ▼ ▼ ▼ ▼ ▼	

III.1.3.2. Deuxième système de classification

Le classement se fait en fonction de la nature chimique de la substance active. On distingue:

❖ *Les Pesticides Organiques*

- Organochlorés
- Organophosphorés
- Carbamates
- Triazines
- Urées substituées
- Pyréthrénoïdes

❖ *Les Pesticides Inorganiques:*

En général ce sont des éléments chimiques qui ne se dégradent pas. Leur utilisation entraîne souvent de graves effets toxicologiques sur l'environnement par accumulation dans les sols. Le plomb, l'arsenic et le mercure sont fort toxiques [68].

❖ *Les Bio pesticides:*

Ce sont des substances dérivées de plantes ou d'animaux. Elles peuvent être constituées d'organismes tels que les:

- Moisissures
- Bactéries

- Virus
- Nématodes
- Composés chimiques dérivés de plantes
- Phéromones d'insectes.

La présence de certains groupements fonctionnels et/ou atomes confère aux pesticides certaines propriétés physico-chimiques (ionisabilité, hydrophobie, solubilité, persistance).

Par exemple:

- Le groupement donneur ou accepteur de proton d'un pesticide est susceptible de s'ioniser.
- Un pesticide comprenant des atomes de chlore est généralement récalcitrant à la dégradation.

Toutefois, il est important de souligner que la connaissance de la famille chimique à laquelle un pesticide appartient ne suffit pas à elle seule à la définition de ses propriétés ni à la prédiction de son comportement dans l'environnement [69].

III.1.4 Modes d'action des pesticides [69]

- Les Herbicides peuvent agir sur les adventices se trouvant en concurrence avec une culture donnée en inhibant la photosynthèse ou les réactions enzymatiques impliquées dans la synthèse des lipides et des acides aminés chez les mauvaises herbes.
- Les Insecticides, leurs effets toxiques s'exercent sur les fonctions vitales de l'insecte telles que la transmission de l'influx nerveux et la respiration. Les insecticides agissent par contact, par inhalation ou par ingestion des molécules par l'insecte.
- Les Fongicides peuvent contrôler les champignons en affectant leur respiration ou leur division cellulaire ou en inhibant la biosynthèse des acides aminés et des stérols.

III.1.5 Conception des pesticides

Un pesticide est composé d'un ensemble de molécules comprenant:

- une ou plusieurs matières actives à laquelle est dû tout ou en partie l'effet toxique.
- un diluant ce qui est une matière solide ou liquide (solvant) incorporé à une préparation et destiné à en abaisser la concentration en matière active. Ce sont le plus souvent des huiles végétales dans le cas des liquides, de l'argile ou du talc dans le cas des solides.

- des adjuvants qui sont des substances dépourvues d'activité biologique, mais susceptibles de modifier les qualités du pesticide et d'en faciliter l'utilisation.

III.1.6 Intérêt de l'utilisation des pesticides

- Dans l'Agriculture: les pesticides sont utilisés pour lutter contre les insectes, les parasites, les champignons et les herbes estimés nuisibles à la production et à la conservation de cultures et produits agricoles ainsi que pour le traitement des locaux.
- Dans l'Industrie en vue de la conservation de produits en cours de fabrication (textiles, papiers), vis-à-vis des moisissures dans les circuits de refroidissement, vis-à-vis des algues et pour la désinfection des locaux.
- Dans les Constructions, pour protéger le bois et les matériaux.
- En Médecine: Paludisme, malaria, typhus, et autres épidémies.

Les statistiques montrent qu'il existe une corrélation entre les rendements agricoles et les quantités de pesticides utilisés [70].

Tableau I.6: Utilisation des Pesticides et principaux rendements de certains pays [71].

Pays ou Région	Dose d'emploi (kg/ha)	Rang mondial d'utilisation	Rendement (tonne/ha)	Rang mondial Production
Japon	10,08	1	5,5	1
Europe	1,90	2	3,4	2
USA	1,50	3	2,6	3
Amérique latine	0,22	4	2	4
Océanie	0,20	5	1,6	5
Afrique	0,13	6	1,2	6

III.1.7 Persistances des Pesticides

La persistance est la durée nécessaire à la dégradation de 50% du produit. Elle est estimée dans les eaux, à une dizaine d'années pour le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et plus de vingt ans pour la Dieldrine. Le Tableau I.6 rassemble la persistance de quelques pesticides dans les eaux de rivières [67].

Tableau I.6: Persistance de quelques pesticides dans les eaux de rivière [67].

Composé	Semaine1 (%)	Semaine1 (%)	Semaine1 (%)	Semaine 4 (%)	Semaine 5(%)
Lindane	100	100	100	100	100
Heptachlor	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Endosulfan	100	30	5	0	0
Dieldrine	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
Chlordane	100	86	86	86	86

III.1.8 Toxicité des pesticides

Elle peut être **aiguë** ou **chronique**.

- **Toxicité aiguë** (ou à court terme): elle se manifeste généralement, immédiatement ou peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide. Les cas d'intoxication aiguë par les pesticides représentent une morbidité et une mortalité conséquentes dans l'ensemble du monde. Les pays en développement sont particulièrement vulnérables en raison d'un manque de réglementation, de systèmes de surveillance, d'application des règles et de formation et d'une insuffisance de l'accès aux systèmes d'information. Des études antérieures ont mis en évidence une grande variabilité des taux d'incidence de ces intoxications aiguës [72].
- **La toxicité chronique**, survient normalement suite à l'absorption répétée de faibles doses de pesticides. Le délai avant l'apparition de symptômes ou d'une maladie peut être très long. Dans certains cas, il peut être de plusieurs années. Les effets chroniques des pesticides sur la santé sont typiquement le cancer. D'autres effets ont été observés chez les mammifères tels que la perturbation du développement du fœtus et le dérèglement des systèmes reproducteurs, endocriniens, immunitaires et/ou nerveux central. Des études épidémiologiques ont aussi soulevé la possibilité de problèmes hépatiques, rénaux, immunologiques, cardio-vasculaires, endocriniens, respiratoires, hématologiques, oculaires, gastro-intestinaux ainsi que des modifications du comportement. Ces effets sont normalement observés après plusieurs mois ou plusieurs années d'exposition. Certaines études ont associé l'apparition de certaines

formes de cancers (leucémie, lymphomes non-hodgkiniens et cancer des poumons) à l'utilisation des organophosphorés [73]. Le nombre d'empoisonnements par les pesticides est estimé à trois millions de cas tous les ans avec environ 220000 décès. 95% d'empoisonnements mortels par les pesticides se produisent dans les pays en voie de développement [74].

En Algérie, le profil des intoxications par les pesticides reste le même depuis plus de dix ans (**14%**) [75].

Tableau I.7. Intoxication par les pesticides en Algérie [75]

Année	2005	2006	2007	2008
Nbre de cas	519	-	685	715

Tableau I. 8: Les principaux paramètres qui contrôlent la toxicité des résidus de pesticides [76].

Paramètre	Définition
LMR (Limite Maximale de Résidu)	Teneur à ne pas dépasser dans un produit alimentaire (en mg.kg ⁻¹ de produit ou en ppm)
DL 50 (Dose Létale 50)	Quantité de substance nécessaire pour tuer 50 % des animaux d'un lot expérimental (en mg.kg-1 p. c.).
DJA (Dose Journalière Acceptable)	Dose d'un produit qui peut être ingérée quotidiennement par un individu pendant sa vie entière (en mg.kg-1 p. c.)
DES (Dose sans effet)	Dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation (en mg.kg-1 p. c.)
K_{OC} (Coefficient de Partage Carbone Organique/Eau)	Indication sur l'aptitude de la molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique. Il représente le potentiel de rétention de cette substance active sur la matière organique

III.1.9 Réglementation

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prôné par le pays et par la disponibilité des moyens. En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi n° 87- 17 du 01.08.1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation. L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par les décrets exécutifs suivant qui fixent les mesures applicables lors de l'importation et l'exportation des produits phytosanitaires à usage agricole:

- N° 95-405 du 02 décembre 1995 [77].
- N° 10-69 du 31 janvier 2010 [77].

PARTIE IV

ADSORPTION

IV.1 Introduction

En dépit de récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [78]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [79]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [80]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [81]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [82].

IV.2 Définition et la nature de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure I.21) [83]. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée quoiqu'on ne puisse pas écarter les autres phénomènes de rétention [83].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [84], elle pourrait être physique ou chimique.

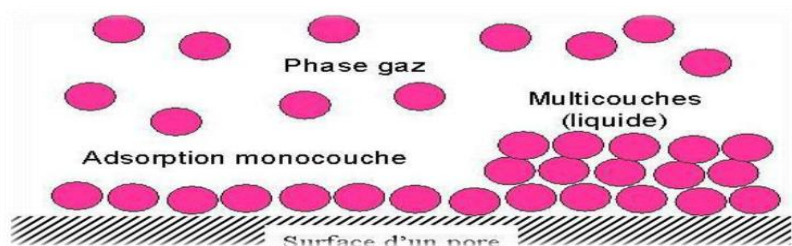


Figure I.11: Le phénomène d'adsorption

IV.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [85]. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [86].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente [87]. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

IV.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [88, 89].

IV.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.12 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

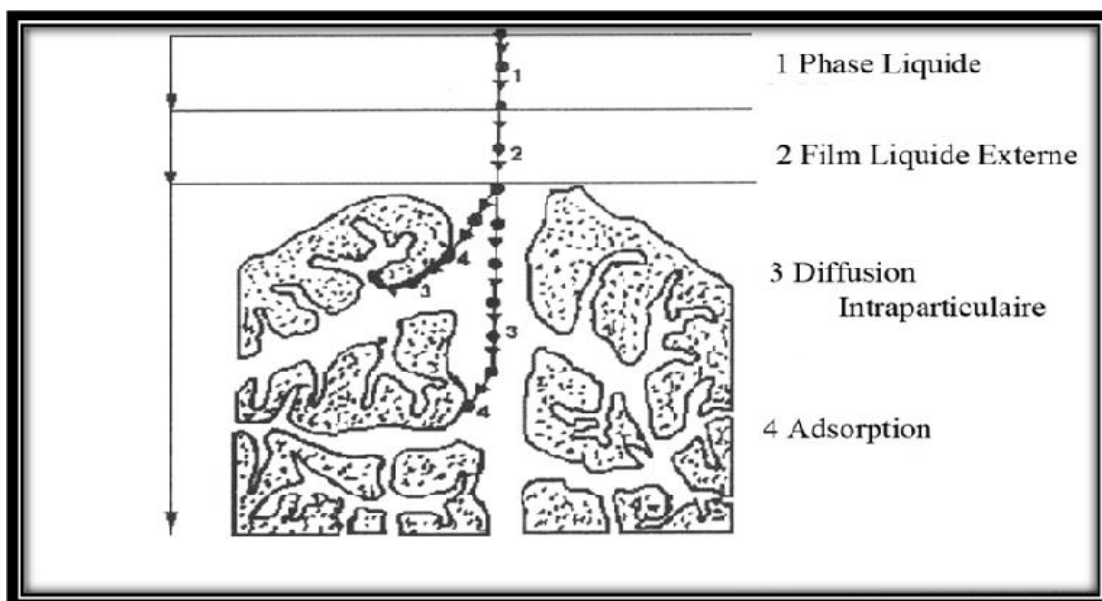


Figure I.12 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [89].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.4 Classification des isothermes d'adsorptions

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [90] en quatre principales classes (figure I.13). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [91].

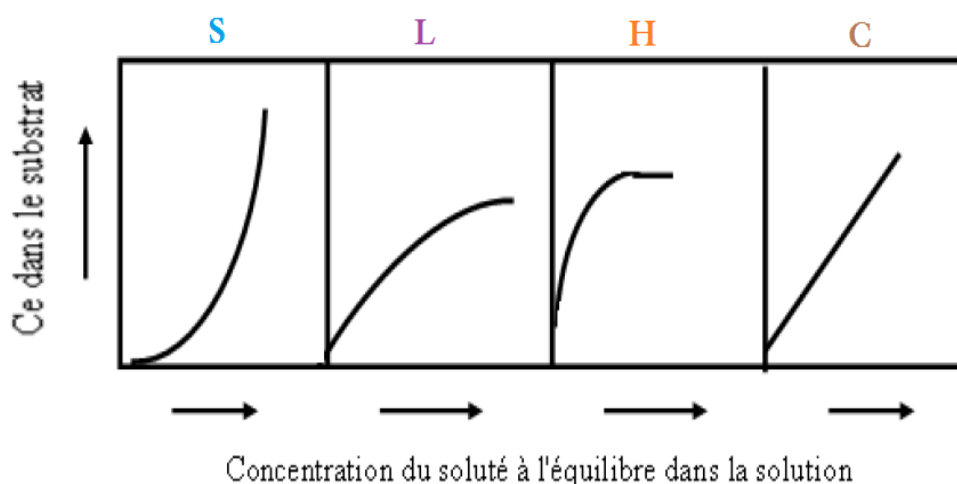


Figure I.13 : Classification des isothermes d'adsorption [92].
S : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [93]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique
- l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

● **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

● **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

● **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

● **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, afin de faire le lien entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle cet équilibre a lieu (C_e). Il s'agit de la relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, et on la nomme isotherme [94]. En général, la concentration de l'adsorbat retenu par l'adsorbant s'obtient en calculant la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale du soluté C_e . Ainsi la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre q_e par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{adsorbante}} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

q_e : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g)

C_e : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l)

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

m : la masse initiale de l'adsorbant (g) ;

V : le volume de solution (L).

Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation [95] entre q_e et C_e . Delà des modèles plus simples ont été élaborés par Freundlich et Langmuir, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte des conditions spécifiques telles que des variations de force ionique, des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

IV.5.1 Modèles mono-soluté à deux paramètres :

➤ **Le modèle simple de Langmuir :**

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, a décrit l'équation suivante :

$$q_t = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.3})$$

q_e : c'est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : c'est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres q_m (mg/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L.mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.3) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L [96].

La forme de l'isotherme peut-être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [97] :

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

C_0 : la concentration initiale (mg/L)

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable

➤ **Le modèle de Freundlich :**

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante [98]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad \text{(I.5)}$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.6) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et n_f [96].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad \text{(I.6)}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

K_f : constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

$1/n$: constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [99] que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont les caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

➤ **L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [100] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Cette isotherme suppose une surface hétérogène et elle est exprimée comme suit [101] :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.7})$$

Avec :

q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g) ;

q_m : capacité maximum d'adsorption dans les micropores ;

β : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$;

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/L) ;

R : la constante de gaz parfaits ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ;

T : température (K) de la solution.

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.8})$$

β est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ mol^{-1}) peut-être obtenue à partir des valeurs de β [102] en employant équation suivante [80]:

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (\text{I.9})$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [103].

- $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [99].

➤ **Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura**

C'est une isotherme d'adsorption multicouche, qui peut-être expliquée par une distribution hétérogène des pores. Elle est exprimée par la relation suivante [104]:

$$qe = \left(\frac{A}{B + \log C_e} \right)^{1/2} \tag{I.10}$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin -jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \tag{I.11}$$

➤ **Isotherme de Temkin**

Le modèle de Temkin [105] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [106].

Plusieurs auteurs [107] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T C_e) \tag{I.12}$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

KT : constante de Temkin (en L.mg⁻¹)

Ce tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$, permet de déterminer $B_T = \frac{RTq_m}{\Delta Q}$

Puis, en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

IV.5.2 Modèles mono-soluté à trois paramètres :

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich, dont il faut optimiser trois paramètres, « q_m », « K » et « n » [108,109].

➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

C'est le modèle mono soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme le modèle pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [110-113].

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Le modèle est appliqué à l'adsorption en phase aqueuse et gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [109-113] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP} C_e q_m}{1 + (K_{RP} C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{(I.13)}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée a l'équilibre ;

C_e : concentration de la solution a l'équilibre ;

q_m : quantité adsorbée maximal (mg/g) ;

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

K_{RP} : constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson.

➤ **Modèle de Langmuir-Freundlich**

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes, l'expression dite de « Langmuir-Freundlich » est de la forme [110-113]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}}{1 + q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}} \quad \text{(I.14)}$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre ;

K_{LF} : constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich ;

q_m : quantité adsorbée maximale (mg /g) ;

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

IV.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié [114]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [75].

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut-être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [115, 116] considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

IV.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle, la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible [117]. L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme [118] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.15})$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption qui est également proposée [119, 120] :

L'intégration de l'équation (I.15) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.16})$$

Ou:

K_1 : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1});

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ; q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

IV.6.2 Modèle de pseudo-second ordre

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [121]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

L'intégration de l'équation (I.16) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.18})$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) [122].

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I.19})$$

IV.6.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant - adsorbant [123]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.20})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich [124] : dans les conditions initiales : $\alpha \beta \gg 1$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.21})$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

IV.6.4. Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [125] et qui sont les suivantes:

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

❖ Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [114]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (I.22)$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

❖ **Modèle de diffusion dans le film liquide**

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [126] :

$$-\log (1 - (qt/q_e)^2) = K_d t$$

(I.23)

K_d : constante de vitesse (s⁻¹)

IV.7 Etude thermodynamique

➤ **Caractérisation thermique de l'adsorption**

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.24)$$

ΔH (KJ.mol⁻¹) : variation d'enthalpie

ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) : variation d'entropie

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (KJ.mol⁻¹), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit négatif ($\Delta G < 0$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$)

[127]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre - 20 et 0 kJ, / mol, cependant, chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I.23).

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation de Vant' Hoff : $\Delta G = - RT \ln K$ [128], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [129] :

$$\mathbf{Ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}} \quad \mathbf{(I.25)}$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : température K

IV.8 Facteurs influençant l'équilibre

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités si dessous :

Surface spécifique :

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant . La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [130].

La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube: « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue».

La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limité en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles.

Le pH :

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [126].

La température :

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

References bibliographiques

- [1] H. Bouktah, «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister, l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [2] M. Ferhat, « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou –Algérie, 2012.
- [3] Z.BELAMRI, « élaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ». Mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, 27/04/2008.
- [4] N. Khaldoun, « Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux »Ecole nationale des ponts et chaussées, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2011.
- [5] J.A.NEYROUD, « formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite ». Thèse pour l'obtention du grade de docteur à l'école polytechnique fédérale, Zurich, 1972.
- [6] S.Caillers, S.Henin et M.Rautureau, Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, 1982.
- [7] C.BARRAL, « Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) ».Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 28/11/2008.
- [8] H.GABORIAU, « Propriétés des bentonites ». Géo-Bento, Etanchéité par Géosynthétiques Bentonitiques: état de l'art, Paris, 2-3 February (1997), 2-43.
- [9] F.MADSEN, R.NUESCH, R.KOERNER, E.GARTUNG, H.ZANZINGER, A.A BALKEMA, ROTTERDAM, BROOKFIELD, «Characteristics and sealing effect of bentonites». Geosynthetic Clay Liners, (1994), 73-98.
- [10] S.R.MEER, C.H.BENSON, (2004), «In service hydraulic conductivity of GCLs used in landfill cover. Laboratory and field studies». Geo Engineering Report No. 04-17, Geo Engineering Program, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 2004, 107 p.
- [11] E.R.GRIM, (1968), « Clay Mineralogy ». 2nd edition, New York: McGraw-Hill Book Compagny.
- [12] T.CHERIFI, K.HARBI, « Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du com .
- [13] J. Mering, G. Pedro, « «Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1 ». Bulletin du groupe français des argiles 21, 1-30, 1969.

- [14] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 379-393, 2002.
- [15] S. W. Bailey, « Structure of layer silicates dans Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification ». Mineralogical Society, London, 1-123, 1980.
- [16] G. Sposito, D. Grasso, « Surfactant Science Series, 85, 207-249 », 1999.
- [17] O. M'bodj. N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin , « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha » *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684, 2004.
- [18] G. Celso. J Velho. et C. RAMIREZ. « Minerais industriais. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados ». Ed. Univ. D'Aveiro, 591, 1998.
- [19] H.H.MURRAY, (1999), « Applied clay mineralogy today and tomorrow ». *Clay Minerals*, N° 34, pp. 39-49.
- [20] M.KONESHLOO, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes ».Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/2007.
- [21] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, « Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates », *J Phys Chem*, 91(16), 4305–4310, 1987.
- [22] D.M. Moore, R.C. Reynolds, « X-ray diffraction and the indentification and analysis of clay minerals », 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [23] H.C.HELGESON, R.M.GARRELS, and F.T.MACKENZIE, « Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481 (1969).
- [24] S.CHANDRASEKHAR, S.RAMASWAMY, (2006), « Iron minerals and their influence on the opticalproperties of two Indian kaolins ». *Applied Clay Science*, Vol. 33, N°. 3-4, August 2006, pp. 269-277.
- [25] P. Duaufour. (1977) « Pédologie. Pédogénèse et classification ». Masson, Paris, 1977.
- [26] B. Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, London, 1992.
- [27] R. Gregory , D. J. H. Smith., D. J. Westlake, *Clay Minerals*, 18, 431, 1983.
- [28] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.

- [29] F.Z.AZZOUZ, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen ». Mémoire de magister de l'université de Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2006
- [30] R Issaadi, F Garin, C Chitour , G Maire :Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons; Applied Catalysis A: General 207 , 323–332,2001.
- [31] A.FOUCAULT, JF. RAOULT, Dictionnaire de géologie. Ed. Masson, Paris, 1980.
- [32] RAMPON (1990). Erosion hydrique et sédimentation dans les barrages. Informations techniques CEMAGREF, juin, n° 78, note 6 pp. 1-7.
- [33] BADRAOUI A , HAJJI A. (2001). Envasement des retenues de barrages. Revue la Houille Blanche, n°6/7, pp. 72-75.
- [34] BOUZID A. (1991). L'expérience de la Tunisie dans la protection des sols et des barrages. Sem. Int. sur l'érosion et l'envasement des barrages, Alger.
- [35] DEMMAK A. (1982). Contribution à l'étude de l'érosion et des transports solides en Algérie septentrionale. Thèse de Docteur Ingénieur, université de Pierre et Marie Curie, Paris XI.
- [36] MECHIN Y. (1980). Rapport général introductif sur le dévasement des retenues. Séminaire international sur le dévasement des retenues. Tunis, 1-4 juillet, 5 p.
- [37] MEKERTA B., TISOT J-P. (1993). Etude de la sédimentation dans les retenues de barrages, propriétés mécaniques, 1er congrès national des grands barrages, Alger 24 et 25 mai, pp. 1-9.
- [38] REMINI B. (1997). Envasement des retenues de barrages en Algérie : importance, mécanismes et moyen de lutte par la technique du soutirage. Thèse de Doctorat d'état, Ecole nationale Polytechnique d'Alger, mars, 342 P.
- [39] REMINI B. (1999). Les conséquences de l'envasement des barrages: quelques exemples algériens. Revue Techniques sciences méthodes, n°4, avril, pp. 55-62.
- [40] KASSOUL M., Albdelgader A, belorgey M 1997. caractérisation de la sédimentation des barrages en Algérie revue des sciences de l'eau.
- [41] REMINI B. (1997). Envasement des Retenues de barrages en Algérie, Mécanisme et moyen de lutte par la technique du Soutirage, Doctorat d'état, E.N.P, Mars, 342 pages.
- [42] KENAI S., REMINI B. (1997). Utilisation de la vase des barrages pour la fabrication des matériaux de construction, Journée d'animation scientifique du Génie Rural, Université de BLIDA, Mars.

[43] REMINI B., KENAI S. (2000). Valorisation de la vase du barrage de l'Oued Lekhel pour la fabrication de la brique, Revue marocaine de Génie Civil, n^o : 90, nov/déc., 36-41.

[44] MIGNOT C. (1989). Tassement et rhéologie des vases, 1^{ère} partie, Revue Internationale La Houille Blanche, n^o 1.

[45] CIGB (1989). Maîtrise de l'alluvionnement des retenues, Recommandations, Bulletin n^o 67, 159 p.

[46] Norme sur la mesure des hauteurs d'eau, levé bathymétrique janvier 2004.

[47] Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Colloid Interface Sci. 297 (2006) 489–504.

[48] Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.

[49] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986.

[50] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067–2073.

[51] Adriano D.C. Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York. (1986).

[52] A. Kabata-Pendias, and H. Pendias, « Trace elements in soils and plants ». CRC Press, London, 2001.

[53] M. Robert. and C. Juste, « Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol ». In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris, 1999.

[54] P.H. Bourrelier and J. Berthelin, « Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion ». CR. Acc Sci, 42. Ed. Lavoisier, Paris, 1998.

[55] O.V. Singh, S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja, and R.K. Jain, « Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil ». Appl. Microbiol. Biotechnol. 61, 405-412, 2003.

[59] A.TOR; M.EMIN AYDIN; S.OZCAN, J. Analytica Chimica Acta 559 (2006) 173-180

[60] A.HAYO; M.G. VAN DER WERF, J. Ecosystems and Environment 60 (1996) 81-96

[61] S.SEBIH; mémoire de magister Ecole Nationale Polytechnique Alger (2008)

[62] M.O.S.OULD KANKOU; thèse de doctorat Limoges (2004)

[63] M. HALIMI L'Association algérienne pour la protection de l'environnement Annaba (2010)

[64] Bulletin de l'Organisation mondiale de la Santé volume 86 mars 2008 ,161-

240

- [65] J. BOLAND; I.KOOMEN; J. VAN LIDTH; D.E. JEUDE; J.OUDEJANS.
Les pesticide composition, utilisation et risques. Editions Agrodok (2004)
- [66] K.EL MRABET, *thèse de doctorat* .Paris(2006)
- [67] R. CALVET Les pesticides dans le sol. edition France Agricole 2005
- [68] E. BARRIUSSO, C. BEDOS, P. BENOIT, M.-P. CHARNAY ET Y. COQUET. 2005
- [69] C.G-B. MARGOUM. *Thèse de doctorat* Reims Champagne-Ardenne 2010
- [70] B.ZEBOUDJI mémoire de magister Ecole Nationale Polytechnique Alger (2005)
- [71] A.SAIBI mémoire de magister Ecole Nationale Polytechnique Alger 2008
- [72] K.M. MOUSSAOUI; R. BOUSSAHEL; Y. TCHOULAK; O. HAOUCHINE; M. BENMAMI; N. DALACHI; Ecole Nationale Polytechnique, Alger-2001
- [73] SERVICE STATISTIQUE, DOUANES ALGERIENNES
2010
- [74] J.R. DEAN *J.Chromatography A*, 754 (1996) 221-233
- [75] J.L. CAPELO; M.M. GALESIO; G.M. FELISBERTO; C. VAZ; J.C. PESSOA; ESKILSSON; E. BJÖRKLUND. *J. Chromatography A* 902 (2000) 227.
- [76] I. DUBUS; E. BARRIUSSO; R. CALVET. *J.Chemosphere*, 45(2001) 767-774.
- [77] Journal officiel de la république algérienne n09 18 safar 1431 3 février 2010.
- [78] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem, Photobiol. A: Chem. 141 47-56, 1995.
- [79] M.E .Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, « Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils » *J. Enviro. Qual*, (23), 141- 1150, 1994.
- [80] R.W. Puls, D. A. Clark, C.J. Paul, J.Vardy, « Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water ». *Journal of Soil Contamination*, (3), 2, 203-224, 1994.
- [81] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, « Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides » *Chem. Rev.*, 96, 3327-3349, 1996.
- [82] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.
- [83] W.J.Weber, B.M. vanvielt, *Ann. Arbor. Sci. Publ*, Ann.Arbor, 1,15,1980.
- [84] S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » *Thèse de doctorat*, l'université de Constantine-Algérie, 2008.

- [85] N. Bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister, l'université Mentouri de Constantine-Algérie, 2007.
- [86] S.E. Chitoure, « Chimie des surfaces introduction a la catalyse » 2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface", 1981.
- [87] R. Huchon, « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote » Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, 2006.
- [88] M.A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, 2002.
- [89] C. D. S. Tomlin, The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition, 1997.
- [90] J. P Laffranque, N. Pollet, B. Garforth, *Phytoma*, 449, 49-51, 1993.
- [91] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 115, 1980.
- [92] E. Otabbong, « Chemistry of Cr in some swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate » *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 21(9,10), 687- 703, 1990.
- [93] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, « Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion » *Virch. Arch. Abt. Path. Anat* , 353, 207- 220, 1997.
- [94] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730,2003.
- [95] T. Norseth, The coarcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 40, 121- 130, 1981.
- [96] A. Ramesh, D.J. Lei, J.W. Wong, « Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low cost adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 588-592, 2005.
- [97] J. Huang, Y. Liu, Q. Jin, X. Wang, J. Yang, « Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgitte clay » *Journal of Hazardous Materials*, 541-548, 2007.
- [98] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha , F. Santanna, « Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon, *Wat. Res*, 32, 1109-1118, 1998.

- [99] S. Ijvic, M. Smiciklas, I. Plecas, I. Mitric, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal*, 148, 80–88, 2009.
- [100] G. Limousin, J-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, « Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement », *Applied Geochemistry*, 22, 294-275, 2007.
- [101] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon ». Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147, 381-394, 2007.
- [102] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, « The equation of the characteristic curve of activated charcoal ». *Dokl .Akad. Nauk Ssr*, 55: 327-329, 1947.
- [103] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, « Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics », *Journal of Hazardous Materials*, 141 77–85, 2007.
- [104] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, « Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor* », *Bioresour. Technol.* 89, 41–48, 2003.
- [105] F. Maather. R. Sawalha, J. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte- Gardea, L. J. Gardea-Torresdey, « Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II) , Pb(II) , and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) », *J. Chem. Thermodynamics*, 39 488–492, 2007.
- [106] W.D. Harkins, E.J. Jura, « The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids ». *J. Chem. Phys*, 12: 112-113, 1944.
- [107] M .J. Temkin, V. Pyzhev, « Recent modifications to Langmuir isotherms », *Acta physiochim USSR*. 12: 217-225, 1940.
- [108] G. McIntyre, J.J. Rodrigues, E.L. Thackston. D.J. Wilon, Inexpensive heavy metal removal by foam flotation. *J. Water Pollution Control Federation*, 55, 1144 – 1149, 1983.
- [109] D.W. Hand, J.C .Crittenden, M. Asce., W.E .Thacker, « Useroriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model », *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82-101, 1983.

- [110] K.H.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, « Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir* », 20, 9646-9656, 2004.
- [111] B. Özkaya, « Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models », *Hazardous Materials*, 129, 158–163, 2006.
- [112] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B.Prasad, I.M. Mishra , « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [113] D. Karagag, « Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite »: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664, 2007.
- [114] M.C. Ncibi, « Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis », *Hazardous Materials*, 8. 38. 2007.
- [115] C. W. Hansen, G. Furrer et R. Schulin, «Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites». *Environ. Sci. Technol*, 39 4606-4613, 2005.
- [116] G. McKay, « Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith », *Adsorption*, 4, 361-372, 1998.
- [117] S. Hoy, G. McKay, « A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time », *Process Safety Environment Protection*, 76, 313, 1998.
- [118] V.C. Srivastava , M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad , I.M. Mishra, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [119] C.C. Travis, E.L. Etnier, « A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality*10, 3-17, 1981.
- [120] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams, « Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH », *J. Sci. Food Agr.* 37, 961-968, 1986.
- [121] S. Y. Elovich and O. G Larionov, « Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* », *Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209, 1962.
- [122] S.H. Chien, Clayton, W.R., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 265–268, 1980.

- [123] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market », *Drying Technology*, 18, 995 - 1006, 2000.
- [124] K. Urano, H. Tachikawa, *Ind.Eng.Chem.Res.* 30 762, 1991.
- [125] S. Mechaels, « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange », *engineering and process development*, 44, 1922-1929, 1952.
- [126] M.M. Boureghda, « Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles », thèse de Magister, université M'Hamed Bougara, 2001.
- [127] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, « A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite » *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46, 2002.
- [128] F. Edeline, « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, 1998.
- [129] W.J. Masschelein, « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, 1996.
- [130] G. Tchobanoglous, F. Burton, and H.D. Stensel, « Waste water engineering»: Treatment and reuse matcalf eddy, McGraw-Hill, Forth Edition, 2003.

CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX (VASE DE CHOREFA- ARGILE DE DJEBEL DEBBAGH)

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons centrer notre intérêt à la caractérisation physicochimique des argiles étudiées. Dans une première étape, Les solides préparés ont été analysés par différentes techniques.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X. La morphologie des cristallites a été déterminée par microscopie électronique à transmission (MET). Grâce à l'ATG-ATD, nous avons pu suivre le comportement thermique des argiles. L'analyse spectroscopique par infrarouge a été transformée de Fourier et texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachève l'étude physicochimique. A travers l'adsorption d'azote, l'analyse de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption, le calcul de la surface spécifique par BET, le suivi de la distribution des pores par la méthode MEB.

Cette étude plus ou moins exhaustive est indispensable, car la caractérisation structurale des argiles, leur comportement thermique, leur morphologie, leur porosité, leurs propriétés spectroscopiques... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions.

Nous donnerons également un aperçu sur la mesure du point de zéro charge (PZC) et la capacité d'échange cationique.

A la fin nous avons étudié les propriétés physicochimiques des argiles utilisées.

II.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA VASE DE CHORFA

II.1.1 Composition chimique

C'est une méthode importante pour la détermination de la teneur des éléments chimiques de l'argile. Elle peut être effectuée par dosages chimiques classiques ou par des techniques telles que la fluorescence des rayons x.

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la vase réalisée par microsonde sont représentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de la vase exprimée en pourcentage massique.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO ₂	P.F
Pourcentage %	29.37	18.22	9.12	3.84	1.33	0.89	0.53	0.198	0.04	36.46

La silice, la chaux et l'alumine sont les oxydes majoritaires de notre échantillon. En revanche on note une forte proportion de la perte au feu due probablement au dégagement d'eau et de dioxyde de carbone. Le rapport massique SiO₂/ Al₂O₃ est de 3,21. Cela peut expliquer par la forte teneur en SiO₂. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [1-3].

La perte au feu est assez élevée, elle est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et à la combustion des matières organiques.

II.1.2 Diffraction des rayons X

L'identification complète de la constitution minéralogique est très complexe car il existe une multitude de probabilités correspondant aux mêmes pics de diffractions. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation CuK_α, de longueur d'onde $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$

Le diffractogramme obtenu représenté sur la figure (II.1), l'attribution des distances interréticulaires à la phase correspondante est basée sur des cartes originales des groupes de minéraux argileux [4].

Le diffractogramme indique l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction.

Après l'identification de diffractogramme (figures II.1), les pics de diffractions révèlent la présence de la calcite, de l'illite, et du quartz comme composants majoritaires. Les autres composés minoritaires sont la montmorillonite, la kaolinite et la dolomie.

Les angles de diffractions relatives aux raies, les plus intenses sont reportés comme suit : la calcite ($2\theta = 23^\circ ; 34^\circ ; 41^\circ$), l'illite ($2\theta = 21^\circ ; 32^\circ$) et le quartz ($2\theta = 26,34^\circ ; 46,43^\circ$), on note aussi la kaolinite ($2\theta = 11,88^\circ$) et montmorillonite ($2\theta = 7,46^\circ$).

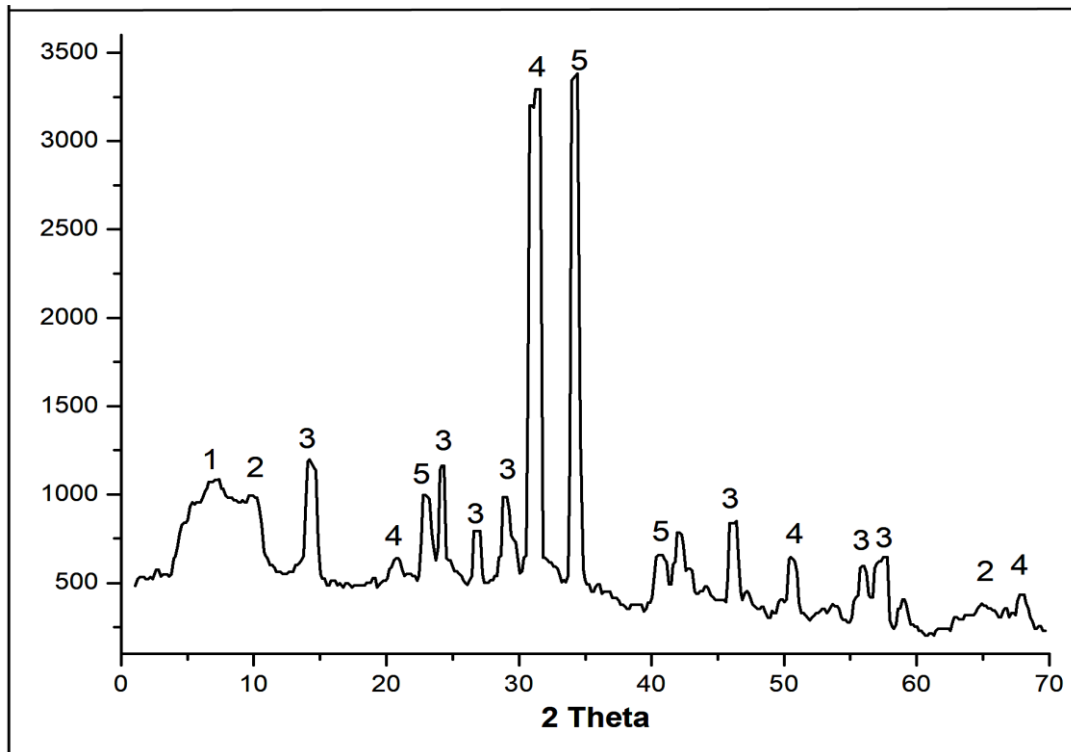


Figure II.1: Spectre DRX de la vase brute. Montmorillonite (1), Kaolinite (2), Quartz (3) Illite (4), et Calcite (5).

II.1.3 Spectrométrie infrarouge (IR)

L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration :

- Vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A-B.
- Vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la vibration d'un angle de valence.

Selon la figure II.2, on identifie la vase brute comme suit :

- ❖ La bande qui s'étale entre **3200- 3700** cm^{-1} fait apparaître un pic à **3620.1** cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle $-\text{OH}$ lié de l'eau

de constitution. En générale les minéraux 2/1 sont caractérisés par une bande principale dont le max est à 3620 cm^{-1} , ils sont attribués à des OH liés à 2 Al [5].

- ❖ Un pic apparaitre à 2513.7 cm^{-1} correspond aux vibrations de Valence C-H.
- ❖ Un pic apparaitre à 1434 cm^{-1} : Bande caractéristique des carbonates CO_3^{2-} .
- ❖ Nous signalons aussi une bande large située vers 1033 cm^{-1} et 1029 cm^{-1} attribuée probablement aux vibrations de valence de Si-O-Si. Celle vers 526.9 cm^{-1} - 471.2 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg de la couche octaédrique.
- ❖ Un pic apparaitre à 874.4 cm^{-1} : Vibration Mg ou Al lié à des OH.
- ❖ Un pic apparaitre à 798.1 : Vibration Mg ou Fe^{+3} lié à des OH.
- ❖ Un pic apparaitre à 712.0 cm^{-1} : Vibration Al-OH.

M peut être Mg, Al ou Fe.

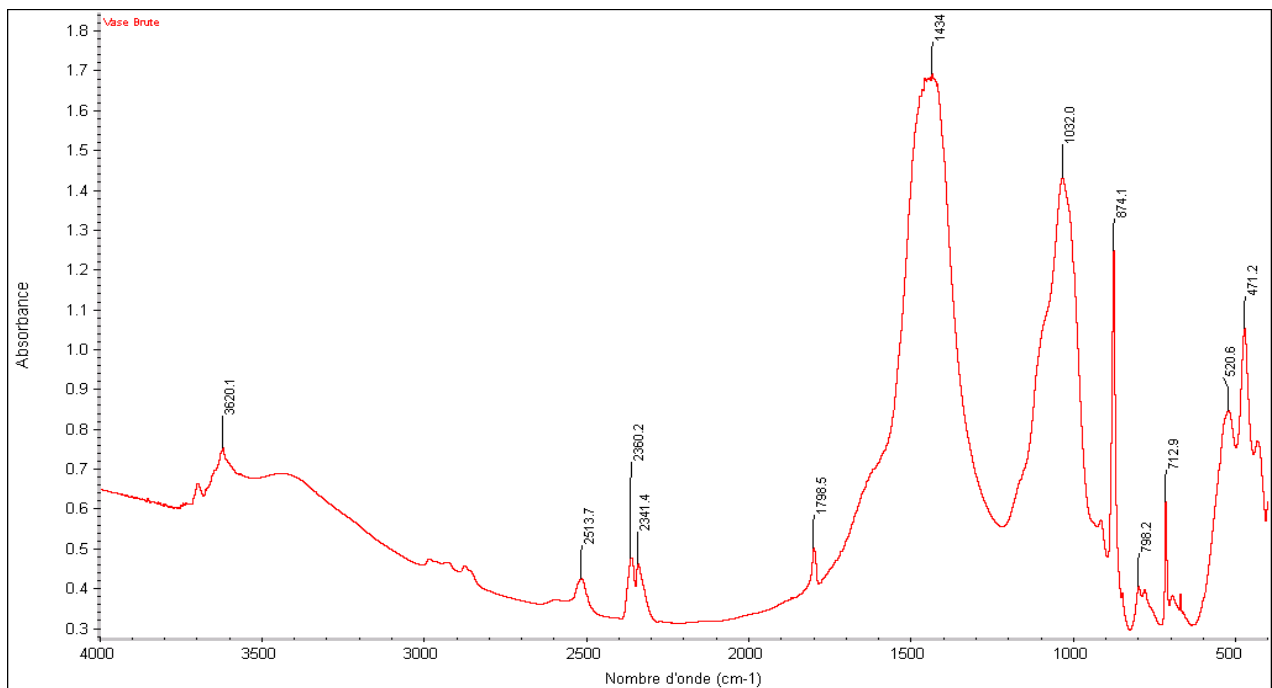


Figure II.2 : Spectre Infrarouge de la vase

II.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) c'est une technique d'analyse de choix a été utilisée pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides. Les images obtenues de la vase naturelle par un appareillage type JSM-6360, sont présentées sur la figure II.3 et II.4.

Les particules argileuses se présentent sous forme des grains arrondis du matériau qui sont de différentes tailles. Parmi ces grains, il y en a ceux qui sont libres et autres attachés. Les clichés d'agrandissement 5000 et 6000 montrent une superposition et un empilement de feuillets qui ne sont pas très bien définis, mais qui représentent sans doute les couches de feuillets d'argile.

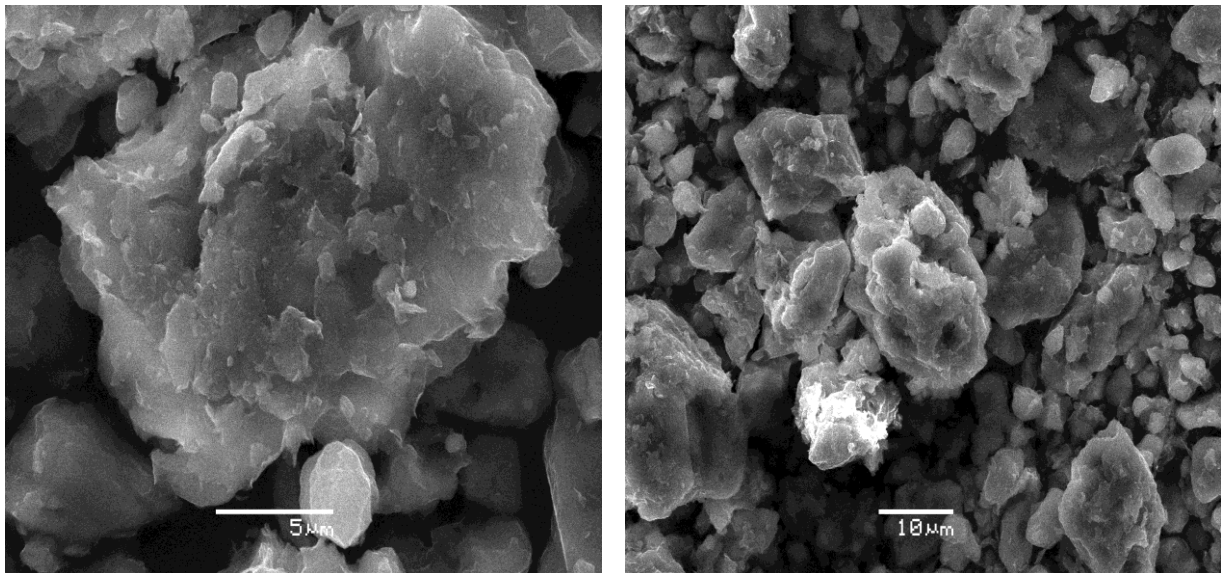


Figure II.3 : Clichés MEB de la vase brute agrandissement 5000 et 1600.

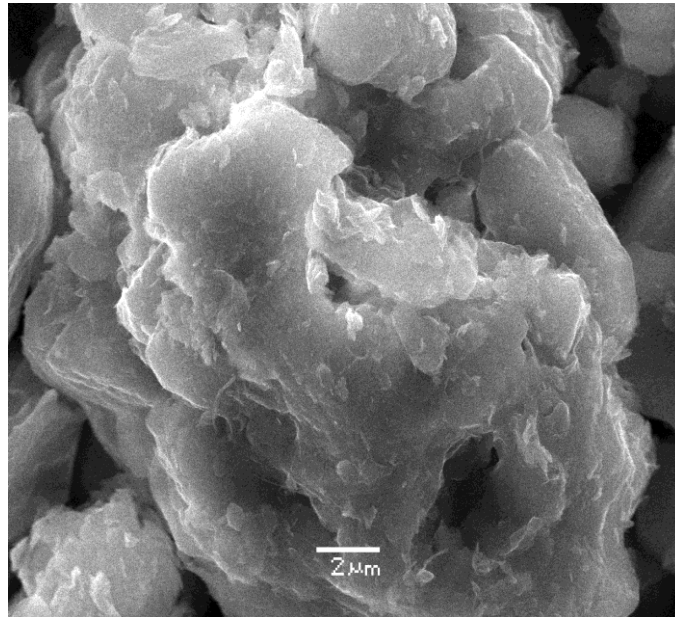


Figure II.4 : Cliché MEB de la vase brute agrandissement 6000.

II.1.5 Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD et ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Un certain nombre de transformations susceptibles s'affecte pendant un traitement thermique. Les minéraux détectés par DRX s'accompagnent des départs de H₂O.

L'origine des incidents observés en ATD réside dans la manifestation d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique [6]. Les résultats de cette analyse effectuée sous atmosphère inerte (N₂) sont représentés sur la figure II.5.

On note l'existence d'un grand pic endothermique qui débute vers 500°C, et qui se termine à 1000°C avec un petit crochet à 800°C, qui correspond vraisemblablement à la décarbonatation de la magnésie et de la chaux. Concernant l'ATG on constate la formation de quatre paliers de perte de masse différents :

Entre 0 et 200°C : départ d'eau libre

200 et 600°C : départ de l'eau de constitution et l'eau zéolitique

600 et 800°C : une perte considérable de masse générée par le dégagement de CO₂.

800 et 1000°C : ligne droite signe d'absence de perte.

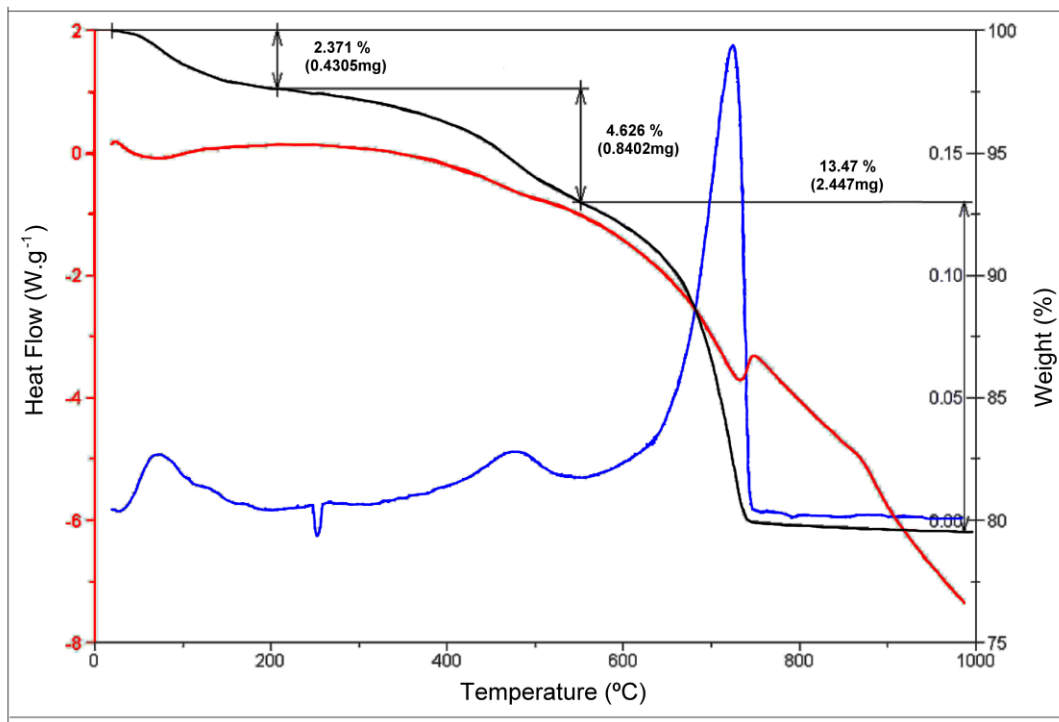


Figure II.5: Courbes ATG et ATD de la vase du Chorfa.

II.1.6 Propriétés physico-chimiques de la vase

II.1.6.1 Mesure l'acidité

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déterminer la nature de la surface de notre échantillon.

- ✿ On mesure le pH d'une suspension par addition, 1 gr de matériaux dispersés dans 100 ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 120 min puis filtrée. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre. Le résultat obtenu est le suivant:

Adsorbant	La vase brute
pH	8.57

Nous constatons que notre matériau en milieu aqueux a un comportement basique, du certainement à l'existence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la calcite.

II.1.6.2 Surface spécifique

Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique, parmi elles, il y en a celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et minéraux par rétention, d'où l'importance de connaître sa porosité. La mesure de la surface spécifique de la vase par la méthode B.E.T a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque ASAP 2010 .la mesure a été effectuée à 77 °K sur un échantillon de 0.5 g de la vase préalablement dégazé sous vide à 250 °C pendant 24h.

La surface déterminée par adsorption d'azote est de **70,84 m²/g**, elle est relativement acceptable par rapport à celles des argiles usuelles.

II.1.6.3 Point de zéro charge PZC

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro- Garcia et al. [7] et Sontheimer et al. [8] pour déterminer le PZC de la vase naturelle.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de KNO₃ (0,01 M) de volume 20ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO₃ est fixe, on y additionne 0,1g de la vase brute. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

La figure II.6, montre l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC de notre matériau.

Il est de **8,05** ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire la surface est chargée positivement.

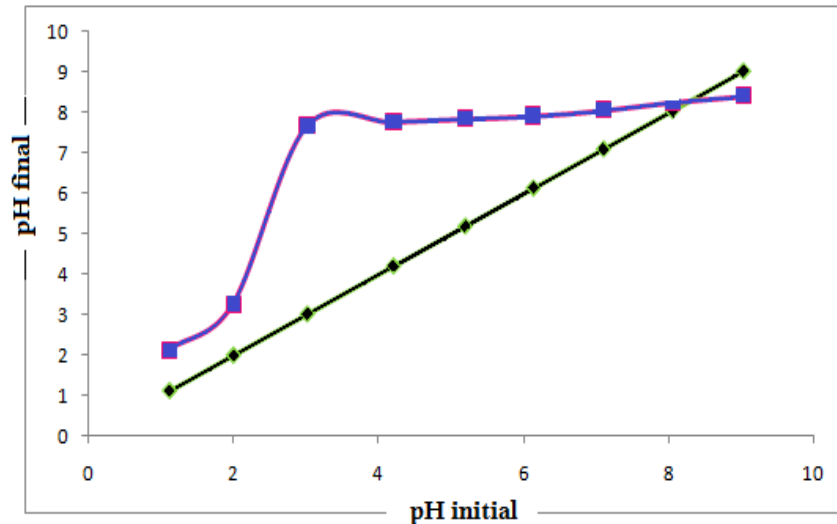


Figure II.6 : Détermination du point de charge nulle du la vase brute.

II.1.7 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

On définit la Capacité d'Echange Cationique (CEC) comme étant le nombre de cations monovalents capables de substituer les cations de 100 g du solide (C.E.C. en meqg /100 g d'argile).

II.1.7.1 Méthode de mesure

On introduit 1g d'argile broyée et séchée à 80°C pendant 24h dans 100ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 ml de solution une fois molaire de BaCl₂ est ajouté à la suspension en ajustant le pH à 8,2. Répéter cette opération deux fois afin d'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C et broyer finement l'argile obtenue.

En prend 0.5g d'argile traitée dispersée dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 4 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0.02 M. Attendre un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe (fig. II.7) conductance en fonction du volume de la solution titrante. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution.

Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suit :

$$CEC = 2C \times (V/m) \times 100$$

Avec:

C : concentration initiale exprimée en normalité = 0.02 N ;

V : volume de solution (ml);

m : masse d'échantillon en (g).

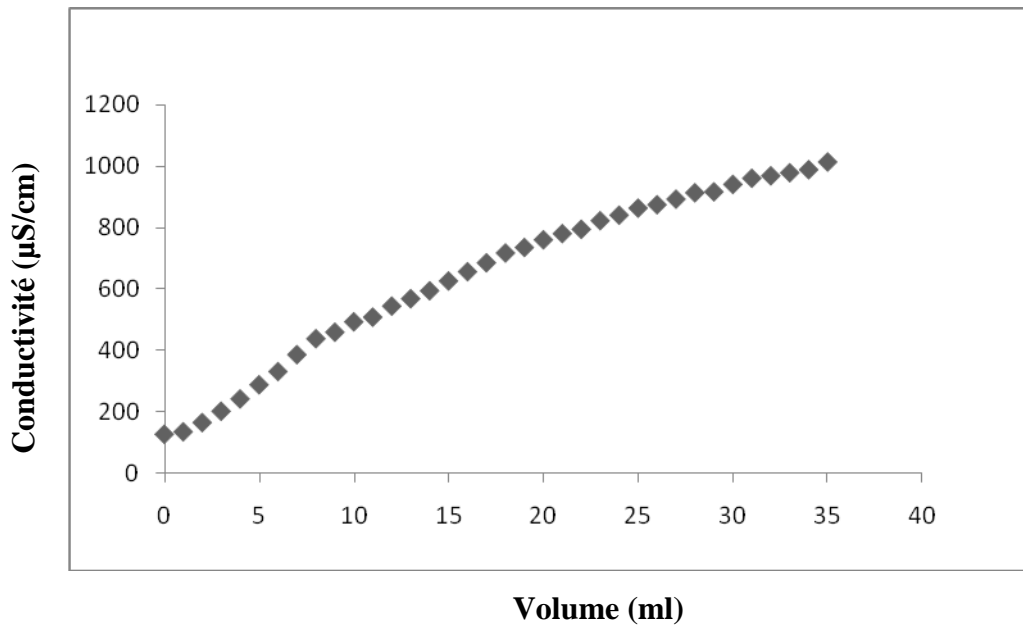


Figure II.7 : L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium.

- ✚ Le calcul donne un volume au point équivalent égale à **12 ml** de sulfate, ce qui correspond à une CEC d'environ **96 meqg/100g** d'argile.

II.2 CARACTERISATION STRUCTURALE DE L'Argile De Djebel Debbagh

II.2.1 Composition chimique

Le DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) est une argile de type halloysite de couleur grise, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement pour la fabrication de produits céramiques traditionnels et de briques réfractaires. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

*P. F. : Perte au feu

D'après ces résultats, on remarque que L'argile de Djebel Debbagh est une roche hydrothermale [9-10], nous avons constaté une dominance en Al₂O₃ et SiO₂, cette argile renferme des teneurs importantes en CaO et Fe₂O₃. Alors que la composition du kaolin se rapproche beaucoup que celle du kaolin indien [11], associée à une teneur importante en K₂O, ceci peut être dû à la présence d'une phase micacée. [12]

II.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [6,7] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

L'identification minéralogique de l'argile a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation CoK_α, de longueur d'onde $\lambda = 1,78897000 \text{ \AA}$. Les résultats ont été obtenus suite à un balayage effectué entre 5 et 90°. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Le spectre DRX de l'halloysite de référence (figure II.8) montre une réflexion basale, h, à 7,6 Å et une autre, hh, de très faible intensité à 10 Å. Cette dernière indique que l'halloysite est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée aux environs de 23,5°, correspondante à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire. Les réflexions (101) et (110) de quartz (q), à 3,343 et 2,456 Å, ainsi que celles (104) et (113) de calcite (c), à 3,036 et 2,284 Å, ont également été détectées. Leur faible intensité indique leur présence à l'état de traces.

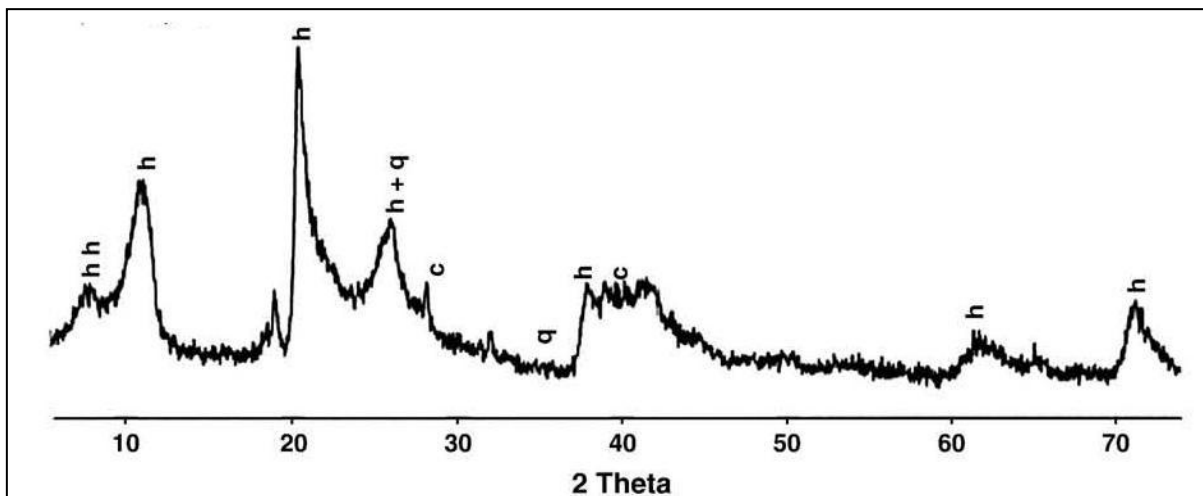


Figure II.8: spectre DRX de l'halloysite de référence

II.2.3. Infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres d'adsorption de nos échantillons ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-500 cm^{-1} . L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type Agilent (FTIR) Cary 630.

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm^{-1}) jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}). L'analyse des ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H ou (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi

qu'un grand nombre de groupements OH [16].

Nous avons représenté, sur la figure II.9, le spectre relatif à l'halloysite non

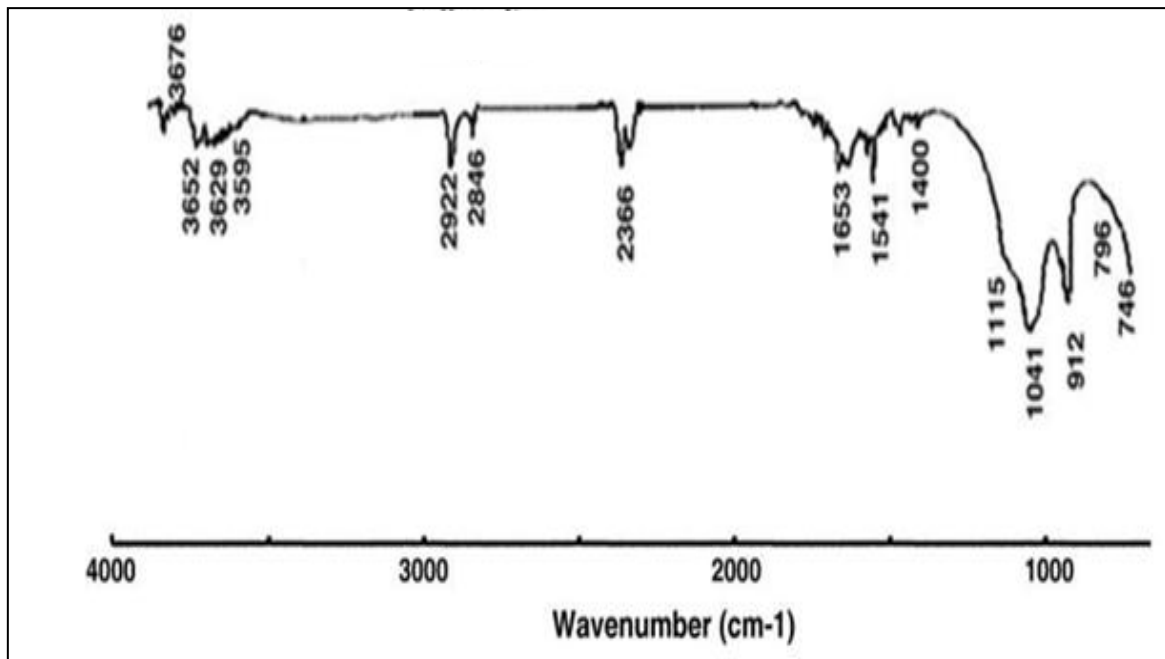


Figure II.9: Spectre FTIR de DD3

La figure II.9 met en évidence trois bandes dans la région spectrale 3700–3600 cm^{-1} , caractéristiques d'une halloysite, relatives aux groupements OH. A titre comparatif, la kaolinite, un minéral argileux de la même famille que celle de l'halloysite, présente quatre bandes d'absorption pour les mêmes groupements et dans le même domaine spectral [13]. L'intervalle 800-750 cm^{-1} permet également de distinguer entre une halloysite et une kaolinite bien cristallisée. Cette dernière présente deux bandes, à 796 et 746 cm^{-1} , à peu près d'égale intensité, tandis que pour DD3, la bande à 796 cm^{-1} est très réduite, parfois elle se résume à une légère inflexion.

Les trois bandes observées à 3676, 3652 et 3629 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH. Les deux premières sont dues aux OH de la surface interne. Les bandes à 3629 cm^{-1} et 3595 cm^{-1} sont assignées aux OH internes et à l'eau interfoliaire, respectivement [14].

Les bandes de déformation (bending) H-O-H se situent dans la gamme 1700-1500 cm^{-1} . Elles sont plus intenses et plus larges dans DD3, en comparaison avec la kaolinite [15]. La large bande centrée autour de 1653 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des molécules d'eau

adsorbées [16]. L'épaulement à 1115 cm^{-1} est dû au mode d'élongation de Si–O apical, tandis que les bandes à 1041 et 912 cm^{-1} sont causées par les vibrations d'élongation Si–O–Si et de déformation Al–O–H, respectivement [17].

Les bandes observées à 2922 , 2846 et surtout 1400 cm^{-1} révèlent la présence de calcite dans le matériau [18]. La présence de la calcite a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. La bande à 2366 cm^{-1} confirme la présence de quartz, corroborant également les analyses faites par DRX. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent la calcite et le quartz à l'état de traces [19].

II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface.

Les clichés de microscope électronique à balayage ont été effectués sur un microscope JSM-6360, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides, avec un agrandissement de $2500\times$ et $50000\times$ (figures II.10 et II.11, respectivement). Les particules argileuses se présentent sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ de longueur et de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Il s'agit vraisemblablement d'halloysite. Ce résultat est en conformité avec les valeurs théoriques de ces minéraux argileux, soit une longueur de tubes comprise entre 2 et $3\text{ }\mu\text{m}$ et un diamètre compris entre $0,01$ et $1\text{ }\mu\text{m}$ [20].

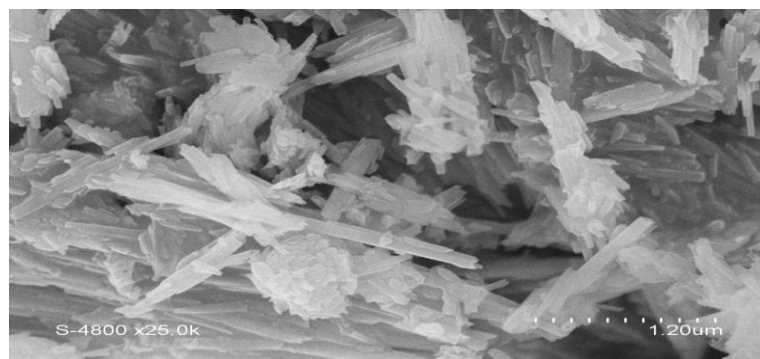


Figure II.10: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois

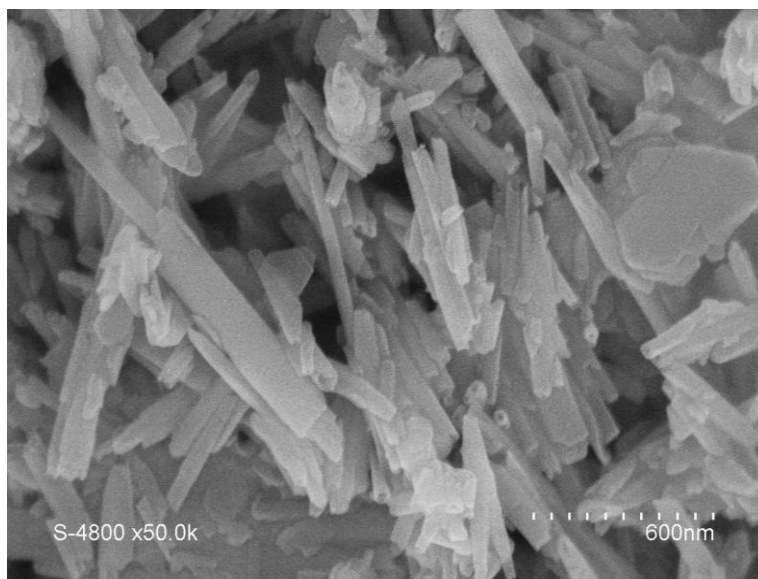


Figure II.11: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois

II.2.5 Propriétés physico-chimiques de DD3

II.2.5.1 Mesure l'acidité

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déterminer la nature de la surface de notre échantillon.

- ✿ On mesure le pH d'une suspension par addition, 1 gr de matériaux dispersé dans 100 ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 120 min puis filtrée. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre. Le résultat obtenu est le suivant:

Adsorbant	DD3
pH	6.37

Nous constatons que notre matériau en milieu aqueux a un comportement neutre, du certainement à l'existence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la calcite et au comportement acide des argiles.

II.2.5.2 Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et minéraux par rétention, d'où l'importance de connaître sa porosité. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique, parmi elles, il y en a celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). La mesure de la surface spécifique de la vase par la méthode B.E.T a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque ASAP 2010. La mesure a été effectuée à 77 °K sur un échantillon de 0.5 g de la vase préalablement dégazé sous vide à 250 °C pendant 24h.

La surface déterminée par adsorption d'azote est de **64.19 m²/g**, elle est relativement acceptable par rapport à celles des argiles usuelles.

La valeur de 64,19 m²/g trouvée, dans le cas de DD3, est approximativement la même que celle déterminée pour le même matériau, par Plötze et al., soit 62,9 m²/g, [21]; idem pour une halloysite provenant du Golan (56 m²/g) [22]. Des valeurs de 58 m²/g [23] et 56,2 m²/g [24] ont été respectivement obtenues pour des halloysites provenant de gisements situés en Nouvelle Zélande et en Australie.

II.2.5.3 La Capacité d'échange Cationique

On appelle capacité d'échange cationique d'un échantillon, la quantité de cations que celui-ci peut retenir à un pH donné. Ces cations sont les suivants: Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, Na⁺, Al⁺⁺⁺, H⁺. Elle est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile (meq/100 g). La capacité d'échange cationique de l'argile est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [25].

Tableau II.3. Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Argiles	CEC (meq/100g)
La vase de chorfa	96
Argile Djebel Debbagh	13,8

D'après le tableau (II.3), on constate que la vase de chorfa possède la plus grande Capacité d'échange Cationique par rapport à l'argile de DD3. Cette valeur est quatre fois supérieur de celle de l'illite de Fithian (USA) qui est égale à 23,1 meqg/100g [26].

Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [27, 28, 29-30].

Les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées sont kaolinite (3-15meq/100g), Smectites « montmorillonte » (80-100meq/100g), chlorite (5-15meq/100g). D'après ces données, on constate que la valeur de la CEC de l'argile de djebel debbagh se situe à l'intérieur de l'intervalle pour une argile de type kaolinite ou chlorite [31].

II.3. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons déterminé, par différentes techniques dont notamment la composition, la granulométrie, les propriétés physico-chimiques et la surface spécifique de la vase et l'argile DD3 utilisées dans ce travail. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IR, ATG, BET..). Les résultats obtenus montrent que :

- La silice et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de ces deux matériaux.
- Les deux adsorbants sont composés principalement d'illite plus le quartz et la calcite comme impuretés.
- Le traitement thermique de la vase à 600, 800 et 1000 °C a contribué au changement de la composition dont la disparition de quelque fraction argileuse telle que la montmorillonite et la kaolinite. Il y a également absence de carbonates à 900 °C.
- La surface spécifique de la vase est de l'ordre de 70,84 m² /g, cette valeur est supérieure à celle calculée pour l'argile, elle est égale à 64,19 m² /g.
- Le PZC de la vase est égale à 8,05 .
- La capacité d'échange cationique de ces deux matériaux est presque identique, elle est estimée à 96 meq/100g pour la vase et 13,8 meq/100g d'argile de DD3.

Références bibliographique :

- [1] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, (2003) Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736.
- [2] N. Güngör and S. Karaoglan, (2001) Interaction of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48, 168-175.
- [3] C. A. Jouenne, (1990) *Traité de céramiques et des matériaux minéraux*, Edition Septima, p.p. 219 et 507, Paris.
- [4] B. Benguella, (2009) Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [5] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautereau, (1982) *Minéralogies des argiles: structures et propriétés physico-chimiques*, Tome 1, 2^{ème} édition, Masson, Paris.
- [6] G. Alliprandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, Ed. Septima Paris, 1979.
- [7] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, *Langmuir* 14 (1998) 1880.
- [8] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*,
- [9] A. Boulmouk, Y. Berredjem, K. Guerfi et A.E.K. Gheid, (2004) Etude de l'Adsorption du Bleu de Méthylène sur un Kaolin Modifié Appartenant à la Famille Hallysite', *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, Vol. 14, N°1, pp. 155 – 165.
- [10] T. Chouchane, S. Chouchane and A. Boukari (2013) Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 16 N°2 313 – 335.
- [11] B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash, (2001) Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied clay Science*, 20, 65-71.
- [12] Nedjima Bouzidi, (2012) Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse du doctorat en cotutelle l'université de Bejaia, Algérie 'Ecole Supérieure des Mines de Saint de Saint-Etienne, France.
- [13] S. Shoval, S. Yariv, K.H. Michaelian, I. Lapidés, M. Boudeuille, G. Panczer, *Journal of Colloid Interface Science* 212 (1999) 523.
- [14] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *J. Colloid and Interface Science* 226 (2000) 318.

- [15] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, *J. Colloid and Interface Science* 210 (1999) 360.
- [16] V. Luca, S. Thomson, *J. Materials Chemistry* 10 (2000) 2121.
- [17] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, *Journal of Colloid Interface Science* 250 (2002) 379-393.
- [18] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman Hall, Londres, 1995.
- [19] S.R. Levis, P.B. Deasy, *International journal of Pharmaceutic* 243 (2002) 125.
- [20] S.Y. Lee, S.J. Kim, *Applied Clay Science* 22 (2002) 55.
- [21] M. Plötze, G. Kahr, R. Hermanns Stengele, *Applied Clay Science* 23 (2003) 195.
- [22] A. Singer, M. Zareui, F. M. Lange, *Stah, Geoderma* 123 (2004) 279.
- [23] S. R. Levis, P. B. Deasy, *International journal of Pharmaceutic* 243 (2002) 125.
- [24] G. J. Churchman, T. J. Davy, L. A. G. Aylmore, R. J. Gilkes, P.G. Self, *Clay Mineralogy* 30 (1995) 89.
- [25] M. L. Stul et W.J. Mortier, *The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. Clays and clay Miner*, 22,391-396, (1974).
- [26] X. Gu, L. J. Evans, *Journal of Colloid and Interface Sci.* 307 (2007) 317.
- [27] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, (2003) Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736.
- [28] B. Benguella, (2009) Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorant
- [29] J. M. Cases, F. Villiéras, L. Michot, (2000) Les phénomènes d'adsorption d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse, connaissance des propriétés structurales, textures et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773.
- [30] D. Merabet, H. Belkacemi, (2003) Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de tamzert (Algérie), *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28, 61-83.
- [31] Camille Truche, (2010) Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier).

CHAPITRE III

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA VASE

III.1 INTRODUCTION

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire [1]. Parmi ces métaux, le plomb et le zinc ; le zinc est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l'homme. Il joue un rôle essentiel dans le métabolisme de l'être humain. Les sources majeures de zinc dans l'environnement sont la fabrication d'alliages de cuivre et de bronze et la galvanisation [2].

Il est aussi utilisé dans les peintures, le caoutchouc, des plastiques, la cosmétique et des produits pharmaceutiques [3]. Le plomb peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air ; lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau, suite à des rejets industriels et à cause de son utilisation dans les essences. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de formes. Quelques études en Algérie ont donné une idée sur ce danger de pollution. Les réserves d'eaux naturelles de certaines régions, à proximité de zones industrielles, et pour lesquelles le zinc entre dans la composition de leurs rejets, sont contaminées [4]. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour éliminer ces métaux des eaux polluées comme la filtration sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse, nanofiltration et électrodialyse), la précipitation chimique, l'échange d'ions, la flottation, et les méthodes électrochimiques [5]. Le procédé d'adsorption sur les argiles [6] et sur les hydroxydes [7] a aussi prouvé son efficacité dans des travaux en laboratoire.

Ainsi, l'objectif de cette étude est d'étudier l'efficacité d'une argile algérienne pour l'élimination du zinc et plomb en solutions synthétiques d'eau distillée. Plusieurs paramètres réactionnels ont été testés pour déterminer l'efficacité du traitement.

III.2. ADSORPTION DU PLOMB ET DU ZINC PAR LA VASE

III.2.1. Technique d'extraction liquide- solide :

Les taux d'adsorption de Zn et Pb sont dosés par La spectroscopie d'absorption atomique qui est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces des métaux dans le milieu analysé.

III.2.2. préparation des solutions étalons :

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique. Des solutions mères (1000 g.mL⁻¹) de Pb (II) et de Zn (II) ont été préparées en dissolvant les quantités appropriées de PbCl₂, ZnCl₂.6H₂O dans de l'eau désionisée, respectivement.

Les solutions d'étalons de travail ont été préparées quotidiennement par dilution progressive des solutions mères. L'ajustement du pH a été entrepris en utilisant 0,1 mol.L⁻¹ HCl et 0,1 mol.L⁻¹ NaOH.

III.2.3. Procédure expérimentale

Des études sur l'adsorption d'ions métalliques ont été effectuées par lots. À cette fin, une portion d'adsorbants de 0,02 g mélangée avec une solution d'ions métalliques à 20 ml dans des tubes à bouchon de verre spéciaux a été agitée à une température contrôlée de (293 ± 1) K. Les concentrations initiales en métaux ont été fixées à 10 mg.L⁻¹ à moins d'indication contraire. Des expériences d'adsorption par lots ont été menées pour étudier l'adsorption d'ions métalliques à certaines valeurs de pH aqueux (2,0-11,0) et à la durée de contact (05-90 min). Après avoir atteint l'équilibre de sorption, la suspension a été filtrée à travers des filtres de 0,45 m et la concentration en métal dans la phase liquide a été déterminée à l'aide de FAAS. Tous les travaux expérimentaux ont été réalisés en triple et le résultat moyen a été présenté. Le pourcentage d'adsorption des ions métalliques a été calculé à l'aide de l'Eq. (III.1) et la capacité d'adsorption a été calculée en utilisant Eq. (III.2).

$$\text{Efficacité (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{(III.1)}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{(III.2)}$$

avec:

C₀; C_e: concentrations de metal (mg.L⁻¹).

V: volume de la solution (L),

M: masse de l' adsorbent (g)

Q_e : quantité de métal adsorbé à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

L'influence du temps de réaction, du pH et de la concentration initiale des métaux sur l'adsorption sont examinés.

III. 3.1-Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant adsorbant. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures), [8,9], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [10, 11].

L'étude de l'influence du temps contact a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant choisi (le Zn et Pb) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Le protocole expérimental se déroule comme suit :

A cet effet une quantité précise d'adsorbant (la vase) est ajoutée à 20ml d'une solution contenant une concentration de plomb et de Zinc de 30 ppm, sous agitation magnétique constante de 500 tours /min à 25 °C.

La détermination de la concentration d'équilibre est faite à des intervalles de temps réguliers, avec des temps de contact variant entre 5, 15, 20, 30, 40, 60 et 90 minutes.

Nous rapportons les résultats de cette étude sur la Figure III. 1.

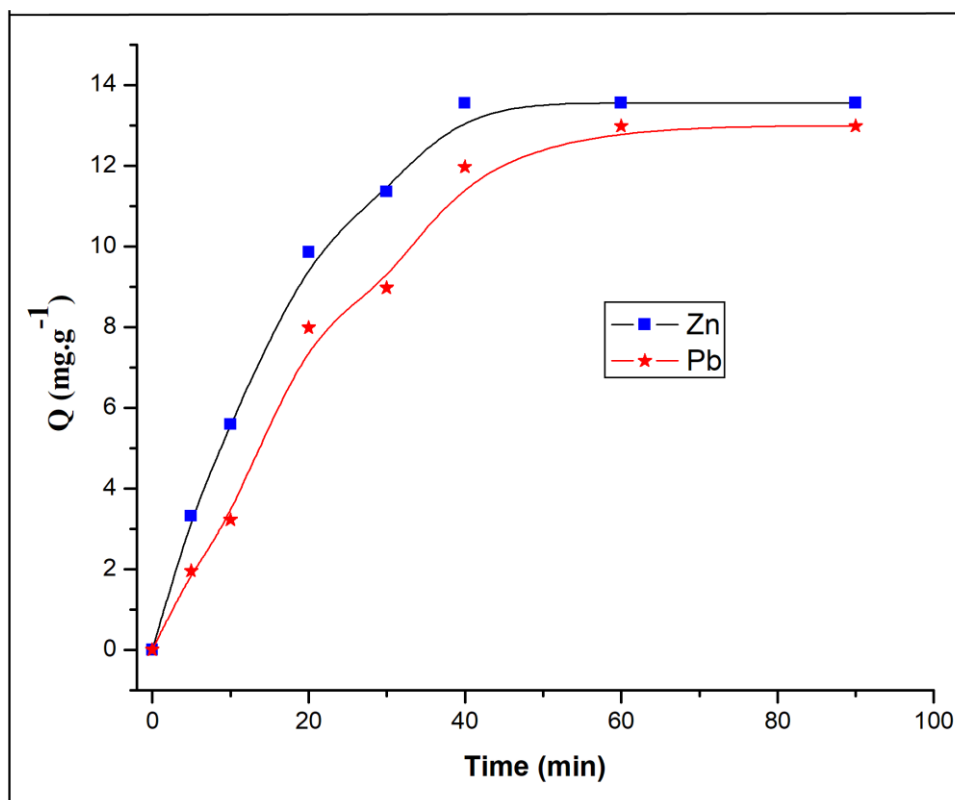


Figure III. 1 Influence du temps de contact sur l'adsorption du Zn et Pb Sur la vase; pH = 8. Ci=30ppm

La courbe représentée sur la figure III. 1, nous montre que la cinétique d'adsorption du Zn et pb sur la vase est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 40a 50 minutes de contact quelque soit la concentration initiale.

Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat l'étape initiale est donc déterminante. Le processus est ensuite ralenti et les cinétiques sont lentes, ce qui mène à conclure que la 1^{ère} étape probablement di fusionnelle est l'étape limitant. Les temps de contact ou temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont déduits des cinétiques d'adsorption, ils seront fixés pour la suite des expérimentations.

L'évolution des cinétiques de fixation du zinc et du plomb sur les argiles démontre avant tout la réversibilité des échanges mis en jeu et la nature physique des interactions argile-métal. Diverses études réalisées sur des matériaux tels que le cuivre, le zinc, le plomb ou le mercure confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par les argiles [12,13]. Sur des sédiments, la fixation de métaux, tels que le cadmium, le zinc, le plomb et le cuivre, est également relativement rapide et la fixation se déroule en quelques heures. Toutefois, cette réaction aboutit à un état de pseudo – équilibre.

Cette perturbation de l'équilibre par des phases d'adsorption et de désorption successives pourrait être attribuée aux différences d'énergie de liaison site sédimentaire/métal, résultat de la variation de la concentration en sédiment [14].

Le même résultat a été obtenu pour l'adsorption du plomb par les déchets traités [15]. Dans une étude d'adsorption de Pb(II) et Cu(II) par la kaolinite [16]. Le temps d'équilibre de l'adsorption du plomb (II), Cadmium (II) et le Cuivre (II) par la Chitosane est de 50 minute [17].

II. 3.2- Influence du pH

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du plomb et zinc sur la vase nous avons mené une série d'expériences à différents PH compris entre 2, 5,6 et 8, par l'ajout de HCl (1M) ou NaOH (1M) pour l'ajuster à la valeur désirée. Une suspension d'argile est préparée par mise en solution de 0,02 g d'argile, dans 20 ml d'une solution contenant une concentration de plomb et de Zinc de 15 ppm pendant un temps de contact de 4 heures à 25°C.

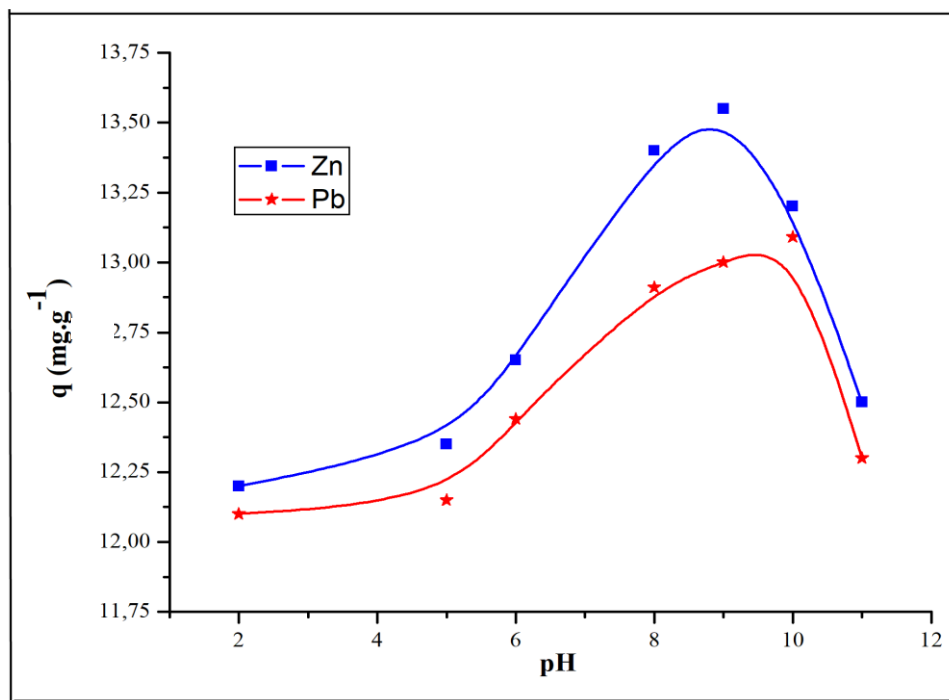


Figure III. 2 Influence du pH sur l'adsorption du Zn et Pb Sur la vase; t= 4 h, Ci=30ppm

Le pH initial des solutions métalliques a été considéré par de nombreux auteurs comme le paramètre majeur contrôlant les processus d'adsorption des métaux [18, 19]. Dans cette étude, les expériences d'adsorption ont été menées dans la plage de pH de 2,0-11,0 et les résultats obtenus sont présentés à la Fig.III.2. Il est évident que le pourcentage d'adsorption augmente

de manière significative lorsque le pH augmente de 2,0 à 5,0 puis se maintient presque constant à un pH de 5,0 à 9,0. Ce phénomène s'explique par le fait que les interactions d'échange d'ions existent entre l'adsorbant et les ions métalliques. Avec la diminution des valeurs de pH, la quantité de groupes carboxyliques ionisés diminue, ce qui conduit à un affaiblissement des interactions d'échange d'ions. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 8, notamment pour le zinc. Par ailleurs, ces résultats confirment que la vase a abouti à une meilleure adsorption du zinc que le plomb. Un pH bas (inférieur à 5), il existe une compétition entre les ions H^+ en solution et les ions Zn^{2+} et / ou Pb^{2+} , ce sont les H^+ qui sont préférentiellement fixés. Il y aurait compétition entre Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} libéré par les sites octaédriques de l'argile en solution acide [20].

Dans de telles conditions expérimentales, les performances d'adsorption sont médiocres. Des résultats similaires ont également été rapportés par plusieurs chercheurs précédents pour l'adsorption d'ions métalliques avec différents adsorbants [21]. Afin d'assurer une adsorption quantitative et d'éviter l'hydrolyse des ions métalliques à des pH plus élevés, un pH de 6,0 est choisi comme pH optimal pour des études ultérieures.

III. 3.3- Influence de la masse d'adsorbant :

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant une série d'expériences a été menée pour diverses masses d'argile activée et non activée. Les masses choisies sont : 0.05, 0.1, 0.2 et 0.3g. Chaque masse est mise en contact avec 20ml d'une solution aqueuse de plomb et de Zinc, sous une agitation constante de 500 tours /min et une température de 25 °C pendant 4heures.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III.3).

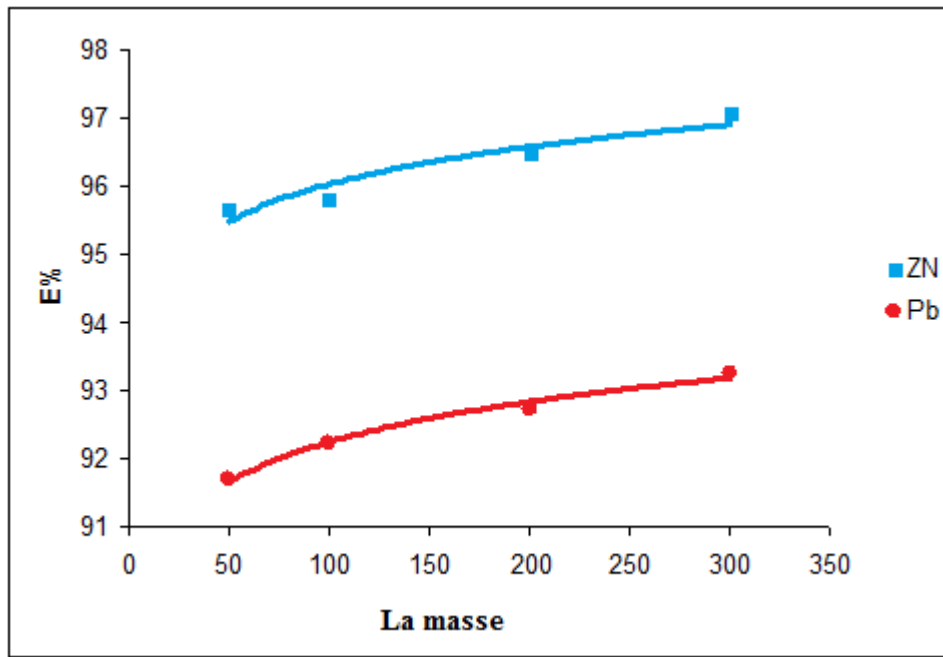


Figure III.3 : L'influence d'adsorption du Zn^{+2} et Pb^{+2} par La vase en fonction de la masse $C_i = 15ppm$, $pH = 8$, $t = 4$ heures

Le graphe obtenu permet de faire les remarques suivantes :

- La quantité adsorbée en Zn^{2+} et Pb^{+2} croît avec la masse d'adsorbant.
- Les taux adsorbés en sont élevés avec le zinc qu'a avec le plomb.
- Pour une masse équivalente d'adsorption, le taux de Zn^{2+} éliminé est l'égerment plus important.
- L'adsorption en Zn et pb est maximale à partir de **0.3 g** ; au-delà, l'adsorption demeure constante.
- La masse optimale déduite est de 3g/l.

III.4. Description des isothermes

III.4.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme d'adsorption représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéaires à travers la méthode des moindres carrés. Nous avons appliqué par la suite, le modèle Langmuir –Freundlich dans le but de décrire les isothermes expérimentales. La représentativité d'un modèle théorique vis à

vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination, R^2 , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable.

III.4.2 Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle suivant [22]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(III.3)}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir des droites $C_e/Q_e = f(C_e)$. Le **tableau III.1** présente la capacité d'adsorption maximale q_{\max} , la constante de Langmuir K_L et le coefficient de corrélation (R^2).

Tableau III.1 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

ION	T°C	Q_{\max}	K_L	R^2
Pb ⁺²	20	42.73	0.231	0.9838
Zn ⁺²	20	131.57	0.01546	0.769

- Nous avons appliqué le modèle de Langmuir pour notre matériau à différentes températures.
- Les droites obtenues ont des pentes négatives pour le cuivre (Zn⁺²), ces résultats sont considérés comme insignifiants en termes d'adsorption. Par conséquent ils n'ont pas été présentés dans ce manuscrit.
- Les facteurs de corrélation R^2 (qui exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres), montre que les isothermes d'adsorption du Pb²⁺ et le Zn⁺² par la vase est mieux décrites par le modèle de Langmuir.

Les très faibles représentativités de ce modèle pourraient s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbat-adsorbat. Il a été montré auparavant que, pour les isothermes de type S, l'attraction adsorbat-adsorbat devient prépondérante, au fur à mesure que la quantité adsorbée augmente.

III.4.3. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich exprimé par la relation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(III.4)}$$

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $\ln Q_e = f(\ln C_e)$. Les principaux résultats figurent dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Ion	T (°C)	K _F (L/mg)	1/n	R ²
Pb ⁺²	20	0.8301	0,3308	0,9061
Zn ⁺²	20	11,33	0,8818	0,9882

Selon les résultats obtenus, le modèle de Freundlich est plus adapté à l'adsorption de ces métaux que le modèle de Langmuir. Ce résultat est justifié par les valeurs entre 0,90 à 0,98 des coefficients de régression R².

Quant aux valeurs du coefficient 1/n, elles sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique d'une adsorption favorable. Lorsque la concentration initiale en plomb augmente, le pourcentage de Pb et de Zn adsorbé sur le solide diminue car le nombre de sites disponibles diminue.

Le taux de sorption est donc relativement plus important pour les faibles concentrations. Le nombre de sites disponibles pour la sorption est un facteur limitant.

Un bon accord, entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich, a été aussi trouvé dans le cas de différents systèmes adsorbat-adsorbant, telle que l'adsorption du plomb et cadmium avec la kaolinite [23], illite [24], et montmorillonite modifiée [25].

Le paramètre d'intensité, 1/n, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n=1, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n<1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n>1 l'adsorption est faible, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [26].

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que le rapport 1/n est inférieur à 1, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption des deux métaux, plomb et Zinc.

III.5. Modèles cinétique

La cinétique d'adsorption, démontrant le taux d'absorption de soluté, est l'un des aspects les plus importants de l'opération définissant l'efficacité du processus. Afin d'évaluer le mécanisme cinétique qui contrôle le processus d'adsorption, les données expérimentales sont interprétées par les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et Elovich La forme linéarisée de l'équation du taux de pseudo-premier ordre (figure III.4) est donnée par eq. (III.5)

III.5.1. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de la vitesse du premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [27] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{(III.5)}$$

La courbe représentant la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps t est montrée dans la figure III.4

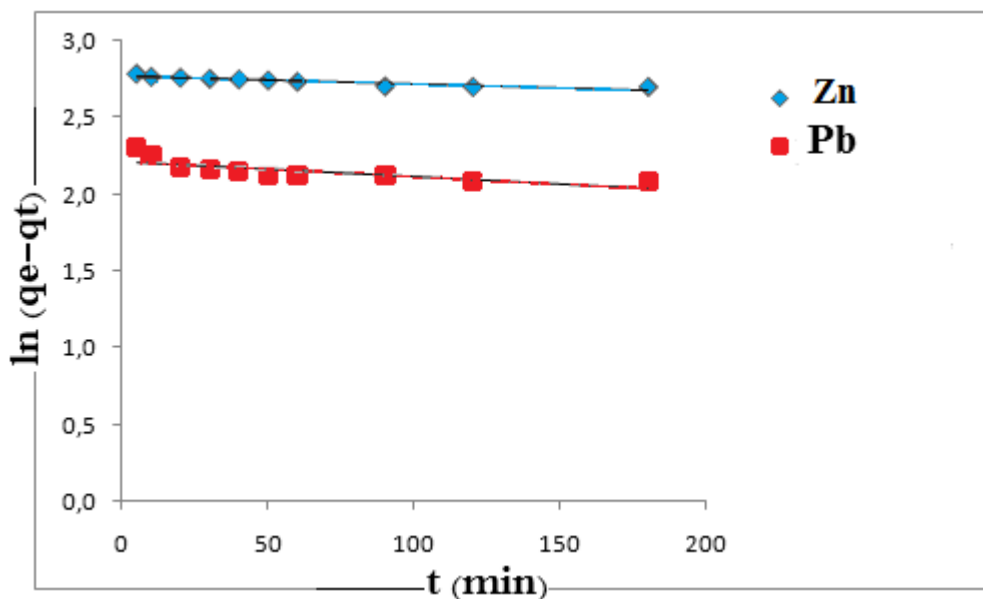


Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Zn (II) et du Pb(II) par La vase.

D'après les valeurs regroupées dans la figure III.4 , il est fort intéressant de penser que le système de sorption n'est pas une réaction de pseudo premier ordre, et que, l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du plomb et de zinc compte tenu des valeurs faibles de R^2 0,875 et 0,625 respectivement.

III.5.2. Modèle pseudo seconde ordre

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante [28]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.6})$$

Le tracé de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ nous permet de calculer la constante de vitesse K_2 . Les courbes sont représentées dans la figure III.5.

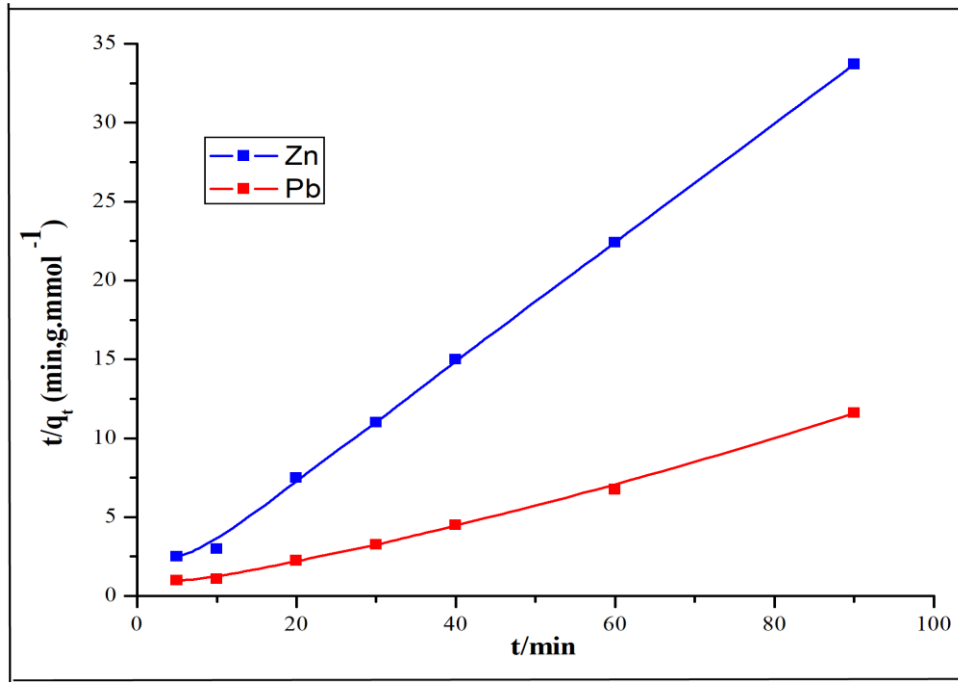


Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du Zn (II) et Pb(II) par la vase.

Pour ce qui est du modèle de pseudo 2^{ème} ordre, les valeurs du q_e pour le plomb et le zinc sont respectivement 2,08 mg/g, 1,66 mg/g. Cependant, l'adsorption du Pb (II) et du Zn (II) sur la vase justifie encore que la cinétique obéit au modèle du pseudo second ordre car les valeurs de R^2 0,999 et 0,998. Ces résultats réaffirment ceux de plusieurs études [29 – 31], qui ont précisé dans leurs travaux que les cinétiques d'adsorption des polluants suivent le modèle du pseudo second ordre.

III.5.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [32,33].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.7})$$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure III.6.

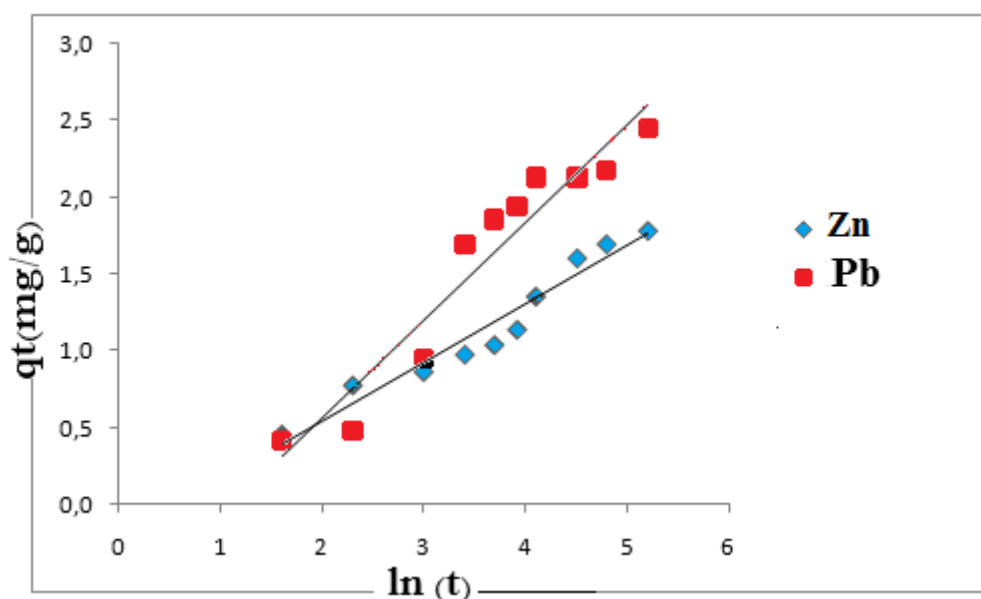


Figure III .6 : Cinétique d’adsorption par le modèle d’Elovich du Zn (II) et Pb(II) par La vase.

D’après la figure ci-dessus, on remarque que les données théoriques du modèle Elovich s’éloignent des données empiriques. Le facteur de corrélation de l’équation linéaire est plus proche du modèle du pseudo second ordre pour les deux métaux plomb et Zinc.

Le tableau III.3 rassemble les différentes valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation obtenus à l’aide de la régression linéaire, étudiées par les deux modèles cités ci-haut.

Tableau III.3 : Constantes des modèles cinétiques d’adsorption du plomb et Zinc.

Modèle	Elovich			Pseudo second ordre		
	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2	K_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2
Zn ⁺²	0,21	1,57	0,921	0,109	1,66	0,998
Pb ⁺²	4,45	2,63	0,946	0,017	2,08	0,999

D’après les résultats obtenus dans le tableau, Nous constatons une bonne conformité des données expérimentales avec le modèle pseudo-second-ordre.

La bonne adéquation ($R^2 = 0,99$) des données expérimentales pour les ions Pb^{+2} et Zn^{+2} indique une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. La quantité d'adsorption calculée est proche à celle expérimental.

III.6. Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La même démarche scientifique précédente a été suivie. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du cation métallique. Cette équation thermodynamique est associée à la relation de Vant'Hoff [34] :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad \text{(III.8)}$$

L'équation (III.10) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [35] :

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad \text{(III.9)}$$

Sachant que : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Le coefficient de distribution de sorption K_d est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée Q_e sur la quantité du colorant restante en solution ($mg.cm^{-3}$) [36], il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = Q_e / C_e \quad \text{(III.10)}$$

Le tracé des droites $\ln k_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH (pente de la droite) et de l'entropie ΔS (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (III.9). Sont représentées dans le tableau III.4.

Tableaux III.4 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du Plomb et Zinc par la vase de Chorfa

Ion	C ₀ (ppm)	Equation	R ²	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)		
						303K	313K	323K
Pb⁺²	40	Y= -5864x +15,28	0,952	48,67	0,126	-10,43	-8,57	-7,91
	80	Y= -819x +4,620	0,998	6,79	0,0383	-7,96	-7,99	-8,04
	120	Y= -1659x +2,392	0,957	13,76	0,028	-7,70	-7,66	-7,30
Zn⁺²	10	Y= -2507x +5,354	0,950	20,80	0,044	-7,26	-7,07	-6,36
	30	Y= 2493x -10,97	0,973	23,01	90,11	-3,82	-7,95	-8,63
	60	Y= -2141x +8,262	0,842	14,31	40,45	-0,08	-0,12	-0,56

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du Pb (II) sur la vase se fait avec spontanéité et faisabilité. Les valeurs positives de ΔH^0 entre 7-48,67 KJ/mol suggèrent que le processus d'adsorption semble être endothermique [26].

La variation d'entropie (ΔS^0) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les cations du plomb à l'interface solide-liquide sont moins organisés que ceux de la phase liquide. Cela signifie qu'avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné.

Nous avons distingué également que, ΔG^0 diminue avec l'augmentation de la température. Ceci peut expliquer que la spontanéité existe, à des faibles températures. $\Delta G^0 < 0$ ceci confirme que la réaction est favorable.

En général, les sorptions de nature physique ou chimiques peuvent être classées suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. Elle est de nature physique car les valeurs trouvées sont inférieures à 40 kJ/mol [37 - 39].

Autre constatation, il s'agit des valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 qui symbolisent un signe positif contrairement aux valeurs de ΔG^0 qui sont négatives pour l'adsorption du plomb. Les mêmes résultats ont été obtenus par sur une montmorillonite [40] et par Sari sur une kaolinite [23,41], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

Les résultats obtenus n'étaient valables que pour les concentrations initiales de zinc inférieures à 100 ppm.

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques (**Tableau III.4**) montre que le processus d'adsorption du zinc sur la vase, est réalisé d'une façon spontanée et favorable ($\Delta G < 0$).

En se basant sur ce qui précède, il apparaît que l'adsorption du zinc par la vase est de nature physique ($\Delta H^\circ < 40$ kJ/mol).

III.7. Conclusion

Le but de notre étude était de tester le pouvoir de la vase de chorfa (argile algérienne) vis-à-vis de l'élimination du zinc et du plomb.

La présente étude traite de l'adsorption d'ions métalliques, de Zn (II) et de Pb (II) sur du limon provenant de solutions aqueuses. Les effets de la valeur du pH et du temps de contact, de la cinétique, des isothermes d'adsorption sont examinés dans des expériences par lots. Il a été constaté que pH 9,0 est le meilleur pH pour obtenir la quantité maximale d'adsorption; de plus, l'équilibre de l'adsorption peut être atteint en 60 minutes pour tous les ions métalliques étudiés. L'étude cinétique révèle que le taux d'adsorption est rapide et peut être modélisé de manière satisfaisante par une équation de pseudo-second ordre. Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich pour les ions métalliques sur Silt ont été étudiés, ce qui montre que le modèle de Freundlich correspond le mieux aux données d'adsorption. Les études de régénération montrent que Silt peut être utilisé à plusieurs reprises sans modifier de manière significative ses capacités d'adsorption pour l'adsorption de Zn (II) et de Pb (II) à partir de solutions aqueuses.

Les résultats de l'étude cinétique pour la rétention de ces métaux, montrent que la rétention est rapide, elle est presque instantanée (à la première heure).

Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre, qui est contrôlé par Elovich. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélations. Les isothermes d'adsorption sont de types: S, et ils sont généralement décrits par le modèle de Freundlich.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption des métaux montre que le processus de sorption est endothermique ($\Delta H > 0$), donc favorisé par une augmentation de la température.

References bibliographies

- [1] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBERTENOV T.Z., GAID A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, Vol.13, n° 2, 33-40.
- [2] ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M., SARZANINI C., MENTASTI E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, 37, 1619-1627.
- [3] ACHOUR S., YUCEF L. (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique, *LARHYSS Journal*, n°2, 69-81.
- [4] ARIAS F., SEN T.K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study, *Revue Source Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, Vol. 348, no1-3, 100-108.
- [5] BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. (1982). The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 46, 1253 - 1265
- [6] BASTA N.T., TABATABAI M.A. (1992). Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils, *Soil Sci.*, Vol. 153, n°2, 108-114.
- [7] BENJAMIN M.M. LECKIE J.O. (1981). A conceptual model for metal ligand-surface interactions during adsorption, *Environ. Sci. Tech.*, 15, 1050-1057
- [8] Garcia-Miragaya J., Page A. L. (1977) – Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721.
- [9] AUBOIROUX M. (1998)- Affinity of different metal cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) for calcium montmorillonite. Experimentation and applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- [10] Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G. (1980)– Heterovalent, ternary cation exchange equilibria : NH_4^+ - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969.
- [11] Siantar D. P., Fripiat J. J. (1995)– Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407.

- [12] BENDJAMA Z. (1982). Sorption of mercury by Algerian activated bentonites, Thèse de Magister en Génie – Chimique, E.N.P.
- [13] STEGER H.F. (1973), On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, *Clays and Clays minerals*, 21, 429 – 436.
- [14] SERPAUD B., AL – SHUKRY R., CASTEIGNEAU M. (1994). Adsorption of heavy metals by surface stream sediments, *Rev. Sci. Eau*, 7, 4, 343 – 365.
- [15] L. Tie, Jianfeng , S. Shutong Huang , L. Na , Y. Mingxin ,Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water, *Applied Clay Science* ,2014.
- [16] X.S. Wang, J. Huanga, H.Q. Hu, J. Wang, Y.Qin, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite; *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, 2007.
- [17] L. Xiao-ming , W. Zheng , W. Dong-bo, Q.Yang , C. Jian-bing , X. Yue , S.Ting-ting, Guang-ming Zeng , Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 258 , 148–153, 2010.
- [18] Zehhaf A., Benyoucef A., Quijada C., Taleb S., Morallón E., Algerian natural montmorillonites for arsenic(III) removal in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12(2): 595-602 (2015).
- [19] Mekhloufi M., Zehhaf A., Benyoucef A., Quijada C., Morallon E., Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environmental Monitoring and Assessment*. **185**(12): 10365-10375 (2013).
- [20] Zehhaf A., Benyoucef A., Berenguer R., Quijada C., Taleb S., Morallon E., Lead ion adsorption from aqueous solutions in modified Algerian montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **110**(3): 1069-1077 (2012).
- [21] Ouadjenia F., Marouf R., Schott J., Yahiaoui A., Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt. *Arabian Journal of Chemistry*. **6**(4): 401-406 (2013).
- [22] G. Bereket, A. Aroguz. Z. et Özel M. Z, Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Colloid and Interface Science* 187, 338–343, 1997.

- [23] A.I. Ivanets , N.V. Kitikova , I.L. Shashkova , O.V. Oleksiienko , I. Levchuk b , M. Sillanp , Removal of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 , 981–987, 2014.
- [24] Z. Shufeng, L. Fujian, Z. Renxian , Q. Chenze , Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite, and pillared clays, *Catalysis Communications* 22 , 1-5, 2012.
- [25] Y.Q. Zheng, S. Dengb, L. Niu, F.J. Xu, M.Y. Chai, Gang Yu, Functionalized cotton via surface-initiated atom transfer radical polymerization for enhanced sorption of Cu(II) and Pb(II), *Journal of Hazardous Materials* 192 , 1401– 1408, 2011.
- [26] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids., *Am.J. Chem.Soc.*, 38: 2221-2295, 1916.
- [27] J. Ming-qin , J. Xiao-ying , L. Xiao-Qiao , C. Zu-liang , Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay , *Desalination* 252 , 33–39,2010.
- [28] I. Ghorbel-Abid, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi , Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent, *Desalination* 256 , 190–195, 2010.
- [29] H. Bingjie, L. Hanjin , Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, *Applied Surface Science* 257 , 769–775,2010.
- [30] C. TIEN, Adsorption calculations and modelling, Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA, USA, 1994.
- [31] U.K. Saha, S. Taniguchi, K. Sakurai, *Soil Sci.Soc.AmJ.*65, 694, 2001.
- [32] W. Pingxiao ,Q. Zhang ,D. Yaping , Z. Nengwu , Z. Dang , L. Ping , W. Jinhua ,W. Xiangde , Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite , *Geoderma* 164 , 215–219, 2011.
- [33] Y. Guang-Xi , H. Jiang, Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater, *water r e search* 4 8 , 3 9 6 - 4 0 5,2014.
- [34] C. Kim, Y. Lee, S.K. Ong , Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere* 51, 845-853, 2003.

- [35] M.J. Temkin, V.Pyzhev, Recent modifications to langmuir isotherms., Acta physiochim USSR., 12: 217-225, 1940.
- [36] W.D. Harkins, E.J.Jura, The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids. J. Chem. Phys, 12: 112-113, 1944.
- [37] L. Xiang , L. Duu-Jong ,Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters , Bioresource Technology , 2014.
- [38] K. Rout, A. Dash, M. Mohapatra, S. Anand, Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties, Journal of Environmental Chemical Engineering 2 , 434–443,2014.
- [39] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng,S. Liang, M. Long, Chem. Eng.J.143, 117,2008.
- [40] P.N. Pathak , G.R. Choppin ,J. Radioanal. Nucl. Chem.270, 299,2006.
- [41] J.C. Echeverría, M.T. Morera, C. Mazkiarán and J.J. Garrido, Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. Environ. Pollut. Environ Pollut. 101 (2), 275-84, 1998.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU DDT PAR LA VASE ET L'ARGILE

Introduction

Le sol, en tant que moyen de décontamination, offre un grand nombre de processus permettant de détruire les substances organiques. En tant que tel, une accumulation progressive de pesticides biologiques semble peu probable. Malheureusement, les propriétés chimiques et physiques de certains insecticides et herbicides leur confèrent une certaine résistance aux processus de destruction naturels des sols.

Les pesticides appartiennent à la grande famille des polluants organiques. Ils sont destinés à lutter contre les parasites des cultures. La diffusion des pesticides dans la nature engendre une pollution des différents compartiments de la biosphère et peut induire des effets toxiques sur les êtres vivants de la biomasse terrestre et aquatique. Les pesticides peuvent subir différents processus de transformation dans le cycle biologique naturel. Le DDT appartenant à la famille des organochlorés a été choisie pour cette étude. L'objectif scientifique général a été de mieux comprendre les facteurs régissant la sorption et le transfert de cet herbicide dans différents sols algériens. Afin de répondre à cet objectif, nous avons adopté une démarche de travail reposant sur des expérimentations au laboratoire qui nous ont permis d'identifier les principaux paramètres gouvernant l'adsorption.

A ce jour, l'adsorption du DDT sur les sols / sédiments a également été étudiée. Les capacités d'adsorption du DDT sur le sol et les sédiments étaient significativement différents, et la séquence des capacités d'adsorption était composée de sol organique, de sédiments de ruisseau, de loam sableux de Beverly et du champ de Zplain [1, 2]. La quantité d'adsorption de DDT sur l'argile primaire était inférieure à celle des argiles organiques [3]. Bien que ces résultats puissent fournir certaines informations sur l'adsorption du DDT dans le sol, on en sait peu sur le mécanisme d'adsorption du DDT sur les sols.

IV.1 Préparation des solutions

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé de la solution mère en DDT d'un volume de 1 L à une concentration $C_0 = 1000$ mg/L. Pour cela, On dessous 1g de pesticide DDT dans 1000 ml d'eau+ éthanol (700 ml eau+300 ml éthanol).

IV.2 Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption, 0,1 g du solide est mélangé avec 20 ml de solution de DDT, à la concentration désirée. Par la suite, le mélange est filtré, en premier lieu, et centrifugé dans une seconde étape. Quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible de type **SP-UV200S**. La quantité

adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{(IV.1)}$$

D'où Q_e est la quantité adsorbée (mg/g) ; C_0 est la concentration initiale (mg/L) ; C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), V est le volume de la solution (L) ; m est masse du solide (g).

IV.3 Courbe d'étalonnage

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un pesticide commerciale le DDT(Dichlorodiphényltrichloroéthane) par les deux argiles.

Avant de procéder à la cinétique d'adsorption, il est essentiel de réaliser des expériences afin de déterminer les propriétés spectrophotométriques des pesticides étudiés par UV-Visible : détermination de la longueur d'onde maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert.

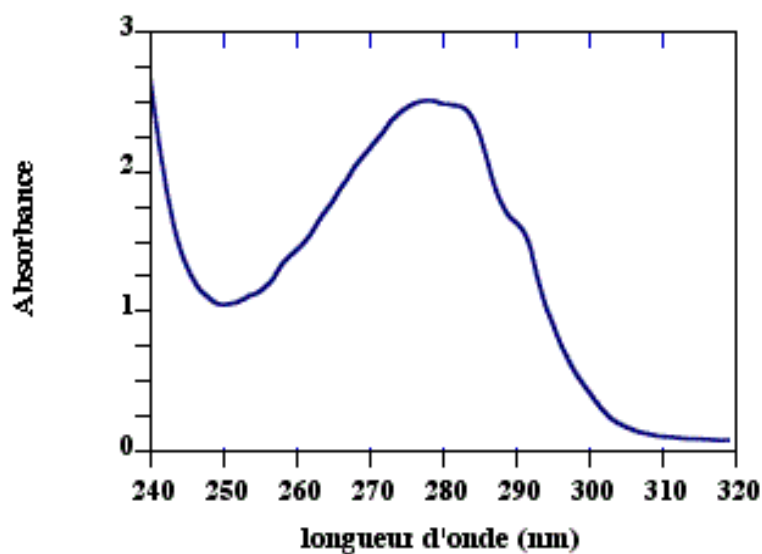


Figure IV.1. Détermination de λ_{\max} de DDT

Le spectre d'absorption UV-visible montre la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption pour le pesticide étudié DDT (tableau IV.1).

Tableau IV.1. Détermination des λ_{\max} de pesticide

Pesticide	λ_{\max} (nm)
DDT	280

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{IV.2}$$

ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

L: la largeur de cuve en cm

C : la concentration de la solution en mol/L

Pour évaluer la concentration restante de DDT ; on doit établir la courbe d'étalonnage de domaine, des concentrations étudiées varient entre 10 et 70 mg/L. La fonction absorbance = f (Concentration) est présentée sur la figure IV.2. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 70 ppm, l'allure de la courbe d'étalonnage est une droite croissante.

Tableau IV.2. Les valeurs de la courbe d'étalonnage de DDT

C (mg/l)	10	20	30	40	50	60	70
Absorbance	0.0349	0.038	0.077	0.094	0.129	0.169	0.2

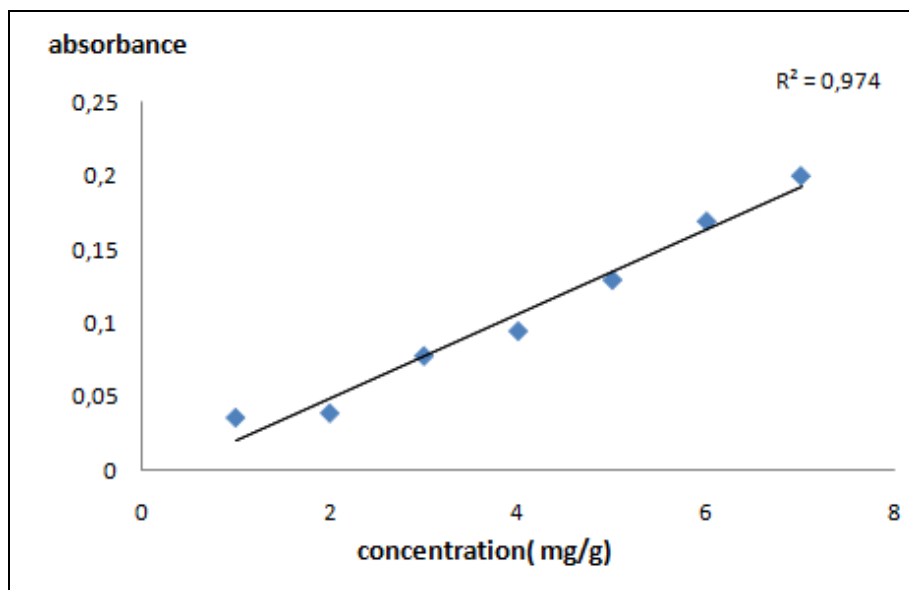


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage de DDT

IV.4 Effet de pH en présence des argiles étudiées

Le pH de la solution est un facteur qui permet de contrôler le processus d'adsorption.

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des pesticides. Nous effectuons la même procédure citée auparavant, en ajustant le pH initial de la solution en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées [4- 12].

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du DDT par la vase et DD3 a été menée en utilisant des solutions de différentes concentrations mise en contact avec l'adsorbant.

Des essais à différents pH ont été réalisés à température ambiante (19°C) et le temps environ 2h, les prélèvements sont centrifugés puis analysés par spectrophotomètre UV-visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.3.

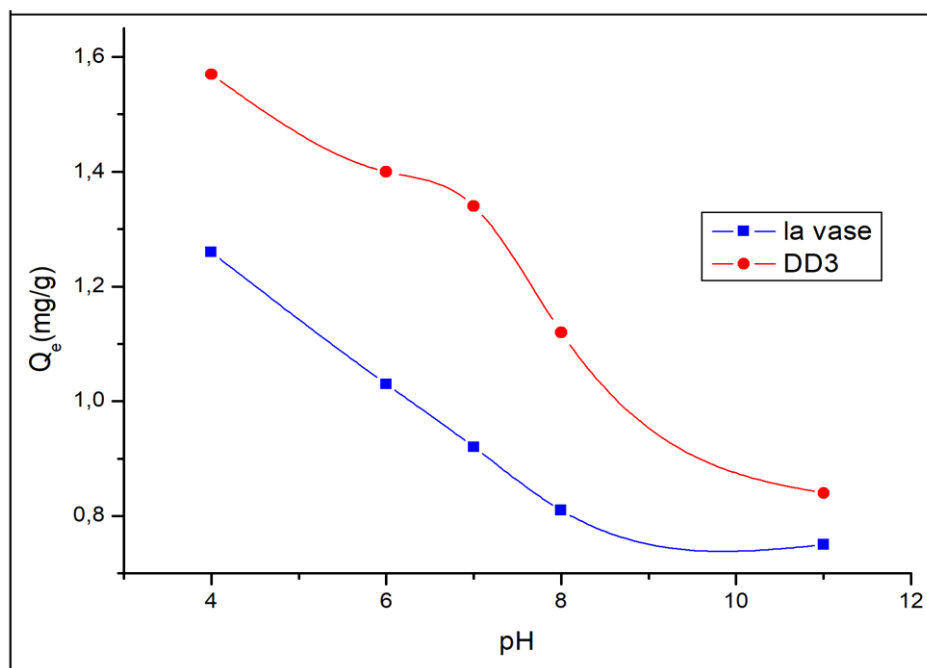


Figure IV.3. Influence du pH sur l'adsorption de DDT par la vase et DD3.

La représentation graphique de quantité absorbée à l'équilibre en fonction du pH montre que l'adsorption décroît avec l'augmentation du pH, peut être expliqué par le caractère intrinsèque de pesticide, ce qui confirme leur sensibilité aux variations du pH.

Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du pesticides [11,12].

IV.5 Cinétique d'adsorption des pesticides par les argiles

L'étude cinétique de l'adsorption des pesticides sur les argiles a été réalisée selon le même protocole expérimental décrit précédemment, afin de déterminer la cinétique d'adsorption des pesticides étudiés, Des expériences sont effectuées à température ambiante et au pH=2 de solution. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure suivante.

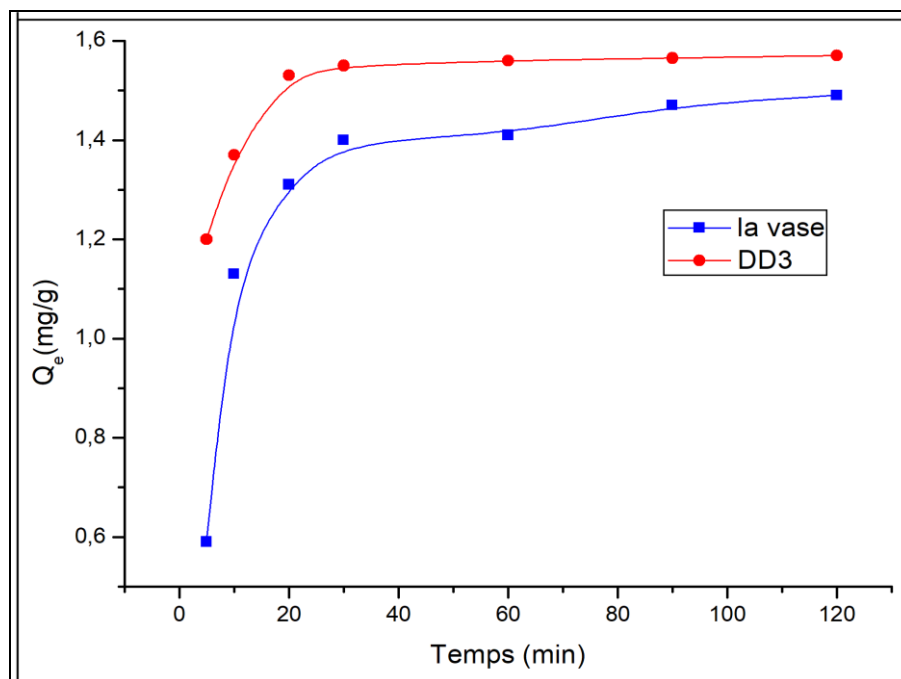


Figure IV.4. Cinétique d'adsorption de DDT par la vase et DD3

D'après ces résultats, on remarque que les cinétiques d'adsorption des pesticides sur les argiles étudiées (la vase et DD3) présentent les même allures dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. Le temps d'équilibre est de **30 min**.

IV.6 Influence de la température

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, alors que la désorption est endothermique [13,15].

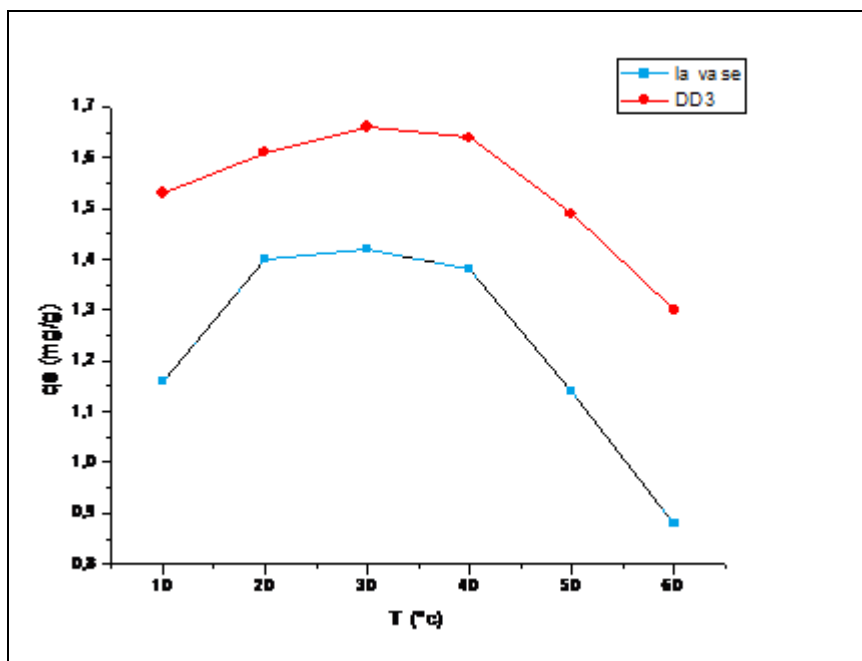


Figure IV.5. Influence de la température sur l'adsorption de DDT par la vase et DD3

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des pesticides ont été réalisées, ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption n'est pas toujours vérifiée et dépend essentiellement du couple adsorbant/ adsorbé.

La représentation graphique des résultats montre que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures, ceci peut être expliqué par la prédominance de la physisorption.

En effet, ces études réalisées ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Le travail réalisé par Hamsas [16] concernant l'adsorption des deux colorants bleu Palanil et jaune Terazil sur grignons d'olives, a observé que l'augmentation de température entre 15 à 20°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au-delà de 20°C.

Une autre étude [17] montre que l'adsorption de mercaptobenzothiazole (MBT) sur grignons d'olives est proportionnelle à l'élévation de la température comprise entre 5 et 35°C.

Par ailleurs, avec des adsorbants argileux, la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et à 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement [18].

IV.7 Modèles cinétique

IV.7.1. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de la vitesse du premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [19] :

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

La courbe représentant la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps t est montrée dans la figure suivante :

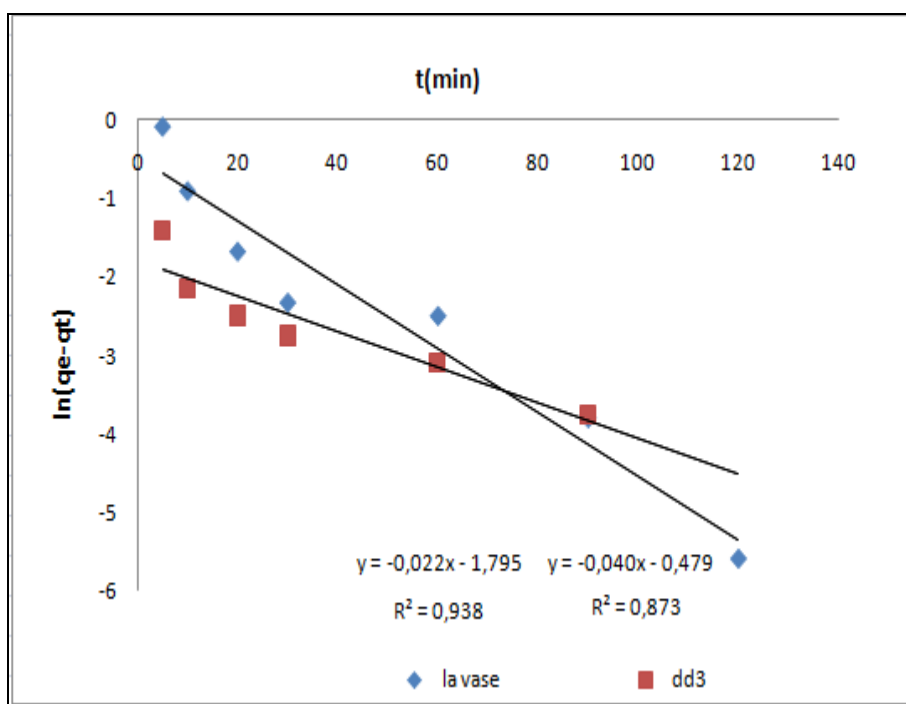


Figure IV .6. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Tableau IV.3. Constante de vitesse du pseudo premier ordre du DDT Avec les argiles étudiées

DDT	Equation	Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
La vase	Y= -0,022 x -1,795	37,70	0,022	0,938
DD3	Y= 0,040 x - 0,479	3,010	0,0040	0,873

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour les deux tests d'adsorptions étudiés.

La variation de ln (q_e-q_t) en fonction de temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation R² ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ne dépassant pas **0,87**.

Enfin, nous pouvons conclure que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

IV.7.2. Modèle pseudo seconde ordre

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante [20]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{(IV.4)}$$

Le tracé de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ nous permet de calculer la constante de vitesse K₂.

Les courbes sont représentées dans la figure suivante.

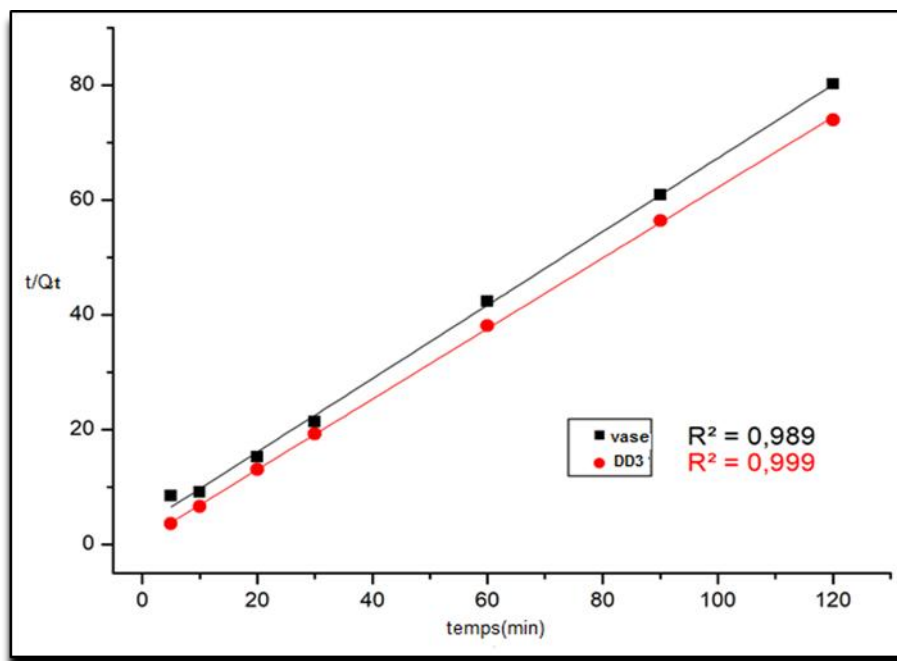


Figure IV.7. Cinétique d'adsorption de DDT par la vase et DD3

Tableau IV.4. Constante de vitesse du pseudo seconde ordre d'adsorption de DDT par la vase et DD3

DDT	Equation	Qe (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
La vase	Y= 1,599x -6,132	1,42	0,053	0,989
DD3	Y= 0,153 x + 0,389	0,813	0,0369	0,999

On remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du pesticide DDT par les deux argiles étudiées.

Donc, nous concluons, que l'adsorption du DDT est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1 et les valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont proche de celle déterminées expérimentalement.

VI.7.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (IV.5)$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente ($1/\beta$) et ordonnée à l'origine égale à ($1/\beta \ln(\alpha\beta)$).

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure V.13

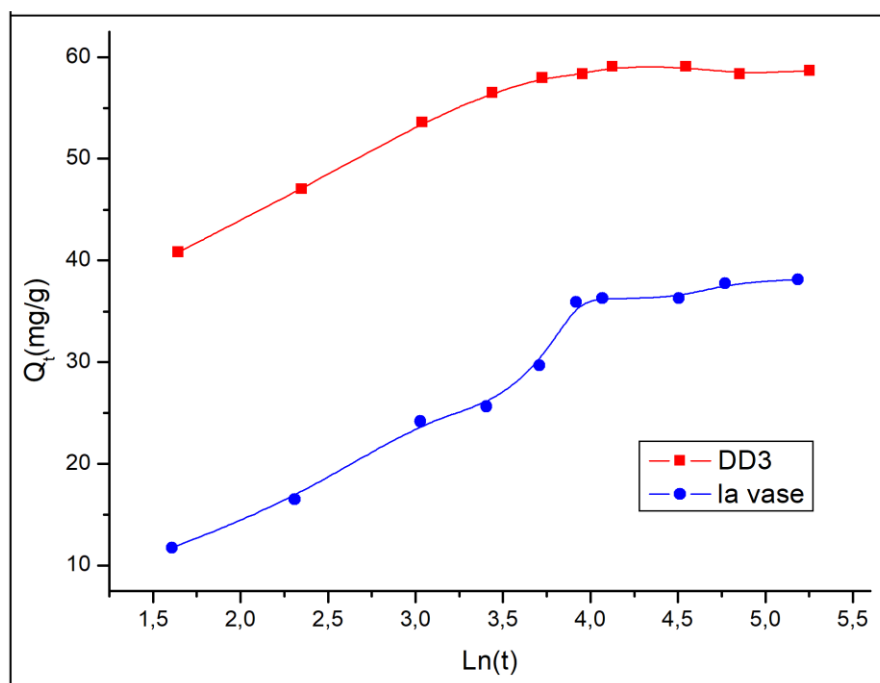


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du DDT par la vase et DD3.

Les constantes d'Elovich sont présentées dans le tableau V.7 ci-dessous :

Tableau IV.5 : Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

Echantillon	Modèle d'Elovich		
	α (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g. mg ⁻¹)	R ²
LA VASE	0,75	0,12	0,937
DD3	2,22	0,20	0,740

- Les coefficients de corrélation obtenus, sont un peu petits que ceux obtenus à l'aide des relations de Freundlich et de Langmuir à 93% pour la vase, et 74% pour l'argile DD3. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle n'est pas vérifiée.

IV.8. Isotherme d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme d'adsorption de DDT à température ambiante par la vase brute et DD3.

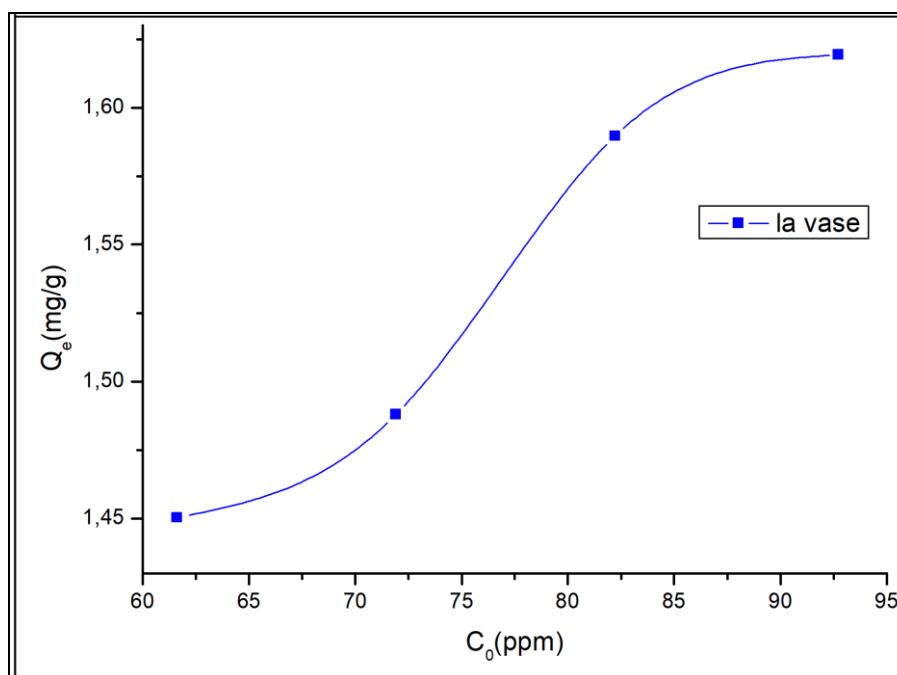


Figure IV.9. Isotherme d'adsorption du DDT par la vase brute

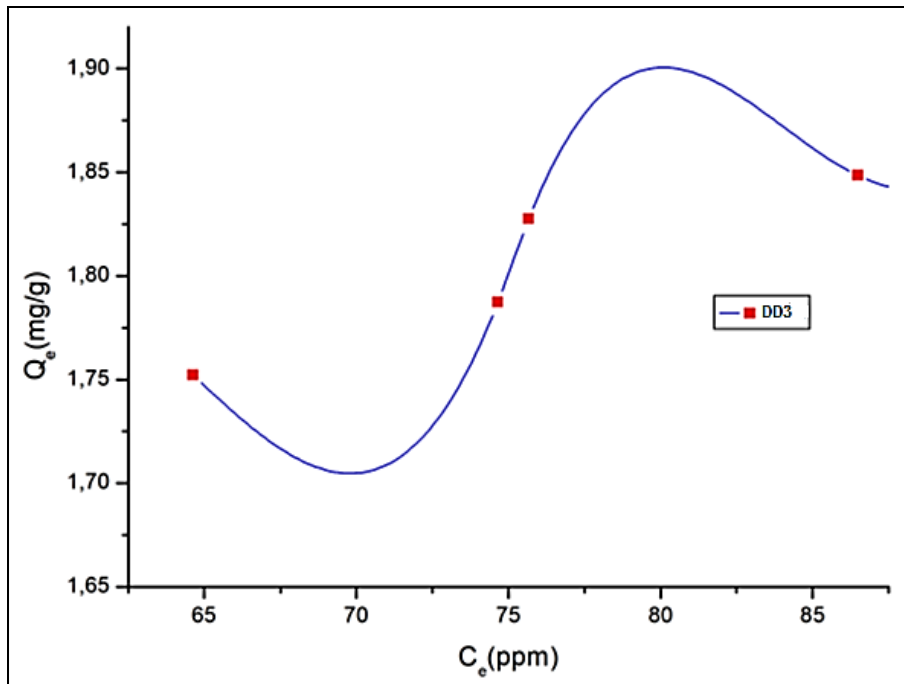


Figure IV.10. Isotherme d'adsorption du DDT par la DD3

On constate que l'allure des courbes est de type S ce qui indique une adsorption coopérative.

IV.8 .1. Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme d'adsorption représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous avons appliqué par la suite, le modèle Langmuir –Freundlich dans le but de décrire les isothermes expérimentales. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination R^2 , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable.

IV.8.1.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(IV.6)}$$

- Si l'équation de Langmuir est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$, des droites.

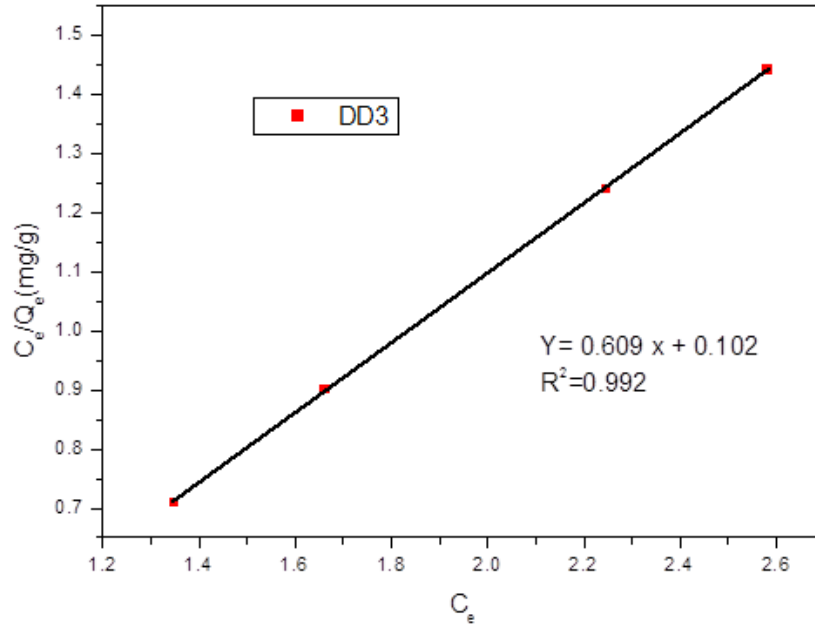


Figure IV.11. Modèle de Langmuir d'adsorption de DDT par DD3

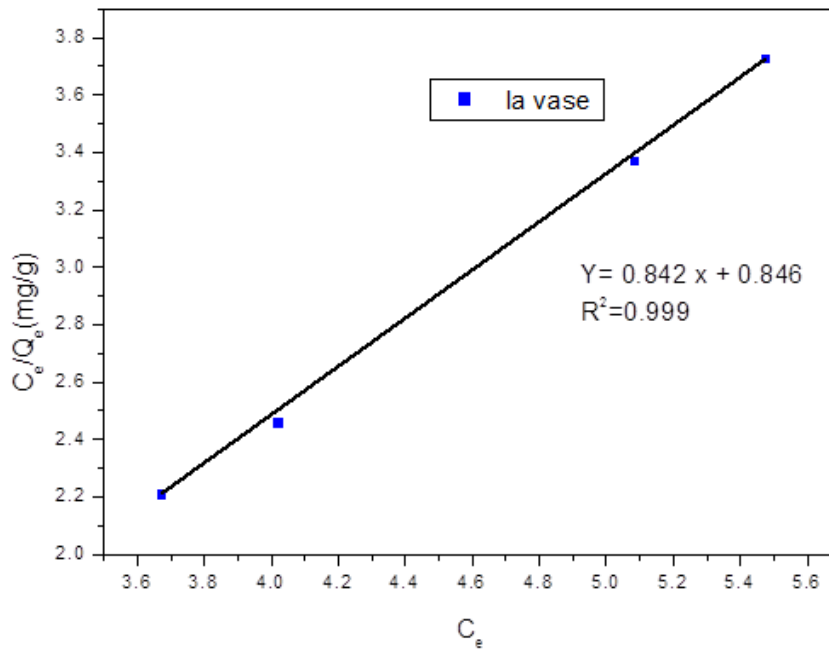


Figure IV.12. Modèle de Langmuir d'adsorption de DDT par la vase.

IV.8.1.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich exprimé par la relation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV.7})$$

La linéarisation du modèle de Freundlich nécessite le tracé de la courbe : $\ln Q_e = f(\ln C_e)$.

Les paramètres sont représentés dans le tableau IV.6.

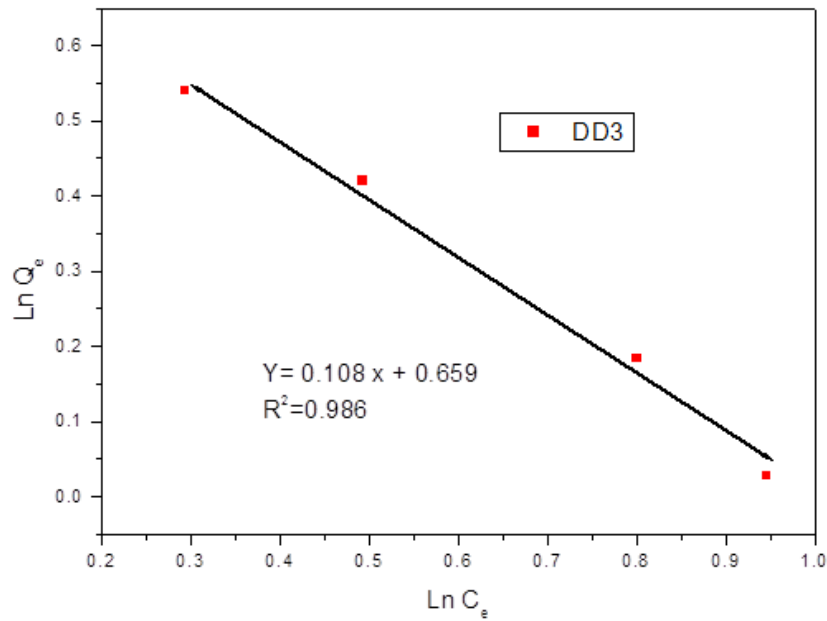


Figure IV.13. Modele de Freundlich d'adsorption de DDT par DD3

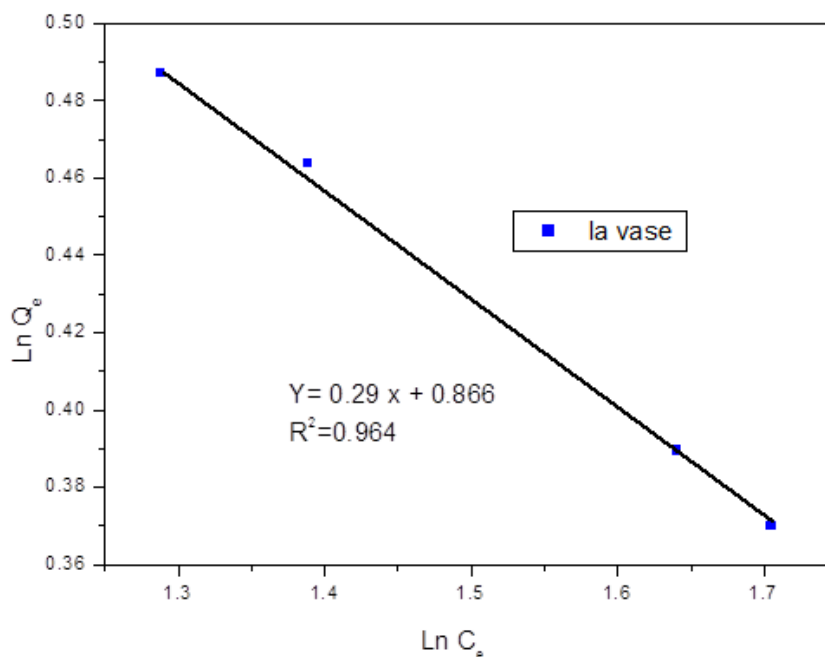


Figure IV.14. Modèle de Freundlich d'adsorption de DDT par la vase

Tableau IV.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et Freundlich.

Echantillon	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_{max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
DDT						
DD3	1.64	5.97	0,986	0,517	0,108	0,992
LA VASE	1,18	1	0,864	0,420	0,29	0,999

Les processus thermodynamiques d'adsorption du DDT sur les sols ont été adaptés par les modèles de Langmuir, Freundlich. Les coefficients de corrélation et les constantes de ces modèles sont présentés dans le tableau IV.6. Le coefficient de corrélation R^2 est important, les paramètres permettant d'évaluer les effets d'ajustement entre les données expérimentales d'adsorption et les modèles [21]. Le tableau IV.6 montre que tous les modèles d'adsorption peuvent décrire les processus thermodynamiques d'adsorption du DDT dans lesquels le modèle de Freundlich convient le mieux, suivi du modèle de Langmuir. Cela indiquait que l'adsorption de surface et l'adsorption de partition avaient lieu simultanément dans les processus thermodynamiques d'adsorption du DDT dus à l'hétérogénéité du sol.

Le modèle de Freundlich peut être appliqué pour décrire l'adsorption multicouche, avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur la surface hétérogène (Freundlich, 1906) [22]. K_f et n sont les constantes de Freundlich, et K_f est un

indicateur de la capacité d'adsorption des sols sur les polluants, et n fait référence à l'intensité de l'adsorption des sols sur les polluants. Plus les paramètres K_f et n sont élevés, plus la capacité d'adsorption et l'intensité du sol au DDT seront grandes [23]. D'après les valeurs de K_f et n dans le tableau IV.6, la capacité d'adsorption et l'intensité du DD3 au DDT du sol étaient plus élevées que celles de la vase.

Etre déduit des valeurs $1/n$ que ces isothermes d'adsorption étaient de type L ($1/n < 1$), identiques aux résultats ci-dessus, indiquant une concurrence minimale entre le DDT et les molécules d'eau pour les sites d'adsorption sur les sols [24]. Le modèle de Langmuir suppose une couverture monocouche d'adsorbant sur une surface adsorbante homogène (Langmuir, 1918) [25]. Dans le modèle de Langmuir, Q_{max} et b_L sont les constantes de Langmuir, représentant respectivement la capacité d'adsorption monocouche et l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

D'après le tableau IV.6, la capacité d'adsorption en monocouche et l'affinité du DD3 pour le DDT étaient supérieures à celles de la vase, ce qui était similaire aux résultats de la figure 1 et du modèle de Freundlich. Le produit de Q_{max} et b_L ($MEC = Q_{max} \times b_L$) dans le modèle de Langmuir représente la capacité environnementale maximale du sol aux polluants, ce qui indique que l'environnement du sol peut accepter une charge de polluants maximale [26]. Le DD3 peut contenir plus de DDT que la vase car la CEM du DD3 ($9,7908 \mu\text{g} / \text{g}$) était supérieure à celle de la vase ($1,18 \mu\text{g} / \text{g}$).

La capacité d'adsorption des polluants organiques sur les sols est généralement négativement corrélée à la taille des particules [27]. Dans cette étude, les quantités d'adsorption de DDT sur le DD3 et La vase étaient respectivement de $9,7908$ et $1,18 \mu\text{g} / \text{g}$, ce qui concorde avec le résultat de Zhou et al. [28]. Huang et al. [29] ont constaté que ces matériaux sont importants dans le processus d'adsorption des polluants organiques hydrophobes.

IV.9. Etude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue. Les paramètres thermodynamiques qui doivent être

considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide.

La variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption (ΔG) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \text{Ln } k_d$$

(IV.8)

La variation d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS), peut être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de (ΔG) en fonction de T :

$$\text{Ln}K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad \text{(IV.9)}$$

L'équation d'Eyring est donnée par [30] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(IV.10)}$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31447 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : température °K.

Le tracé des droites **lnK_d = f (1/T)** permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH (pente de la droite) et de l'entropie ΔS (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux sont représentées dans les figures suivantes et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

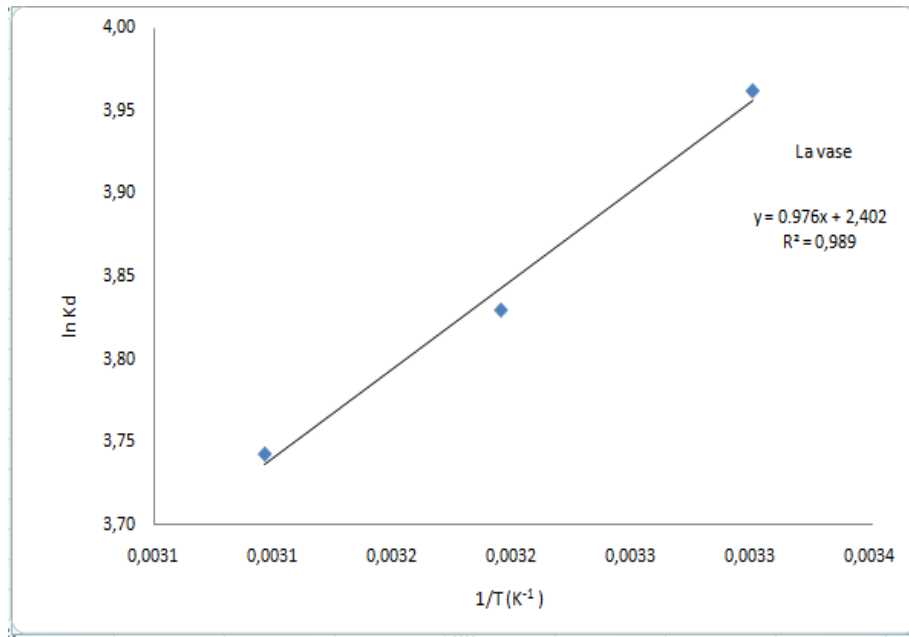


Figure IV.15. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de DDT par la vase.

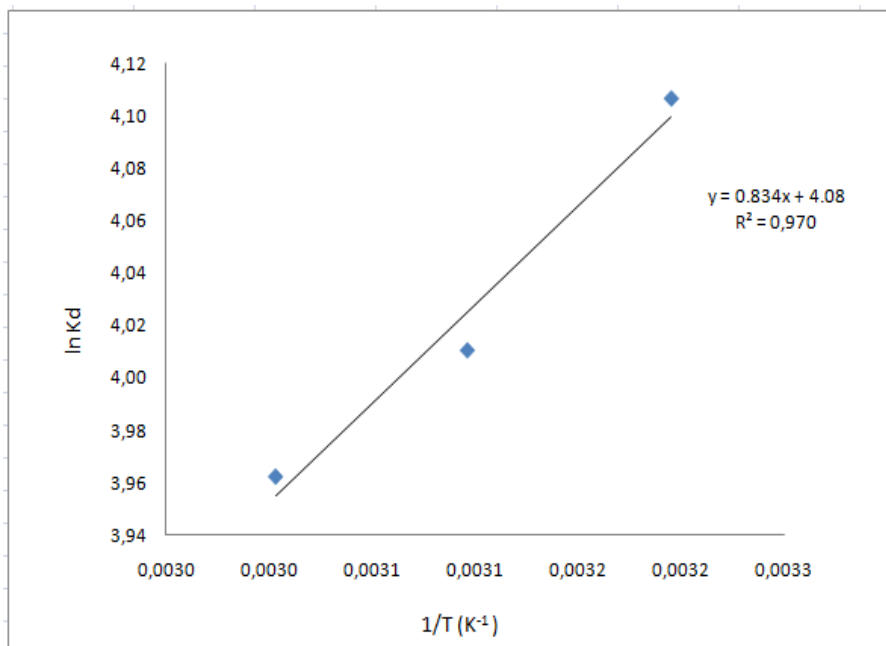


Figure IV.16. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de DDT par DD3.

**Tableau IV.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DDT
Par les deux différentes argiles**

	PESTICIDE	C ₀ (ppm)	- ΔH (KJ.mol ⁻¹)	- ΔS (KJ.mol ⁻¹)	- ΔG (KJ.mol ⁻¹)		
					303K	313K	323K
DDT	LA VASE	50	8	19,69	4,49	3,98	3,68
		100	14,59	0,039	3,046	2,38	1,99
		150	20,27	0,061	2,214	1,177	0,567
	DD3	50	6,38	33,45	10,14	10,47	10,81
		100	6,70	0,014	2,556	2,318	2,178
150		7,78	0,02	1,86	1,52	1,32	

D'après le tableau IV.7 les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 K Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [31].

La valeur négative de l'entropie montre que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu [32], et montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution, des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption des pesticides dispersés avec polymère-bentonite [33].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau IV.7, montrent que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus spontané.

On remarque aussi, que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution pour les deux supports étudiés, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [34- 36].

IV.10. CONCLUSION

Cette partie de ce travail a montré la possibilité d'élimination du DDT par deux argiles la vase de CHORFA et l'argile Djebel Debagh (DD3).

Cette étude a également montré l'influence de la nature du support en termes de structure, de ses propriétés physiques, influence de la nature chimique du composé étudié...).

Par ailleurs, cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'adsorption, l'augmentation du pH et de la température ont une influence négative sur le processus de fixation des pesticides par les argiles testées.

L'adsorption du DDT par les deux argiles est un processus rapide (temps d'équilibre est de 30 min), et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique de d'ordre 2.

L'adsorption du DDT a été bien décrite par les modèles Langmuir, Freundlich qui est le modèle le mieux ajusté.

Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélations. Les isothermes d'adsorption sont de types: S, et ils sont généralement décrits par le modèle de Freundlich.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du pesticide montre que le processus d'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$), donc favorisé par une augmentation de la température. Par ailleurs, le processus est spontané pour le pesticide adsorbé sur les deux argiles.

Références bibliographiques

- [1] GUO Z.Y., HUA X.Y., LIANG D.P., DONG D.M., LI M., LI Y.T., SONG X., LIN H.Y. Sorption Characteristic of Organochlorine Pesticides onto the Lighter and Heavier Components of Biofilms, Suspended Particles and Surface Sediments in Natural Water. *Chem. J. Chin Univ.-Chin.*, 31,(5), 919, 2010.
- [2] ZHAO X.M., WANG C.L., DONG D.M., HUA X.Y., REN J.F., GAO M. Sorption and transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from a Shenyang suburb. *Acta Sci. Circum.*, 30, (9), 1880, 2010.
- [3] DAI R.L., ZHANG G.Y., GU X.Z., WANG M.K. Sorption of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane (DDT) by clays and organoclays. *Environ. Geochem. Hlth.*, 30, 479, 2008.
- [4] A K. Chowdhury, A.D.Sarkar, A. Bandyopadhyay , Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, 37, 581–591,2009.
- [5] D. Pokhel, T Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of the Total Enviroment*, 333, 37-58,2004.
- [6] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255,2001.
- [7] A. Rathinam, J.R. Rao , B.U. NAIR, Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 952-956,2011.
- [8] A. Bhatnagar, V. J Vilar, P. Botelho, C M S, R. Boaventura , A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* 32, 231-249,2011.
- [9] C. Djilani , R. Zaghdoudi , A. Modarressi , M. Rogalski , F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.* 189-190, 203-212,2012.
- [10] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* 22, 486-493,2010.

- [11] M. Hasnainisa, L. Siewlang, Faridha. A.H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, *Dyes and pigments*, Paris, 74, 446-453,2007.
- [12] Q.Y.Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y.Gao, J. Li, Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite *Journal of Hazardous Materials* 165, ,1170–1178,2009.
- [13] M. Bagane et S. Guiza, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 615-626,2000.
- [14] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 10, 3963–3973,1960.
- [15] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid. Interf. Sci.* 47(3), 766-778,1974.
- [16] S. Hemsas, contribution a l'étude de la decoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. These de magister d'état, université M'hamed Bougara Boumerdès. Algérie, 2008.
- [17] N. Bouziane, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de magister d'état, université mentouride constantine, Algérie, 2012.
- [18] O. Baghriche K. Djebbar T. Sehili , Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie, 2008.
- [19] J. Ming-qin , J. Xiao-ying , L. Xiao-Qiao , C. Zu-liang , Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay , *Desalination* , P. 33–39, 252 2010.
- [20] I. Ghorbel-Abid, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi , Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent, *Desalination* 256 ,190–195, 2010.
- [21] SEIICHI K., TATSUO I., ABE I. *Adsorption Science*, 2nd ed.; Chemical Industry Press, Beijing, pp. 118-119, 2006.
- [22] ZHANG Z.Q., ZHANG Y.P., QUAN L.A., LIU S.Y. Soil cadmium retention isotherms and simulation research. *ActaUniv. Agric. Boreali-occident alis*, 28, (5), 88, 2000.

- [23] FREUNDLICH H M F. About the adsorption in solutions. *J. Phys. Chem.*, 57, 385, 1906.
- [24] WONG J.W.C., LI K.L., ZHOU L.X. , SELVAM A. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, 137, 310,2007.
- [25] GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKHWA S.N., SMITH D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific sur-face areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 111, 3973, 1960.
- [26] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of lass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
- [27] Dongxiang Cheng, Jitong Yu *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 23, No. 5 (2014), 1527-1535
- [28] ZHOU Y., LIU R., TANG H. Sorption interaction of phenan-threne with soil and sediment of different particle sizes and in various CaCl₂ solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 37,2004.
- [29] HUANG W., SCHLAUTMAN M.A., WEBER W.J. A dis-tributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993, 1996.
- [30] P. Jianming, Z. Xiaohua, X. Wang, W. Guan, Y. Yongsheng, J. Han, Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulгите composites as support, *Chemical Engineering Journal* 162, 910–918,2010.
- [31] S. Wang, H. Li, J. Haward, Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium, *Mater*, 126(1-3),71-7, 2005.
- [32] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46,2002.
- [33] B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press,New York, 1994.

- [34] K. Shakira, H.F. Ghoneimya, A.F. Elkafrawyb, Sh.G. Beheira, M. Refaata, Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite, *J. Hazard. Mater.* 150, 765–773, 2008.
- [35] Y. Qin-Yan, L. Qian, G. Bao-Yu Ga, Y. Wang, Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, *Separation and Purification Technology* 54, 279–290, 2007.
- [36] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc, 2006.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « Environnement ». Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance de deux argiles algériennes à l'état brut ; la vase de CHORFA et argile Djebel Debbagh de Guelma dans l'élimination de polluant organique (un insecticide) et inorganiques du plomb (II) et du zinc (II) en solutions aqueuses synthétiques.

Nous avons déterminé, par différentes techniques, dont notamment la composition, la granulométrie, les propriétés physico-chimiques et la surface spécifique, de la vase et l'argile DD3 utilisées dans ce travail. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IR, ATG, BET..). Les résultats obtenus montrent que :

- La silice et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de ces deux matériaux.
- Les deux adsorbants sont composés principalement d'illite plus le quartz et la calcite comme impuretés.
- Le traitement thermique de la vase à 600, 800 et 1000 °C a contribué au changement de la composition dont la disparition de quelque fraction argileuse telle que la montmorillonite et la kaolinite. Il y a également absence de carbonates à 900 °C.
- La surface spécifique de la vase est de l'ordre de 70,84 m² /g, cette valeur est supérieure à celle calculée pour l'argile, elle est égale à 64,19 m² /g.
- Le PZC de la vase est égale à 8,05 .
- La capacité d'échange cationique de ces deux matériaux est presque identique, elle est estimée à 96 meq/100g pour la vase et 13,8 meq/100g d'argile de DD3.

La présente étude traite de l'adsorption d'ions métalliques, de Zn (II) et de Pb (II) sur du limon provenant de solutions aqueuses. Les effets de la valeur du pH et du temps de contact, de la cinétique, des isothermes d'adsorption sont examinés dans des expériences par lots.

Il a été constaté que pH 9,0 est le meilleur pH pour obtenir la quantité maximale d'adsorption; de plus, l'équilibre de l'adsorption peut être atteint en 60 minutes pour tous les ions métalliques étudiés. L'étude cinétique révèle que le taux d'adsorption est rapide et peut être modélisé de manière satisfaisante par une équation de pseudo-second ordre. Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich pour les ions métalliques sur Silt ont été étudiés, ce qui montre que le modèle de Freundlich correspond le mieux aux données d'adsorption. Les études de régénération montrent que Silt peut être utilisé à plusieurs reprises sans modifier de manière significative, ses capacités d'adsorption pour l'adsorption de Zn (II) et de Pb (II) à partir de

solutions aqueuses.

Les résultats de l'étude cinétique pour la rétention de ces métaux, montrent que la rétention est rapide, elle est presque instantanée (à la première heure).

Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre, qui est contrôlé par Elovich. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélations. Les isothermes d'adsorption sont de types: S, et ils sont généralement décrits par le modèle de Freundlich.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption des métaux montre que le processus de sorption est endothermique ($\Delta H > 0$), donc favorisé par une augmentation de la température.

La dernière partie a montré la possibilité d'élimination du DDT par deux argiles la vase de CHORFA et l'argile Djebel Debagh (DD3).

Cette étude a également montré l'influence de la nature du support en termes de structure, de ses propriétés physiques, influence de la nature chimique du composé étudié...).

Par ailleurs, cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'adsorption, l'augmentation du pH et de la température ont une influence négative sur le processus de fixation des pesticides par les argiles testées.

L'adsorption du DDT par les deux argiles est un processus rapide (temps d'équilibre est de 30 min), et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique de d'ordre 2.

L'adsorption du DDT a été bien décrite par les modèles Langmuir, Freundlich qui est le modèle le mieux ajusté.

Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélations. Les isothermes d'adsorption sont de types: S, et ils sont généralement décrits par le modèle de Freundlich.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du pesticide montre que le processus d'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$), donc favorisé par une augmentation de la température. Par ailleurs, le processus est spontané pour le pesticide adsorbé sur les deux argiles.