

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences

Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master

Spécialité: Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

**THEME**

*Etude de l'adsorption du Cuivre (II)  
sur les argiles de Maghnia et de Saida*

**Présenté par**

- M<sup>elle</sup> Ziani Hanane
- M<sup>elle</sup> Ouazzani Fatima Zohra

**Devant le Jury composé de :**

- Mr M. Adjdir      Président      Maitre de conférences -B- à l'université de Saida
- M<sup>me</sup> F.Zaoui      Examinatrice      Maitre de conférences -B- à l'université de Saida
- Mr . M.Boudinar      Examineur      Maitre assistant -A - à l'université de Saida
- Mr B.MEDJAHED      Encadreur      Maitre de conférences-B- à l'université de Saida

**Année Universitaire**

**2015 /2016**

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.*

*Tout d'abord nous remercions Dieu tout Puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent à monsieur le président Mr M.Adjdir et les membres de jury M<sup>me</sup>F.Zaoui et Mr M.Boudinar d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*En suite nous tenons à remercier notre encadreur Mr B. Medjahed pour son suivi et ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à Mr M.Adjdir pour son aide bienveillante et Mr M.KAID pour les conseils qu'ils nous a toujours prodigué*

*Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique et de l'environnement.*

*Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicace

*A l'aide de Dieu je dédie ce modeste travail à :*

*Aux deux êtres les plus chers à mon cœur  
et très important dans ma vie « mon père »  
et « ma mère »*

*A mes chers frères « Mohamed » et  
« kadirou », « Kadda », « Mokhtar », « Houcine »*

*A ma chère soeur « Aounia » et son mari et leur  
fils Nadir et Housseme*

*A mes amies « Djamila, Nouria, Alia » .*

*A ma soeur Hanane que je souhaite plus de  
succès dans sa vie.*

***Fatima Zohra***



# Dédicace

*A l'aide de Dieu je dédie ce modeste travail à :*

*Aux deux êtres les plus chers à mon cœur et très important dans ma vie « mon père » et « ma mère »*

*A mes chers frères « Mohamed » et « Alilou »*

*A mes chères soeurs « Ikrem », « Sofia »*

*A mes amies « Sihem ,nouria,Alia ,jamela,jihane»*

*A ma soeur Fatima que je souhaite plus de succès dans sa vie.*

***Hanane***



# Sommaire

<b>Introduction Générale</b>	<b>01</b>
<i>Chapitre I : Généralités sur les argiles</i>	
<b>I.1 Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Structure des minéraux argileux</b>	<b>3</b>
<b>I.3 Classification des argiles</b>	<b>4</b>
<b>I.4 Propriétés des argiles</b>	<b>5</b>
<b>I.4.1 Propriétés colloïdales</b>	<b>5</b>
<b>I.4.2 Gonflement</b>	<b>5</b>
<b>I.4.3 Capacité d'échange cationique</b>	<b>6</b>
<b>I.5 Les bentonites</b>	<b>6</b>
<b>I.5.1 Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.5.2 Structure et composition</b>	<b>7</b>
<b>I.6 Domaine d'utilisation</b>	<b>8</b>
<b>Références</b>	<b>10</b>
<i>Chapitre II : Aperçu sur l'adsorption</i>	
<b>II.1 Introduction</b>	<b>11</b>
<b>II.2 Définition</b>	<b>11</b>
<b>II.3 Types d'adsorption</b>	<b>12</b>
<b>II.3.1 Adsorption physique</b>	<b>12</b>
<b>II.3.2 Adsorption chimique</b>	<b>12</b>
<b>II.4 Isothermes d'adsorption</b>	<b>13</b>
<b>II.4.1 Introduction</b>	<b>13</b>
<b>II.4.2 Classification des isothermes</b>	<b>13</b>
<b>II.5 Modélisation des isothermes</b>	<b>15</b>
<b>II.5.1 Modèle de Freundlich</b>	<b>15</b>
<b>II.5.2 Modèle de Langmuir</b>	<b>16</b>
<b>II.5.3 Modèle de BET</b>	<b>17</b>
<b>II.6 Utilisations</b>	<b>18</b>
<b>II.7 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption</b>	<b>18</b>
<b>II.8 Critères de choix d'un adsorbant</b>	<b>18</b>
<b>Références</b>	<b>19</b>
<i>Chapitre III : Aspects théoriques sur le cuivre</i>	
<b>III.1 Généralités</b>	<b>20</b>
<b>III.2 Définition</b>	<b>20</b>

<b>III.3 Propriétés</b>	<b>20</b>
<b>III.3.1 Propriétés physico-chimiques</b>	<b>20</b>
<b>III.3.2 Propriétés Toxicologiques</b>	<b>21</b>
<b>III.4 Comportement</b>	<b>22</b>
<b>III.4.1 Dans l'eau</b>	<b>22</b>
<b>III.4.2 Dans les sols</b>	<b>22</b>
<b>III.4.3 Dans l'air</b>	<b>23</b>
<b>III.5 Utilisations</b>	<b>23</b>
<b>Références</b>	<b>24</b>
<i><b>Partie expérimentale</b></i>	
<b>I.Introduction</b>	<b>25</b>
<b>II.Préparation et caractérisation des échantillons d'argiles de Saida et de Maghnia</b>	<b>25</b>
<b>II.1 Origine des minéraux argileux utilisés</b>	<b>25</b>
<b>II.2 Préparation des échantillons argileux</b>	<b>25</b>
<b>II.2.1 Argile brute</b>	<b>26</b>
<b>II.2.2 Argile sédimentée</b>	<b>26</b>
<b>II.2.3 Argile sodique</b>	<b>26</b>
<b>II.2.4 Argile traitée par fusion alcaline</b>	<b>26</b>
<b>II.3 Caractérisation des argiles</b>	<b>27</b>
<b>II.3.1 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X</b>	<b>27</b>
<b>II.3.2 Diffraction des rayons X</b>	<b>27</b>
<b>II.3.3 Détermination de la perte de feu (PAF)</b>	<b>29</b>
<b>III. Etude paramétrique d'adsorption du cuivre(II) par les échantillons d'argiles de Maghnia et de Saida</b>	<b>29</b>
<b>III.1 Réactifs utilisés</b>	<b>29</b>
<b>III. 2 Méthode de dosage : Titrages compléxométriques</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1 Principe</b>	<b>30</b>
<b>III.2.2 Propriétés des dosages complexométriques</b>	<b>30</b>
<b>III.3 Méthode d'expérimentation</b>	<b>31</b>
<b>III.3.1 Standardisation de la solution d'EDTA</b>	<b>31</b>
<b>III.3.2 Courbe d'étalonnage</b>	<b>31</b>
<b>III.3.3 Procédure d'adsorption</b>	<b>32</b>
<b>III.4 Etude d'adsorption de cuivre (II) sur des échantillons d'argiles brutes et sodiques.</b>	<b>32</b>
<b>III.5 Etude d'adsorption de cuivre (II) sur des échantillons d'argiles fusionnées</b>	<b>33</b>
<b>Références</b>	<b>34</b>

## ***RESULTATS ET DISCUSSION***

<b>Introduction</b>	<b>35</b>
<b>I. Caractérisation physico-chimique des échantillons d'argiles</b>	<b>35</b>
<b>I.1 Analyse chimique</b>	<b>35</b>
<b>I.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</b>	<b>36</b>
<b>II. Etude d'adsorption du cuivre(II) par les argiles caractérisées</b>	<b>37</b>
<b>II.1 Courbe d'étalonnage</b>	<b>37</b>
<b>II.2 Etude de l'adsorption du cuivre (II) sur l'argile de Maghnia brute et sédimentée .</b>	<b>37</b>
<b>Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II.2.1 Etude cinétique d'adsorption</b>	<b>37</b>
<b>II.2.2 Effet de la concentration initiale de Cu (II)</b>	<b>38</b>
<b>Conclusion</b>	<b>39</b>
<b>II.3 Etude paramétrique comparative d'adsorption du cuivre (II) sur les argiles ( brutes et sodiques) de Maghnia et de Saida.</b>	<b>39</b>
<b>Introduction</b>	<b>39</b>
<b>II.3.1 Etude de l'effet du temps de contact</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2 Etude de l'effet de la concentration initiale en ion métallique</b>	<b>41</b>
<b>II.3.3 Etude de l'effet de la masse d'argile</b>	<b>42</b>
<b>II.3.4 Effet du pH initial de la phase aqueuse</b>	<b>43</b>
<b>II. 3.5 Etude de l'effet de la force ionique</b>	<b>45</b>
<b>II.3.6 Effet de la température</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion</b>	<b>47</b>
<b>II.4 Etude d'adsorption du Cu(II) sur les argiles traitées par fusion alcaline de Maghnia et de Saida</b>	<b>47</b>
<b>Introduction</b>	<b>47</b>
<b>II.4.1 Etude cinétique</b>	<b>47</b>
<b>II.4.2 Etude de l'effet de la concentration initiale en ion métallique</b>	<b>48</b>
<b>II.4.3 Etude de l'effet de la masse d'argile</b>	<b>48</b>
<b>II.4.5 Etude de l'effet de l'ajout du sel sulfate de sodium</b>	<b>49</b>
<b>II.4.6 Etude de l'effet de Température</b>	<b>51</b>
<b>II.4.7 Etablissement de l'isotherme d'adsorption</b>	<b>54</b>
<b>II.4.7.1 Détermination expérimentale du type d'adsorption</b>	<b>54</b>
<b>II.4.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption</b>	<b>55</b>
<b>Conclusion</b>	<b>57</b>
<b>Références</b>	<b>58</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>59</b>





## *Liste des abréviations*

EDTA : Ethylène diamine tétra acétique.

R : Rendement d'adsorption.

$C_e$  : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre.

$q_e$  : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse.

$m_A$  : masse d'argile.

$C_0$  : Concentration initiale de l'ion métallique.

$pH_i$  : pH initial de la phase aqueuse.

CHEAQS : Chemical Equilibrium in Aquatic System.

ArM-B: Argile de Maghnia Brute.

ArM-S: Argile de Maghnia Sédimentée.

ArS-B: Argile de Saida Brute.

ArM-Na: Argile de Maghnia Sodique.

ArS-Na: Argile de Saida Sodique.

ArM-F: Argile de Maghnia Fusionée.

ArS-F: Argile de Saida Fusionée.

DRX : Diffraction des rayons X.

XRF : Spectrométrie de fluorescence X.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) .

**LISTE DES FIGURES**

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
1	Représentation schématique de l'empilement des feuillets	4
2	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	7
3	Structure de la Nontonite.	8
4	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	11
5	Phénomène d'adsorption	12
6	Différents types d'isotherme suivant la classification de l'IUPAC	14
7	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	15
8	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	17
9	Modèle multicouche	17
10	Aspects des échantillons	27
11	Schéma représentant le principe de la diffraction	28
12	Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques	28
13	Diffractogramme de rayon X d'argile Saida Brute	36
14	Diffractogramme de rayon X d'argile Saida fusionnée	36
15	Courbe d'étalonnage	37
16	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation (Adsorption du Cu(II) sur l'argile de Maghnia brute et sédimentée)	38
17	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration ( Adsorption du Cu(II) sur l'argile de Maghnia brute et sédimentée)	39
18	Evolution du rendement d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact (Cas d'échantillons d'argiles brutes)	40
19	Evolution du rendement d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact (cas d'échantillon d'argiles sodiques)	40
20	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II) (Cas d'échantillons d'argiles brutes)	41
21	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II) (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)	42
22	Evolution du rendement d'adsorption du Cu(II) en fonction de la masse d'argile(Cas d'échantillons d'argiles brutes)	42
23	Evolution du rendement d'adsorption du Cu(II) en fonction de la masse d'argile (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)	43
24	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse (Cas d'échantillons d'argiles brutes)	44
25	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)	44
26	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration d'ajout (Cas d'échantillons d'argiles brutes)	45
27	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration d'ajout (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)	45

28	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température (Cas d'échantillons d'argiles brutes)	46
29	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)	46
30	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation (cas d'argiles fusionnées)	47
31	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II) (cas d'argiles fusionnées)	48
32	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse d'argile fusionnée (cas d'argiles fusionnées)	49
33	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH (cas d'argiles fusionnées)	49
34	Evolution du rendement d'adsorption en fonction la concentration de l'ajout (cas d'argiles fusionnées)	50
35	Taux des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse en fonction de [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (cas d'argiles fusionnées)	51
36	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température (cas d'argiles fusionnées)	51
37	Evolution de LnK <sub>c</sub> en fonction de 1/T (Cas de Ar-MF)	52
38	Evolution de LnK <sub>c</sub> en fonction de 1/T (Cas de Ar-SF)	53
39	Isotherme d'adsorption	54
40	Ajustement à la loi de Langmuir.	55
41	Ajustement à la loi de Freundlich	56

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
1	Classification des phyllosilicates	5
2	Caractéristiques des minéraux argileux	6
3	Différences entre la physisorption et la chimisorption	13
4	Propriétés physico-chimiques du cuivre	21
5	Composition chimique des argiles naturelles et fusionnées de Maghnia et de Saida	35
6	Constantes thermodynamiques (Adsorption du Cu(II) argile de Maghnia)	53
7	Constantes thermodynamiques (Adsorption du Cu(II) argile de Saida)	53
8	Variation de $q_e$ en fonction de $C_e$	54
9	Paramètres expérimentaux des isothermes de Freundlich et de Langmuir.	56

### Introduction générale

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux [1].

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions.

Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la catalyse.

Les argiles sont caractérisées par leur abondance et leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études [2].

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude paramétrique expérimentale d'adsorption du Cu(II) sur des matériaux argileux parmi lesquels une argile de la région locale (celle de Saida) qui n'a pas été testé auparavant en matière d'adsorption des cations métalliques. Il s'agit alors de valoriser l'argile de la région.

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales d'adsorption de l'ion métallique Cu(II) et en même temps de comparer les valeurs des meilleurs rendements d'adsorption obtenus pour chaque échantillon d'argile (Saida-Maghnia) et pour chaque cas d'étude (brute, sodique, fusion alcaline).

Notre travail s'organise en trois parties :

- ✓ Dans la première partie, nous exposons une étude bibliographique sur notre sujet, cette partie est elle-même subdivisée en trois chapitres :
  - Chapitre I: Etude bibliographique sur les argiles et sur les caractéristiques de la bentonite.
  - Chapitre II : Notions théoriques sur l'adsorption, principe et isothermes d'adsorption.
  - Chapitre III : Aspects théoriques sur le cuivre.

- ✓ La seconde partie concerne la partie expérimentale où les réactifs et méthodes d'analyses sont présentés.
- ✓ Dans la troisième partie, les résultats et interprétations sont présentés pour chaque cas.

Enfin, une conclusion générale synthétisant les résultats obtenus et les perspectives.

## I.1 Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité. Les minéraux argileux se caractérisent par les propriétés principales suivantes : leur forme, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite [3].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cation compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [4].

## I.2 Structure des minéraux argileux

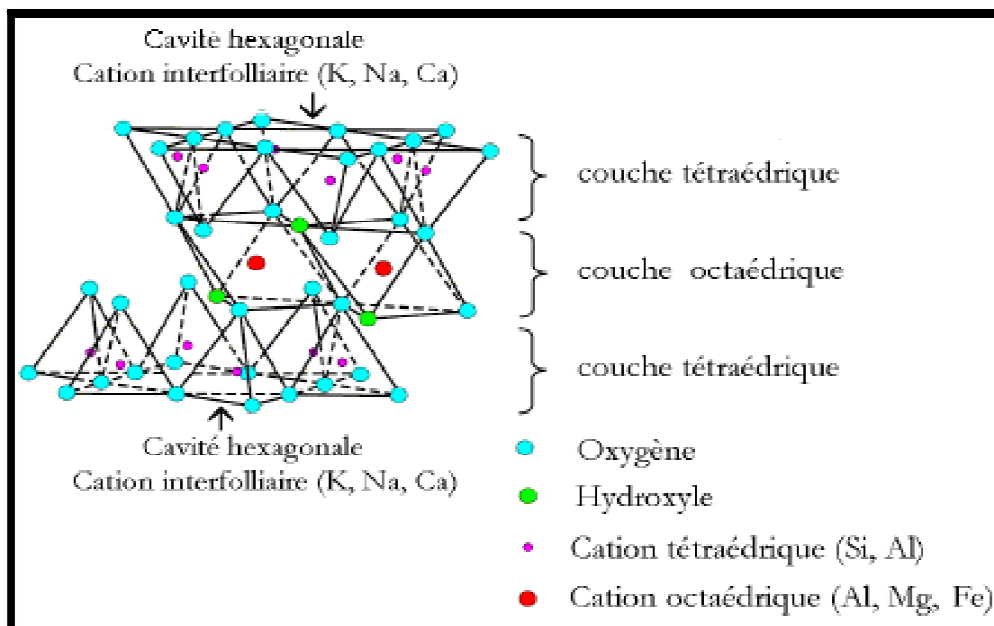
Du point de vue structural, les entités de base qui composent ces minéraux sont des tétraèdres et des octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxydes [5].

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium, elles sont constituées d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace inter foliaire. L'association du feuillet et de l'espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux [6,7].

L'argile est caractérisée par l'empilement de leurs feuillets élémentaires (figure 1).

On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes [8] :

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements d'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets : elles correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés)
- Le cristal : il résulte de l'empilement de plusieurs couches



**Figure 1 :** Représentation schématique de l'empilement des feuillets

### I.3 Classification des argiles

Selon le nombre de couches octaédriques (T), on distingue trois principaux minéraux [9]:

- Les minéraux de type **2 :1** (ou **T-O-T**) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de **9,4 à 15 Å** selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes des smectites (la montmorillonite), des vermiculites et celui des micas (l'illite).
- Les minéraux de type **1 :1** (ou **T-O**) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance est d'environ **7.1 Å**, ce type correspond au groupe de Kaolinite.
- Les minéraux de type **2 :1 :1** (ou **T-O-T-O**) : Cette famille est caractérisée par un feuillet (**2/1/1**) composé de la superposition d'un feuillet du type (**2/1**) et d'une couche octaédrique inter foliaire ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ **14 Å**, ce type correspondre au groupe du chlorite.



Les principaux types et groupes de minéraux argileux sont présentés dans le tableau 1 :

**Tableau 1** : Classification des phyllosilicates [10]

Type	Groupe	Sous- groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinite	Kaolinite	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$			
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2 :1	Smectite	Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1,6}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectite tricotaédrique	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Micas trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Chlorite	$(Mg,Fe \dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

#### I.4 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

Leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

##### I.4.1 Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [11]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

##### I.4.2 Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets [12].

### I.4.3 La capacité d'échange cationique CEC

Un échangeur d'ion peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi- homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur [12]. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (Tableau 2) (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tout les minéraux argileux en raison de leur substitution isomorphe élevé dans les couches octaédriques et tétraédrique, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [13].

**Tableau 2 :**Caractéristiques des minéraux argileux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	<b>3-15</b>
Montmorillonite	<b>80-150</b>
Illite	<b>10-40</b>
Vermiculite	<b>100-150</b>
Chlorite	<b>10-40</b>

## I.5 Les bentonites

### I.5.1 Introduction

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [14][15][16].

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites, elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon ,en France méridionale[17].

Selon la nature de leur genèse, les bentonites contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite .Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt , réduisant

ou augmentant sa valeur selon l'application, la couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au jaune, au rouge terreux, au brun.

### I.5.2 Structure et composition

#### A- Montmorillonite

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, ça correspond à des phyllosilicates 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates : ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [16], Le feuillet élémentaire de la bentonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure 2)

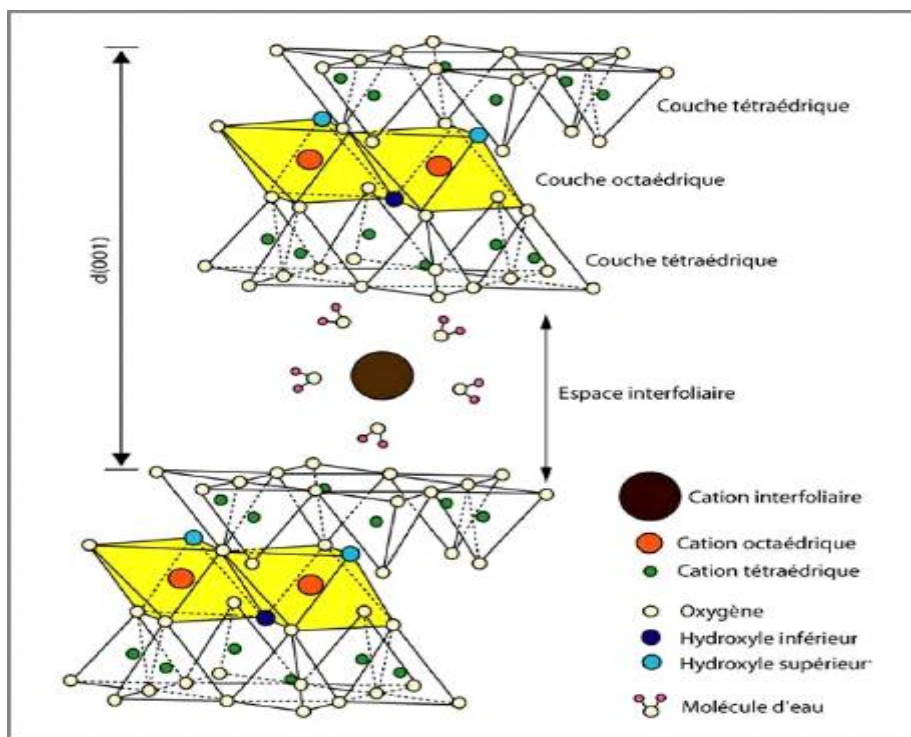
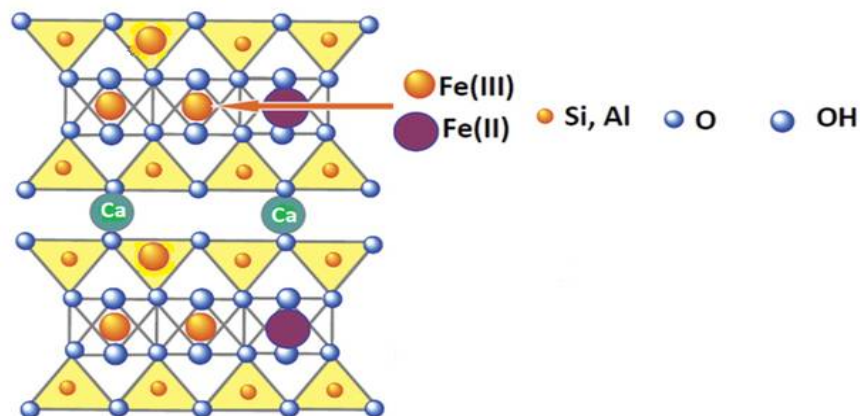


Figure 2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

## B- Nontronite

C'est un type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium [18] .

Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique,( Figure3) :



**Figure 3** : structure de la Nontronite.

### I.6 Domaine d'utilisation de la bentonite

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup domaines d'industries [15,19] :

- **Forage** : Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.
- **Fonderie** : La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de bâti pour la production du bâti de fer, en acier et non ferreux.
- **Pelletisation** : La bentonite est employée comme lieur dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.

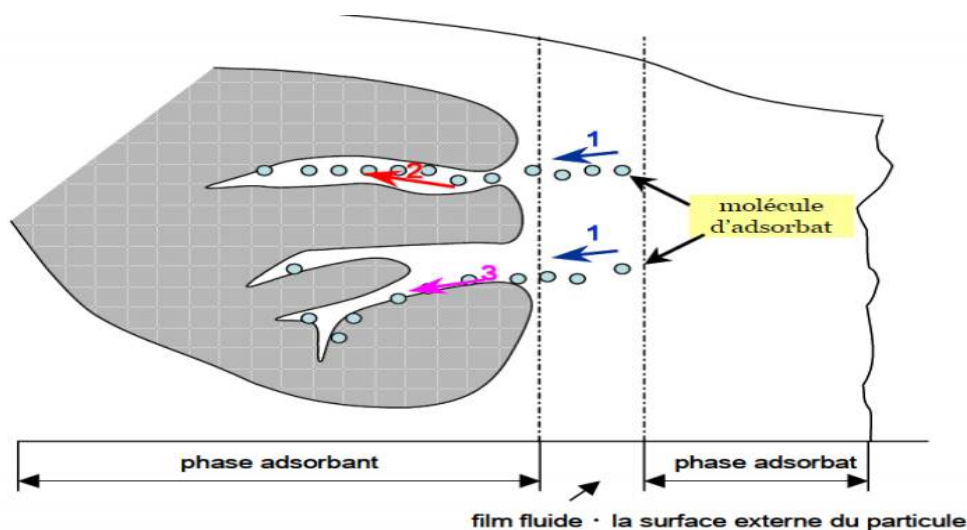
- **Construction et génie civil :** La bentonite, dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.
- **Marchés environnementaux :** Les propriétés d'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. La bentonite est la couche protectrice active de recouvrements
- **Décoloration des huiles/marchés de nourriture :** La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses, la bentonite est employée comme agent de clarification.
- **Agriculture :** La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.
- **Pharmaceutiques, produits de beauté et marchés médicaux :** La bentonite est employée comme remplisseur en pharmaceutiques, et en raison de la propriété absorption/adsorption, il permet la formation de pâte. De telles applications incluent protecteur industriel écrème, peroxyde de zinc, mouille des compresses.
- **Médecine :** la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement par les métaux lourds. Les produits personnels de soin, tels que les paquets de boue, la peinture de coup de soleil, écrément peuvent contenir la bentonite.

**Références: (Introduction générale et chapitre I)**

- [1] Boussahel R., Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l'Université de Limoges, n°17, 2001.
- [2] Naseem R., Ikram M. and Tahir S. S. (1999) Adsorption Sci. Technol. 17(5), 1999.
- [3] Birks,R.,and Hills, S.2007. Characterisation, Indicator Organisms and pathogens in Domestic Greywater for recycling. EnvironMonit Assess.
- [4] Bouziane Nouzha. 2007. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimie et par adsorption sur bentonite et charbon actif en poudre. Université Mentouri de CONSTANTINE P .3-13-20-24-73.
- [5] S.Caillère,S.Hénin et M. Rautereau (1982) ..« Minéralogies des argiles :Structures et Propriétés physico-chimiques », Tome 1,2ème édition Masson, Paris) .
- [6] AMARA NACERA - BAALOUCHA AMEL, 1997 ..Adsorption du cadmimpar des argiles activées P.F.E Ingénieur I. C. I Mostaganem.
- [7] R. Morel (1989) . « *Les sols cultivés* » Tech. Et Dec. Lavoisier, Paris.
- [8] BOUDCHICHA Mohamed Réda .Etude de cristallisation et des propriétés mécanique et diélectrique de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolmite.
- [9] Baize D.(2000).Guide des analyses en pédologie.INRA.
- [10] Duaufour P .(1977)-pédogénèse et classification.Masson,Paris,
- [11] Gillot,E.Jack, (1984) .,Clay engeneering geology. John Wiley et Sons,Inc
- [12] CeydaBilgic, »2005., Investigation of the factors affecting organic adsorption on some silicate mineral »,Journal of colloid and interface science ;281-33-38,
- [13]J.M.Adams and S.Evans, 24 April(1978)..Détermination of cation-exchange capacity(layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry.Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales,Aberystwyth,Dyfed,SY23NE,U.K.
- [14] N.BOUGDAH . 2007 .Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite mémoire de magisters Université 20 Aout 55,Skikda,pp 30-32.
- [15] O.BOURAS, 2003 . , Propriétés des adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat en Chimie et Microgiologie de l'Eau. Université de Limoges .
- [16] F. BOUAZZA, 2012. ,Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées mémoire de magister université Abou BekrBelkaid Tlemcen,pp 9-11.
- [17] Katli,D.R,shanmugasundaram,V.2001.Influence of swelling on the microstructure of expansive clays,Can.Geotech.J;38,175-182.
- [18] H. Viallis-Terrisse, 2000., Thèse de doctorat. Bourgogne
- [19] D.HAFFAD. 1991.,Valorisation des bentonites Algériennes. Application au raffinage du sucre roux. Thèse de Magister. Université de Sidi Bel Abbas.

## II.1 Introduction

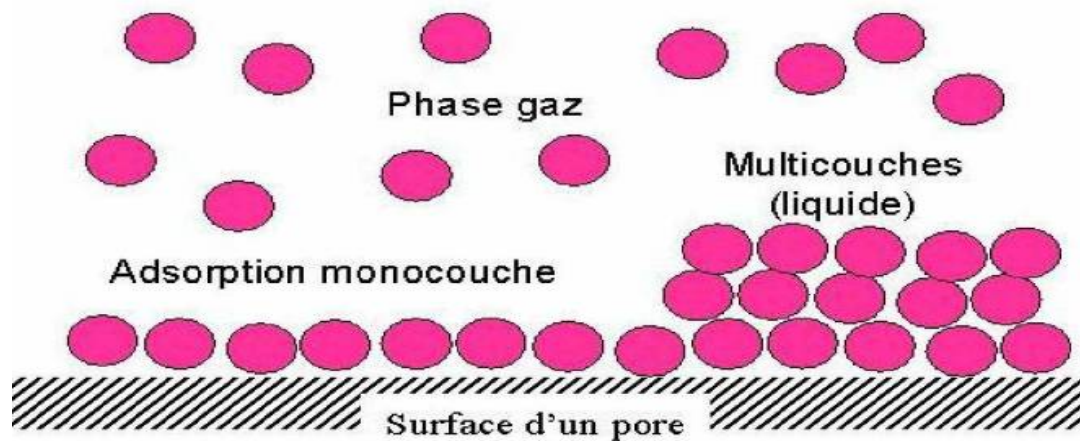
L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide argile, résines ou zéolithe. La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide [1].



**Figure 4 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain  
1-diffusion externe 2- diffusion interne (dans les pores) 3-migration en surface

## II.2 Définition du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [2]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [3,4].



**Figure 5:** Phénomène d'adsorption

### II.3 Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption: physisorption et chimisorption.

#### II.3.1 Adsorption physique

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules (gaz ou liquide) et le solide (adsorbant) sont du type VAN DER WALLS ou des liaisons hydrogène. Elles sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [5-6].

#### II.3.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il ya réaction chimique entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise ente 20 et 200 Kcal/mol [7,8]. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme de la réaction catalytique hétérogène.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établie une liaison avec les molécules de l'adsorbat [9].

Les principales différences entre la physisorption et le chimisorption sont présentées dans le tableau 3.



**Tableau 3:** Différences entre la physisorption et la chimisorption [10]

<b>PROPRIETES</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une baisse de la température	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible

## II .4 Isothermes d'adsorption

Les systèmes adsorbant /adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent caractérisés par leur comportement isotherme.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de mole ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression(en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [11].

### II .4.1 Classification des isothermes

Il existe différents types d'isothermes classées selon IUPAC, leurs allures sont présentées dans la figure 3 [12].

#### L'isotherme de types I :

Le milieu ne contient que des micropores saturés, appelée aussi isotherme de Langmuir , cette isotherme est caractéristique d'une adsorption monocouche.

**L'isotherme de type II :**

Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

**L'isotherme de type III**

Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions (milieu poreux : gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

**L'isotherme de type IV**

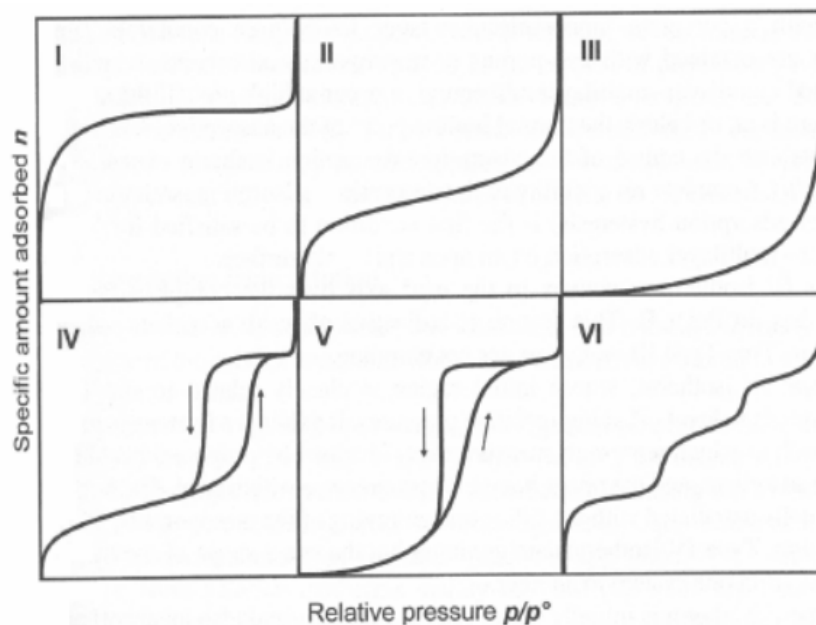
Elle correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit un condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

**L'isotherme de type V**

Le milieu est de même type que pour les isotherme de type IV, mais les interactions (milieu poreux /gaz adsorbé) sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.

**L'isotherme de type VI**

Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres.



**Figure 6 :** Différents types d'isotherme suivant la classification de l'IUPAC

## II .5 Modélisation des isothermes

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [13]. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer Emmett et Teller).

### II.5.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich correspond à une équation empirique utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (constantes K et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations [14] , il peut être décrit par l'équation suivant :

$$q_e = K C_e^n \quad (1)$$

Où :

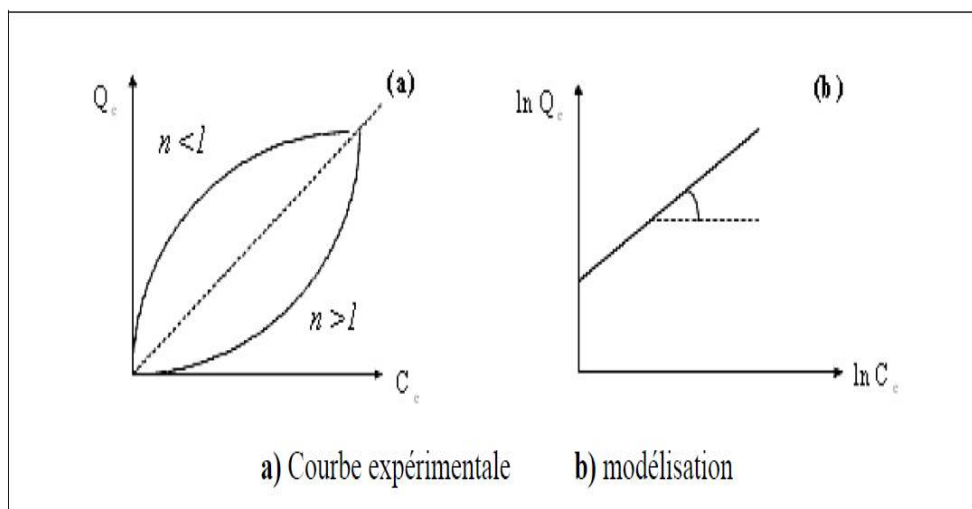
$q_e$  : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

$C_e$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (1) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer K et n.

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (2)$$



**Figure 7:** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich**II.5.2 Modèle de Langmuir**

La théorie de Langmuir permet de vérifier d'isotherme de l'isotherme d'adsorption de type I, ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant, elle repose sur les hypothèses suivantes [15,16] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- Absence d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante : [17]

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (3)$$

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de monocouche de molécules adsorbées)

$b$  : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en  $1/q_m$  en fonction de  $1/C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e} \quad (4)$$

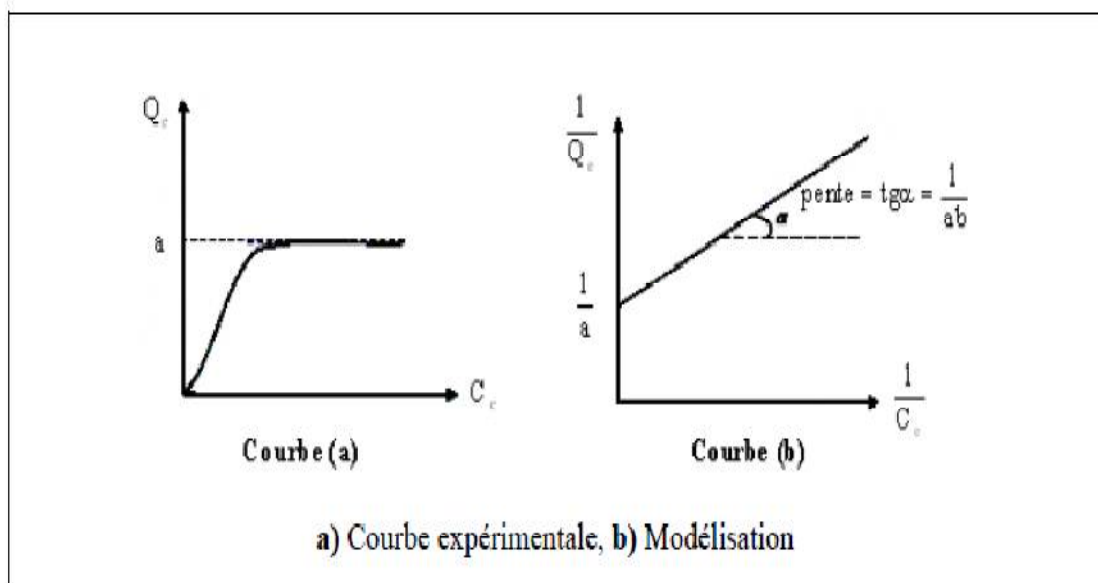


Figure 8: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

### II.5.3 Isotherme de BET

Cette théorie à été développée en 1938 par Brunauer Emmett et Teller, elle envisage l'adsorption en multicouche et rend compte de type II et III des isotherme d'adsorption. On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés, les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et les sites sont indépendants les uns des autres [18, 19].

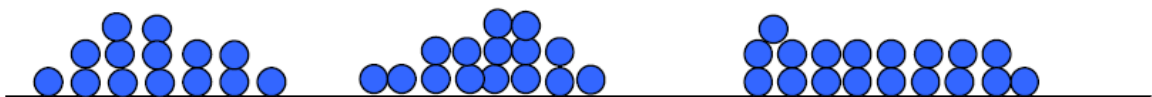


Figure 9: Modèle multicouche

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$Q_e = aC X_0 / (C_s - C) [1 + (a-1)C / C_s] \quad (5)$$

Avec

$X_0$ : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

$C_s$  : Concentration de saturation

$a$  : constante déterminé empiriquement

**II.6 Utilisation de l'adsorption :**

Les principales utilisations d'adsorption sont :

- Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
- Séparation liquides : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solution aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles....etc)

**II.7 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles,
- Les caractérisations de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [20 ,21].

**II.8 Critères du choix d'un adsorbant**

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance des quatre critères suivants :

- La surface spécifique
- La distribution de tailles des grains
- Le facteur de forme ou de rugosité
- La distribution des tailles de pores.

Chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.

La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [22].

## Références

- [1] Cox M., September 2001., 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania. 13-15.
- [2] L.NAIDJA, 2010., Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine, P23.
- [3] I.BOUNOUR, 2009., Modélisation des isothermes d'adsorption des le cas de :phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique,;P 3.
- [4] Laurette S. ,(2004).,Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides .Thèse de doctorat ;Université de Limoges.
- [5] Lata H,Garg V.K;Gupta R.K , 2008.,Adsorption removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass:equilibrium and Kinetic modeling.Desalination,219,250,261.
- [6] kim S.J.Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite :Binding to the internal and external surface.J.of Radionalytical and Nuclear chemistry,250,55-62
- [7] J.C.D'Oliveira,G.AL-sayyed,P 1990.,pichat,Environ.sci.Technol.24(7)( 990-996
- [8] Bahnemann, 2004.,solar Energy 77,445-459.
- [9] Statterfield. ,(1978).,C.N.Heterogenous catalysis in pratic ;cours dispensé au Massassuchet institut of technology .
- [10] D.M. RUTHVEN, 1984.,principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York.
- [11] F-Almardini,(2008).,Thèse de coctorat ,etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre ,en milieu aqueuse,Effet compétiteur des matière organiques naturelles ,potier –France .
- [12] Belle,L,N and labuza ,tp 2000;practical aspects of moisture isotherm Measurement and use 2nd edition AACC egan press ,egan MN.
- [13] R.Desjardins,Le traitement des eaux,2 eme edition Revue amélioré.Ing /professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [14] Monarrez I. M., 2004., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris – Grignon .
- [15] M.Bouvet ; 2005 ,Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, thèse de doctorat,institut national polytechnique de Lorraine,Ensaia.
- [16] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. 1991.,Water. Research., 25, 499-528.
- [17] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. 2001.,*African journal of science and technology*;
- [18] Brunauer, ,(1944) .,((the adsorption of gases and vapours))Oxford university .
- [19] Souad GHALI, 2008.,Mémoire de Magister : étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux,Université de Skikda
- [20] A.AREFFAS, 2010., Etude de l'adsorption de colorants organique(Rouge nylosan e bleu de méthylène)sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, p 48.
- [21] S.HADDOUM,S.SELATNIA, 2005,p 2008.,Biosrption du plomb surbiomasse(pleuratus Mutilus) ;mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique.
- [22] S.E.CHITOUR . 1981.,Chimie des surfaces,Introduction à la catalyse,Edition OPU.Alger.

### III.1 Généralités

Le cuivre appartient à la famille des métaux lourds qui sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangés à d'autres minerais (Cadmium associé au Zinc ou au plomb, Arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel...) [1].

Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Les déchets de fabrication, comme les produits de récupération en cuivre, fournissent un tiers de la quantité de cuivre consommée. Le recyclage est effectué soit au niveau de l'affinage soit par procédé hydro métallurgique.

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol : 97% du cuivre libéré dans l'environnement s'y trouve contre seulement environ 3% dans les eaux et 0.04% dans l'air [2].

### III.2 Définition

C'est un métal noble, malléable, peu oxydable, ductile, Il est peu dur, il peut être laminé en feuilles et étiré en fils très fins.

C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [3,4].

Le cuivre est le 29<sup>ème</sup> élément de la classification périodique, il fait partie des éléments du bloc(d) appelés élément de transition.

Sa structure électronique à l'état fondamental est  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ .

### III.3 Propriétés

#### III.3.1 Propriétés Physico-chimiques

Le cuivre naturel possède deux isotopes stables: 31% de  $\text{Cu}_{63}$  et de 69%  $\text{Cu}_{65}$  non radioactifs.

Il possède 4 étapes d'oxydation 0, +1, +2, +3 et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [5].

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :



Tableau 4: Propriétés physico-chimiques du cuivre [6-7]

Nombre atomique	29
Masse atomique	63.546
Densité (g / cm <sup>3</sup> ) pour un cristal	8.96
Isotopes stables	63 et 65
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition (°C)	2595
$\Delta H$ sublimations (cal / mole)	79.2
$\Delta H$ vaporisations (K cal / g)	72.81
Potentiel d'ionisation (ev) 1 <sup>ère</sup> 2 <sup>ème</sup> 3 <sup>ème</sup>	7.68 2 0.34 29.50
Electronégativité	1.9
Potentiel électronique (ev) Cu / Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> / Cu	0.522 , 0.345
Rayon atomique (A°)	1.57
Rayon ionique (A°) Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	0.96 0.72
Conductivité thermique à 20 °C( $\Omega^{-1}$ Cm <sup>-1</sup> )	0.948
Résistivité ( micro ohm.cm ) à 20 °C	1.673
Viscosité (C P) à 1100 °C	4.5
Tension de surface ( dynes / cm ) à 1150 °C	1104
Le potentiel d'ionisation ( K cal / mole )	
Cu $\rightarrow$ Cu <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	178
Cu $\rightarrow$ Cu <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	646

### III.3.2 Propriétés toxicologiques

La toxicité aigüe est essentiellement d'inhalation accidentelle qui se manifeste par une irritation des voies respiratoires, de la fièvre, des maux de tête et des douleurs musculaire [8]. L'ingestion des grandes quantités de cuivre s'accompagne par des vomissements et des diarrhées aigües. Sa toxicité peut aller jusqu'à donner une hépatite toxique ou une atteinte rénale.

L'intoxication d'origine professionnelle se manifeste à différents niveaux :

- Peau et muqueuses : Erosion, conjonctivite, eczéma et timent verdâtre.
- Poumon : augmentation de la fréquence de cancers.
- Foie : une fréquence anormale de cancers du foie.

### III.4 Comportement de cuivre

#### III.4.1 Dans l'eau

L'oxyde cuivreux,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est insoluble dans l'eau [9]. En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniaquée. Les formes  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  sont solubles dans l'eau.

L'ion  $\text{Cu}^+$  est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures.

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme de nombreux complexes stables avec les ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques .

#### III.4.2 Dans les sols

Dans la nature, le cuivre se trouve aux états d'oxydation I ou II, sous forme de sulfures, sulfates, carbonates, oxydes et sous forme native minérale [10].

Le cuivre forme des liaisons avec les composants du sol plus fortes que les autres cations divalents et la distribution du cuivre dans la solution de sol est moins affectée par le pH que celle des autres métaux [11,12,13,14].

Dans les sols, le cuivre se fixe préférentiellement sur la matière organique (cela concerne de 25 à 50% du cuivre). Il se fixe aussi sur les oxydes de fer, de manganèse, les carbonates et les argiles minéralogiques [10 ,13,14,15].

La plus grande partie du cuivre reste fortement adsorbée dans les quelques centimètres supérieurs du sol, spécialement les matières organiques présentes[11,9,12].

**III.4.3 Dans l'air**

Le cuivre est rejeté dans l'atmosphère sous forme particulaire d'oxyde, de sulfate ou de carbonate ou adsorbé sur la matière particulaire [11,9].

La vitesse et la distance de déposition dépendent des caractéristiques de la source, de la taille des particules et de la vitesse du vent.

**III.5 Utilisation du cuivre**

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électronique et thermique.

Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages suivants :

Bronze (avec l'étain) ; Laiton (avec le zinc) ; L'alliage « DEWARDA »(avec l'aluminium et le zinc) ; Alliage de joaillerie(avec l'or et l'argent).

Il est employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, transformateurs), dans la plomberie et dans les équipements industriels, ainsi dans les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion [11].

**Références**

- [1] L.Dommenge, J.Flahaud. Précis de chimie générale et minérale. Tome 2. Cu., p 471.
- [2] L. dommenge ,JFlahaud. 1984. ;Précis de chimie générale et minérale .Tome 2.Cu,p171.
- [3] RennéPrunet ,Dominique Bourdin et Danielle prévotEAU, Edition 1996.,structure de la matière(chimie inorganique),Science et technologie de labouratoire.
- [4] K M.BERNARD , 1991 ,.chimie minérale, paris .
- [5] C.S.G.Philips, R.J.P.Williams ,VHérault, 1971. , chimie minérale, tome II ,métaux,Paris .
- [6] RénnéPrunet, Dominique Bourdin et Danielle PrévotEAU, Structure de la matière.
- [7] J.D.Lee, Précis de chimie minérale.
- [8] K M .BERNARD , 1991.,Chimie minérale Paris.
- [9] DameronC.andhowe p .D.-copper 1998.,Environmental Health criteria N°200, World Health Organization.Geneva.
- [10] Juste C,Chassinp.and Gomez A.- 1995.,Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, ADEM-INRA, p208.
- [11] ATSDR,Txicological Profiles for copper ,Agency for toxic Substances and Disease Registry .Atlanta ,GA :U.S 1990.,departement of Health and Human Services ,Public Healt Services.
- [12] Adriano D.C-1986.,Trace element in the terrestrial environment ,New York(USA),Springer –Verlag.
- [13] Baker D.E .and senft J.P.- 1995.,Copper. Heavy in soils,Blackie Academic and Professional ;London (UK).Alloway B ,J,vol chapter 8,PP.224-243.
- [14] Kabata-PendiasA.andpendias H.- ,1992 .,Trace element in soils and plants. London(UK) ,CRC press,2<sup>nd</sup> ED.
- [15] HSDB-Copper, 2002 element Hazardous substances Data Banks National Library of Medicine.

### **I. Introduction**

Dans cette partie nous présentons les méthodes d'analyse chimique et de caractérisation, utilisées dans notre travail, ainsi que leurs principes.

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour la détermination de la composition chimique des argiles utilisées.

On a aussi utilisé l'analyse par diffraction des rayons X qui nous a permis de déterminer les différentes phases minéralogiques cristallisées.

Dans la seconde partie, la méthode de dosage d'ion métallique ainsi que les réactifs utilisés sont présentés.

Une étude paramétrique expérimentale a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination du Cu (II) dans chaque cas d'argile étudié.

Cette étude paramétrique a été menée dans les trois cas suivants : argile brute, argile sodique et argile fusionnée. Dans chaque cas une étude comparative a été réalisée dans le but de tester la capacité d'adsorption de l'argile de Saida par rapport à celle de Maghnia.

### **II Préparation et caractérisation des échantillons d'argiles de Saida et de Maghnia :**

#### **II.1 Origine des minéraux argileux utilisés**

- a) Argile brute de Saida (Saidite) : l'argile utilisée est d'origine du gisement de Ben – Adouan (Bn) situé à l'ouest de la ville de Saida.
- b) Argile brute de Maghnia : l'argile brute utilisée a été prélevée du gisement de Hammam Boughrara, est une bentonite de forage de Maghnia ( Ouest de l'Algérie)

#### **II.2 Préparation des échantillons argileux**

##### **II.2.1 Argile brute :**

Les échantillons d'argile de Maghnia (couleur blanche) et celle de Saida (rouge brique) ont été broyés en utilisant un mortier. La taille des grains broyés a été réduite à des diamètres environ inférieurs à 0.2 mm.

##### **II.2.2 Argile sédimentée :**

L'opération de la sédimentation concerne à mettre 250g d'argile brute dans quatre litres d'eau distillée sous agitation mécanique pendant 24 heures par la suite on met la partie surnageante dans une centrifugeuse (4500tr /min) pendant 12 min, le produit obtenu est séché à 85°C puis broyé.

### **II.2.3 Argile sodique :**

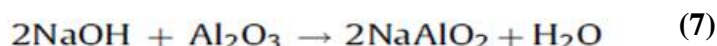
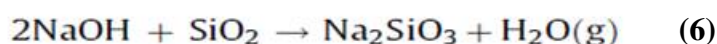
La poudre d'argile, a été mise sous forme sodique par échange d'ions, par contacts avec une solution de NaCl (1M) sous agitation magnétique pendant 24 heures puis mise dans la centrifugeuse.

Le produit décanté obtenu est séché dans une étuve (85°C) puis broyé. Les ions Cl<sup>-</sup> sont éliminés par lavage avec l'eau distillée. Pour vérifier l'absence des ions chlorures dans l'échantillon, on utilise une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>.

### **II.2.4 Argile traitée par fusion alcaline**

Le procédé de fusion alcaline par l'intermédiaire de l'hydroxyde de sodium à une température donnée produit de nouvelles phases dites silicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) et aluminat de sodium (NaAlO<sub>2</sub>) [1] qui elles mêmes donnent une quantité de matière en Na<sup>+</sup> plus importante qu'au cas d'échantillons sodiques.

L'équation chimique décrivant ce processus est:



Le protocole expérimental consiste à mélanger 40g d'argile avec 48g de NaOH, on chauffe le mélange à une température de 550°C pendant 2 heures.

Le produit obtenu est broyé puis mélangé avec de l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures, le mélange obtenu est mis dans une centrifugeuse (4500tr/min) afin de séparer les deux phases. La phase solide obtenue (résidu) est utilisée comme un adsorbant.



**Figure 10 : Aspects des échantillons**

### **II.3 Caractérisation des argiles :**

Dans cette partie, nous présentons les méthodes d'analyse chimique de caractérisation utilisées.

#### **II.3.1 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X**

Cette méthode sert à identifier et à doser tous les éléments chimiques dans leurs combinaisons les plus diverses.

L'échantillon à analyser est irradié par des rayons X de haute intensité. L'appareil utilisé est celui du laboratoire de la cimenterie de Saida [Le spectromètre utilisé est de la marque OXFORD MDX 1000].

Les rayons X utilisés sont de longueurs d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angstrom. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

#### **II.3.2 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [2,3] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (8)$$

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

$d$  : distance (Å) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h,k,l$

$\theta$  : angle de diffraction (°)

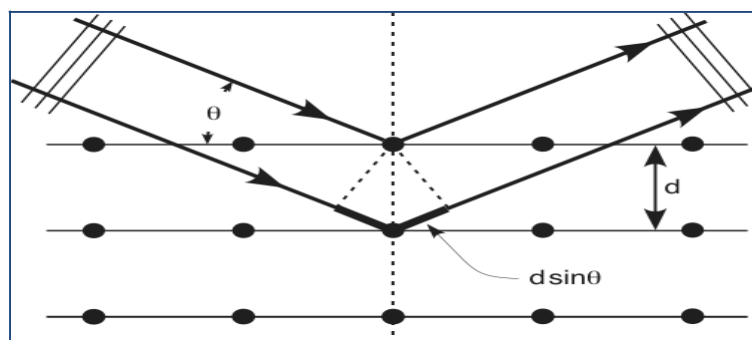


Figure 11 : Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (figure).

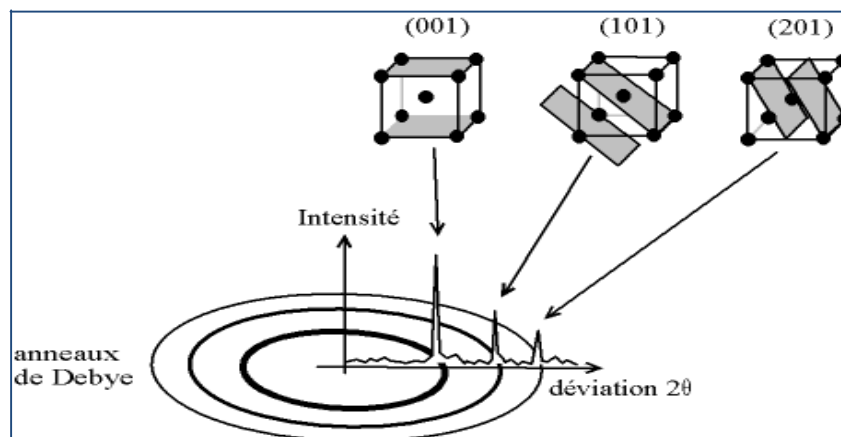


Figure 12 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques



### II.3.3 Détermination de la perte de feu (PAF) :

Le protocole correspondant à ce paramètre est le suivant : sécher une masse  $P_1$  d'échantillon dans une étuve à 105 °C. Introduire l'échantillon dans un four, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser  $P_2$ .

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$\text{PAF} = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \times 100 (\%) \quad (9)$$

Avec :

$P_1$  : masse de l'échantillon (g)

$P_2$  : masse de l'échantillon après l'opération de cuisson (g)

### III. Etude paramétrique d'adsorption du cuivre(II) par les échantillons d'argiles de Maghnia et de Saida :

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des opérations expérimentales effectuées ainsi que la méthode de dosage effectuée.

Notons que les expériences d'adsorption du cuivre (II) ont été réalisées à partir d'une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

#### III.1 Réactifs utilisés :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Prolabo
$\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Murexide	Fluka
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 95-97% $d = 1,835$	Riedel-de Haen
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Prolabo
$\text{NaOH}$	Prolabo
$\text{NaCl}$	Fluka

La solution tampon de  $\text{pH} = 5.5$  a été préparée au moyen d'un tampon acétique-acétate. Sachant que le  $\text{pK}_a$  de l'acide acétique est de 4,75 et que la concentration d'acide acétique est fixée à 0,010M la concentration d'acétate devra être de 0,057 M.

On mesure, avec un cylindre de 10,0 ml, 10 ml d'acide acétique 1,0 M qu'on ajoute dans une fiole jaugée de 1L. Puis on mesure, avec un cylindre de 100 ml, 57 ml d'acétate de sodium 1,0 M qu'on ajoutera dans la même fiole jaugée de 1L. Enfin on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

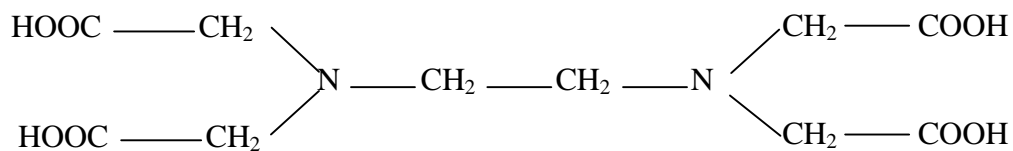
### III.2 Méthode de dosage : Titrages complexométriques

#### III.2.1 Principe

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelés ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination [4,5].

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...).

Les acides amino-carboxyliques sont d'excellents agents complexants, le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par Y (forme anionique  $Y^{4-}$ )



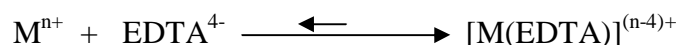
Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. L'EDTA est donc un ligand hexavalent [6].

#### III.2.2 Propriétés des dosages complexométriques :

La formation de complexes avec l'EDTA<sup>4-</sup> (et quelques autres ligands polydentés) peut être utilisée pour le dosage des cations métalliques.

Les propriétés décisives sont [7]:

- 1) Les complexes  $[M(EDTA)]^{(n-4)+}$  sont très stables; l'équilibre est déplacé à presque 100 % du côté des produits.
- 2) Les complexes doivent être labiles et l'équilibre s'établit donc rapidement.



- 3) La stœchiométrie de tous les complexes est bien définie,  $M^{n+} / EDTA^{4-} = 1/1$ , car le ligand EDTA<sup>4-</sup> occupe toutes les places de coordination du métal.

4) Des indicateurs sont utilisés pour rendre visible le point d'équivalence. Il s'agit de colorants qui forment aussi un complexe avec le métal et qui sont libérés au point d'équivalence, lorsque la totalité du métal est lié à l'EDTA<sup>4-</sup>.

Le complexe "M-indicateur" a une coloration différente de l'indicateur libre (analogie avec les indicateurs acide/base où le virage au point d'équivalence est dû à la transformation de "H - indicateur" en "indicateur").

Remarque : Les pKa de composé H<sub>4</sub>EDTA sont : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2. Il y a donc concurrence entre les H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et les ions métalliques M<sup>n+</sup> pour se lier au ligand EDTA<sup>4-</sup>. Par conséquent, la stabilité des complexes [M(EDTA)]<sup>(n-4)+</sup> dépend fortement du pH.

Les dosages complexométriques se font donc dans une solution tamponnée.

### III.3 Méthode d'expérimentation

#### III.3.1 Standardisation de la solution D'EDTA

Avant d'effectuer le dosage du cuivre (II) par l'EDTA, il faut que ce dernier soit standardisé par titrage en utilisant le sulfate de magnésium.

On prépare une solution d'EDTA à la concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

On met dans un bêcher 20 ml de MgSO<sub>4</sub> à la concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M à laquelle on ajoute 1 ml d'une solution tampon de pH = 10 et une goutte de noir d'Eriochrome (NET).

On porte le tout à 40°C, le mélange est dosé par l'EDTA, le titrage est arrêté lorsqu'on observe le virage de la couleur du rouge vers le bleu [8].

#### III.3.2 Courbe d'étalonnage

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cuivre dans la phase aqueuse après extraction.

Cette méthode consiste à titrer le cuivre par l'EDTA disodique déshydraté.

Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du cuivre (II), nous avons utilisé comme indicateur coloré le murexide.

On prépare des dilutions de solutions de sulfate de cuivre de 10 ml chacune et on les dose avec la solution d'EDTA standardisée en présence de murexide (2 gouttes), pH = 5,5.

La fin de titrage a lieu lorsque la couleur vire du jaune doré au violet clair [9].

Le pH des solutions à doser est 5,5 et la température est de 20°C.

Murexide : c'est un sel d'ammonium de l'acide purpurique.

La solution aqueuse de murexide est instable et doit être préparée chaque jour.

Ce colorant est préparé en ajoutant 0,5g de la poudre à l'eau distillée, agiter et laisser reposer. Le liquide saturé est utilisé lors du titrage, chaque jour le liquide est jeté, le résidu est traité avec de l'eau distillée [9].

### III.3.3 Procédure d'adsorption

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement.

Soit une solution de volume  $V$  (l) contenant un soluté  $i$  à la concentration  $C_{i0}$  (mol/l) mise en contact avec une masse  $m$  (g) de solide adsorbant. A un instant donné,  $t$ , si la concentration de la solution est  $C_i$  (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence  $V (C_{i0} - C_i)$  (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant  $t$  est alors :

$$q_i = \frac{V(c_{i0} - c_i)}{m} \text{ (mol / g)} \quad (10)$$

### III.4 Etude d'adsorption de cuivre (II) sur des échantillons d'argiles brutes et sodiques

Cette étude paramétrique consiste à étudier la quantité de Cu(II) adsorbée sur les argiles de Saida et de Maghnia dans les deux cas : échantillons brutes et sodiques:

Les paramètres étudiés sont les suivants :

a) Le temps d'agitation

Une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption a été réalisée pour une concentration en Cu(II) égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  M et une masse d'argile égale 0,2g ceci à  $T = 20^\circ\text{C}$ .

b) pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'adsorption du Cu(II) a été réalisée à différentes valeurs de pH initial comprises entre 2 et 5,5. La concentration initiale en ion métallique étant égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  M. La masse d'argile est fixé à 0,2g.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

c) La masse de l'adsorbant

L'étude de l'adsorption est réalisée pour des solutions aqueuses de concentration en Cu (II) égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  M ceci pour différentes valeurs de masse d'argile

comprises entre 0,01g et 0,5 g. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH}_i = 5,5$ .

d) La concentration initiale de Cu(II)

L'effet de la concentration initiale de la solution aqueuse en Cu(II) sur le rendement d'adsorption a été examiné dans le domaine suivant :  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M, les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

e) Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique, sur le rendement d'adsorption du Cu (II) sur les échantillons d'argiles (brutes et sodiques), a été réalisée en ajoutant à la solution aqueuse le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations, les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

### **III.5 Etude d'adsorption de cuivre (II) sur des échantillons d'argiles fusionnées**

Dans cette partie, nous avons réalisé une étude paramétrique expérimentale d'adsorption du Cu(II) cette fois-ci sur des échantillons d'argiles fusionnées (fusion alcaline) ceci évidemment dans les deux cas d'étude argile de Maghnia et celle de Saida (préparation de l'échantillon d'argile par fusion alcaline : voir section II.2.4).

Les paramètres expérimentaux dont les effets ont été étudiés sont les mêmes que ceux présentés précédemment à savoir :

- Le temps de contact entre les deux phases
- La concentration initiale en ion métallique
- Le pH initial de la phase aqueuse
- La force ionique
- La masse d'argile
- La température

**Références**

- [1] Adjidir, M., Bendeddouche, C. K., Benhaoua, H., Kaid, M., Karmaoui, M., Boudinar, M., Weidler, P. G., 2015. Increasing the efficiency of silicon and aluminium extraction from volcanic clay by a water interaction treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. *Comptes Rendus chimie* 18, 385-390.
- [2] Brindley, G. W. and G. Brown. 1980 «Crystal structure of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5. Mineralogical Society, London ».
- [3] Guinier, A. 1940 «Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris, 740p».
- [4] Casalot A., 1993. Durupt A., Chimie Inorganique, Hachette Livre, Paris, France .
- [5] Cotton F. A. 1999. Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed.. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] Douglas B. E., 1994. McDaniel, D. H., Alexander J. J., Concepts and Models of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [7] Greenwood N.N. 1984. and Earnshaw A., Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford.
- [8] G. CHARLOT, 1974. « Chimie Analytique Quantitative », Tome II, Ed Masson et Cie p 402 .
- [9] Vogel Quantitative Inorganic Analysis, Chap IV .9 ; p. 432, Wiley Publisher, New York . 2000

## Introduction

L'objet de cette étude expérimentale est de tester le pouvoir d'adsorption du cuivre (II) par les argiles de Maghnia de Saida et par la suite faire une comparaison, notons que l'argile de la région de Saida n'a pas été testé auparavant en matière d'extraction des cations métalliques. Il s'agit alors de valoriser l'argile de la région.

Des études paramétriques comparatives, d'adsorption du Cu(II) sur les deux échantillons d'argiles, ont été réalisées dans le but de déterminer les conditions optimales d'élimination de ce cation métallique. Ceci a été mené dans les cas suivants :

Argiles brutes, argiles sodiques et argiles fusionnées.

Premièrement, nous avons mis en évidence la caractérisation chimique des échantillons d'argiles étudiées.

## I Caractérisation physico-chimique des échantillons d'argiles

### I.1 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 5** : Composition chimique des argiles naturelles et fusionnées de Maghnia et de Saida

Composant	Argile brute de Saida	Argile brute de Maghnia	Argile fusionnée de Saida	Argile fusionnée de Maghnia
	%(massique)	%(massique)	%(massique)	%(massique)
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,40	5,88	12 ,25	5,95
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,48	48,04	26,25	20,27
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,75	12,32	8,18	5,98
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,84	1,85	1,86	1,89
<b>PAF</b>	20,7	29,3	49,5	64,2

Au vu des résultats des analyses des échantillons d'argiles (de Maghnia et de Saida ), on remarque que le taux du fer dans l'échantillon d'argile de Saida est supérieur à celui de Maghnia. On déduit que ArS est constitué, en plus du quartz et de l'illite, du nontronite.

I.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

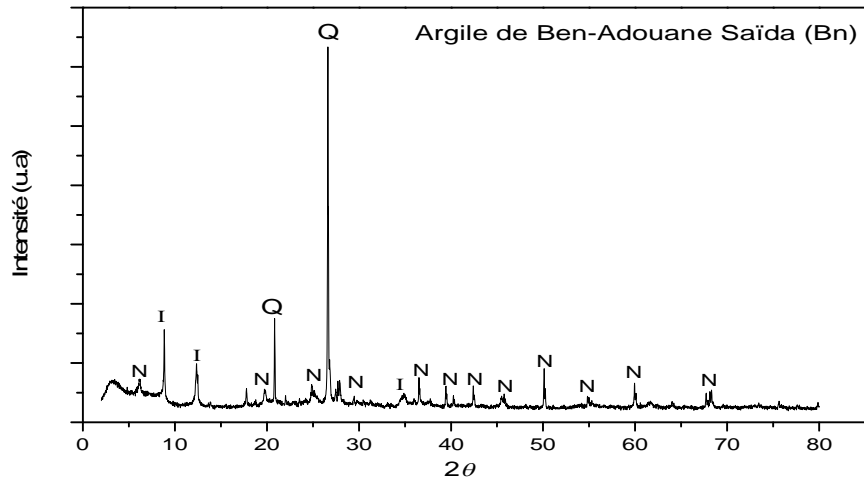


Figure 13 : Diffractogramme de rayon X d'argile Saida Brute

(N :Nontronite , Q :Quartz, I :Illite)

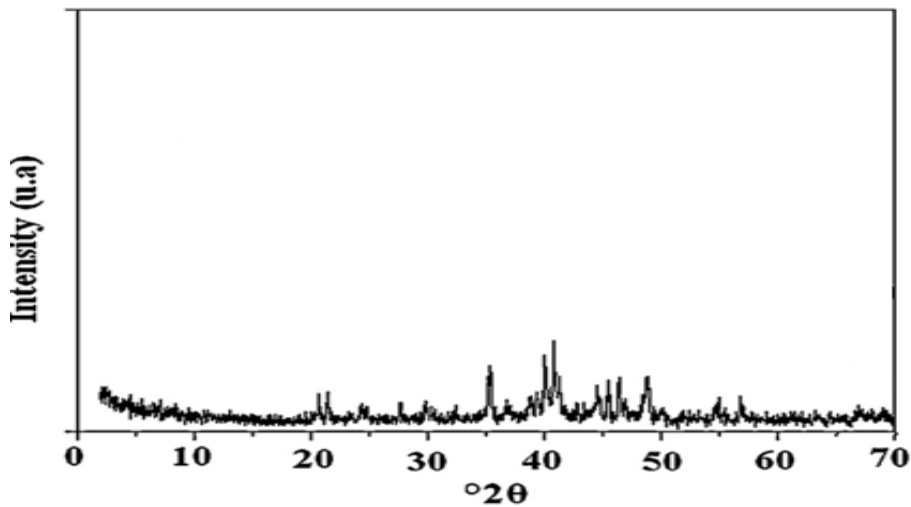


Figure 14: Diffractogramme de rayon X d'argile Saida fusionnée

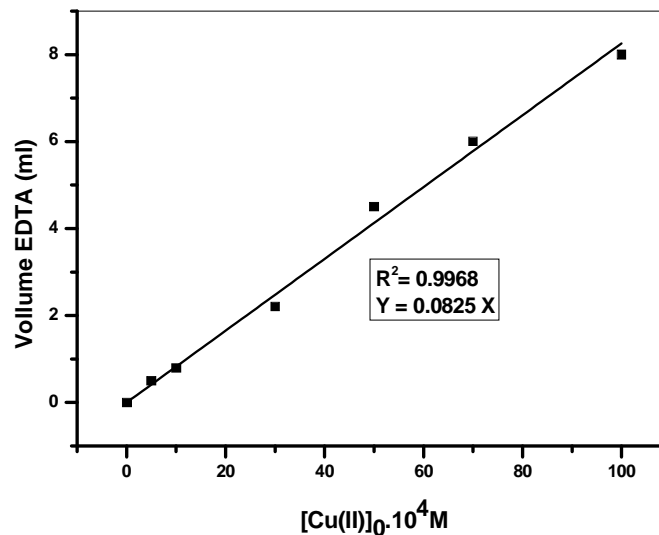
En comparant les spectres des deux figures ci-dessus correspondant aux échantillons d'argiles brute et fusionnée, on constate une modification de la structure cristalline et la destruction des couches octaédriques ce qui explique l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant.



## II Etude d'adsorption du cuivre(II) par les argiles caractérisées

### II.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure (15), elle nous permettra de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie.



**Figure 15:** Courbe d'étalonnage

La courbe ci-dessus (Figure ) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis.

La droite obtenue a comme équation la relation suivante :

$$V = 825 * [Cu(II)]_0 \quad (11)$$

Le facteur de corrélation de la droite obtenue est de 0,996, la méthode de dosage est donc valable dans le domaine de concentration étudié.

### II.2 Adsorption du Cu(II) sur l'argile de Maghnia brute et sédimentée

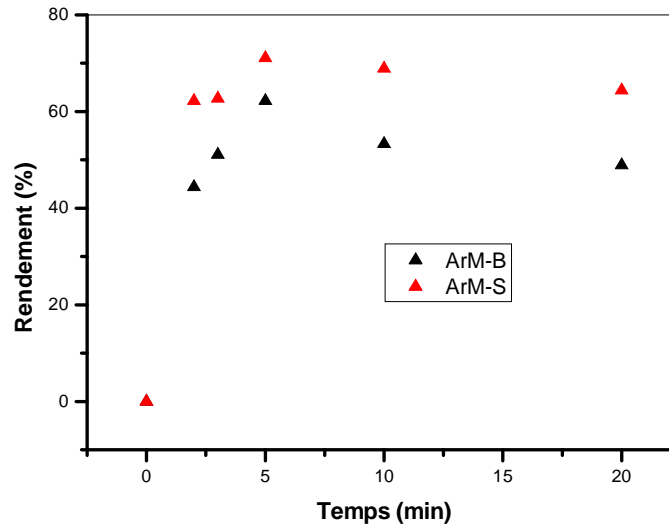
#### Introduction

L'objectif de cette partie est de comparer les efficacités d'adsorption du Cu(II) dans les deux cas d'étude : argile brute et argile sédimentée. Les résultats expérimentaux nous permettront de savoir si l'opération de la sédimentation est nécessaire ou pas.

#### II.2.1 Etude cinétique

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du Cu(II) sur l'argile, une étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide d'argile) a été menée.

Cette étude a été réalisée dans deux cas : argile brute et argile sédimentée. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous.



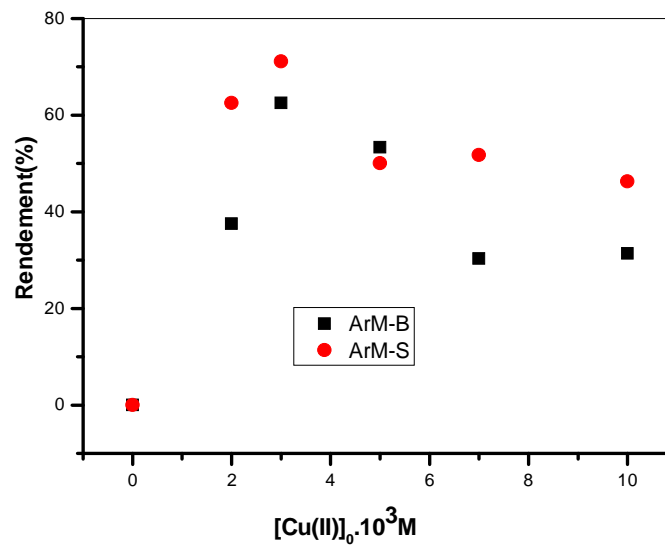
**Figure 16 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption du Cu(II) est rapide dans les deux cas d'étude (argile brute et sédimentée), le temps minimal correspondant à une adsorption maximale est de 5 minutes.

### II.2.2 Effet de la concentration initiale de Cu(II)

L'étude de l'effet de la concentration initiale de Cu(II) sur le rendement d'adsorption a été menée dans le domaine allant de  $10^{-3}\text{M}$  à  $10^{-2} \text{ M}$ , les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous.

La concentration initiale de Cu(II) correspondante à un rendement maximal d'adsorption est égale à  $3.10^{-3}\text{M}$ , au-delà de cette valeur l'efficacité d'adsorption diminue cela peut être dû à la saturation de surface de l'adsorbant.



**Figure 17** : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II)  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

### Conclusion

Suite aux faibles différences relatives des rendements d'adsorption entre les deux cas : argile brute et argile sédimentée (surtout à  $t = 5 \text{ min}$ ), nous avons choisi dans la suite de notre étude expérimentale, l'argile brute comme adsorbant. L'étude paramétrique comparative se fera cette fois ci entre deux types d'argiles brutes, une extraite de Maghnia et l'autre de Saida.

### II.3 Etude paramétrique comparative d'adsorption du cuivre (II) sur les argiles (brutes et sodiques) de Maghnia et de Saida.

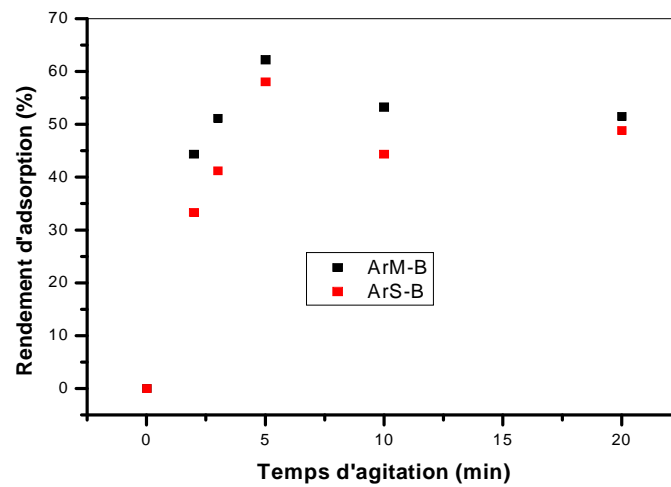
#### Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'une étude paramétrique comparative d'adsorption du Cu(II) sur deux types d'argiles l'une de Maghnia l'autre de Saida. Cette étude a été menée dans le but de tester le potentiel d'adsorption correspondant à l'argile de Saida et par la suite comparer l'efficacité d'adsorption entre les deux cas (Saida, Maghnia). Dans cette partie, l'étude d'adsorption du Cu(II) concerne deux cas d'échantillons : brutes (naturelles) et sodiques.

### II.3.1 Etude de l'effet du temps de contact

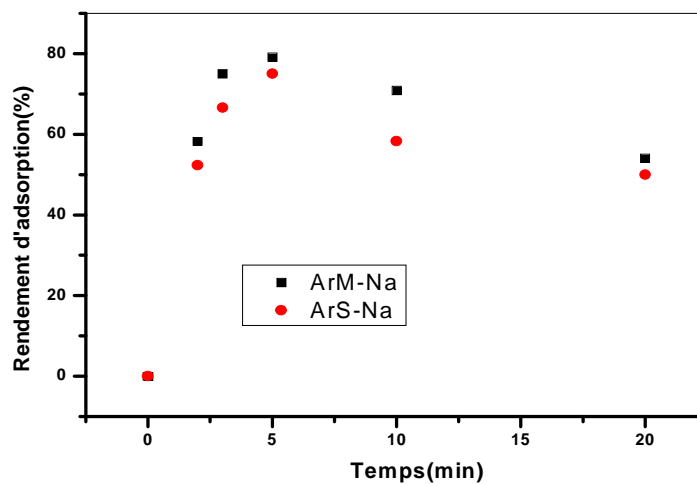
L'étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact entre les deux phases (phase aqueuse et phase solide d'argile) a été menée pour les deux cas d'échantillons d'adsorbants bruts et sodiques. Chaque cas a été examiné pour les deux types d'argiles afin de pouvoir comparer ( argiles de Maghnia et de Saida).

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures ci-dessous, ils montrent que le temps d'équilibre d'adsorption est de 5min dans les deux cas, la cinétique est donc rapide.



**Figure 18:** Evolution du rendement d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact (cas d'échantillon d'argiles brutes)

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$



**Figure 19:** Evolution du rendement d'adsorption de Cu(II) en fonction du temps de contact (cas d'échantillon d'argiles sodiques)

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

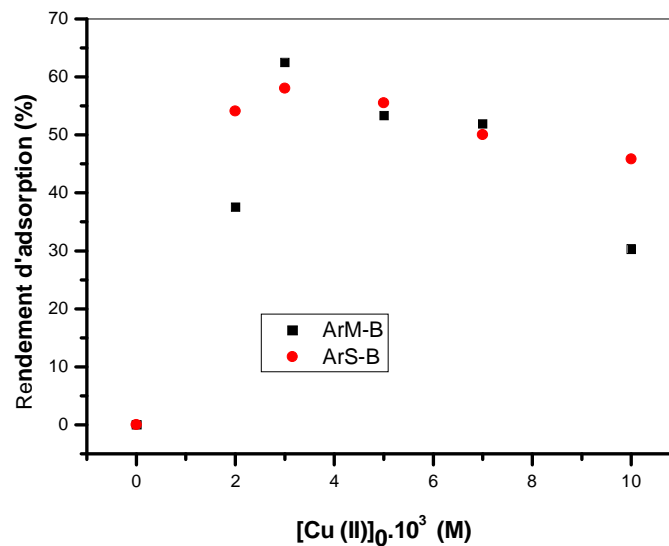
Dans cette double comparaison, les résultats expérimentaux ont montré que les valeurs des rendements d'adsorption correspondant à l'argile de Maghnia sont légèrement supérieures à celles correspondant à l'argile de Saida et montrent aussi que les échantillons d'argiles sodiques adsorbent mieux que les échantillons naturels.

### II.3.2 Effet de la concentration initiale de Cu(II) dans la phase aqueuse

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures ci-dessous, ils montrent que la concentration initiale en Cu(II) égale  $3.10^{-3}$  M correspond à un rendement maximal d'adsorption dans les deux cas d'échantillons (brutes et sodiques) ceci est valable pour les deux types d'argiles (celles de Maghnia et de Saida).

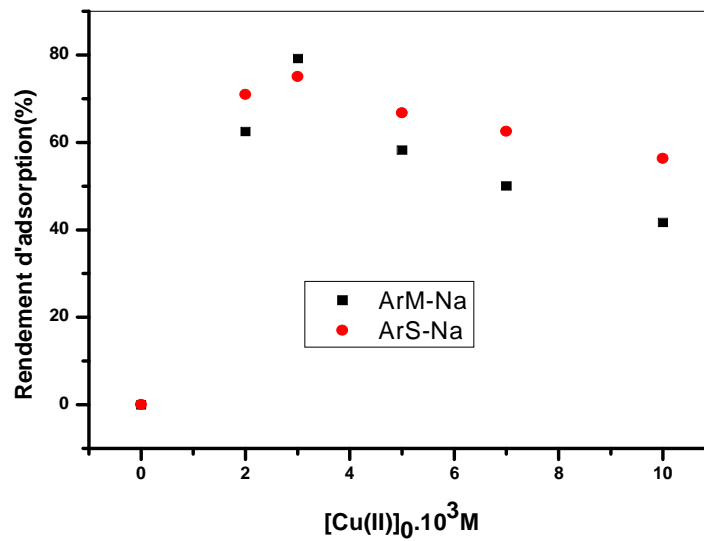
Cette valeur de la concentration en ion métallique a été choisie pour le reste des expériences.

Notons aussi que les efficacités des échantillons d'argiles sodiques restent toujours supérieures à celles des échantillons naturelles.



**Figure 20:** Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II) (Cas d'échantillons d'argiles brutes)

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5$  min,  $m_A = 0.2\text{g}$

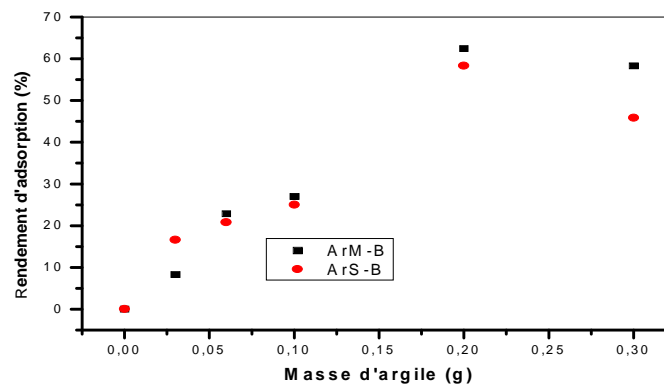


**Figure 21:** Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II) (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

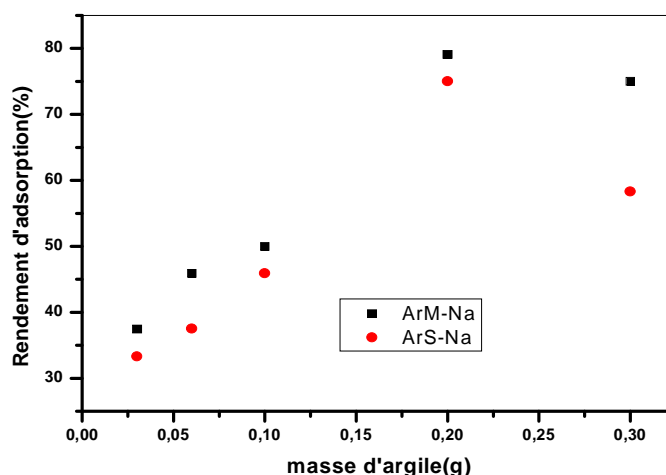
### II.3.3 Effet de la masse d'argile sur l'adsorption de Cu(II)

L'étude de l'effet de la masse d'adsorbant a été réalisée dans les deux cas d'échantillons (bruts et sodiques) ceci pour chaque type d'argile (celles de Maghnia et de Saida). Les résultats expérimentaux comparatifs présentés dans les figures ci-dessous nous ont permis de déduire la valeur optimale de la masse d'argile utilisée comme adsorbant.

Cette valeur, correspondante à 0.2g dans les deux cas d'étude, a été maintenue constante dans le reste des expériences.



**Figure 22:** Evolution du rendement d'adsorption du Cu(II) en fonction de la masse d'argile (Cas d'échantillons d'argiles brutes)  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $V_{\text{aq}} = 10\text{ml}$



**Figure 23** : Evolution du rendement d'adsorption du Cu(II) en fonction de la masse d'argile (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $V_{\text{aq}} = 10\text{ml}$

### II.3.4 Effet du pH initial de la phase aqueuse sur l'adsorption de Cu(II)

#### a- Domaine de pH de la phase aqueuse étudié

L'objectif de ce calcul est de déterminer la valeur du pH qu'il ne faut pas dépasser afin d'éviter la précipitation du Cu(II).

Calcul du pH de début de précipitation d'hydroxyde de cuivre



Produit de solubilité  $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-20}$  à  $T = 25^{\circ}\text{C}$

Le précipité apparaît lorsque le produit de solubilité est atteint.

Au début de la précipitation et pour une concentration  $[\text{Cu(II)}] = 0,001 \text{ mol/L}$

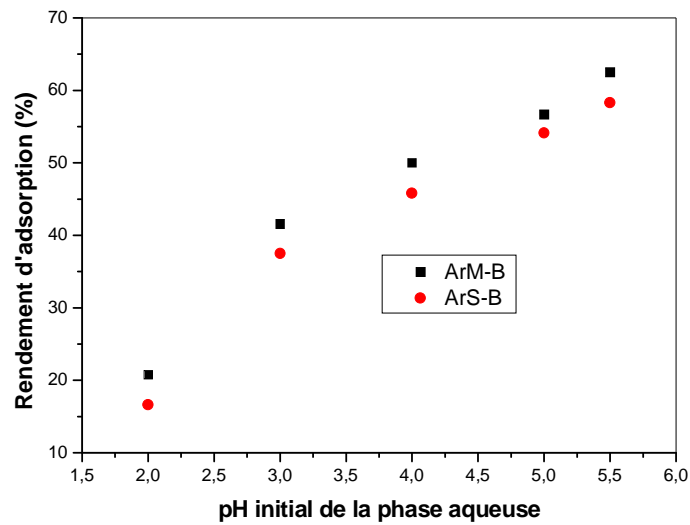
On a :  $[\text{OH}^-]^2 = 10^{-20} / 0,001 = 10^{-17}$  ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-8.5}$  et donc **pH = 5.5**.

Cette valeur trouvée nous a permis de limiter le domaine d'étude de pH à 5.5 pour éviter le phénomène de précipitation d'hydroxyde de cuivre.

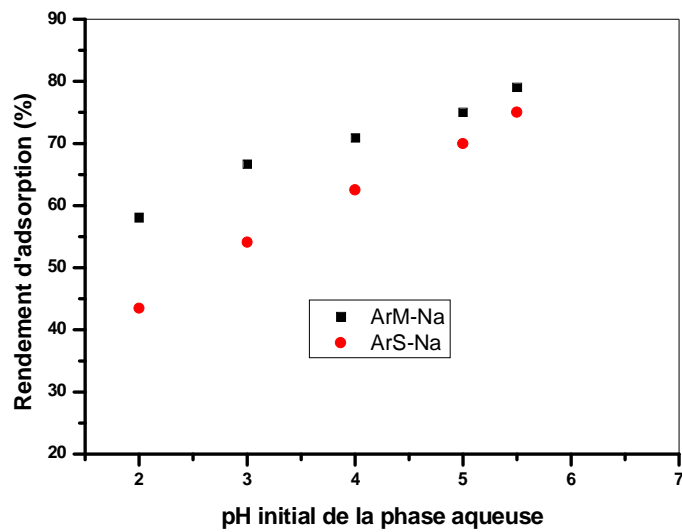
#### b- Etude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du pH

Les résultats expérimentaux comparatifs présentés dans les figures ci-dessous nous ont permis de déduire la valeur optimale du pH initial de la phase aqueuse.

Cette valeur, correspondante à  $\text{pH} = 5,5$  dans les deux cas d'étude, a été maintenue constante dans le reste des expériences.



**Figure 24** : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse  
(Cas d'échantillons d'argiles brutes)  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

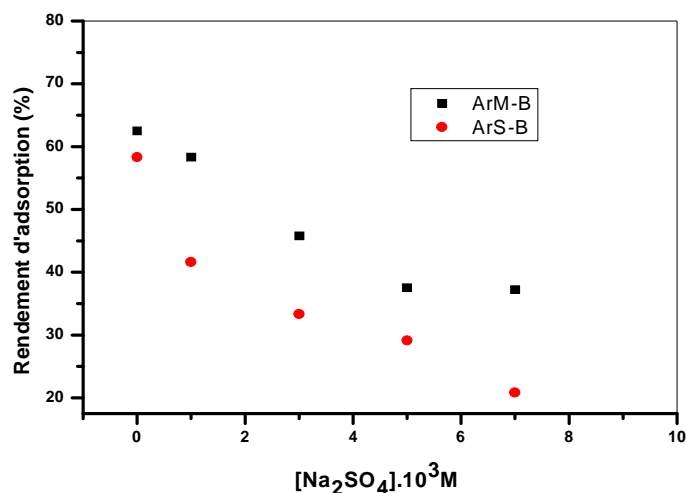


**Figure 25** : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse  
(Cas d'échantillons d'argiles sodiques)  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

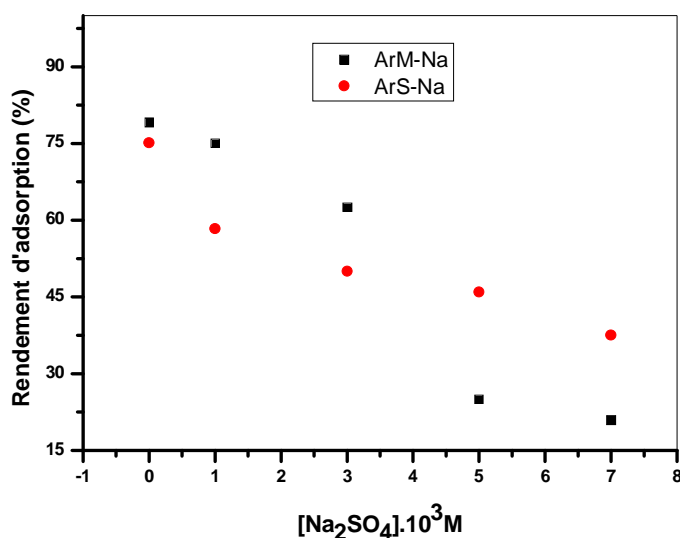


### II.3.5 Etude de l'effet de la force ionique

Une étude expérimentale comparative de l'évolution de l'efficacité de l'adsorption en fonction de la concentration de l'ajout (sel de sulfate de sodium), a été menée. Les résultats sont présentés dans les figures ci-dessous.



**Figure 26 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration d'ajout (Cas d'échantillons d'argiles brutes)  
 $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2 \text{ g}$



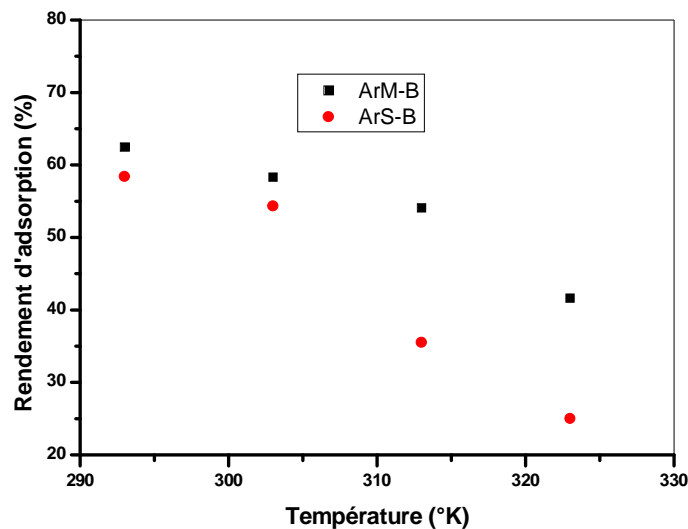
**Figure 27 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration d'ajout (Cas d'échantillons d'argiles sodiques)  
 $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2 \text{ g}$

Les résultats ont montré que la force ionique a un effet négatif ceci est probablement dû suite aux phénomènes de compétition entre les ions formés et l'ion métallique du Cu (II).

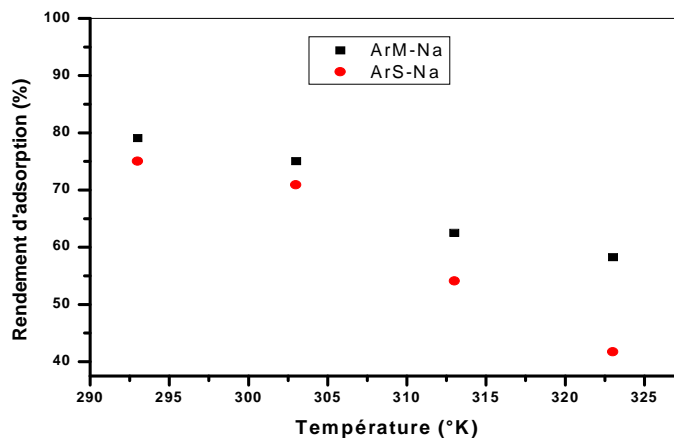
### II.3.6 Effet de la température

L'effet de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la température initiale de la phase aqueuse, a été mené. Les résultats, présentés dans les figures ci-dessous, ont montré que la diminution du rendement d'adsorption est accompagnée par une augmentation de la température dans le domaine d'étude.

Ce résultat peut être valorisé afin de récupérer le cation métallique étant donné que le phénomène inverse de désorption est favorisé par une augmentation de la température.



**Figure 28 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température  
(Cas d'échantillons d'argiles brutes)  
pHi = 5.5 ,t = 5 min, [Cu(II)]<sub>0</sub> = 3.10<sup>-3</sup>M, m<sub>A</sub> = 0.2g



**Figure 29 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température  
(Cas d'échantillons d'argiles sodiques)  
pHi = 5.5 ,t = 5 min, [Cu(II)]<sub>0</sub> = 3.10<sup>-3</sup>M, m<sub>A</sub> = 0.2g

## Conclusion

L'amélioration des valeurs des rendements d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons sodiques par rapport aux échantillons naturels (bruts) est liée à l'augmentation de la capacité d'échange cationique du fait que les sites échangeables des argiles sodiques sont occupés par le sodium qui est facile à déplacer.

Afin d'essayer d'améliorer l'efficacité d'élimination d'ion métallique et de pouvoir comparer par la suite, des expériences d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons d'argiles fusionnées ont été réalisés, ce qui est présentée dans la partie suivante.

## II.4 Etude d'adsorption du Cu(II) sur les argiles fusionnées de Maghnia et de Saida

### Introduction

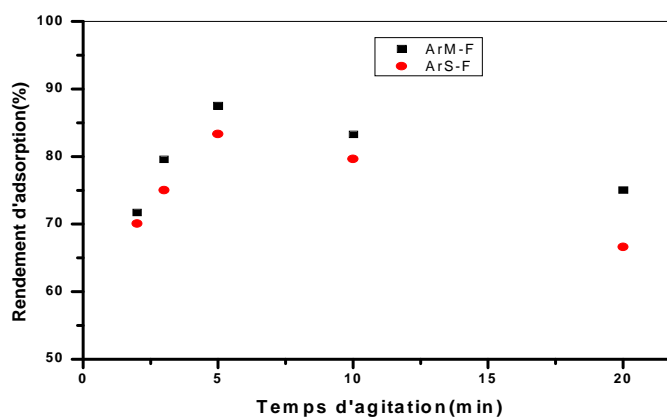
Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude paramétrique d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons d'argiles fusionnées ( voulant dire traitées par fusion alcaline), l'idée de réaliser ces expériences d'adsorption a été évoquée en voulant valoriser des résidus obtenus, après séparation, comme produits secondaires d'une synthèse de nanomatériaux.

Les tests préliminaires ont montrés des résultats très satisfaisants.

### II.4.1 Etude cinétique

L'étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation a été menée pour les deux cas d'échantillons d'adsorbants fusionnés ArM et ArS.

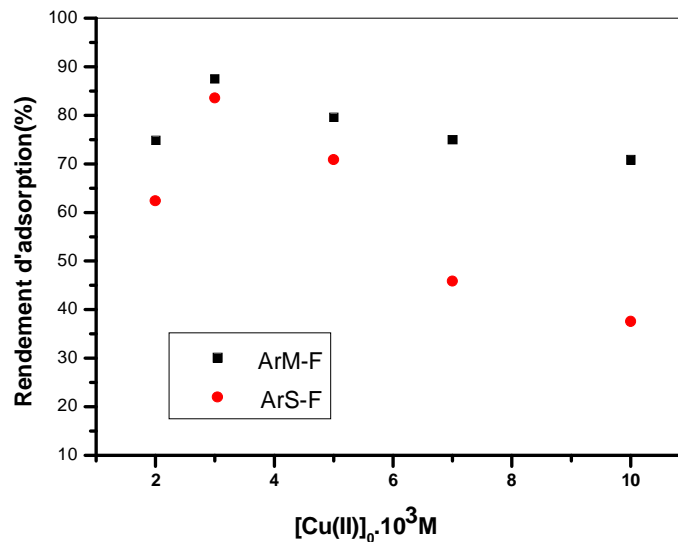
Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous. Ils montrent que la cinétique d'adsorption est toujours rapide, Le changement des paramètres n'a pas influé sur la valeur du temps d'équilibre qui demeure égale à 5 minutes.



**Figure 30** : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

#### II.4.2 Etude de l'effet de la concentration initial Cu (II)

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessous montrent que la concentration initiale optimale en Cu(II) égale  $3 \cdot 10^{-3}$  M dans les deux cas d'échantillons (Ar-M et Ar-S). On remarque aussi une amélioration du rendement d'adsorption par rapport aux échantillons d'argiles sodiques. Cette amélioration est de l'ordre de 16%.

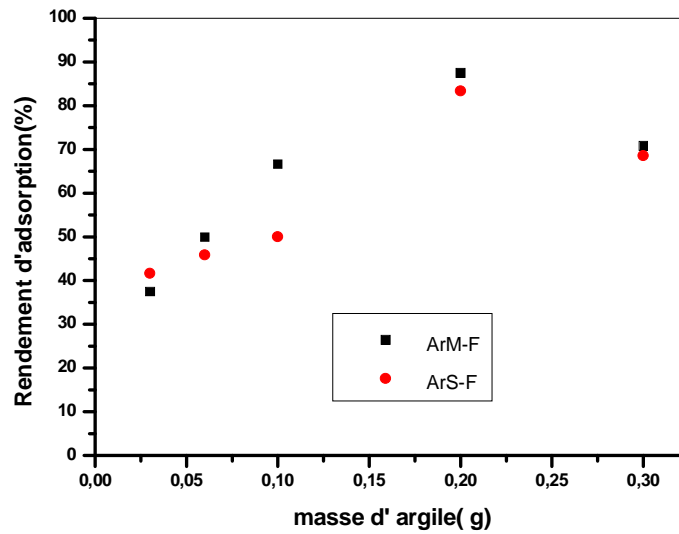


**Figure 31:** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II)

$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$

#### II.4.3 de l'effet de la masse d'argile

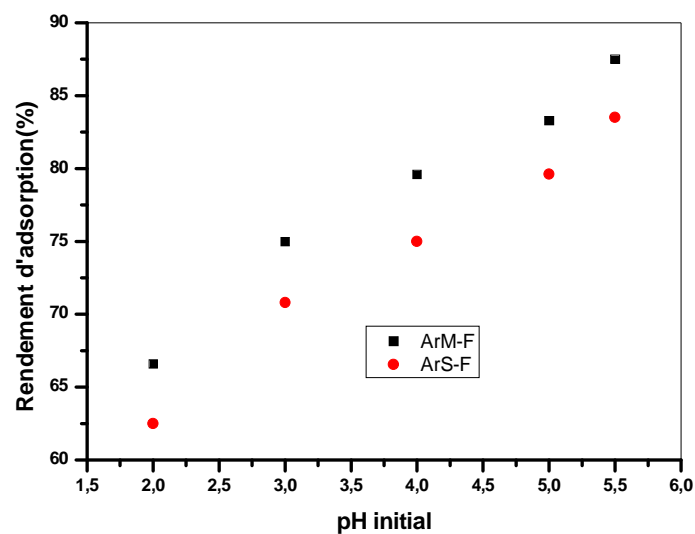
Les résultats expérimentaux comparatifs présentés dans la figure ci-dessous nous ont permis de déduire la valeur optimale de la masse d'argile utilisée comme adsorbant. Cette valeur correspond à 0.2g dans les deux cas d'étude. On constate aussi, dans ce cas, l'amélioration du rendement d'adsorption du Cu(II) par rapport aux échantillons d'argiles sodiques aux mêmes conditions opératoires.



**Figure 32:** Evolution du rendement d’adsorption en fonction de la masse d’argile fusionnée  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3}\text{M}$

#### II.4.4 Etude de l’effet de pH initial de la phase aqueuse

Au vu des résultats présentés dans la figure ci-dessous, on constate que le rendement d’adsorption du Cu(II) augmente avec l’augmentation de la valeur du pH dans le domaine allant de 2 à 5,5. On n’a pas dépassé la limite supérieure du domaine de pH pour éviter la précipitation d’hydroxyde de cuivre. La valeur optimale du pH initial de la phase aqueuse est donc égale à 5,5.

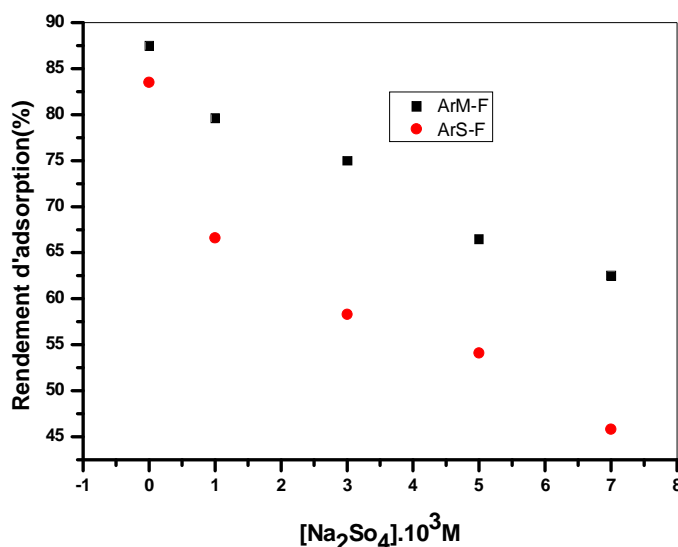


**Figure 33 :** Evolution du rendement d’adsorption en fonction du pH  
 $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3.10^{-3}\text{M}$ ,  $m_A = 0.2\text{g}$ ,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

## II.4.5 Etude de l'effet de l'ajout du sel sulfate de sodium

### II.4.5.1 Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration de l'ajout

Une étude expérimentale comparative de l'évolution de l'efficacité de l'adsorption en fonction de la concentration de l'ajout (sel de sulfate de sodium), a été menée. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous.

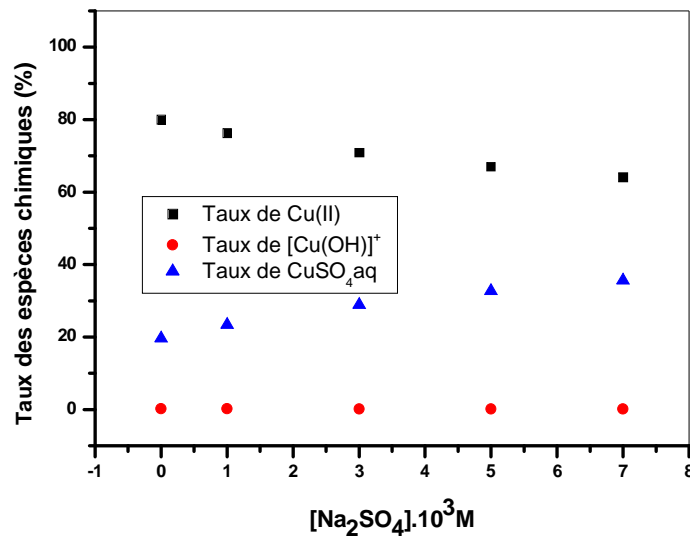


**Figure 34 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction la concentration de l'ajout  
 $t = 5 \text{ min}$ ,  $pH_i = 5.5$ ,  $[Cu(II)]_0 = 3.10^{-3}M$ ,  $m_A = 0.2g$ ,  $T = 20^\circ C$

Les résultats ont montré que la force ionique a un effet négatif sur l'adsorption du Cu(II) ceci est probablement dû aux phénomènes de compétitions entre l'ion métallique et les ions formés étudiées dans la section suivante.

### II.4.5.2 Application du logiciel CHEAQS

Nous avons entrepris à l'aide du logiciel Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS) [1] l'identification et la quantification des espèces chimiques présentes après l'ajout du sel dans la phase aqueuse à différentes concentrations. Les résultats présentés dans la figure ci-dessous montrent que les espèces chimiques les mieux adsorbées sont les ions libres de Cu(II) et que la diminution du rendement avec l'augmentation de la concentration de l'ajout (sel) est accompagnée par une augmentation relative du taux des molécules de CuSO<sub>4</sub>, ces dernières sont justement les espèces chimiques qui gênent l'adsorption du Cu(II).

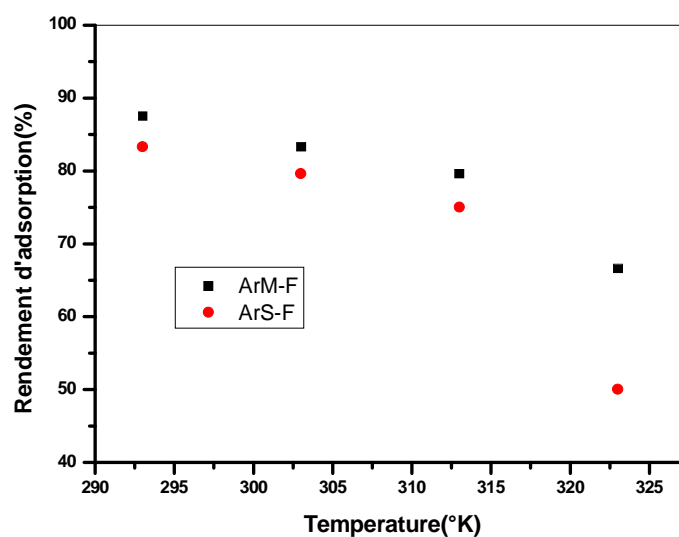


**Figure 35:** Taux des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse en fonction de [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

## II.4.6 Etude de l'effet de Température

### II.4.6.1 Etude expérimentale

L'étude de l'effet de la température sur le rendement d'adsorption sur des échantillons d'argiles fusionnées a été menée, les résultats présentés dans la figure ci-dessous montrent que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption et donc elle favorise la désorption (phénomène inverse).



**Figure 36 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température  
 $t = 5 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $m_A = 0.2 \text{ g}$ ,  $\text{pHi} = 5.5$

### II.4.6.2 Etude thermodynamique

Des paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff [2] .

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (13)$$

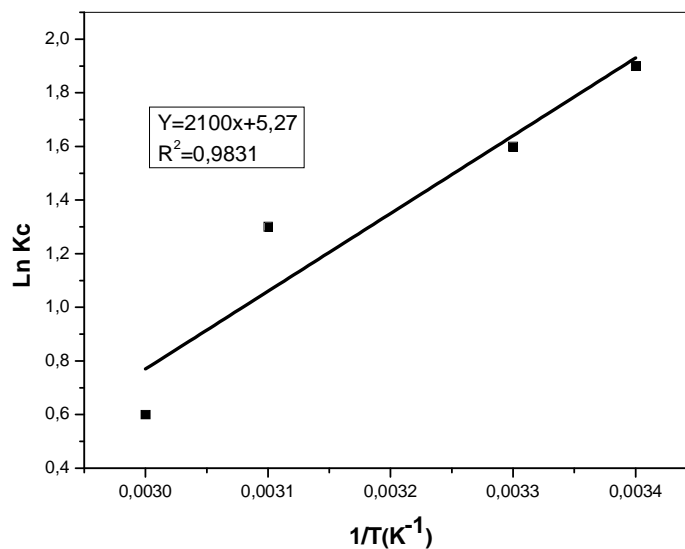
$\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  et  $T$  sont respectivement l'enthalpie, l'entropie, l'énergie de Gibbs et la température.

Les valeurs des constantes d'équilibre «  $K_c$  » ont été calculées, pour chaque température, en utilisant l'équation suivante:

$$K_c = F_e / (1 - F_e) \quad (14)$$

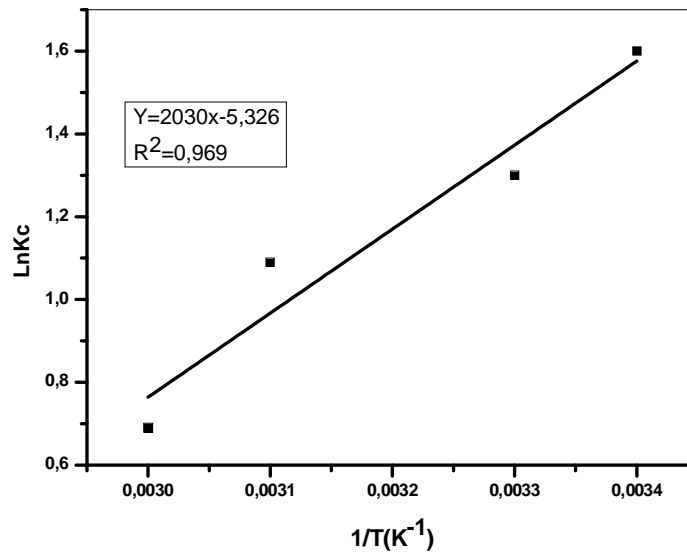
$F_e$  représente la fraction de Cu (II) adsorbée à l'équilibre.

La représentation graphique de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déduire les valeurs des fonctions thermodynamiques.



**Figure 37** : Evolution de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$  (Cas de Ar-MF)





**Figure 38:** Evolution de LnK<sub>c</sub> en fonction de 1/T (Cas de Ar-SF)

Les courbes obtenues sont des droites (Figures 37,38 ) dont les valeurs numériques de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  déduites sont présentées dans les tableaux (7,8).

**Tableau 6 :** Constantes thermodynamiques (Adsorption du Cu(II) argile de Maghnia)

Paramètres Thermodynamiques	Valeurs
$\Delta H$ (KJ/mol)	- 17,472
$\Delta S$ (J/ K)	-43 ,867
$\Delta G$ (KJ/mol)	- 4 ,61 (T=20°C)

**Tableau 7:** Constantes thermodynamiques (Adsorption du Cu(II) argile de Saida)

Paramètres Thermodynamiques	Valeurs
$\Delta H$ (KJ/mol)	- 16,89
$\Delta S$ (J/ K)	-44,31
$\Delta G$ (KJ/mol)	- 3,90 (T=20°C)

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H$  montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

## II.4.7 Etablissement de l'isotherme d'adsorption

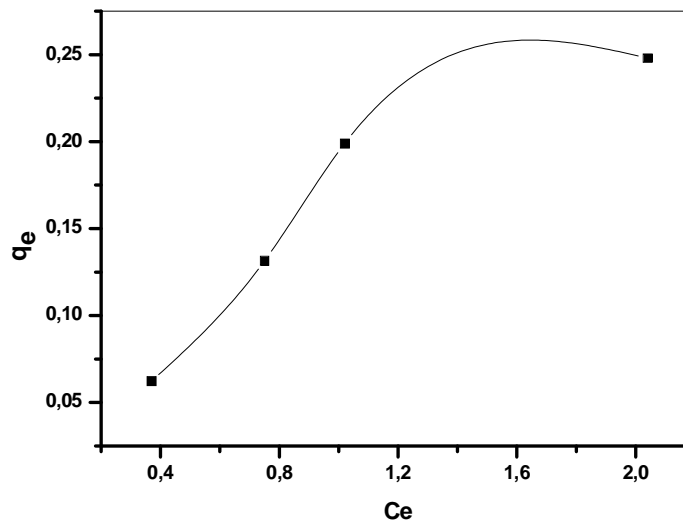
### II.4.7.1 Détermination expérimentale du type d'adsorption

Les résultats, correspondant à la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre de Cu(II) sur l'argile en fonction de sa concentration à l'équilibre, sont présentés dans la tableau ci-dessous :

**Tableau 8 :** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$

$C_0$ (mmol /l)	2	3	5	7
R(%)	62.5	87.5	79.6	70.8
$q_e$	0.0625	0.1315	0.199	0.248
$C_e$	0.37	0.75	1.02	2.04

La variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  représentée dans la figure ci-dessous nous permet de déterminer le type d'isotherme d'adsorption.



**Figure 39 :** Isotherme d'adsorption  
 $m = 0.2g, pH_i = 5.5, T = 20 C^0$

L'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type I, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche. Elle implique que la surface est essentiellement composée de micropores.

Une fois ces micropores sont saturés d'adsorbat, la surface externe sera insuffisante pour une adsorption supplémentaire.

### II.4.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption

#### a- Linéarisation par le modèle de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir conduit à :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{c_e} \quad (15)$$

Avec :  $C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de monocouche de molécules adsorbées)

$b$  : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

En traçant :  $1/q$  en fonction de  $1/C_e$ , on pourra déterminer les valeurs des constantes  $q_m$  et  $b$ .

La droite tracée est représentée dans la figure ci-dessous.

L'équation de la droite obtenue est de la forme  $Y = AX + B$  avec un facteur de corrélation :  $R^2 = 0,9897$

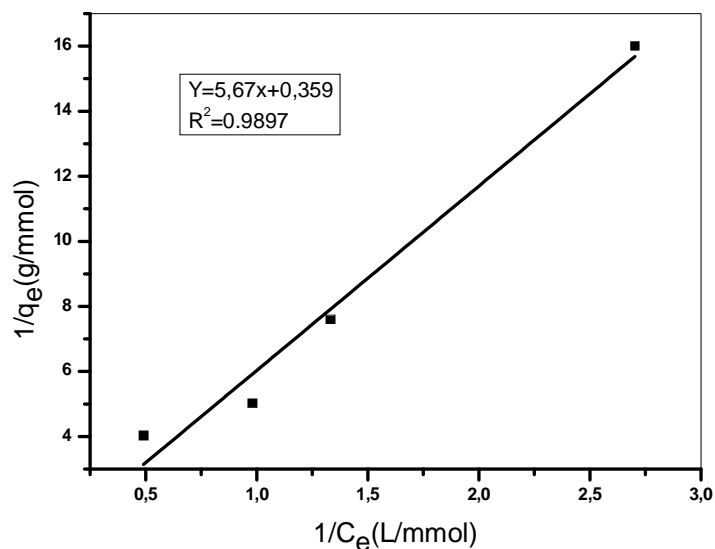


Figure 40 : Ajustement à la loi de Langmuir.

**b) Linéarisation par modèle de Freundlich**

La linéarisation de l'équation correspondante au modèle de Freundlich conduit à :

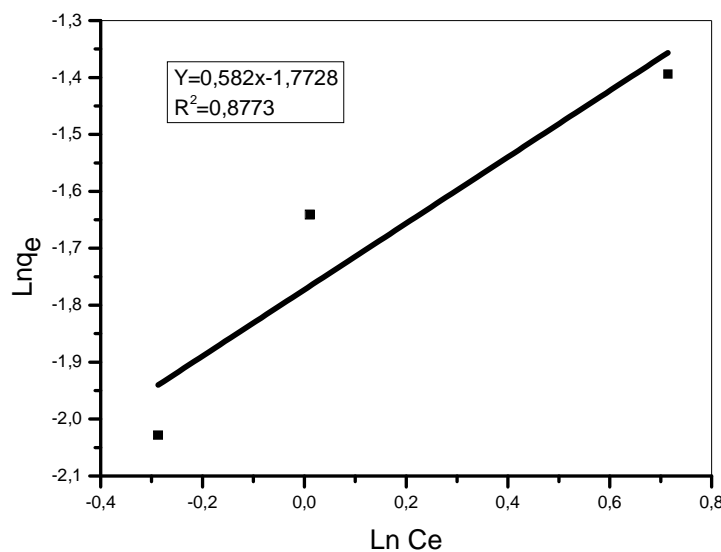
$$\ln Q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (16)$$

En utilisant cette équation, on pourra déterminer les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ .

$K_F$  : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

Le tracé de la courbe :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$  (figure) correspond à une droite d'équation de la forme  $y = Ax + B$  où  $1/n$  est la pente de la droite et  $K_F$  est l'ordonnée à l'origine.



**Figure 41:** Ajustement à la loi de Freundlich

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 9 :** Paramètres expérimentaux des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Freundlich				Langmuir		
1/n	n	$K_F$	$R^2$	b (l/mmol)	$q_m$ (mmol/g)	$R^2$
0,582	0,179	0,17	0,8793	0,06	2,785	0,9897

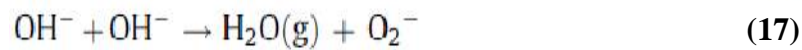
D'après la figure 40 on peut dire que nos résultats d'adsorption sont applicables par la loi de Langmuir.

### Conclusion

La fusion alcaline provoque des perturbations structurelles à travers la rupture des liaisons instables, il est considéré comme une combinaison entre le processus de déshydroxylation qui dépend de la température et l'effet de l'hydroxyde de sodium [3,4].

Ces deux phénomènes ont conduit à la décomposition des échantillons d'argiles étudiés à la température considérée. Des études ultérieures [5,6] ont révélé que le chauffage de la bentonite par des petits cations monovalents conduit à une diminution de l'espacement entre les couches.

Au cours du processus de déshydroxylation, l'eau est formée par une réaction entre les groupes OH adjacents et migre à travers le cristal (réaction dite déshydroxylation chimique) (Eq.17). L'eau est perdue par la suite par évaporation..



Cela provoque une grande perturbation du réseau cristallin. La destruction totale des couches octaédriques diminue la distance entre les couches tétraédriques et augmente la surface spécifique de l'adsorbant.

L'amélioration des valeurs des rendements d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons d'argiles fusionnées (fusion alcaline) est alors due à deux principales raisons :

La quantité de cations de  $\text{Na}^+$  échangeables avec les ions métalliques de Cu(II) est supérieure à celle correspondante aux cas des échantillons d'argiles sodiques à température ambiante.

L'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant suite à la destruction des couches octaédriques (déduite de la DRX des échantillons d'argiles fusionnées)

### Références

- [1] CHEQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 2004 (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).
- [2] A .Ozcan,E.Mine,A.Safa Ozcan,Journal of colloids and surfaces 277(2006)90-97
- [3] Konan,K .L.,Soro ,J.,Andji.,J.Y.,Oyetola, S., Kra, G.,2010.Etude comparative de la déshydroxylation /amorphisation dans deux Kaolins de cristallinité différente.J.Soc.Ouest-Afr.chim 30,29-39.
- [4] Rdfern,S.,1987.The kinetics of Dehydroxydation of Kaolinite.Clay Minerals 22,447-456.
- [5]Adjidir,M.,Beneddouch,C.K.,Benhaoua,H.,Kaid,M.,Karmaoui,M.,Boudinar,M.,Weidler, P.G.,2015.increasing the efficiency of silicon and aluminium extraction from volclay by a water interation treatment for the synthesis of MCM-41 nanomatriels.comptes Rendus chimie 18,385-390.
- [6] Adams, J.M.,1987. Synthetic organic chemistry using pillared ,cation-exchanged and acid- treated montmorillonite catalysts-Areview.Applied Clay Science 2,309-342.

## Conclusion générale

Notre étude expérimentale a eu pour objectif de valoriser une argile de la région locale et en même temps de comparer les capacités maximales d'adsorption du Cu(II), sur les échantillons d'argiles étudiés et caractérisés, dans les cas suivants : argiles brute, sodique et argile traitée par fusion alcaline.

Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleurs rendements d'adsorption correspondent au cas d'échantillon d'argile traité par fusion alcaline.

L'étude paramétrique expérimentale de l'adsorption du Cu(II) sur les échantillons d'argiles a montré que :

- La cinétique d'adsorption est rapide
- Le processus d'adsorption dans ce cas est exothermique, il est favorisé par une diminution de la température, l'étude thermodynamique nous a permis de déterminer les valeurs de fonctions thermodynamiques correspondantes.
- La force ionique a un effet négatif sur l'adsorption,
- Les valeurs optimales des paramètres étudiés pour l'adsorption du Cu (II), sur les échantillons d'argiles fusionnées, sont :

$t_{eq}=5$  min ;  $pH_i= 5,5$  ;  $m=0,02g$ , dans les conditions de :  $[Cu(II)]_0= 3.10^{-3}M$ ,  $T = 20^{\circ}C$  ;  $V_a=450tpm$ .

Les valeurs maximales des rendements obtenus sont les suivantes :

R = 87,5% pour ArM-F

R = 83,3 % pour ArS-F

## Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons argileux parmi lesquels une argile de la région locale de Saïda, il s'agit alors de valoriser cette argile en déterminant les conditions optimales d'adsorption et en les comparant avec les autres résultats. Cette étude paramétrique expérimentale vise aussi à comparer les capacités maximales d'adsorption du Cu(II), sur les échantillons d'argiles étudiés et caractérisés, dans les cas suivants : argiles brute, sodique et argile traitée par fusion alcaline.

Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleurs rendements d'adsorption du Cu(II) correspondent au cas d'échantillon d'argile traité par fusion alcaline.

**Mots clés :** Bentonite ; Adsorption ; Cuivre ; Fusion alcaline.

---

## Abstrat

This work concerns an experimental study of adsorption of the Cu (II) on samples of clays among which a clay of the local region of Saïda, it is then a question of valuing this clay by determining the optimal conditions of adsorption and by comparing them with the other results. This study experimental also aim at comparing the maximal capacities of adsorption of the Cu (II), on the studied and characterized samples of clays, in the following cases: natural, sodic clays and clay treated by alkaline fusion. The experimental results showed that the best yields on adsorption of the Cu (II) correspond to the case of sample of clay treated by alkaline fusion.

**Key words:** Bentonite, Adsorption, Copper, Alkaline fusion.

---

يتناول هذا العمل دراسة تجريبية حول امتزاز النحاس (II) على عينات من الطين بما في ذلك طين المنطقة المحلية سعيدة و ذلك لتثمين هذا النوع من الطين من خلال تحديد الظروف المثلى للامتزاز ومقارنة المردود المتحصل عليه مع النتائج الأخرى . تهدف هذه الدراسة التجريبية أيضا للمقارنة بين الحد الأقصى لقدرة امتصاص النحاس (II) على عينات من الطين في كل حالة من بين الحالات التالية : الطين الخام، الطين المعالج في وسط قاعدي عند درجة حرارة عادية والطين المعالج في وسط قاعدي عند درجة حرارة مرتفعة (الانصهار القاعدي) . وقد أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل مردود لإمتزاز النحاس(II) يتوافق مع حالة الطين المعالج بالانصهار القاعدي.

الكلمات المفتاح : البنتونيت , الامتزاز , النحاس , الانصهار القاعدي