

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement
du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur en Sciences de la Mer

Option : Environnement

Thème :

**Etude d'un phénomène de dépollution des eaux contaminées
par chrome.**

Présenté par :

- *MECHELOUF Fatima Zahra*
- *NEGGAZ Fayza*

Soutenu le 15/10/2017 devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|--------------------|---------|------------|
| Mr <i>BOUAICHA.F</i> | Maitre assistant A | ENSSMAL | Président |
| Mr <i>BOULAHIDID.M</i> | Professeur | ENSSMAL | Examineur |
| Mr <i>AROUA.M</i> | Doctorant | ENSSMAL | Examineur |
| Mme <i>BENTCHIKOU</i> | Maître assistant A | ENSSMAL | Promotrice |

Année universitaire : 2016-2017

Remercîment

Au terme de ce travail, nous remercions Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la santé, le courage et la volonté, pour réaliser ce modeste travail.

On voudrait commencer par les personnes qu'on a eu le grand plaisir de travailler avec pendant la période de recherche,

Notre promotrice **BENTCHIKOU.L**, qu'elle nous a beaucoup aidée à acquérir une plus grande rigueur dans notre démarche scientifique, Elle nous a beaucoup encouragé et soutenue, et nous la remercions énormément pour ses efforts pendant la durée de ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur **BOUAICHA.F**, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, et pour toutes les notions que nous avons acquises avec lui durant deux années d'enseignement.

Nos vifs remerciements s'adressent à monsieur **BOULAHIDJ.M**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Science de la Mer et l'Aménagement de Littoral, qui nous fait l'honneur d'être un examinateur dans ce jury.

Nous tenons à remercier aussi Monsieur **AROUA.M**, pour son soutien moral et ses encouragements, et son aide pour avoir un bon travail, on le remercie énormément d'avoir accepté de nous honorer par l'examen de ce travail.

Nos vifs remerciements à monsieur **GHILOUB.H**, d'avoir accepté notre invitation pour sa présence avec les membres du jury. Il nous a aidé beaucoup par ses conseils .

Un grand merci à tous nos enseignants de **ENSSMAL** qui nous ont encouragé et soutenue pendant notre cursus d'ingénieur..

Enfin, à tous qui nous ont apporté leur aide, et contribué de proche ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire... MERCI

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

Nous dédions ce travail à nos très chers Parents qui nous 'ont toujours soutenu ; Vos prière et vos bénédictions nous ont été d'un grand secours Pour mener à bien nos études...

A ceux qui ont nous encourager moralement pendant la période de notre travail... nos chers frères et sœurs.

A nos chères copine ASYA et SAMRAH

A nos chers amis qui ont nous encourager dans ce travail

Monsieur Abdelouahab AHMED et Lakhel MADJID

1. **AGBENIN, O.J. , OLOJO, L.A., (2004).** Competitive adsorption of copper and zinc by Bt horizon of savanna Alf soil as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter, *Deoderma*.Vol. 119, n° 1.p.p. 85-95.
2. **AHARONI, C., LEVINSON, S., RAVINA, I., et SPARKS, D. L.. (1991).** kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models, *Soil Sci. Soc. Am.J.* Vol.55, n°5. p.p. 1307-1312.
3. **AKAR, S.T , UYSAL, R. (2010).** Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions : Batch and dynamic flow mode studies. *Journal Chemical Engineering*.Vol.162, n°2. p.p. 591-598.
4. **ALBARIJI. (2006).**Traitement et valorisation des sous produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, *Comptes Rendus Chimie.* Vol.9, n° 10. p.p 1314-1321.
5. **AL-DEGS, Y et al (2007).** Compétitive adsorption of réactive dyes from solution : Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering journal*, vol. 128, n°2. pp. 163 -167.
6. **ALLOWAY, B.J. (1995).** Heavy metals in soils. Second edition. London : Blackis Academic and Professional,. Vol.22, n° 1. p.362
7. **ARRIS, S. (2008)** .Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréales. Thèse de doctorat. Chimie. Constantine : Université de Mentouri. p.p.28-97.
8. **AUBOIROUX, M. (1998).** Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse de doctorat. Science de la terre. France : Université d'Orléans. 304 p.
9. **BAILEY, S.W., BRINDLEY, G.W. (1971).**Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals* Vol.19, n°129. p.p. 129-132.
10. **BEKKOUCH , M. (2014).** Synthèse, caractérisation d'hydroxydes double lamellaire type Cu-M (M=Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau .Mémoire de Magister. Chemie. Oran : université U.S.T.O. 134 p.
11. **BELAIB, F. (2006).** Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution Aqueuse Par Adsorption. Thèse De Doctorat. Génie Des Procèdes. Constantine : Université de Mentouri. 148 p.

12. **BEKAER, E. (2004).** Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicate. Thèse de doctorat. Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs. France : Université de Lille. 245 p.
13. **BELAID.I et FOUHMA, S. (2015).** synthèse et caractérisation des doubles lamellaires tris métallique : étude de l'intercalation des colorants. Thèse de doctorat.Chimie. El-OUED : université ECHAHID HAMMA LAKHDAR. p.p. 31-109.
14. **BENGUELLA, B. (2009).** Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat.Chimie. Algérie : Université de Tlemcen.
15. **BRINDLEY, G.W. (1996).** Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and minerals, 14. pp. 27-34.
16. **VAN, O.H. (1967).** Clays and clay minerals: Proceedings of the Fourteenth National Conference, Berkeley, California. . The International Series of Monographs on Earth Sciences, London Vol. 26, n°1. p.p 440-457.
17. **BRINDLEY, G.W ET BROWN, G. (1980).** Crystal structures of Clay Minerals and their identification. Mineralogical society Monograph. Mineralogical Society, London. Vol. 5, n°1. 151 p.
18. **BOUAZZA (2012).**Elimination des polluants organiques des argiles naturelles et Modifiées. Mémoire de Magister. Chimie. Algérie : Université ABOU BEKR Belkaid. p.p 24-87.
19. **BOUJELBEN, N., BOUZID, J., ET ELOUEAR, Z. (2009).**Adsorption of nickel and copper onto naturel iron oxidecoated sand from aqueous solution: Study in single and binary systems .Journal of Hazardous Materials. Vol.163, n° 1. pp. 376-382.
20. **BOUKTAH, H. (2008).** Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister. chimie. Algérie : Université de Skikda. 173 p.
21. **CAILLERE, S. ET HENIN, S. (1982).** Minéralogie des argiles : Tome I. et II. Paris : Masson. 208 p.
22. **CHAKIR, A. ET BESSIERE J. (2002)** A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials. Vol. 95, n° 1. p.p 29-46.
23. **DALAL, R.C. (1974).** Desorption of phosphate by anion exachange resin ,Commun .Journal of Soil. Vol. 31, n°2. p. p. 297-306.
24. **DEMIRBAS, E., KOBYA, M., SENTURK, E. (2004).** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water Sa. Vol.30, n° 4. p.p. 533-539.

25. **DUBININ, M et al. (1947)**. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Chem. Zentr. Vol.1, n° 1. 875 P.
26. **EDELINE, F. (1998)**. L'épuration physico-chimique théorie et technologie des eaux. Liège : Cebedoc Sprl., 153 p.
27. **ELOVICH, S. Yu , LARIONOV, O. G. (1962)** .Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. Russian Chemical Bulletin.Vol. 11, n° 2. p.p. 198-203.
28. **EMANA, E. (2011)**. Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat .France : Université Strasbourg. 171 p.
29. **ERRAIS, E. DUPLAY, J., DARRAGI,F. (2011)**. Efficient anionic dye adsorption natural untreated clay: Kentic study and thermodynamic parameters. Desalination.Vol.275, n°1. p.p. 74-81.
30. **ESLINGER, E., PEAVER, D. (1988)**. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Rapport d'activité .Document non publié. SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologist and mineralogists, Tulsa, USA.
31. **EMMANUEL, E., PERRODIN, Y., FANFAN, P.N. (1987)**. Impacts of hospital wastewater on groundwater quality in port-au-prince and human health risk assessment for drinking water consumers. Rapport d'activité. Document non publié. Université Quisqueya.
32. **FAGEL, N. (2005)**. Cours Géologie des argiles. Rapport d'activité. Document non publié. Belgique. Université de Liège.
33. **FREUNDLICH, H.M.F. (1906)**. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. Vol.57, n° 385471. p.p. 1100-1107.
34. **GREGOIR, B. (2012)**.Relation composition-structure des hydroxydes double lamellaire : effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de Doctorat. Chimie et physique moléculaires. France: Université de LORRAINE. p.320.
35. **GRIM, R.E. (1953)**. Clay mineralogy, Éd. R.R. Shrock. McGraw Hill series in Geology. Londres. 400 p.
36. **GOVINDARAJU, K. (1984)**. Compilation of working values and sample description for 170 International reference samples of mainly silicate rocks and minerals. Geostandards and Geoanalytical Research.Vol. 8, n° s1. p.p. 3-16.
37. **HAFSI, A. (1993)**. Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées .Rapport d'activité. Document non publié. Euromech colloquium n ° 209: Mechanics of swelling, Rhodos. Greece.

38. **HAKKOUM, A. (2010).** Dépôt de particules d'or sur argile préparation, caractérisation et application catalytique .Mémoire de magister. Chimie.Tlemcen: Université Abou Bekr belkai. p.p. 32-117.
39. **HASNAI, I. (2007).** Low cost removal disperses dyes from aqueous solutons using palm ash, dues and pigments. Vol.74, n° 2, Paris. p.p 446-453.
40. **HINNEN, C., VAN, H., Chau, N, et DALBERA, J-P. (1982).** Etude comparative de l'adsorption du diethyl-ether sur les électrodes monocristallines d'Au et d'Ag d'orientation (111), (100) et (110). Journal de Chimie Physique. Vol.79, n°1. p.p. 37-43.
41. **HO, Y.S et MCKAY, G. (2000).** The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, water Research,2000. Vol. 34, n°3. p.p. 735-742.
42. **Ho, Y.S., Mckay, G. (1998).** Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical engineering journal. Vol. 70, n° 2. pp 115-124.
43. **HO, Y.S., MCKAY, G., (1999).** Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. Journal of Environmental Science & Health Part A. Vol. 34, n° 5. p.p. 1179-1204.
45. **HO, Y.S et MCKAY, G.(1998).** A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process safety and environmental protection.Institution of chemical Engineers. Vol.76, n° 4. pp. 332-340.
46. **HO, Y.S; MCKAY,G., (2003).** Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. ProcessBiochem. Vol. 38, n°7. p.p. 1047-1061.
47. **HO, Y.S., (2004).** Citation review of Leagergren kinetic rate equation on adsorption reactions .Scientometrics. Vol. 59, n° 1. p.p. 171-177.
49. **KHAMBHATY, Y., MODY, K., BASHA, S. (2009).** Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Chemical Engineering Journal. Vol. 145, n° 3. p.p. 489-495.
50. **KEFIF, F. (2012).** Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire et application dans la sorption de colorant. Mémoire de Magister. Biochimie. Algérie : Université des sciences et de la technologie d'Oran MOHAMED BOUDIAF(U.S.T.O). p.167.
51. **KOLLER, E. (2004).**Génie chimique aide-mémoire. 2^{ème} éd. France : DUNOD. p.p. 36-57.

- 52. KUMAR, S.P., RAMALINGAM, S., KIRUPHA, S.D. (2011).** Adsorption behavior of nickel onto cashew nut shell : Equilibrium, thermodynamics, Kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering journal*. Vol. 167, n° 1. p.p. 122-131.
- 53. LAJOIE S. (1999).** Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite. Mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences. Université de Laval.
- 54. LAGERGREN, S. (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenka VetenskapsKademiens. Handlingar*. Vol. 24, n°4. p.p. 1-39
- 55. LANGMUIR, I. (1916).** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American chemical society*. Vol.38, n°9. p.p. 2221-2295.
- 56. LANGMUIR, I. (1917).** The constitution and fundamental properties of solides and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 39, n°9. p.p. 1848-1906.
- 57. LANGMUIR, I. (1918).** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Jou.Am.Chem.Soc.* vol.40. n° 9. p.p. 1361-1403.
- 58. LOIZIDOU, M, HARALAMBOUS, K. J., LOUKATOS, A. (1992).** Natural zeolites and ion exchange behaviour towards chromium. *J. Environ. Sci. Health, A*. Vol. 27, n°7. p.p. 1759-1769.
- 59. LOSI et al., (1994).** Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Enviro. Qual.* Vol. 23, n° 6. p.p. 141- 1150.
- 60. LI. C., (2004).** Chen. H., Li. Z., *Proc. Biochem.* Vol. 39, n° 4. pp. 541–545.
- 61. LIMOUSIN .B, GAUDET, J.P., CHARLET, L. (2007).** Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, n°2. pp. 275-294.
- 62. MAKHOUKHI, B. et DIDI, Mohamed, A. (2008).** Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles. Thèse de doctorat .Chimie.Algérie : Université de Tlemcen. 271 p.
- 63. MCKENZIE, R.C. (1975) .**The classification of soil silicates and oxydes. In : *Soil components. Inorganic components.* Gieseking J. E. ed. Spring-Verlag. Vol. 2, n° 1 pp. 1-25.
- 64. Meunier, A. (2003).** Clays, .Geoscience. édition GB. société géologique de France.
- 65. MILACIC, R., STUPAR, J. (1995).** Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge- amended soils. *Environmental Science and Technologie*, vol. 29, n°2. p.p. 506-514

- 66. MOREL, D. (1996).** Les sols cultivés. Rapport d'activité. Document non publié. Paris : Lavoisier.
- 67. NAIB, N. (2006).** Etude de procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Chimie .Algerie: Université Mohamed Bougara, Boumerdes.
- 68. OTABBONG, E. (1990).** Chemistry of Cr in some swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil Sci. Plant Anal. Vol.29, n°9. p.p. 687- 703.
- 69. ÖZCAN, A., ÖMEROĞLU, Ç., ERDOĞAN, Y. (2007).** Modification of Bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study textile dye Reactive Blue 19. J. Hazardous Materials. Vol. 140, n°1. p.p. 173-179.
- 70. PALMER, C.D., ET WITTBRODT, P.R. (1991).** Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. Environmental Health Perspectives. Vol. 92, n°1. p.p. 25-40.
- 71. PEDRO, P. (1994).** Les minéraux argileux, dans pédologie : Constituants et propriétés du sol. France : Masson. 665 p.
- 72. PULS, R.W., CLARK, D.A., PAUL, C.J, VARDY, J. (1994).** Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. Journal of Soil Contamination. Vol. 3, n° 2. p.p. 203-224.
- 73. ROCHER, V. (2008).** Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques. Thèse de doctorat. France : Université de Pierre et Marie Curie Paris. p.p 43-114.
- 74. RICHARD, F.C. ET BOURG , A.C.M. (1991).** Aqueous geochemistry of chromium. Water Research. Vol.25, n°7. p.p. 807-816.
- 75. SAXENA S, et PRASAD, M., (2001).** Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. Separation and Purification Technology, vol. 24, n° 1. p.p. 263-270.
- 76. SCHUBERT, G.E., SINNER, E., OTTEN.G. (1997).** Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. Virch. Arch. Abt. Path. Anat. Vol. 353, n°1. p.p. 207- 220.
- 77. SHARMA, D.C., et FORSTER, C.F (1993, 1996, 1998).** Water Res., 27(1993) 1201–1208. Water SA. 22(1996) 153–160Bioresour. Technol.Vol. 49, n° 5. 1300 p.
- 78. SHIN, H.S ET LEE, J.K. (2006).** Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge .Korean :J.Chem Eng. Vol. 23, n° 2. p.p. 188-193.

- 79. SIANTAR, D ET FRIPIA, J. (1995).** Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.169, n°2. p.p. 400-407.
- 80. SIGG, L., STUMM, W., et BEHRA, P. (2000).** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Paris : Masson : 391 p.
- 81. SUN, L.M. et MEUNIER, F. (2003).** Adsorption. Aspects théoriques, Les techniques de l'ingénieur – Opérations Unitaires - Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. Vol. 2, n° J 2 730. 16 p.
- 82. SOUMIA, A. (2005).** Contribution à la valorisation de boues de stations d'épuration par compostage : devenir des micropolluants Métalliques et organiques et bilan humique du compost. Thèse de doctorat. Maroc : Université Cadi Ayyad. p.p. 16-79.
- 83. TAHIRI, S., MESSAOUDI, A., ALBIZANE, A. (2003).** Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry, *water quality research journal of Canada*. Vol. 38, n° 2. p.p. 393-411.
- 84. TEMKIN et al., (1940).**Recent modifications to Langmuir isothermes. *ActaPhyschim. USSR*. Vol. 12, n° 1. p.p. 217.
- 85. TREUNDLICH, H.M.F. (1906).** Uber die adsorption in lasugen. *J.Phys.Chem*. Vol.57, n°1. p.p. 385-470.
- 86. WECKHUYSEN, B.M., WACHS, I.E , SCHOONHEYDT, R.A. (1996).** Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev*. Vol. 96, n° 8. pp. 3327-3349.
- 87. WHITE, R.E. (1999).** Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. p.p. 97-146.

Table des matières

Introduction

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|--|-----------|
| I.1. Généralités sur les argiles..... | 15 |
| I.1.1. Définition..... | 15 |
| I.1.2. Argile et environnement..... | 16 |
| I.1.3. Origine | 16 |
| I.1.4. Structure des minéraux argileux..... | 17 |
| I.1.5. Types structuraux et classification des argiles..... | 18 |
| I.1.6. Propriétés des minéraux argileux..... | 19 |
| I.1.7.1. Degré d'hydratation..... | 20 |
| I.1.7.2. Capacité d'échange cationique..... | 20 |
| I.1.7.3. Charge des surfaces argileuses..... | 20 |
| I.1.7.4. Surface spécifique des argiles..... | 21 |
| I.2. Les métaux lourds..... | 22 |
| I.2.1. Définition..... | 22 |
| I.2.2. Origine des métaux lourds..... | 22 |
| I.2.3. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme..... | 22 |
| I.2.3.1. Effet sur l'environnement | 22 |
| I.2.3.2. Effet sur l'homme | 22 |
| I.2.4. Les normes en vigueur | 23 |
| I.2.5. Techniques de dépollution des métaux lourds..... | 23 |
| I.3. Le Chrome | |
| I.3.1. Historique..... | 24 |
| I.3.2. Sources d'émission du chrome..... | 24 |
| I.3.3.1. Les sources naturelles | 24 |
| I.3.3.2. Les sources anthropiques | 25 |
| I.3.3. Toxicité du chrome..... | 25 |
| I.3.4. Propriétés du chrome..... | 26 |
| I.3.5. Procédés d'élimination du chrome..... | 26 |
| I.4. L'adsorption | |
| I.4.1. Définition | 26 |
| I.4.2. Types d'adsorption..... | 27 |
| I.4.2.1. L'adsorption physique (Physisorption)..... | 27 |

Table des matières

| | |
|--|----|
| I.4.2.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)..... | 27 |
| I.4.3. Adsorbants | 27 |
| I.4.4. Mécanismes d'adsorption | 27 |
| I.4.5. Facteurs affectant d'adsorption..... | 28 |
| I.4.6. Application de l'adsorption..... | 28 |
| I.4.7. Cinétique d'adsorption | 29 |
| I.4.8. Isothermes d'adsorption | 30 |
| I.4.9. Classification des isothermes d'adsorption | 30 |
| I.5. Thermodynamique d'adsorption..... | 32 |
| Chapitre II : Matériel et méthodes | |
| II.1. Matériel | |
| II.1.1. Solutions et produits utilisés..... | 35 |
| II.1.2. Verrerie de laboratoire | 35 |
| II.1.3. Appareillage | 35 |
| II.2. Méthodes | |
| II.2.1. Essai en BATCH | 35 |
| II.2.2. Préparation de solution métallique | 36 |
| II.2.3. Mode opératoire des essais en BATCH..... | 36 |
| II.2.4. Etude des différents effets sur l'adsorption de chrome par l'argile..... | 37 |
| Chapitre III : Résultats et Discussion | |
| III.1 Cinétique d'adsorption | 42 |
| III.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage..... | 42 |
| III.2. Modélisation de cinétique d'adsorption | 44 |
| III.2.1. Modèle de Lagergren Pseudo- premier ordre..... | 44 |
| III.2.2. Modèle Lagergren Pseudo- second ordre..... | 45 |
| III.2.3. Modèle cinétique d'Elovich..... | 46 |
| III.3. Isothermes d'adsorption | 47 |
| III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption | 48 |
| III.3.1.1. Isotherme de Langmuir..... | 49 |
| III.3.1.2. Isotherme de Freundlich | 50 |

Table des matières

| | |
|---|----|
| III.3.1.3. Isotherme de Temkin | 51 |
| III.3.1.4. Isotherme de Dubinin-Redushkevich..... | 52 |
| III.4. Etude d'effet des conditions opératoires | 53 |
| III.4.1. L'effet de la concentration initial en ion métallique..... | 53 |
| III.4.2. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption | 54 |
| III.4.3. Effet du la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques | 55 |
| Erreur ! Signet non défini. III.5. Etude thermodynamique | 56 |

Conclusion

Annexes

Références bibliographique

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1..... | 19 |
| Tableau I.2 : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques (C.E.C) de quelques minéraux argileux..... | 20 |
| Tableau I.3 : Surface spécifique des particules argileuses..... | 21 |
| Tableau I.4 : normes de rejets d'effluents en Algérie..... | 23 |
| Tableau I.5 : concentrations moyenne en chrome dans différents minéraux..... | 24 |
| Tableau II.1 : Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température..... | 36 |
| Tableau II.2 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse d'absorbant..... | 37 |
| Tableau II.3 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale..... | 38 |
| Tableau II.4 : Conditions expérimentales concernant l'influence de pH initiale..... | 39 |
| Tableau II.5 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption..... | 40 |
| Tableau III.1 : Paramètres du modèle cinétique Pseudo second ordre pour l'adsorption du chrome sur l'argile..... | 46 |
| Tableau III.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cr sur l'argile à (T = 273.15k)..... | 48 |
| Tableau III.3 : Ajustement des différents modèles d'isothermes aux données expérimentales à l'équilibre par l'utilisation des fonctions d'erreurs à T =273.15k | 49 |
| Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Chrome..... | 57 |

Liste des Figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Rôle des argiles dans l'environnement..... | 16 |
| Figure I.2 : structure de minéraux argileux..... | 17 |
| Figure I.3 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre..... | 18 |
| Figure I.4 :Classe des isothermes | 31 |
| Figure III.1 : Courbe d'étalonnage..... | 42 |
| Figure III.2 : Cinétique d'adsorption du Cr sur l'argile :($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0.5\text{g}$; $T = 20 \pm 0.2$ °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0.2$; $t = 6\text{h}$)..... | 43 |
| Figure III.3 : Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du temps..... | 43 |
| Figure III.4 : Le modèle cinétique du Pseudo- premier ordre pour l'adsorption du chrome sur l'argile..... | 45 |
| Figure III.5 : Le modèle cinétique du Pseudo -second ordre pour l'adsorption du chrome sur l'argile..... | 46 |
| Figure III.6 : Modèle cinétique d'Elivich du chrome sur l'argile à différentes températures..... | 47 |
| Figure III.7 : Isotherme d'équilibre des ions Cr retenue par l'argile ($C_0 = 50$ mg/l ; $T = 20$ à 50 °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0.2$; $t = 4\text{h}$)..... | 47 |
| Figure III.8 : L'effet de la concentration initial en ion métallique | 53 |
| Figure III.9 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cr par l'argile ($C_0 = 50$ mg/l ; $m_a = 0.5$ g ; $T = 20 \pm 0.2$ °C ; $t = 4\text{h}$)..... | 54 |
| Figure III.10 : Effet du la quantité d'adsorbant sur adsorption du Chrome par l'argile ($C_0 = 50$ mg/l ; $m_a = 0.5$ g ; $T = 20 \pm 0.2$ °C ; $t = 4\text{h}$)..... | 55 |
| Figure 10 : Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Chrome par l'argile ($C_0=25$ mg/l; $m_a=0.5\text{g}$; $\text{pH}= 5\pm 0.2$; $t =4\text{h}$)..... | 56 |

Tableau des symboles

| Symbole | Définition | Dimension |
|-------------------------------------|--|---|
| 1/n | Exposante de Freundlich | --- |
| α | Coefficient d'Elovich (taux d'adsorption initial) | mg/g.min |
| β | Constante d'Elovich (reliée à la surface externe) | g/mg.min |
| ε | Potentiel de polanyi | --- |
| A_T | constante d'isotherme d'équilibre de Temkin | 1/mg |
| b_T | constante d'isotherme de Temkin | ---- |
| B_T | constante de Timkin relié à la chaleur d'adsorption | J/mol |
| C_0 | concentration initial de l'adsorbat | mg/l |
| C_e | concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre | mg/l |
| E | taux d'élimination | % |
| E' | l'énergie moyenne d'adsorption | KJ/mol |
| h | vitesse initiale d'adsorption | mg.g ⁻¹ .min ⁻¹ |
| K | constante de pouvoir fractionnel | g.mg ⁻¹ .min ⁻¹ |
| K_{1P} | constante de la cinétique de pseudo-premier ordre | min ⁻¹ |
| K_{2P} | constante de la cinétique de pseudo-second ordre | g.mg ⁻¹ .min ⁻¹ |
| K_d | coefficient de distribution d'adsorption | 1/g |
| K_{D-R} | coefficient d'isotherme D-R liée à l'énergie d'adsorption | mol ² /KJ ² |
| K_f | constante d'équilibre de Freundlich | 1/g |
| K_L | constante d'équilibre de Langmuir | 1/mg |
| K_{int} | constante de vitesse de diffusion intraparticule | mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2} |
| m_a | masse d'adsorbant | g |
| n | mesure de la linéarité de l'adsorption | g/l |
| NDP | nombre de mesures effectuées | --- |
| Pm | le nombre de parametre du modèle de régression | ---- |
| q_e | quantité adsorbé à l'équilibre | mg/g |
| $q_e \text{ cal}$ | quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle | mg/g |
| $q_e \text{ exp}$ | quantité adsorbée à l'équilibre obtenue de l'expérience | mg/g |
| q_m | capacité maximale d'adsorption | mg/g |
| q_t | quantité adsorbée à un temps | mg/g |
| q_{mD-R} | capacité de saturation d'isotherme | mg/g |
| R | constante de gaz parfait | J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| R_L | constante de séparation à l'équilibre | mol/mg |
| T | Température | °C ou K |
| t | Temps de contact | min |
| X | masse adsorbée à l'équilibre | mg |
| ΔG° | variation de l'enthalpie libre de Gibbs | KJ/mol |
| ΔH° | variation de l'enthalpie | KJ/mol |
| ΔS° | Variation de l'entropie | J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |

Liste des Abréviations

| Abréviation | Définition |
|--------------------|---|
| Å | Angstrom |
| AIPEA | Association Internationale Pour L'Etude des Argiles |
| Cr (VI) | Cation du chrome |
| pH | Potentiel Hydrogène |
| ppm | Partie par million |
| SE | Standard Error |

INTRODUCTION

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. L'eau quasiment pure se trouve naturellement dans les trois états physiques : liquide, solide sous forme de glace, gazeux. C'est un puissant solvant.

A cause des activités industrielles concernant des déchets des industries chimiques déversés dans la nature. La qualité de cet élément vital est en détérioration.

Les scientifiques étudient que les matériaux qui présentent un risque pour l'environnement sont constitués de carbone, de silicium ou de métaux lourds tels le Chrome, l'Aluminium, le Cadmium, le Sélénium, le Nickel, ect.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Elle consiste à prendre des mesures pour limiter ou supprimer l'impact négatif des activités de l'Homme sur son environnement. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Plusieurs procédés ont été utilisés dans ce sens comme la coagulation-floculation, et tous dernièrement l'électrocoagulation (Shin et Lee, 2006), la précipitation à la chaux, l'osmose inverse, et l'adsorption sur charbon actif.

Le traitement des eaux usées s'oriente depuis quelques années vers des techniques plus économiques et plus soucieuses utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, en raison de leur disponibilité et de leurs faibles couts (Tahiri et al, 2003, Albariji et al, 2006)

Les argiles sont des nanoparticules qui ont des propriétés hydrophobiques et organophyliques très importantes ainsi qu'un bon pouvoir adsorbant font d'eux des matériaux appropriés à la rétention des polluants en milieu aqueux.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets.

L'intérêt qui lui accordé se justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charge sur leur surfaces, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature (Kowolek et al., 2003)

INTRODUCTION

A partir de cela est venu l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier les propriétés adsorbantes d'une argile brute algérienne ainsi que les paramètres influençant la rétention du Cr (VI) pour un système d'adsorption simple en batch. Ce dernier, qui se trouve dans les rejets industriels d'après les industries des tanneries et de la peinture.

Notre étude est orientée vers l'utilisation d'un matériau naturel de type argile dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Le mémoire est constitué en trois parties :

- ❖ La première partie, nous présentons, un aperçu bibliographique sur les argiles, les métaux lourds, le chrome et l'adsorption.
- ❖ La deuxième partie est expérimentale, elle est dédiée au matériel et méthodes et est plus spécifiquement consacrée à la présentation des méthodes utilisées pour la réalisation des expériences suivantes :
 - Une application des procédés de dépollution (des essais d'adsorption en batch sur l'argile brute, mise en contact avec une solution métallique contenant du chrome).
 - Des modèles de cinétiques et d'isothermes d'adsorption basés sur des équations mathématiques, sont appliqués pour ajuster les données expérimentales.
 - Des techniques d'optimisation non linéaire (fonctions d'erreurs) ont été appliquées, afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement des équations d'isothermes à des données expérimentales.
 - Un traitement mathématique des mesures d'adsorption a été développé à partir de plusieurs équations afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.
- ❖ La troisième partie est dédiée aux résultats de ces dernières accompagnées d'interprétation et de discussion.

Enfin une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition de quelques perspectives.

I.1. Généralités sur les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. Les matériaux argileux sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques (Grim, 1953).

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , H_2O (Soumia, 2007) connaît un nouvel essor dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans l'industrie pharmaceutique et dans la poterie.

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,
- ✓ l'échangeabilité des cations interfoliaires,

I.1.1. Définition

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires et les argiles bitumeuses (Bouktah, 2008).

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (Belaib, 2006).

Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement (Belaid et al., 2015), de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

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

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques.(Bouazza, 2012).

Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles : Les argiles « cationiques » et Les argiles « anioniques ». (Gregoir, 2012)

I.1.2. Argiles et environnement

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

Parmi ces rôles, on distingue :

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- rôle de barrière de barrière pour les polluants.

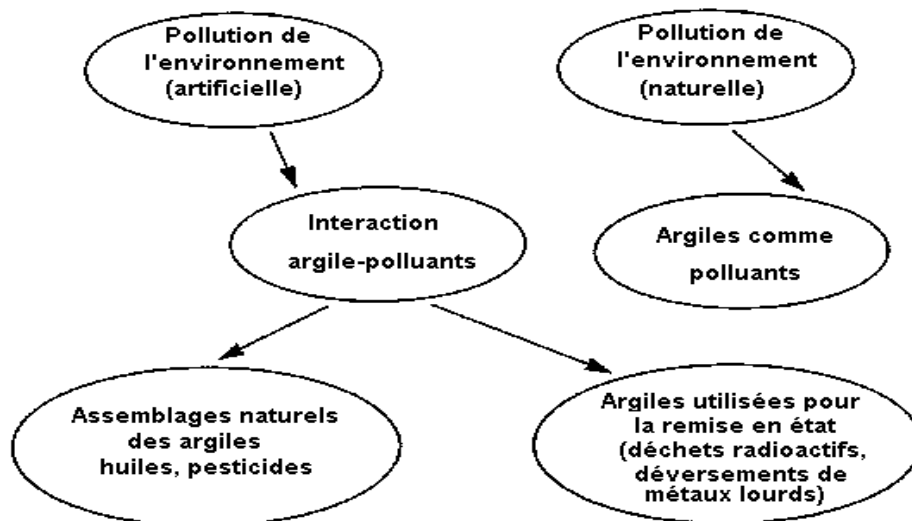


Figure I.1 : Rôle des argiles dans l'environnement.

I.1.3. Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs: la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite, et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques) (Hakkoum, 2010).

I.1.4. Structure des minéraux argileux

Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme (Brindley et Brown 1980), (Grim, 1953), (Caillère et al., 1982) et d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux. Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes.
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (voir figure 2 en annexe 1).

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique).

(Morel, 1996).

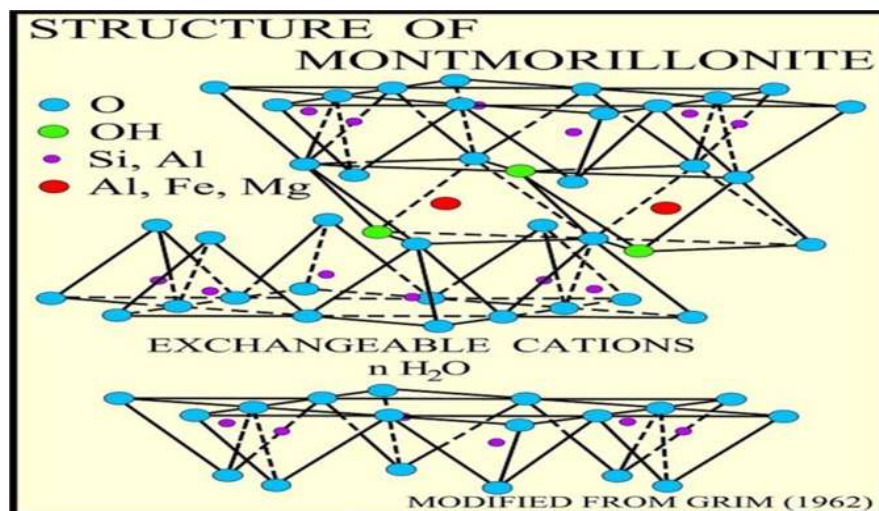


Figure I.2: structure de minéraux argileux (Eslinger et Pevear., 1988)

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces ions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} et octaédriques (O^{2-} et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}). (Figure I.2)

Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire (voir figure 1 en annexe 1). Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités

octaédriques est occupées par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} - Al^{3+} , Fe^{3+}) et / ou octaédrique (Al^{3+} - Mg^{2+} , ou Mg^{2+} - Li^{+}). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

Généralement, les cations occupant les sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement le silicium et aluminium. Ces derniers peuvent être substitués par d'autres cations de valences inférieures créant ainsi un déficit de charge. Pour assurer la neutralité de feuillet, ce déficit sera compensé par :

- ❖ L'addition ou soustraction de protons H^{+}
- ❖ La fixation de cation sur les sites superficiel du feuillet (ceci est rencontré dans le cas où ces cations ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur).
- ❖ Les cations interfoliaires. (Kefif., 2010)

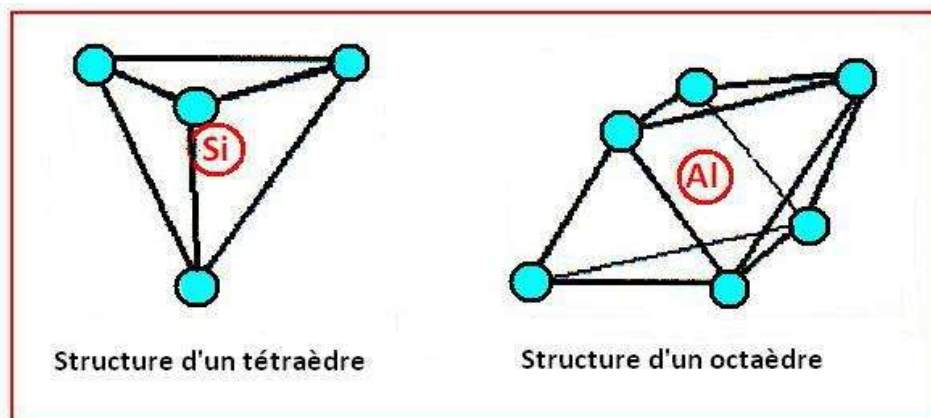


Figure I.3 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.

I.1.5. Types structuraux et classification des argiles

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification des argiles (tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (A. Meunier, 2003)

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

a-Minéraux à 7 Å .Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

b-Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

c-Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires.

d-Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (tableau I.1). Cette classification est déduite des travaux de (Mckenzie,1975) et (Brindley, 1996).

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1 (Mckenzie,1975 et Brindley,1996).

| Feuillet | Charge par maille | Diocatédrriques | Trioctatédrriques |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|
| 1 :1 | 0 | Kaolinite | Antigorite |
| | | Pyrophyllite | Talc |
| | | Smectites | |
| 2 :1 | 0.4 à 1.2 | Montmorillonite | Hectorite |
| | | Beidellite | Saponite |
| | 1.2 à 1.8 | Illite | Vermiculites |
| | | Micas | |
| | 2 | Muscovite | Phlogopite |
| 4 | Margarite | Clintonite | |

I.1.6. Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent ces propriétés principales :

1. Degré d'hydratation.
2. Capacité d'échange cationique.
3. Charge des surfaces argileuses.
4. Surface spécifique des argiles.

I.1.7.1. Degré d'hydratation

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

I.1.7.2. Capacité d'échange cationique

Les liaisons entre les particules des sols formant les minéraux argileux sont influencés par la magnitude de la charge négative résiduelle des minéraux dans le réseau cristallin, de la concentration et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge. Les mesures expérimentales de cette capacité d'échange effectuées pour la montmorillonite (Olphen, 1971) et pour la Kaolinite par (Samson, 1954) ont mis en évidence L'influence du pH de l'eau du sol sur cette propriété (Hafsi, 1993).

Tableau I.2 : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques (C.E.C) de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

| Minéral | surface interne (m ² /g) | Surface externe (m ² /g) | Surface totale (m ² /g) | C.E.C (Me/Kg) |
|-------------|--|--|---------------------------------------|------------------|
| Kaolinite | 0 | 10-30 | 10-30 | 5-15 |
| Illite | 20-55 | 80-120 | 100-175 | 10-40 |
| Smectites | 600-700 | 80 | 700-800 | 80-150 |
| Vermiculite | 700 | 40-70 | 760 | 100-150 |
| Chlorite | - | 100-175 | 100-175 | 10-40 |

I.1.7.3. Charge des surfaces argileuses :

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley et Bailey. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

- Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals.
- Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

- Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

I.1.7.4. Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. Les argiles se présentent sous trois formes (voir figure 3 en annexe 1) :

- **en flocons**, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur.
- **en latte**, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur.
- **en aiguilles**, deux dimensions identiques et la 3ième beaucoup plus grande (assez rare).

Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, et exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. Cette surface varie entre 10 à 20 m^2/g et peut atteindre l'intensité de la charge électrique est liée 800 m^2/g dans le cas de la montmorillonite sodique. (Warkentin et Bozozuk., 1961), ont noté que le gonflement est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande.

Le tableau I.2 indique les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire (voir figure 4 en annexe 1). Les smectites ont les surfaces totales maximales: surface Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites (Tableau I.3).

Tableau I.3: Surface spécifique des particules argileuses (Fagel, 2005).

| Argile | Surface spécifique (m^2/g) | | |
|-------------|--------------------------------|---------|--------|
| | Interne | Externe | Totale |
| Smectite | 750 | 50 | 800 |
| Vermiculite | 750 | 1 | 750 |
| Illite | 5 | 25 | 30 |
| Kaolinite | 0 | 15 | 15 |
| Chlorite | 0 | 15 | 15 |

I.2. Les métaux traces

I.2.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, chrome et manganèse etc.(Arris, 2008).

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

I.2.2. Origine

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) (Krupka, 1999).

I.2.3. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables.

Ils s'accumulent au cours des processus minéraux et biologiques.

Ils peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

I.2.3.1. Effet sur l'environnement

Les métaux traces sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Parmi ces métaux traces, les métaux essentiels qui sont toxique avec faible concentration ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. (Belaib., 2006)

I.2.3.2. Effet sur l'homme

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. L'OMS déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète,

l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds (Bekaert, 2004):

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels ;
- Ils changent notre code génétique ;
- Ils produisent des radicaux libres ;
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification ;
- Ils causent des allergies ;
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

I.2.4. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement.

Pour l'Algérie, Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau I.4 : normes de rejets d'effluents en Algérie.

| Métal | Al | Cd | Cr(III) | Cr(IV) | Fe | Mg | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
|----------------|----|-----|---------|--------|----|----|------|----|----|----|----|
| Conc (mg/l) | 5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 5 | 1 | 0.01 | 5 | 1 | 3 | 5 |

I.2.5. Techniques de dépollution des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux).

Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles (Rocher, 2008) :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.

- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

I.3. Le Chrome

I.3.1. Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Berëzovski dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVIII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III).

Le chrome occupe le 21^{ème} rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0.067 nm et Cr(III) = 0.064 nm). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway., 1995).

Le tableau suivant présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux.

Tableau I.5 : concentrations moyenne en chrome dans différents minéraux.

| Minéraux | Péridots | Basaltes | Gabbros | Argiles | Micas | Feldspath | Quartz |
|-------------|-----------|----------|---------|---------|-------|-----------|--------|
| (Cr) en ppm | 3200/2900 | 400/300 | 450 | 200/150 | 50 | 25/5 | 5 |

I.3.2. Sources d'émission du chrome

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autres parts des activités industrielles.

I.3.2.1. Les sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance :

- Altération et érosion des roches : Environ $50 \cdot 10^3$ tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches.
- Emission volcanique : Environ $4 \cdot 10^3$ tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

I.3.2.2. Les sources anthropiques

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte FeCr_2O_4 : la chromite.

Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle (Alloway., 1995). Cet élément est également utilisé dans les industries Chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques (Richard et al., 1991). Dans l'industrie des peintures et colorants (Milacic., 1995). Dans l'industrie du bois du pétrole, les industries agroalimentaires (Losi et al., 1994). Et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques. (Puls et al., 1994).

I.3.3. Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Otabbong., 1990).

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (Schubert et al., 1997). Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entrite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme. La CL_{50} (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50% de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin.

I.3.4. Propriétés du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway, 1995).

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux.

I.3.5. Les procédés d'élimination du chrome (VI)

Concernant les méthodes d'élimination il y a, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration) ;
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant) ;
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation) ;
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

I.4. Adsorption

Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

I.4.1. Définition

L'adsorption au niveau de l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel les molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Le phénomène est spontanée provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent à deux types d'adsorption : chimique ou physique. (Bekkouch, 2014).

Selon weber : « tout solide est un adsorbant potentiel » (Edeline, 1998).

I.4.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu simultanément :

I.4.2.1. La physisorption

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Où l'énergie des interactions mise en jeu est faible atteignant 50 KJ

I.4.2.2. La Chimisorption

Elle implique la formation de liaisons chimiques qui résultent du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant (liaisons ioniques ou covalentes de coordination). Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80KJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile (Sigg et al., 2000).

I.4.3. Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants qui possèdent d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. (Sun et al., 2003) . Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques (Benguella, 2007)

I.4.4. Mécanismes d'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe)

Qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants,

Il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (voir figure 5 en annexe I).

I.4.5. Facteurs affectant d'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. (Lajoie, 1999)

I.4.5.1. Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;
- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

I.4.5.2. Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivant de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles de pore ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

I.4.6. Application de l'adsorption :

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite (koller, 2004) :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;

La décoloration des liquides ;

- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant)

I.4.7. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant). (Kefif, 2010).

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps (t). Les relations (1) et (2) représentent respectivement la quantité (q_t) adsorbée à un temps (t) et le taux d'élimination (E) :

$$q_t = (C_0 - C_t)V / m_a \quad (I.1)$$

$$E (\%) = (C_0 - C_t)/C_0 * 100 \quad (I.2)$$

- q_t : quantité adsorbée à un temps t (mg/g) ;
- V : volume de la solution (l) ;
- m_a : masse d'adsorbant (mg/l) ;
- C_t : concentration de l'adsorbat à un temps t (mg/l).

Toutes les études d'adsorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide.

Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié (Gherbi, 2008), Une représentation simple peut se faire par trois modèles (Errais, 2011) :

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de Kaolinite.)
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation fréquemment rencontrée avec des particules de minéraux argileux constituées de cristaux et possèdent des espaces interfoliaires accessibles).

3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et convection-dispersion dans les macropores.

I.4.8. Isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes (Edeline, 1998).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée q_e est donnée par l'équation suivante (Limousin, 2007) :

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m_6 \quad (I.3)$$

q_t : quantité adsorbée (mg g^{-1}) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre l'adsorbat (mg^{-1}).

I.4.9. Classification des isothermes d'adsorption :

Selon la classification de (Gill et al., 1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Limousin et al, 2007). Ces classes sont représentées sur la figure .le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus important sont les suivantes (Naib, 2006) :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaires) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

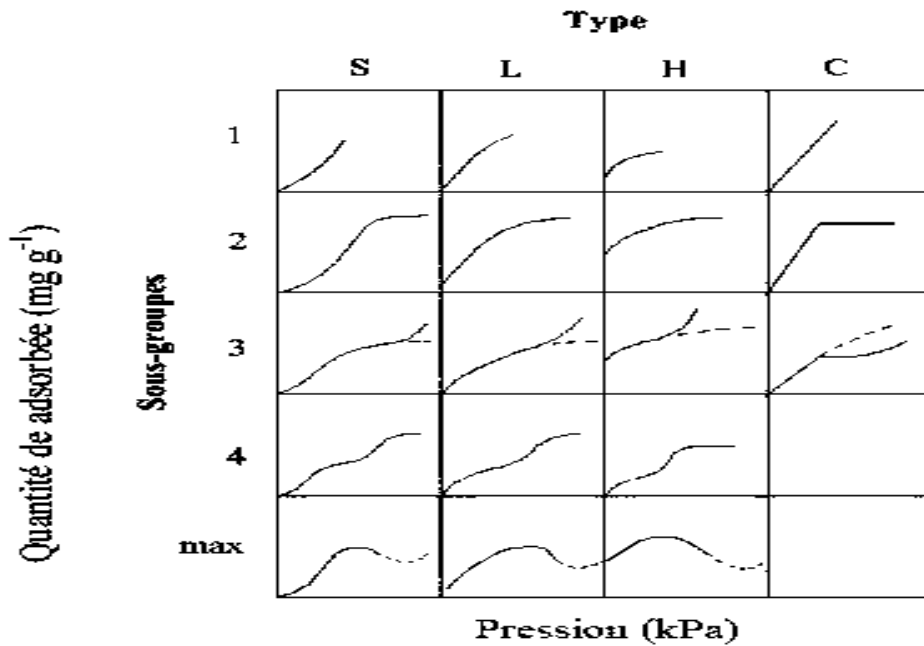


Figure I.4 : classe des isothermes d'après Gill et al cité par Naib (2006)

I.4.9.1. Les isothermes de classe S

Sont obtenues lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît.

I.4.9.2. Les isothermes de classe (L)

Correspondant le plus fréquemment à celles de Langmuir, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

I.4.9.3. Les isothermes de classe (H)

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

I.4.9.4. Les isothermes de la classe (C)

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat.

jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption et qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues pour des molécules de soluté capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Bekkouch, 2014).

I.5. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

De façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (G). Cette variation dépend de l'état initial et l'état final :

$DG = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (Makhoukhi. b., 2008) :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.4)$$

ΔH (KJ.mol^{-1}) : variation d'enthalpie

ΔS ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : variation d'entropie .

D'une façon général, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramesh et al., 2005) qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I.5)

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (I.5) associée à la relation Van't Hoff

$\Delta G = - RT \ln K$ (Khan et al., 1995), nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (Laidler et Meiser, 1999) :

$$\ln K = (\Delta S / R) - (\Delta H / RT) \quad (I.6)$$

K_c : constante d'équilibre.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ΔH : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K⁻¹).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

T : température absolue (K).

II.1. Matériel

Le matériel de laboratoire qui a été utilisé dans notre étude est le suivant :

II.1.1. Solutions et produits utilisés

- Dichromate du potassium ($K_2 Cr_2 O_7$) .
- Acide chloridrique (HCl) concentré à 0.1M et 1M, pureté 37%.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) concentré à 1M et 3M.

II.1.2. Verrerie de laboratoire

- Fiole jaugée : 50, 100, 250, 1000 ml
- Béchers : 50, 100, 250, 500 ml
- Pipettes : 0.1, 1, 5 ,10 , 20, 25 ml
- Erlenmeyers : 100, 200,1000 ml
- Cristallisoir
- parafilm
- Papier aluminium

II.1.3. Appareillage

- Bain thermostaté de marque Memmert WNB 22 muni d'un agitateur mécanique MEMMERT.
- Spectrophotomètre UV-vis.
- Centrifugeuse de marque (SYGMA 2-16)
- pH mètre de marque HANNA instrument
- Agitateur magnétique (STUART CB162)
- Balance électronique de précision à quatre chiffre de marque KERN (EW 220-3nm)
- Etuve memmert 600 D.

II.2. Méthodes

II.2.1. Essai en BATCH

Ils sont utilisés pour étudier le comportement des polluants et déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol (température, pH...etc.) qui contrôlent leurs fixation . (Agbenin et Olojo, 2004).

Le principe des essais en BATCH repose sur la mise en contact d'une phase liquide avec une phase solide dans un dispositif qui permet de disperser toutes les particules solides dans la solution, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ces expériences sont destinés à étudier le mouvement (temps de contact), et à déterminer les isothermes d'adsorption et désorption, et aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

certaines facteurs : température, concentration initiale, vitesse de l'agitation, pH, rapport solide /liquide.

II.2.2. Préparation de solution métallique

Une solution mère de chrome hexavalent de concentration massique de 1g/L a été préparée à partir de la masse appropriée de dichromate de potassium ($K_2 Cr_2 O_7$), à partir de laquelle des solutions fille ont été préparées pour différentes concentrations.

II.2.3. Mode opératoire des essais en BATCH

- Préparation une série d'Erlenmeyer en verre de 100 ml.
- Introduire 0.5 g d'argile, et ajouter 50 ml de solution fille à 50mg/L.
- Mettre ces erlenmeyers dans le bain thermostaté rempli préalablement avec l'eau distillée.
- Programmation ce bain thermostaté à une température 20C° avec une agitation maximale.
- Pour éviter toute éventuelle contamination externe et /ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et l'agitation, on a fermé les erlenmeyers avec du parafilm.
- Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, prendre un certain volume de l'échantillon agité et le centrifuger pendant 10 mn.
- Le surnageant est récupéré dans un tube et ensuite analysé par spectrophotomètre UV-vis.

III.3.1. La cinétique d'adsorption (Effet du temps du contact)

Les études de cinétique sont menées afin de déterminer la quantité d'adsorbat. Un volume de 50 mL de solution métallique à la concentration de 50mg/L de solution chromique est mis en contact avec une quantité d'argile de 0.5 g pour différents temps de contact (1,5,10,15,20,30,45,60,120,180,240,300,360) dans les conditions T=20C° , pH= 5 avec une agitation maximale .

Tableau II.1 : Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.

| Conditions expérimentales | |
|--|--|
| Masse d'argile (g) | 0.5 |
| Solution métallique | dichromate de potassium ($k_2 cr_2 o_7$) |
| Concentration initiale métallique (mg/l) | 50 |
| Volume de la solution (ml) | 50 |
| Type d'agitation | Oscillation horizontale |
| Vitesse d'agitation (cps/min) | 164 |
| pH | 5±0.2 |
| Température | 20±0.2 |
| Durée des expériences (min) | 5,10,15,20,30,45,60,120,180,240,300,360 |

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

A la fin de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question est mesurée d'adsorption dans un tableau (tableau II.6) pour mieux caractériser l'efficacité de l'adsorbant étudié.

II.3.2. Etude thermodynamique (Effet de température) :

Afin d'évaluation de dans le temps. On a résumé les modèles de la cinétique.

L'influence de la température a été étudiée avec un volume de 50ml de solution métallique à différentes concentration (25, 50, 75, 100, 150, 200 mg/l) est mis en contact avec une 0.5g d'argile pendant 4heures.

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées à quatre températures 20; 30; 40 ; 50(°C).

Tableau II.2 : Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température.

| Conditions expérimentales | |
|--|--|
| Masse d'argile (g) | 0.5 |
| Solution métallique | dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) |
| Concentration initiale métallique (mg/l) | 25 ; 50 ;75 ;100 ;150 ;200. |
| Volume de la solution (ml) | 50 |
| Type d'agitation | Oscillation horizontale |
| Vitesse d'agitation (cps/min) | 164 |
| pH | 5±0.2 |
| Température (°C) | 20 ; 30 ;40 ;50 ±0.2 |
| Durée des expériences (min) | 240 |

II.3. Etude des différents effets sur l'adsorption de chrome par l'argile

Dans notre travail on a étudié les effets suivants :

II.3.1. Effet de taux d'absorbant.

II.3.2. Effet de la charge initiale en ion métallique.

II.3.3. Effet du pH initial sur l'adsorption.

II.3.3. Effet de taux d'adsorbant

L'effet de la masse initiale de l'argile sur l'élimination du Chrome a été étudié en mettant du contact chaque solution de 50 mg /l en ion métallique avec des masses (0.05,0.1,0.2,0.4,0.8,1,1.2 g) d'argile dans les conditions suivantes : T = 20 °C , le temps de contact 4 heures ,pH de solution métallique égale 5 et avec une agitation maximale 164coups /min.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Tableau II.3 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse d'absorbant.

| Conditions expérimentales | |
|--|------------------------------------|
| Masse d'argile (g) | 0.05 , 0.1 ,0.2 ,0.4 ,0.8 ,1 ,1.2. |
| Concentration initiale métallique (mg/l) | 50 |
| Volume de la solution (ml) | 50 |
| Type d'agitation | Oscillation horizontale |
| Vitesse d'agitation (cps/min) | 164 |
| pH | 5±0.2 |
| Température | 20±0.2 |
| Durée des expériences (heure) | 4 |

II.3.4. Effet de la charge initiale en ion métallique

Tout d'abord ; On prépare des solutions de concentrations allant de 25 à 200 mg/l avec de pH = 5 après On les met en contact avec l'adsorbant (argile) à une masse de 0.5 g pendant 4 heures à T=20 °C .A la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

Tableau II.4 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale.

| Conditions expérimentales | |
|--|----------------------------|
| Masse d'argile (adsorbant) (g) | 0.5 |
| Concentration initiale métallique (mg/l) | 25, 50, 75, 100, 150, 200. |
| Volume de la solution (ml) | 50 |
| Type d'agitation | Oscillation horizontale |
| Vitesse d'agitation (cps/min) | 164 |
| pH | 5±0.2 |
| Température | 20±0.2 |
| Durée des expériences (heure) | 4 |

II.3.5. Effet de pH initial sur l'adsorption

Le pH c'est un facteur déterminant de la spéciation chimique des ions métallique en solution et joue un rôle important dans la fixation des métaux et leurs la cinétique.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci et pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux.

Nous effectuons la même procédure de test en BATCH, en ajustant le pH initial en utilisant les solutions NaOH (1M , 3M) et HCl (0.1M ,1M) pour les différentes valeurs de pH étudiées (2 jusqu'à 8) dans les conditions expérimentales suivantes : une masse d'adsorbant de 0.5g, une charge initial en ion métallique de 50mg/L , une température de 20 C° et un temps de contact de 4 heures .

Tableau II.5 : Conditions expérimentales concernant l'influence de pH initiale.

| Conditions expérimentales | |
|--|-------------------------|
| Masse d'argile (adsorbant) (g) | 0.5 |
| Concentration initiale métallique (mg/l) | 50 |
| Volume de la solution (ml) | 50±0.1 |
| Type d'agitation | Oscillation horizontale |
| Vitesse d'agitation (cps /min) | 164 |
| pH | (2 jusqu'à 8) ±0.1 |
| Température | 20 ± 0.2 |
| Durée des expériences (heure) | 4 |

II.4. Modèles de la cinétique et d'isothermes d'adsorption

Le tableau suivant (II.5) représente les différentes équations des modèles de la cinétique et d'isothermes d'adsorption.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Tableau II.5 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.

| Modèle | | Equation non linéaire | Equation linéaire | Tracé | Référence |
|--------------------------------------|-------------------------------|---|---|----------------------------|--|
| Cinétique | Pouvoir fractionnel | $q_t = Kt^v$ | $\ln(q_t) = \ln(k) + v \ln(t)$ | $\ln(q_t)$ vs $\ln(t)$ | Dalal ,1974 ;Aharoni ,1991 ;Ho et Mckay ,2003 |
| | Pseudo 1 ^{er} ordre | $q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$ | $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (K_1/2.303)t$ | $\ln(q_e - q_t)$ vs t | Lagergren,1898 ;Ho,2004 |
| | Pseudo –second ordre | $q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$ | $t/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 + 1/q_e * t$ | t/q_t vs t | Ho et Mckay,1998 |
| | | | $1/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 (1/t) + 1/q_e$ | $1/q_t$ vs $1/t$ | Ho et Mckay,2003 ; Ho,2004 ;Vasanth Kumar et Sivanesan ,2006 in Behnamfard et Salarurad ,2009 |
| | | | $q_t = q_e - (1/k_{2p} q_e)(q_t/t)$ | q_t vs q_t/t | |
| | | | $q_t/t = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$ | q_t/t vs t | |
| | Elovich | $q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$ | $q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$ | q_t vs $\ln(t)$ | Elovich et Larionov ,1962 |
| Intraparticule (Weber et Morris) | $q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$ | $q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$ | q_t vs $t^{1/2}$ | Weber et Morris ,1963 | |
| Isothermes | Freundlich | $q_e = K_f C_e^{1/n}$ | $\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e)$ | $\ln(q_e)$ vs $\ln(C_e)$ | Freundlich ,1906 |
| | Langmuir | $q_e = (q_m k_L C_e) / (1 + k_L C_e)$ | $C_e/q_e = (1/q_m) * C_e + (1/k_L q_m)$ | C_e/q_e vs C_e | Langmuir ,1916 ; Langmuir,1917 ; langmuir ,1918 |
| | Temkin | $q_e = B_T \ln(A_T C_e)$ | $q_e = RT / b_T \ln(A_T) + RT / b_T \ln(C_e)$ | q_e vs $\ln(C_e)$ | Temkin et Pyzhev ,1940 |
| | Dubinin – Radushkevich | $q_e = q_{mD-R} \exp(-K_{D-R} \epsilon^2)$ avec $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ | $\ln(q_e) = \ln(q_{mD-R}) - K_{D-R} \epsilon^2$ | $\ln(q_e)$ vs ϵ^2 | Dubinin –Radushkevich ,1947 |

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Tableau II.5 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.

III.1 Cinétique d'adsorption

III.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon de Cr (VI) à 50 mg/L, nous avons préparé les solutions Standards de concentrations allant de 25 à 200 mg/L. Le témoin est l'eau bi distillée. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons.

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la figure(III.1)

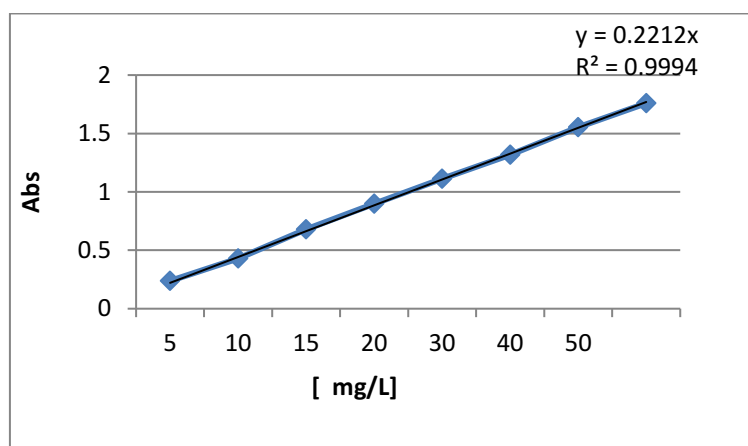


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures)(Auboiroux, 1998) jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Siantar et al., 1995)

Le pourcentage du chrome éliminé par adsorption est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{ Cr éliminé} = (C_0 - C_e) / C_0 * 100 \text{ (III.7)}$$

Avec C_0 C_e sont les concentrations du chrome (VI) avant et après équilibre, respectivement.

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps est représentée dans les figures suivantes :

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

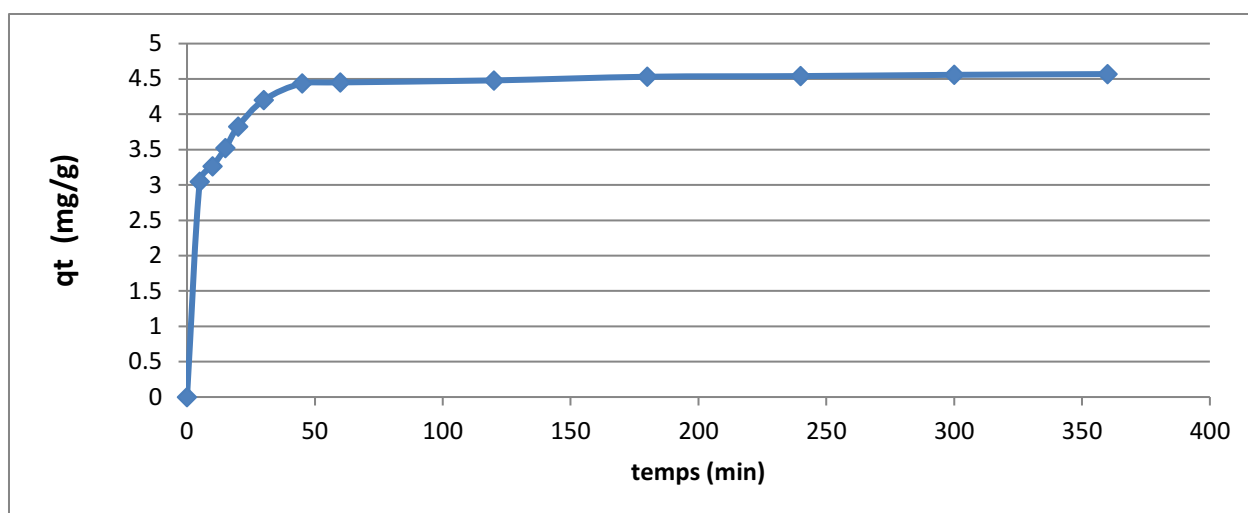


Figure III.2: Cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile : ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0.5\text{g}$;

$T = 293.15 \pm 0.2 \text{ K}$; $\text{pH} = 5 \pm 0.2$; $t = 6\text{h}$).

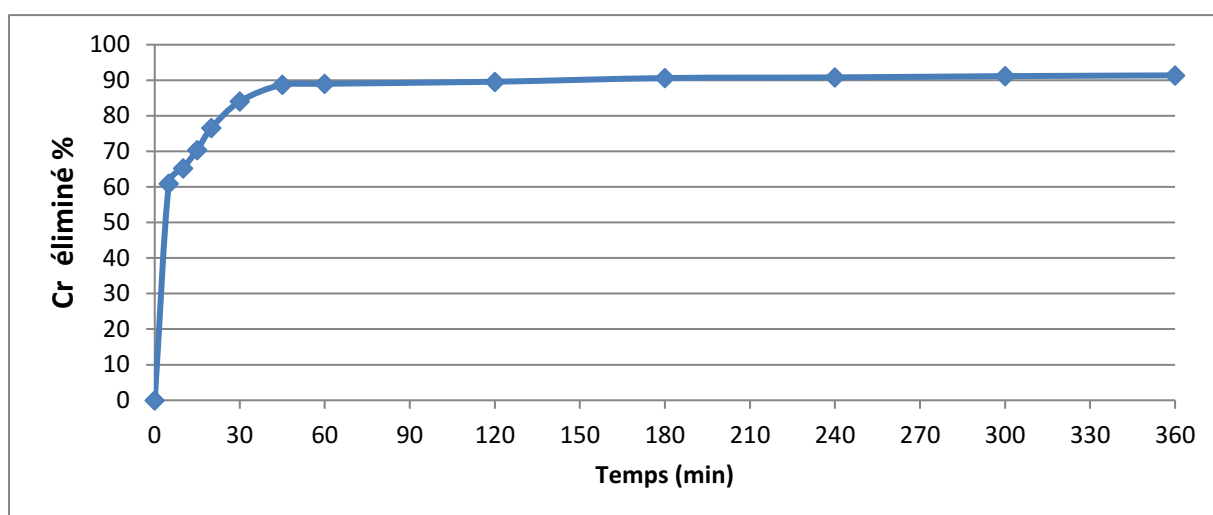


Figure III.3: Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du temps.

On remarque d'après les graphes ci-dessus que la cinétique d'adsorption du chrome(VI) sur l'argile utilisée présente une allure caractérisée par une forte adsorption du métal sur l'argile dès les premières minutes de contact métal-argile suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. La variation du pourcentage de l'élimination du chrome (VI) en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur l'argile est atteint au bout de 60 minutes et que le taux d'élimination est presque de 89% avec une capacité d'adsorption correspondante de 4.45mg/g. Ce taux d'élimination final et la durée nécessaire pour l'atteindre peuvent être considérés satisfaisants. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbé.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du Cr(VI) sur la bentonite (Chakir et al., 2002) et sur la zéolithe (Loizidou., 1992) et du cyanure sur la pyrophyllite (Saxena, et al., 2001).

A partir de ces remarques, on conclut que l'adsorption des métaux sur l'argile se fait en trois étapes :

1. La présence des sites libres à la surface des particules de l'argile provoque une adsorption rapide des ions en solution. Ceci traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure 5 min.
2. Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette étape dure de 5 à 60 min.
3. La dernière étape nous montre l'équilibre du système et la stabilité de la capacité d'adsorption. On trouve aucune évolution ou amélioration en capacité d'adsorption, ceci est dû à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles (Al-Degs et al., 2007).

III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique de chrome (VI) d'adsorption sur l'argile a été analysée selon les modèles de Lagergren de premier ordre (Lagergren, 1898), de second ordre (Ho et McKay, 2000) et le modèle d'Elovich (Chien et al, 1980). La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du chrome (VI) (Demirbasa et al., 2004).

III.2.1. Modèle de Lagergren de Pseudo-Premier ordre

Le taux d'adsorption du soluté par l'adsorbant pour Lagergren est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du premier ordre (Ho et McKay, 1998 ; Ho et McKay,

1999). La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (Allen., 1989) :

$$dq/dt = K_1 (q_e - q) \text{ (III.8)}$$

où, q_e et q sont les quantités du Cr (VI) adsorbé (mg/ g) au moment de l'équilibre et à tout instant du temps, t , respectivement.

K_1 (L /min) est la constante de vitesse du premier ordre de l'opération d'adsorption. La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition

initiale de $q = 0$ à $t = 0$, devient une équation linéaire donnée par l'équation.

$$\text{Log}(q_e - q) = \log(q_e) - k_1 \cdot t / 2.303 \quad (\text{III.9})$$

Pour chaque température, la courbe de $\log(q_e - q)$ en fonction du temps t (Figure III.4) est une droite indiquant que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, à partir de laquelle la constante k_1 , est estimée. Les constantes de premier ordre sont regroupées dans le tableau 1 en annexe II).

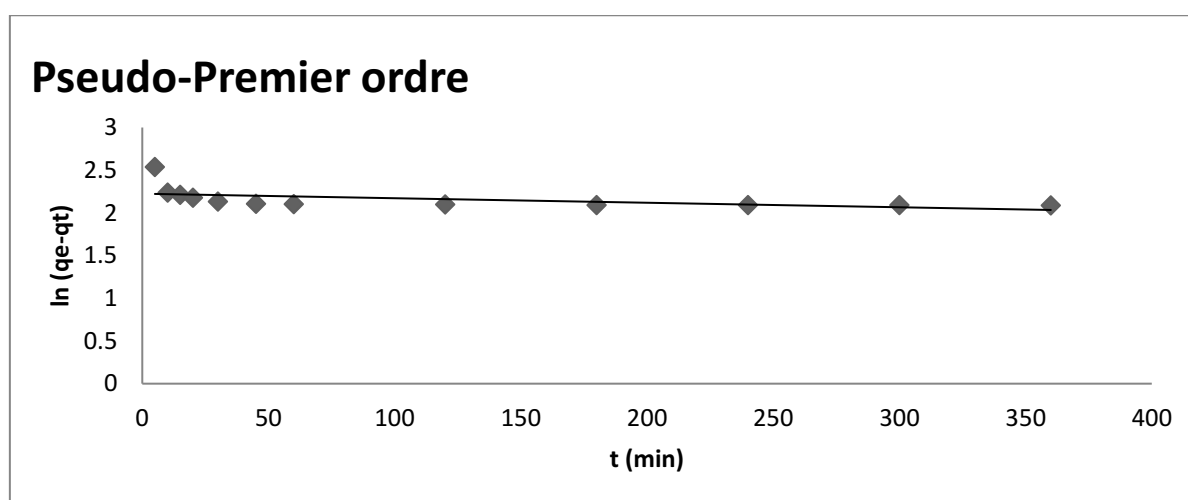


Figure III.4:Modèle cinétique du Pseudo-premier ordre pour l'adsorption du chrome sur l'argile.

III.2.2. Modèle Lagergren de Pseudo-second ordre

Comme le modèle cinétique de premier ordre ne donne que k_1 , l'expression du second ordre a été utilisée pour décrire la cinétique des processus d'adsorption, l'équation est donnée par la relation suivante :

$$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e * t \quad (\text{III.10})$$

La vitesse de réaction du pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité à l'équilibre.

Ce modèle du pseudo -second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte à la fois du cas de la fixation rapide du solutés sur les sites les plus réactifs et celui de la fixation lente sur les sites d'énergie faible (Errais, 2011)

Dans de telles circonstances, les courbes de t/q_t en fonction de t (Figure III.5) doivent donner une relation linéaire, qui permet le calcul de q_e à partir de la pente et k_2 de l'ordonnée à l'origine. Les constantes de second ordre ont été regroupées dans le tableau III.2. Ainsi l'avantage d'utiliser dans ce modèle réside au fait qu'on a pas besoin de connaître la capacité d'adsorption à l'équilibre à partir des expériences, puisqu'elle peut être déterminé à partir du modèle

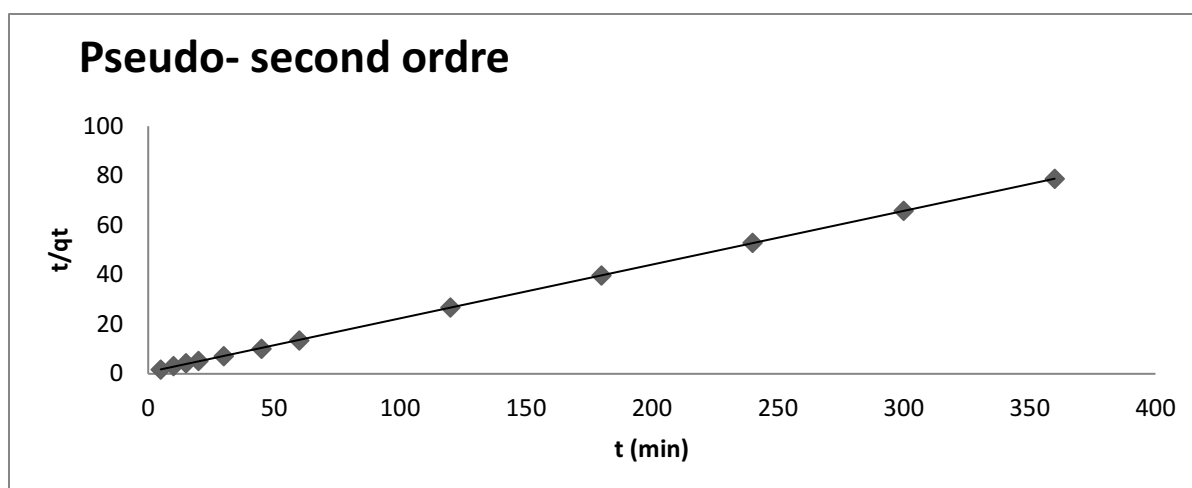


Figure III.5: Modèle cinétique pseudo second ordre pour l’adsorption du chrome sur l’argile.

Tableau III.1 : Paramètres du modèle cinétique Pseudo second ordre type 1 pour l’adsorption du chrome sur l’argile

| T (k) | K_2 (g /mg.min) | q_e (mg/g) | R^2 |
|--------|-------------------|--------------|-------|
| 273.15 | 0.06 | 4.60 | 1 |

D’après ces résultats qui montrent que la réaction d’adsorption est mieux décrite par l’équation du second ordre à 273.15 k puisque le coefficient de corrélation trouvé égal à 1. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de(Sharma et al., 1993 ; 1998 ;1996) qui ont travaillé sur d’autres adsorbants comme la tourbe, le terreau de feuilles et le charbon actif granulé.

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de Ho et Mckay, convient très bien à l’adsorption des ions du Chrome sur l’argile.

III.2.3. Modèle cinétique d’Elovich

Le modèle d’Elovich est l’un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d’une adsorption. Ce modèle s’exprime selon l’équation suivante dite équation d’Elovich (Chien et al, 1980), qui est donnée par :

$$dq_t/dt = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{III.11})$$

Avec α (mg / g.min) est le taux initial d’adsorption et β (g /mg) est la constante de désorption liée à l’étendue de la couverture de surface et de l’énergie d’activation pour la chimisorption. Afin de simplifier l’équation d’Elovich , (Chien et Clayton ,1980) ont appliqué les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$) et ($q_t = q_t$ à $t = t$), ce qui a donné l’équation suivante : $q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$ (III.12)

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

L'équation d'Elovich a été utilisée pour corrélérer nos données expérimentales entraînant les courbes $q_t = f(\ln t)$ comme le montre la Figure (III.6).

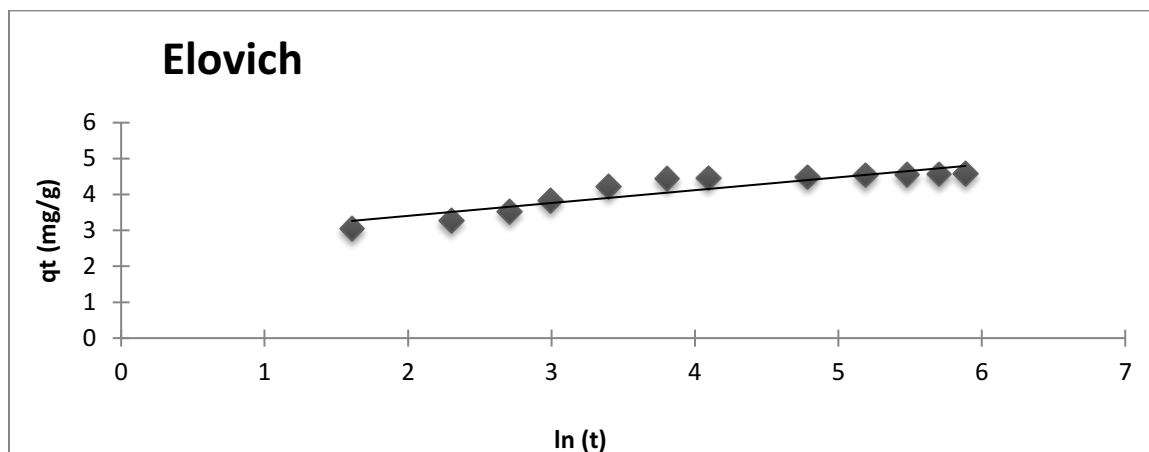


Figure III.6: Modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du chrome sur l'argile.

III.3. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes a été effectuée pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption du chrome sur l'argile. Ces isothermes ont été établies à différentes températures maintenues constantes fixées par usage d'un bain thermostaté agitant, avec mise en contact avec une quantité d'argile de 0.5 g pendant 6 heures et un pH égale à 5.

Dans ce bain, à température et agitation réglables, on dépose des erlenmeyers contenant 50 mL de solution de chrome à différentes concentrations allant de 25 jusqu'à 200 mg/L.

Le mélange est maintenu sous agitation de telle façon que les grains d'argile se répartissent uniformément dans toute la solution. La concentration du chrome en solution est suivie en fonction du temps, pour les températures de 273.15 jusqu'à 323.15 K. Les isothermes d'adsorption sont présentées graphiquement dans la figure III.7 :

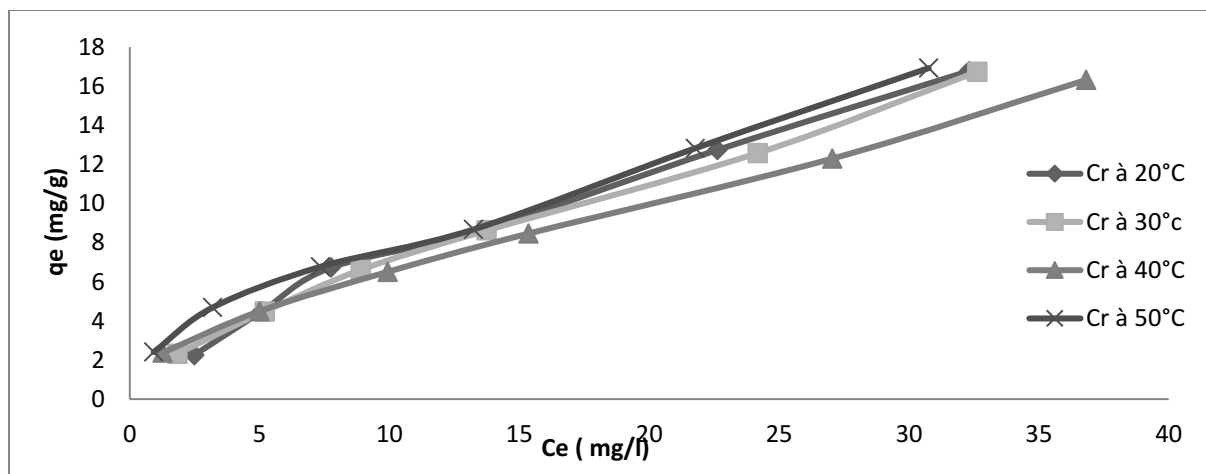


Figure III.7 : Isotherme d'équilibre des ions Cr (VI) retenue par l'argile ($C_0 = 323.15$ mg/L ;

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

$T = 273.15$ à 323.15 k ; $pH = 5 \pm 0.2$; $t = 4h$).

D'après la figure III.7, les résultats montrent que les isothermes de ces températures ont presque la même allure. L'allure de ces isothermes sont étendues pour les concentrations élevées.

Donc, on conclut qu'ils correspondent à des isothermes de type L.

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

Les isothermes de type L sont associés généralement à l'adsorption des substrats ioniques avec une faible concurrence des molécules de solvant (Giles et Smith, 1974 in Boujelben et al., 2009).

III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

A partir de cette étude expérimentale ; on optimise la conception d'un système d'adsorption, donc il est important d'établir avant quel modèle d'isotherme le plus approprié. On utilise diverses équations celle de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-radushkevich ont été utilisées pour décrire les caractéristiques d'équilibre d'adsorption du chrome sur l'argile.

Dans cette étude la température joue un rôle important dans ce mécanisme d'adsorption.

On prend un exemple de température à 273.15 K dans un tableau ; Les paramètres d'adsorption du chrome obtenue à partir de la mise en place des différents modèles d'isotherme avec les données expérimentales à $T = 273.15$, ainsi le calcul des fonctions d'erreurs, sont présentées respectivement dans les tableaux 2 et en annexe II, et concernant le reste des températures dans notre étude.

Tableau III.2 : paramètres des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile à $T = 273.15$ k.

| Métal | Modèle de Langmuir | | | | Modèle de Freundlich | | | |
|-------|-------------------------|-----------------|--------|--------|--------------------------------|---|------------------|--------|
| | $q_m K_L R_L$ (mg/g) | R^2 (l/mg) | | | $1/n$ | $K_f(l/g)$ | R^2 | |
| | 32.78 | 0.03 | 0.39 | 0.9361 | 0.754 | 1.25 | 0.9871 | |
| | Modèle de Temkin | | | | Modèle de Dubinin-radushkevich | | | |
| | B_T (J/mol) | A_T (l/mg) | b_T | R^2 | q_{mD-R} (mg/g) | K_{D-R} (mol ² /KJ ²) | E' (KJ/mol) | R^2 |
| | 454.67 | 0.48 | 454.67 | 0.9457 | 10.78 | 2,00E-06 | 0.5 | 0.8088 |

III.3.1.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses ci-dessous (Chitour, 1981) :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide,
- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée,
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'équation de Langmuir est valable pour une monocouche adsorbée avec un nombre bien défini de sites d'adsorption uniformes et identiques énergétiquement selon la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \text{ (III.13)}$$

q_e: quantité de substance adsorbée sur 1 g d'argile. (mg /g),

q_m: quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg /g),

C_e: concentration du chrome (VI) en solution à l'équilibre (mg/L),

K_L: constante d'équilibre de Langmuir

Les paramètres **q_m** (mg /g) et **K_L** (L/mg) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes des vitesses d'adsorption et désorption.

L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les résultats représentés dans le tableau III.3. En représentant les résultats expérimentaux, pour les quatre températures étudiées, selon l'équation de Langmuir on obtient les isothermes de la figure (voir les figures 3, 4, 5 et 6 en annexeII).

D'après ces résultats et les résultats du tableau 2 en annexeII, On peut déduire que :

- L'augmentation de la température s'accompagne par une diminution de la valeur De q_m, ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption maximale.

Parmi les caractéristiques essentielles de paramètres de l'isotherme de langmuir qui sont utilisées pour prédire l'affinité entre l'argile et les ions métalliques utilisant, le facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension (**R_L**) qui est calculé selon l'équation suivante (Hasnain, 2007) :

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad (\text{III.14})$$

La valeur du paramètre de séparation R_L donne des informations importantes sur la nature de l'adsorption.

La valeur de R_L indique si l'adsorption peut être :

- irréversible ($R_L = 0$).
- Favorable < 1
- Linéaire ($R_L = 1$)
- Défavorable ($R_L > 1$)

Une valeur de R_L inférieure à l'unité représente une adsorption favorable et une valeur Supérieure à l'unité représente une adsorption non favorable. Pour une concentration initiale de 50 mg /L. On trouve des valeurs de R_L de 0.39, 0,34, 0.27 et 0.20 respectivement pour les températures allant de 273.15 k jusqu'à 323.15 k. Ces valeurs estimées de R_L qui sont inférieures à l'unité, montrent bien une adsorption favorable du chrome sur l'argile.

La capacité d'adsorption maximale de monocouche d'argile est estimée à 32.78 mg/g (toujours pour $T = 273.15$ k).

III.3.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant, a été appliqué pour mesurer la capacité d'adsorption selon la relation suivante : l'équation de Freundlich :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.15})$$

K_F : capacité de l'adsorbant ($l \text{ g}^{-1}$)

n : facteur d'hétérogénéité

L'équation de Freundlich suppose que les sites de liaisons du solide sont tous occupés et que la première force de liaison diminue avec l'augmentation de degré d'occupation des sites (Khambhaty et al., 2009).

La validité de cette équation (voir tableau II.6 en chapitre II) sur l'élimination des métaux par l'argile, est d'abord testée en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ qui est présenté sur les figures 2 en annexe II.

Les résultats expérimentaux obtenus, pour les quatre températures étudiées fournissent les isothermes données (voir les figures 3, 4, 5 et 6 en annexe II).

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

D'après ces figures, les quatre courbes illustrant les isothermes de 273.15 jusqu'à 323.15 K montrent que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich, les résultats expérimentaux peuvent être corrélés par l'équation de Freundlich et les coefficients de corrélation sont proches de l'unité.

Les constantes de Freundlich K et n ont été déterminées à partir des isothermes et leurs valeurs sont résumées dans le tableau 1 en annexe II, pour les quatre températures.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet les coefficients de corrélation trouvés sont proches de l'unité.

Par ailleurs, la forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$. Selon la valeur de $1/n$ diffère les allures des l'isothermes, ainsi on distingue :

$1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C,

$1/n > 1$ l'isotherme concave de type S,

$1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L

$1/n \ll 1$ l'isotherme de type H

Les valeurs de $1/n$ pour le chrome sont comprises entre 0.5 et 0.7 (voir tableau 2 en annexe II), qui sont inférieures à l'unité. Ces valeurs répondent parfaitement à l'isotherme convexe de type L.

Inversement, la valeur de n indique le degré de non linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption de la façon suivante : $n = 1$ l'adsorption est linéaire ; $n < 1$ le processus chimique domine l'adsorption ; $n > 1$ physisorption domine l'adsorption (Kumar et al ;2011)

D'après les résultats obtenus, les valeurs de n sont supérieures à 1 indiquent que le processus physique domine l'adsorption du Chrome hexavalent sur l'argile.

III.3.1.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison.

L'isotherme Temkin a été utilisée sous la forme suivante (Kozłowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002)

$$q_e = B_T \ln(A_T C_e) \text{ (III.16)}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \text{ (III.17)}$$

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

Avec RT/b_T Test la température (K), Rest la constante des gaz (8,314 J /mol.K), RT/b_{rest} lié à l'équilibre constant (L/ mg) et RT/b_T est lié à la chaleur d'adsorption. La courbe de q_e versus $\ln C_e$ (voir les figures 3, 4, 5, et 6 en annexeII) permet la détermination des constantes isotherme de RT/b_T et RT/b_T à partir de la pente et l'interception, respectivement d'après ces résultats ; et les résultats mentionnés dans le tableau II.2, nous avons trouvé que les coefficients de corrélation sont proches à l'unité. Donc par comparaison avec les deux modèles précédents (Freundlich et Langmuir), on peut dire que ce modèle est aussi applicable et suggère une physisorption prouvée dans l'étude thermodynamique.

III.3.1.4. Isotherme de Dubinin-Redushkevich

L'isotherme Dubinin–Redushkevich (D–R) est appliquée afin de déterminer la nature du mécanisme de l'adsorption basé sur la théorie du potentiel en supposant que la surface del'adsorbant est hétérogène. L'équation de Dubinin–Redushkevich (D-R) est exprimée comme

suit (Dubinin et Radushkevich, 1947) :

$$q_e = q_{mD-R} \exp (-K_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{III.18})$$

La forme linéaire de l'isotherme de (D-R) est la suivante :

$$\ln q_e = \ln (q_{mD-R}) - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{III.19})$$

Avec q_{mD-R} (mol/g) est la capacité monocouche théorique de saturation de l'adsorbant et ε est le potentiel de Polanyi est donnée comme suit:

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (\text{III.20})$$

Etant Rest la constante des gaz (8,314 J /mol.K) ;

Test la température absolue (K).

Les paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich sont représentés par la constante K_{D-R} liée à l'énergie d'adsorption calculée à partir de la pente du tracé de $\ln (q_e)$ en fonction de ε^2 (Voir les figures 3, 4, 5, et 6 en annexeII). La constante K_{D-R} ($\text{mol}_2 \text{kJ}_2$) donne l'énergie libre moyenne E' (kJ /mol) de l'adsorption par molécule de l'adsorbat quand il est transféré à la surface du solide de l'infini dans la solution et peut être calculé en utilisant la relation suivante (Kozłowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002).

$$E' = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (\text{III.21})$$

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

L'ampleur de E est utile pour estimer le type de processus d'adsorption :

Les valeurs trouvées pour les températures étudiées (voir tableau 2 en annexe 2) se situent entre 0.5 et 1 kJ/mol, qui est plus petite que la gamme d'énergie des réactions d'adsorption (16 kJ/mol), sachant que les valeurs d'énergie variant de 1 à 7 kJ/mol indiquent la physisorption et les valeurs d'énergie variant de 8-15 kJ mol⁻¹ indiquent l'échange d'ion (Li et al., 2004) et quand les valeurs de cette énergie plus grande de 16 kJ/mol, on dit que l'adsorption est dominée par la diffusion moléculaire. Alors, le type d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile a été défini comme l'adsorption physique (physisorption). Ainsi les résultats de l'application des modèles (voir figure 4, 5, 6 et 7 en annexe II) montrent que l'équation de Dubinin-Radushkevich ne correspond pas aux données expérimentales par rapport aux données du Freundlich puisque le coefficient de corrélation R^2 pour les quatre températures est de 0.8088, 0.7067, 0.6494, 0.6844 respectivement pour les températures de 273.15 K, 303.15 K, 313.15 K, et 323.15 K.

III.4. Etude d'effets des conditions opératoires :

III.4.1. L'effet de la concentration initiale en ion métallique

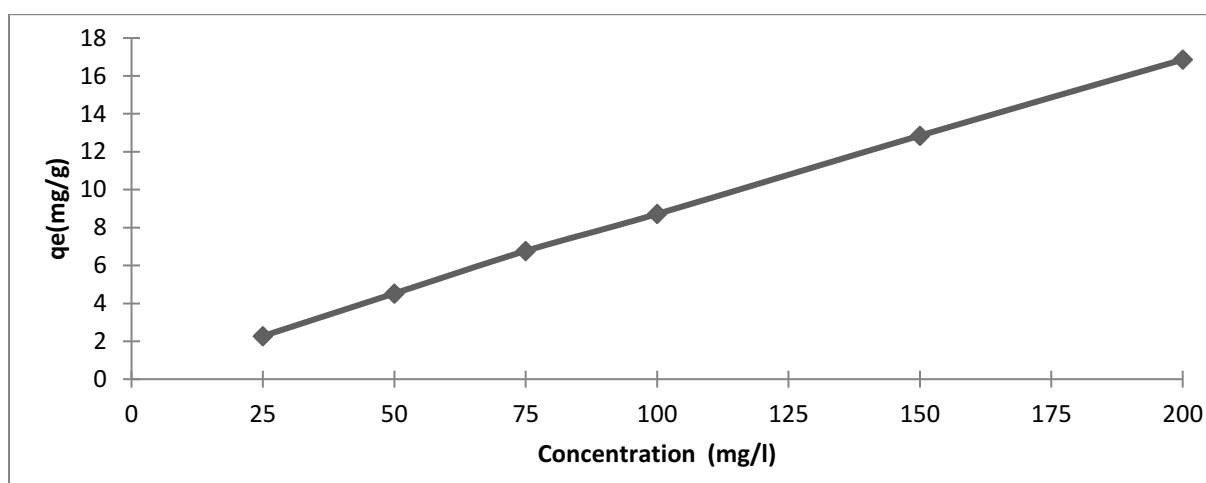


Figure III.8 : Effet de la concentration initiale en ion métallique.

D'après les résultats, la capacité d'adsorption de l'argile croît avec l'augmentation des concentrations initiales en métaux lourds et il n'y a pas un palier dans la gamme des concentrations étudiées. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'argile pourrait adsorber des quantités importantes de chrome. Il aurait fallu augmenter les concentrations de chrome pour définir le seuil de saturation.

En effet cette augmentation de la capacité d'adsorption peut être due à :

1. L'augmentation des interactions établies par les ions métalliques et l'argile (l'adsorbant) qui fournit une force motrice qui dépasse la résistance au transfert de masse des métaux entre la phase aqueuse et la phase solide.
2. L'augmentation des interactions électrostatiques qui implique une affinité progressive des sites actifs aux métaux lourds jusqu'au point de saturation (Arshadi et al., 2014)

III.4.2. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans les opérations de la capacité d'adsorption car ce dernier affecte la solubilité de l'ion métallique, la charge superficielle de l'adsorbant et aussi le degré d'ionisation et la spécification de l'adsorbat pendant la réaction.

Les effets du pH a été étudié dans l'intervalle de 2 à 8 de température ambiante de 293.15 K. Et une quantité d'adsorbant de 0.5 g pour une solution de 50 mL. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,3 M), sous agitation. Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

L'effet du pH sur l'adsorption est illustré sur la figure (III.9).

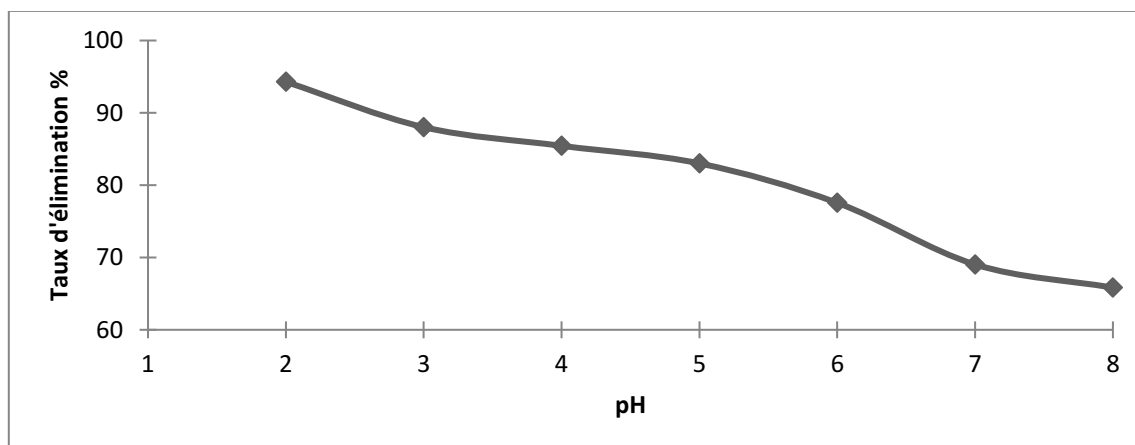


Figure III.9 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du chrome par l'argile.

- Il existe une augmentation évidente de l'efficacité d'élimination lorsque l'acidité de la solution augmente, c'est à dire de pH 8 à pH 2 et l'élimination maximale produit à pH 2.
- Le taux d'élimination du chrome est 94.28% à pH égal 2.

Parmi les études antérieures qui ont été menées sur l'adsorption de l'argile, nous pouvons cependant citer (Ozcan et al., 2007) qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption des colorants réactifs sur une bentonite modifiée était également à un pH acide. Akar et Uysal(2010) ont utilisé une argile montmorillonitique non traitée et ont également constaté qu'un pH acide augmentait les capacités d'adsorption.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge négative domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges négatives de l'adsorbant et les charges positives de l'ion métallique (Hasnain et al., 2007 et Yue et al., 2007).

III.4.3. Effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques

Afin d'optimiser la masse d'argile pour l'élimination du Chrome. Les courbes représentant la variation du pourcentage d'élimination du chrome dans la solution en fonction de la masse de l'argile utilisée sont représentées par la Figure III.10

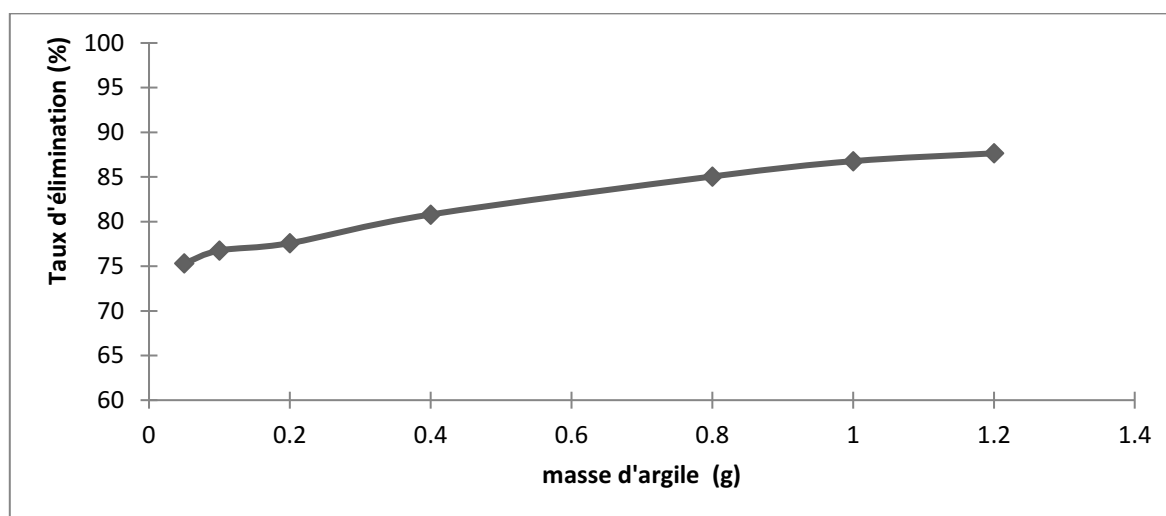


Figure III.10: Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI) par l'argile ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $m_a = 0.5 \text{ g}$; $T = 20 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$).

D'après la figure nous constatons que :

- Le taux d'élimination de Chrome par argile augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution.
- Le taux d'élimination des ions métalliques est maximale à masse 1.2g.
- Il apparaît aussi qu'à travers les résultats que plus la quantité d'adsorbant est élevée plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand.

La diminution de la quantité adsorbée est un comportement généralement observé (Gupta et al., 2008).

On distingue alors qu'il y a deux raisons attribuant dans la diminution de la quantité adsorbée qui sont :

1. Une quantité importante d'adsorbant provoque la saturation des sites actifs, le nombre de ces sites diminue.

2. Plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus la l'agrégation des particules est grande, ce qui entraîne une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du trajet de la diffusion, ce qui contribue à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Shukla et al .,2002 in Gupta et Bhattacharyya ,2008).

III.4. Etude thermodynamique

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'élimination du Chrome par l'argile est illustrée dans la figure (III.11).

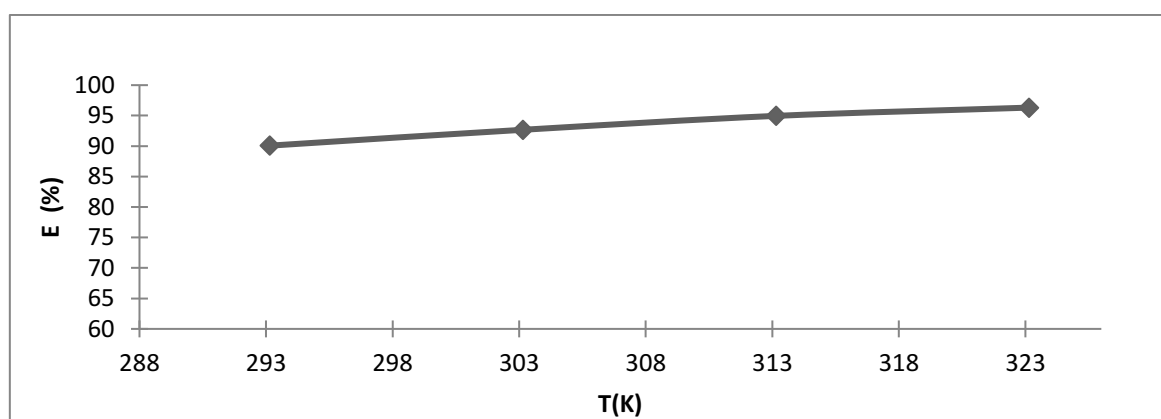


Figure III.11: Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Cr (VI) par l'argile ($C_0=25$ mg/l; $m_a=0.5$ g;pH= 5 ± 0.2 ;t =4h).

D'après cette figure On remarque que la capacité d'adsorption de Chrome augmente en augmentant la température de 273.15 k à 323.15 k.

Ceci montre que le processus d'adsorption est de nature endothermique (Tableau III.5) ou le $\Delta H > 0$ et pourraient être élucidés par la disponibilité des sites les plus actifs par l'élargissement et l'activation de la surface de l'adsorbant (Arshadi et al., 2004).

Le coefficient de distribution de sorption K_0 peut être exprimé en matière d'enthalpie, d'entropie de la température comme le montre l'équation suivante :

$$\ln K_0 = \Delta S^\circ / R - (\Delta H^\circ / RT) \text{ (III.22)}$$

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° peuvent être obtenues à partir du droit représentant $\ln K_0$ en fonction de $1/T$, où $\Delta H^\circ / R$ est la pente et $\Delta S^\circ / R$ l'origine (voir Figure 2 en annexe II).

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI).

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

| C ₀ (mg/l) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (kJ/mol) | R ² | -ΔG°(KJ/mol) | | | |
|--------------------------|--------------|--------------|----------------|---------------|------|------|------|
| | | | | 20 °C | 30°C | 40°C | 50°C |
| 25 | 29,66 | 0,11 | 0,99 | 5,26 | 6,45 | 7,64 | 8,83 |
| 50 | 13,03 | 0,06 | 0,62 | 4,99 | 5,61 | 6,23 | 6,84 |
| 75 | 9,81 | 0,04 | 0,97 | 3,84 | 4,30 | 4,77 | 5,24 |
| 100 | 0,79 | 0,01 | 0,99 | 4,51 | 4,69 | 4,87 | 5,05 |
| 150 | 9,40 | 0,04 | 0,99 | 3,38 | 3,82 | 4,26 | 4,69 |
| 200 | 5,49 | 0,03 | 0,85 | 3,68 | 3,99 | 4,31 | 4,62 |

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer l'effet d'augmentation de température sur l'adsorption de Chrome par l'argile sont :

L'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° .

Le calcul de ces paramètres est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention (Fujiwara et al.,2007).

- Les valeurs d'énergie libre de Gibbs ΔG° se sont révélées négatives pour les différentes températures. Elles indiquent que le processus d'adsorption de Chrome est spontané et faisable avec un apport énergétique provenant de l'extérieur du système (Oguz, 2005).
- Avec l'augmentation de la température, les valeurs négatives de ΔG° augmentent. Ceci montre que les températures élevées dans l'intervalle étudié, favorisent l'adsorption.
- L'énergie libre obtenue entre -8,83 et -3.38 KJ/mol selon (Wang et al.,2008) explique que le mécanisme d'adsorption n'est pas dû aux échanges d'ions.
- d'après la figure précédente (Figure III.11) où la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la température donc il est nécessaire d'avoir une grande quantité de chaleur pour éliminer les ions métalliques de la solution (Arshadi.,2014).
- D'après le tableau III.5, les valeurs de ΔH° sont comprises entre 0.79 et 29.66 kJ/mol, ces valeurs positives indiquent que l'adsorption du Chrome par argile est un processus endothermique (Dawodu et al.,2004).
- Les variations de ΔH° donnent des informations sur le type de sorption. Lorsque il s'agit d'une physisorption, la chaleur fournie se situe généralement entre 0 et 40

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSIONS

KJ/mol c'est le cas de nos résultats obtenus, tandis que la chaleur de chimisorption est située généralement entre 40 et 200 KJ/mol (Mancuso, 1997)

- Les faibles valeurs positives de l'entropie entre +0.01 et +0.1 KJ/mol révèlent, selon (Wang et al., 2008) une interférence aléatoire accrue à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption du Chrome par l'argile.

CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application des argiles naturelles algérienne dans l'élimination des métaux lourds tels que le Chrome dans une solution aqueuse synthétique sous différentes conditions expérimentales en mode batch.

L'adsorption du chrome sur l'argile a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotométrie d'adsorption en UV-visible. L'étude de l'adsorption du chrome sur l'argile, elle nous a permis, de dégager quelques petites conclusions :

1. L'adsorption du chrome sur l'argile est gouvernée par la charge à sa surface (Hinnen et al., 1982)
2. L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'argile a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué trois modèles cinétiques, un modèle du 1^{er}, un modèle du 2^{ème} ordre et le modèle d'Elovich. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, on constate que ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du chrome sur l'argile est fort probablement de second ordre et le modèle d'Elovich confirme le type de réaction d'adsorption en tant que physisorption.
3. Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres a été adoptée sous des conditions opératoires expérimentales dépend du nature du matériau utilisé a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et de leurs dépendances. Ces facteurs retenus sont les suivants : pH, quantité de l'adsorbant, concentration du métal initiale et la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement du pH et de la quantité d'argile mise en contact. Le pH optimal pour lequel on a un maximum d'élimination est égal à 2. L'étude de l'effet de la masse a permis de déduire la masse optimale à 1.2 g d'argile.
4. L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée aux températures de 20 jusqu'à , 50°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin. Les valeurs d'énergie d'adsorption E' (du modèle Freundlich) sont normalement indicatrices du type d'adsorption, Puisque les valeurs trouvées se situent entre 0.5 et 1.118 KJ/ mol, on a pu en déduire que l'adsorption du chrome sur l'argile est une réaction de physisorption.
On a aussi remarqué que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Cr(VI) que le modèle de Langmuir qui aussi d'après son R_L inférieur à l'unité c'est-à-dire que l'équation de langmuir est favorable.

CONCLUSION

Les paramètres thermodynamiques obtenus révèlent que l'adsorption est spontanée, faisable et endothermique.

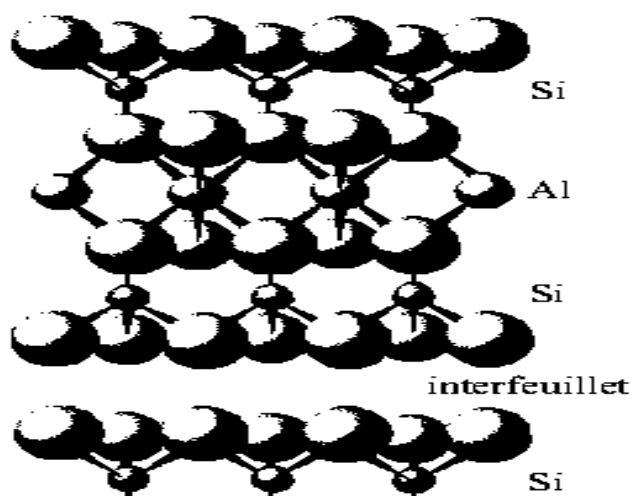


Figure I.1 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets (Gomri, 2010).

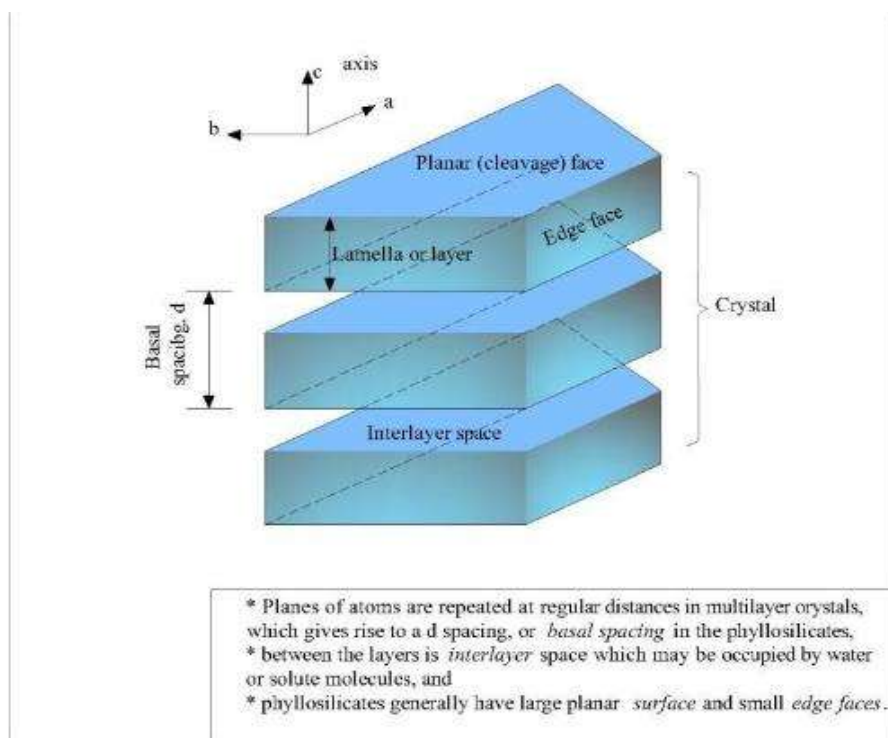


Figure I.2 : Structure général des phyllosilicates (white , 1999).

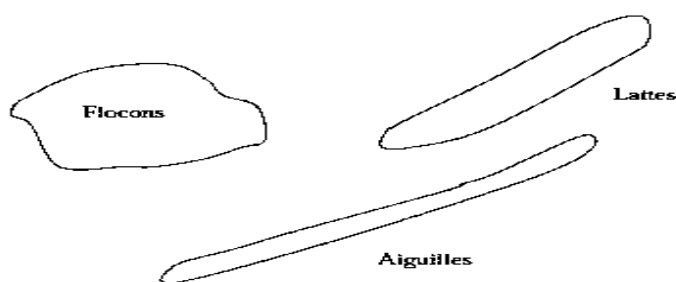


Figure I.3 : Forme des particules argileuses (Fagel, 2005)

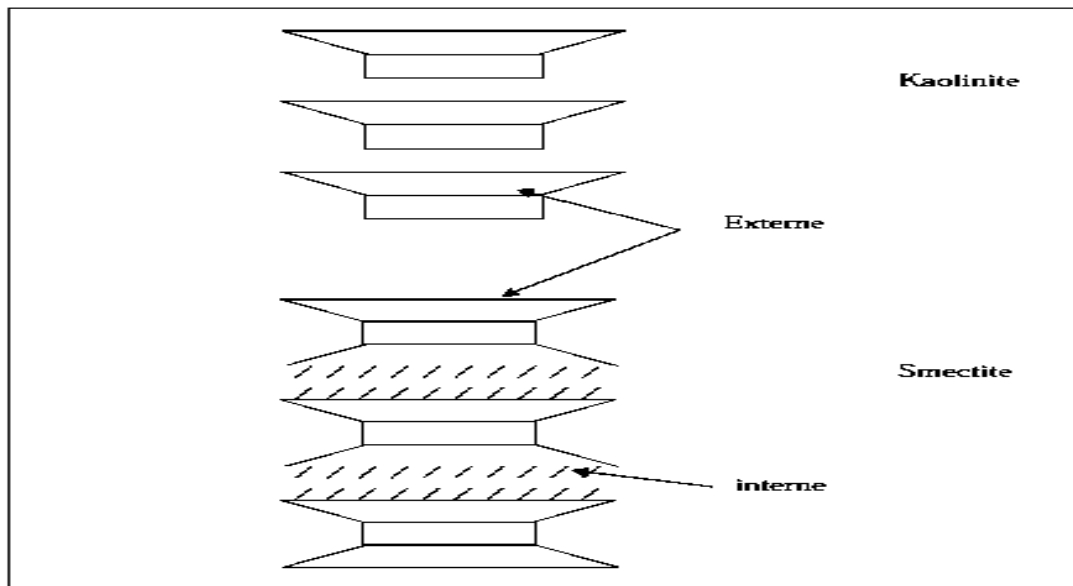


Figure I.4 : surface des particules argileuses: interne et externe (Fagel, 2005)

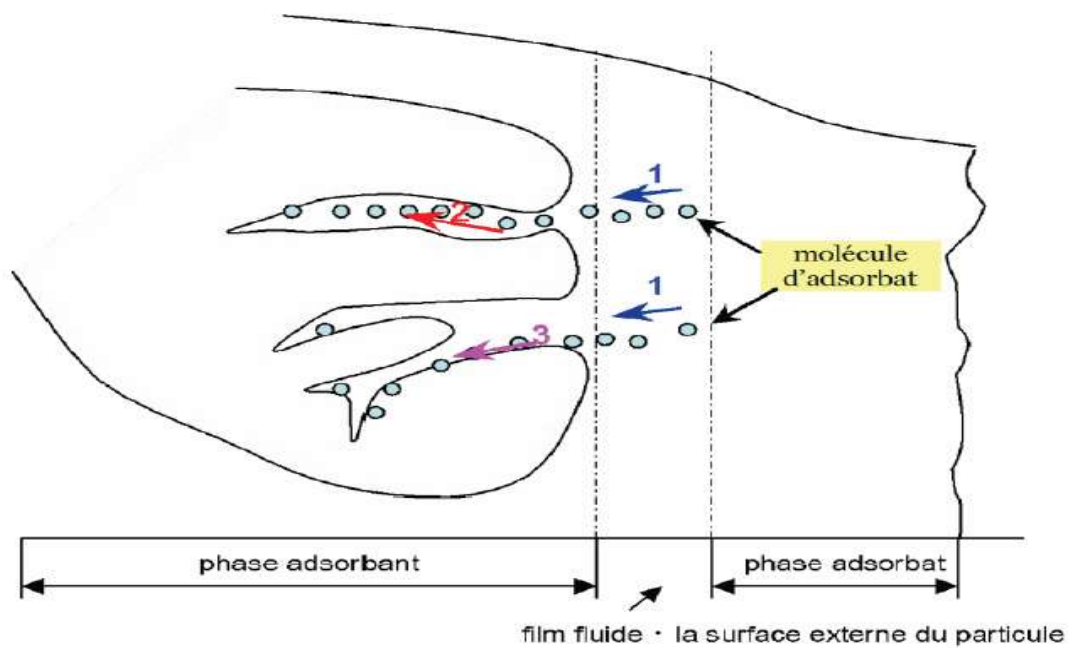


Figure I.5 : Schéma mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain (Sun et Meunier., 2003)

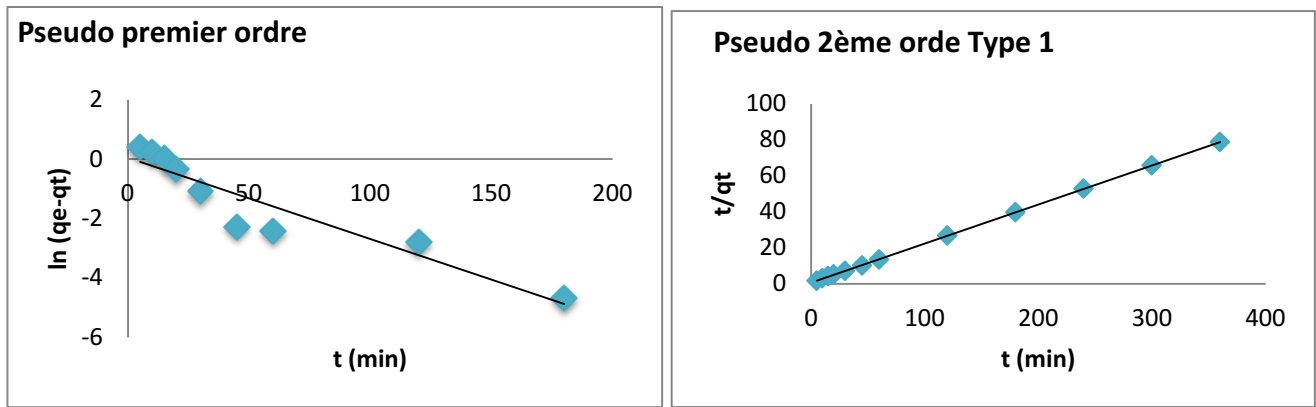


Figure II.1 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cr (VI).

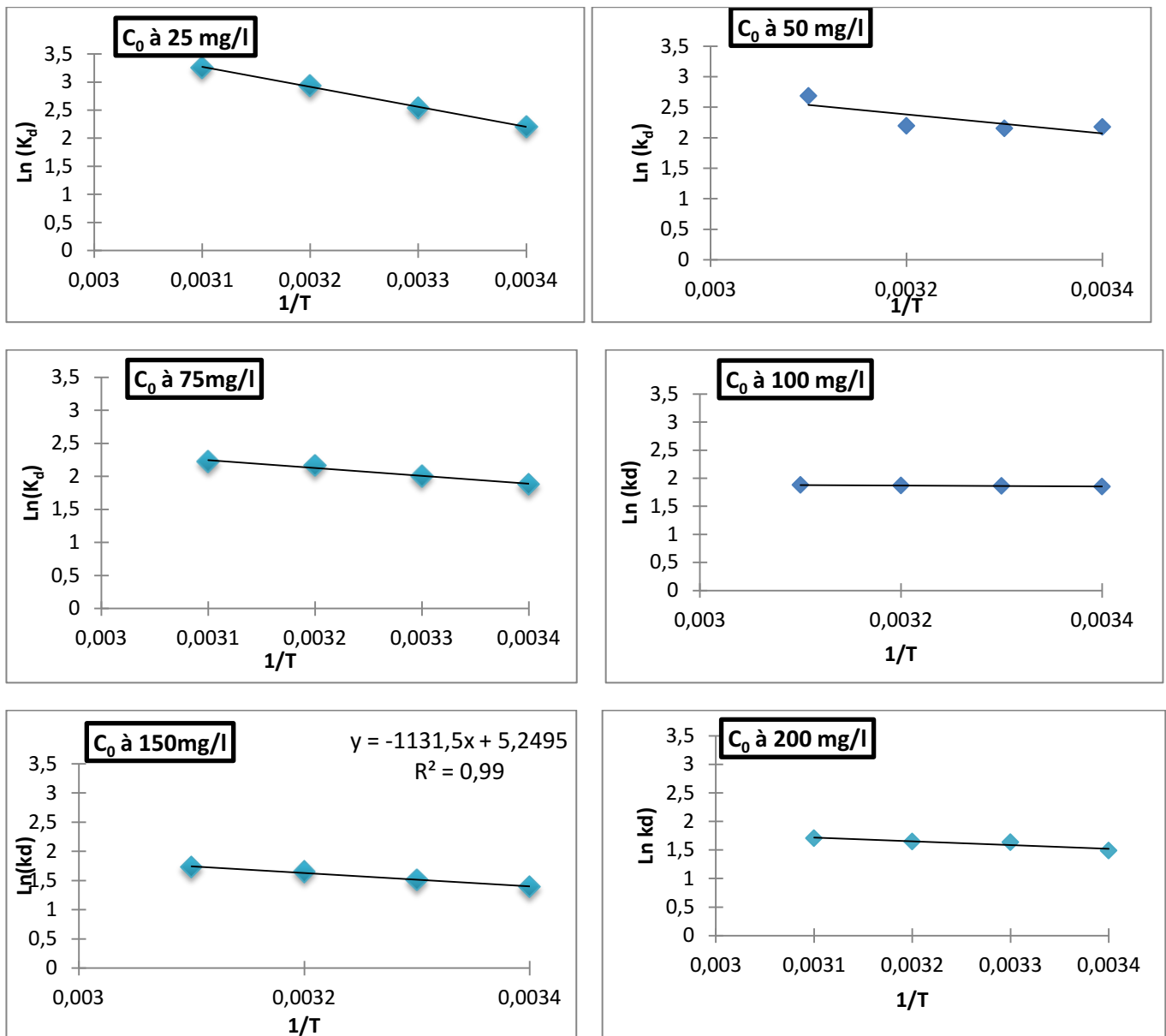


Figure II.2: Tracé du $\ln(K_d)$ en fonction $1/T$ pour le Cr (VI).

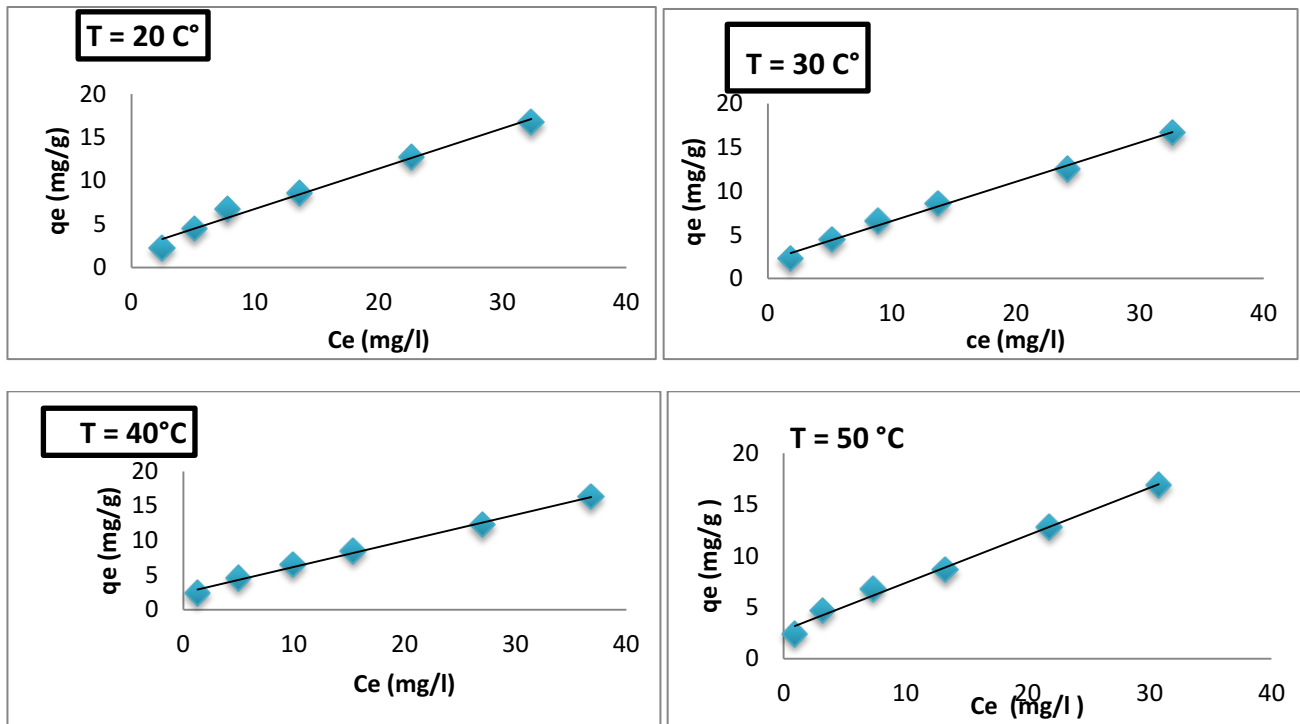


Figure II.3 : Isotherme d'adsorption du Chrome sur l'argile ($C_0 = 50$ mg/l ; $m_a = 0.5$ g ; $pH = 5 \pm 0.2$; $t=4$ h).

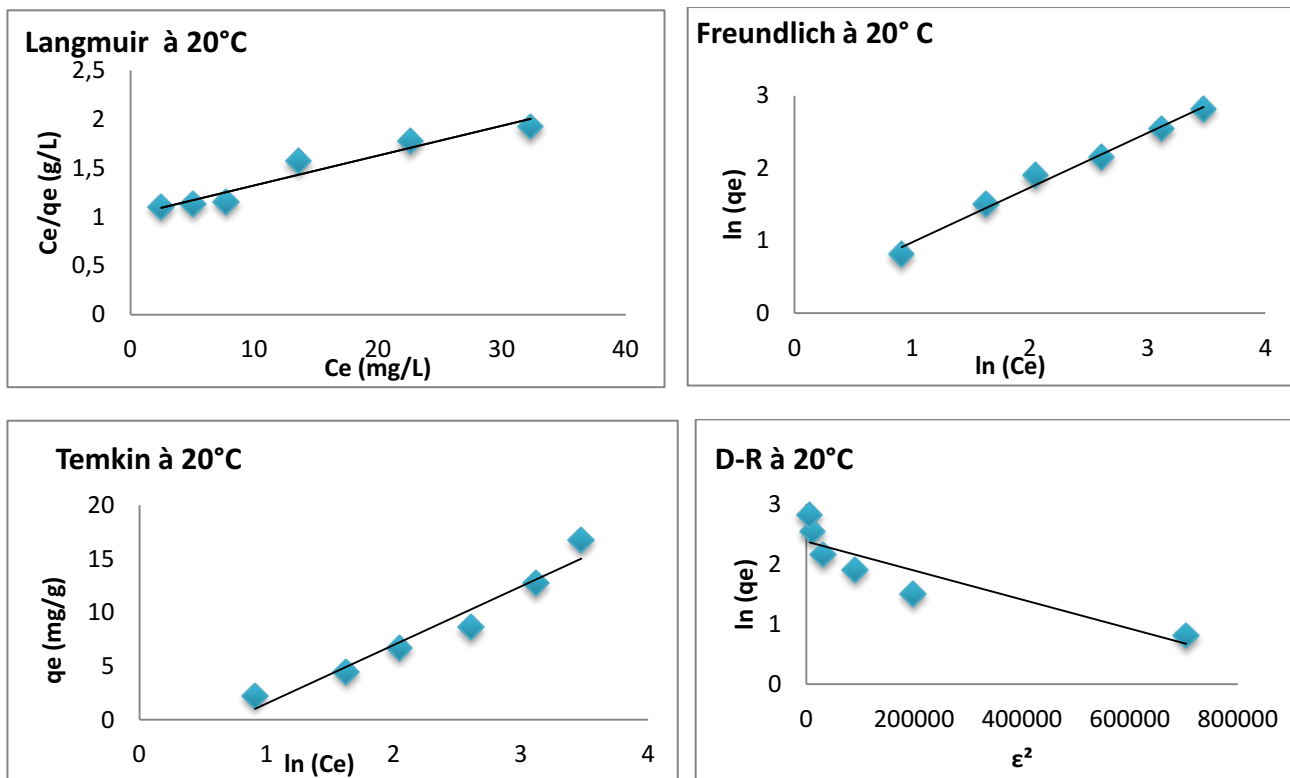


Figure II.3 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile ($C_0=25$ à 200mg/l, $m_a=0.5$ g, $T=20^\circ\text{C}$, $pH=5\pm 0.2$, $t=4$ h).

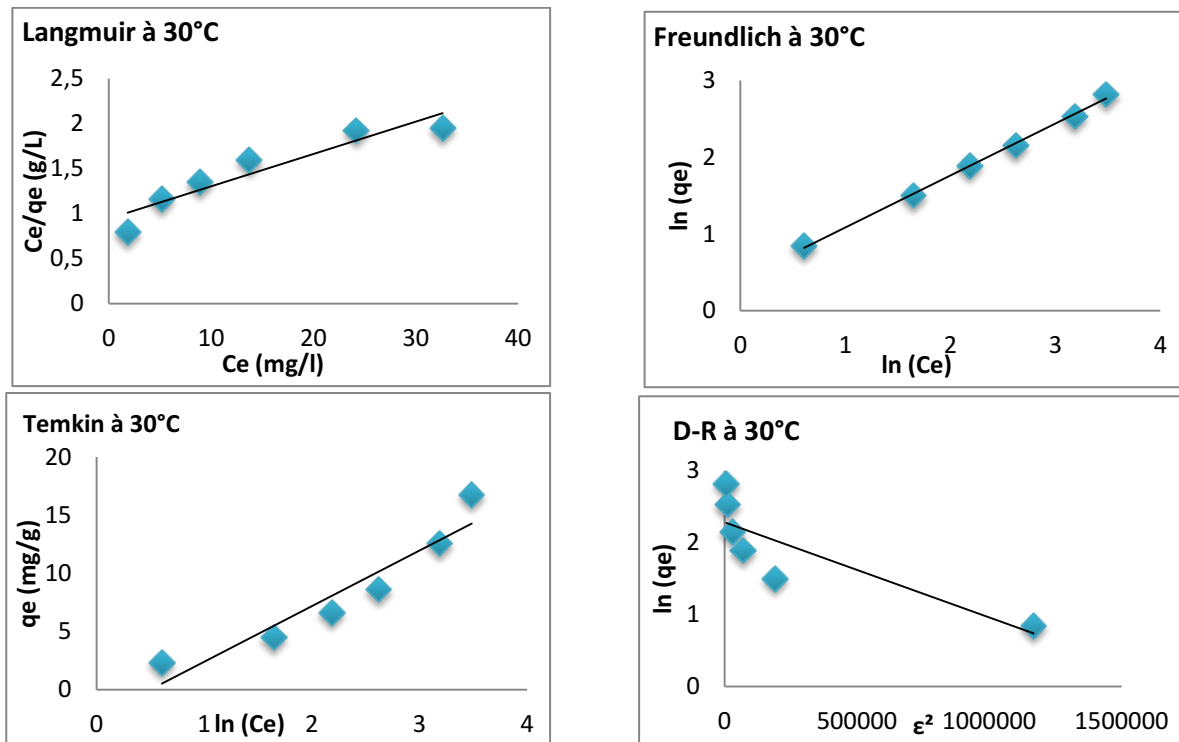


Figure II.4 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile ($C_0=25$ à 200mg/l , $m_a=0.5\text{g}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5\pm 0.2$, $t=4\text{h}$)

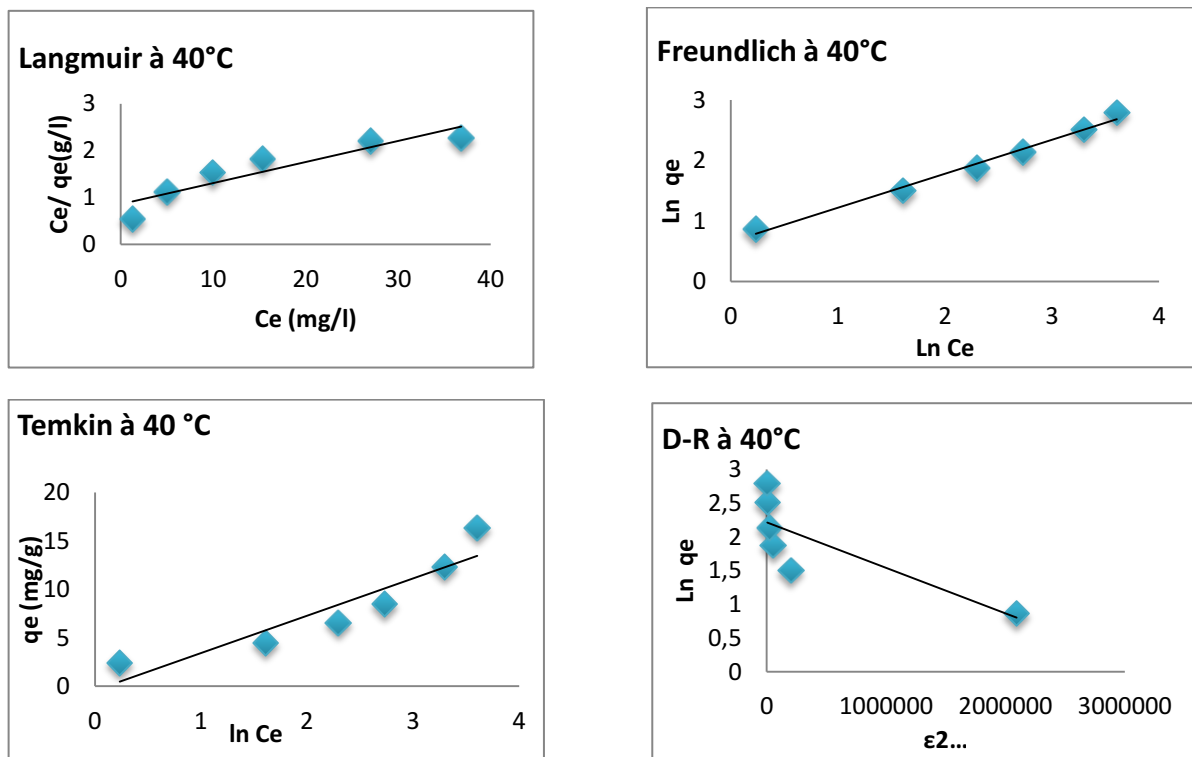


Figure II.5 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Chrome sur l'argile ($C_0=25$ à 200mg/l , $m_a=0.5\text{g}$, $T=40^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5\pm 0.2$, $t=4\text{h}$)

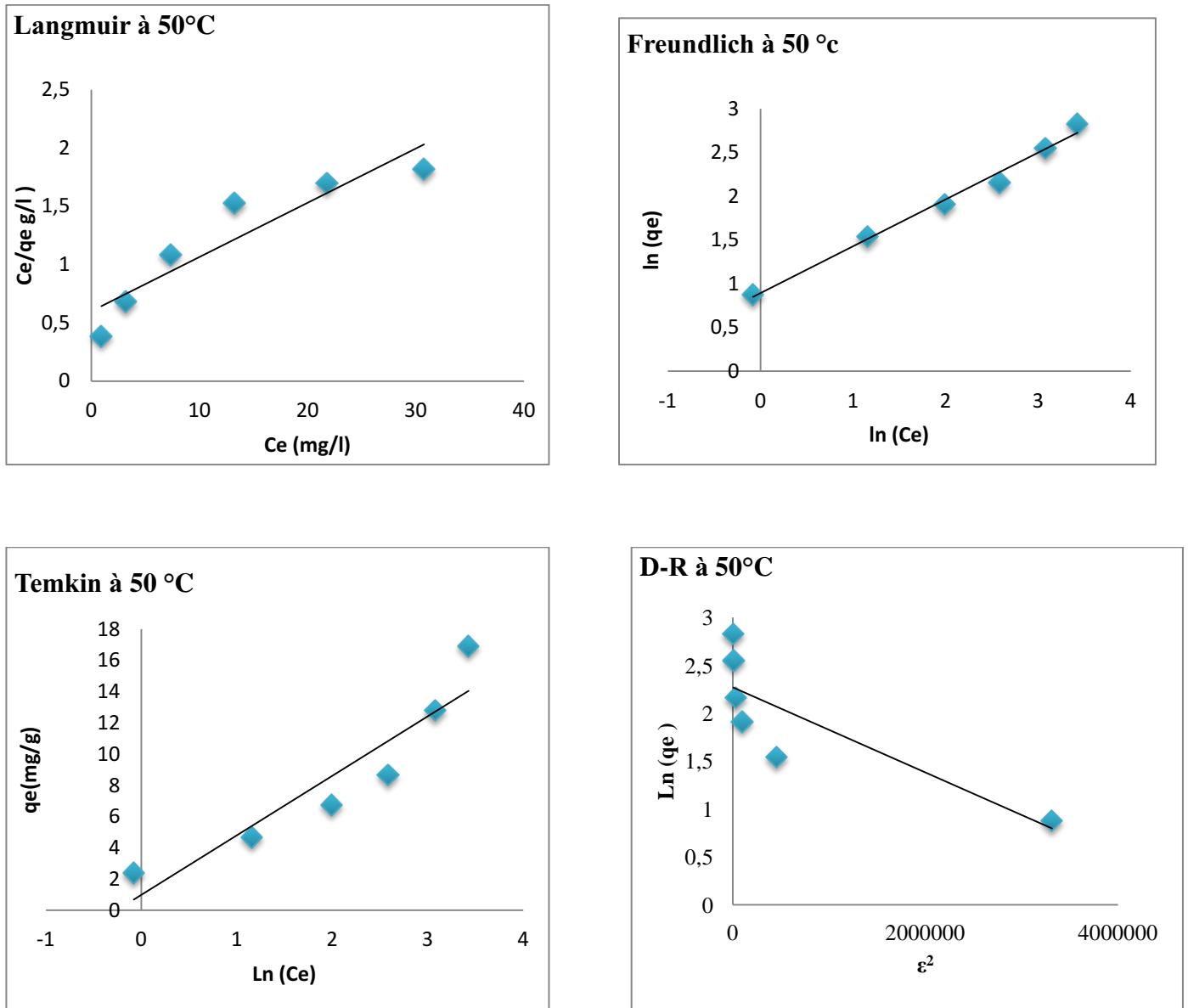


Figure II.6 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile ($C_0=25$ à 200mg/l , $m_a=0.5\text{g}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5\pm 0.2$, $t=4\text{h}$)

Tableau II.2 : Résultats de calcul des fonctions d'erreurs et les paramètres d'isothermes d'adsorption du Chrome sur l'argile.

| T °C | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| Modèle | | | | |
| Langmuir | | | | |
| qm | 32,7868 | 27,8551 | 22,3214 | 21,5053 |
| K_L | 0,0300 | 0,0380 | 0,0520 | 0,0776 |
| R_L | 0,3999 | 0,3443 | 0,2776 | 0,2049 |
| R^2 | 0,9361 | 0,8831 | 0,8426 | 0,8568 |
| Freundlich | | | | |
| 1/n | 0,7542 | 0,6768 | 0,5617 | 0,5356 |
| Kf | 1,2510 | 1,5023 | 1,9291 | 2,4439 |
| R^2 | 0,9871 | 0,9979 | 0,9878 | 0,9889 |
| Temkin | | | | |
| bt | 454,6790 | 519,3745 | 643,6819 | 277,0942 |
| AT | 0,48701 | 0,6096 | 0,8943 | 1,2983 |
| R^2 | 0,9457 | 0,8959 | 0,8518 | 0,8629 |
| D-R | | | | |
| K_{D-R} | 2,00E-06 | 1,00E-06 | 7,00E-07 | 4,00E-07 |
| qm D-R | 10,7822 | 9,7747 | 9,1659 | 9,6735 |
| E' (kJ/mol) | 0.5 | 0.707 | 0.845 | 1.118 |
| R^2 | 0,8088 | 0,7067 | 0,6494 | 0,6844 |

Tableau II.3 : les paramètres des modèles de la cinétique.

| Modèle de la cinétique | Les paramètres |
|------------------------------------|----------------|
| Pseudo -premier ordre | |
| qe (cal mg/g) | 1.037 |
| K1P | 2.69^{-2} |
| R^2 | 0.881 |
| Pseudo -second ordre type 1 | |
| qe exp (mg/g) | 4,608 |
| qe cal (mg/g) | 4,6082 |
| k_{2p} | 0,0668 |
| h | 1,4204 |
| R^2 | 1 |

ملخص:

من خلال هذا العمل المتواضع قمنا بدراسة خصائص امتزاز الكروم على الصلصال الخام الجزائري .
الازالة القصوى للكروم بلغت 89 بالمئة عند درجة حرارة 20 و درجة حموضة 5 مع كمية الصلصال 0.5 غ.
وكذلك تم تطبيق النماذج الحرارية وأظهرت النتائج ان نموذج فروندلش هو الأمثل بالنسبة للمعطيات التجريبية بالمقارنة مع
النماذج الأخرى. لقد قمنا كذلك بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية أظهرت نتائج التطبيقات أن معدلات الحركة من
الدرجة الثانية هي الانسب . معاملات الديناميكية الحرارية مثل تغرب بالطاقة الحرة و الحرارة و العشوائية التي تم حسابها
أظهرت أن امتزاز الكروم على الصلصال الخام الجزائري تلقائي وذو طبيعة مكتسب الحرارة من 20 الى 50 درجة مئوية .
الامتزاز الأقصى للكروم ستة حدث عند درجة حموضة 2 وعند كمية صلصال 1.2 غ .
الكلمات المفتاحية : صلصال خام ، الكروم ، الحركية ، الديناميكية الحرارية

Résumé

Les caractéristiques d'adsorption du chrome hexavalent sur l'argile algérienne brute à partir d'une solution synthétique ont été étudiées en faisant varier les valeurs de la température, le pH initial, la quantité de l'adsorbant, la concentration initiale et le temps de contact.

L'élimination maximale du Cr (IV) est de 89 % à température 20 °C, pH égale à 5 avec une quantité de 0.5g pour l'adsorption du chrome sur l'argile. Le modèle de Freundlich est le mieux adéquat aux données expérimentales que les modèles se Langmuir, Temkin, et Dubinin-Radushkevich.

Les données expérimentales sont également évaluées en termes de cinétique et il a été constaté que le processus d'adsorption pour le Cr (IV) est approprié au modèle de la cinétique du pseudo-second. Les paramètres thermodynamiques à savoir, la variation d'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption sont également calculées pour le Chrome.

Les résultats montrent que l'adsorption de ces ions sur l'argile est spontané, faisable et de nature endothermique à 20 – 50 °C.

L'adsorption optimale du chrome s'est produite à pH = 2 et 1.2 d'argile.

Mots clés : Argile, chrome, adsorption, cinétique et thermodynamique.

Abstract

The adsorption characteristics of chrome onto Algerian naturel clay from aqueous solution Has been investigated with respect to changes in pH of solution.

The maximum removal of chrome is 89 % in temperature 20 °C at pH 5 and exposure to 0.5g of ntural clay for the adsorption of both metals, the freundlich isotherm model fitted the equilibrium data better than the langmuir , temkin and Dubinin- radushkevich isotherm models.

Experimental data are also evaluated in terms of Kenetic characteristics of adsorption and it was found that the adsorption process for chrome (IV) follows well pseudo-second-order kinetics. Thermodynamic function, the change of free energy, enthalpy and entropy of adsorption are also calculated for the chrome.

The results show that the adsorption of these metal ions on natural clay is spontaneous and endothermic at 20- 50 °C.

The maximum adsorption of Cr (IV) occurred at a pH 2 and 1.2 g of adsorbent.

Keywords : Natural clay; Chrome; Adsorption; Kinetics; Thermodynamic.