



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

BENBEKHTI Soumia

NEDJAR Hind

Sur le thème

Adsorption du chrome sur la marne argileuse en solution aqueuse

Soutenu publiquement le 10 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme	MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr	BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme	KAID SLIMANE Nacéra	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciement

Ce travail à été réalisé au sein du laboratoire de chimie Inorganique et Environnement de l'Université de Tlemcen sous la direction de Mme MOKHTARI Malika professeur à l'Université de Tlemcen.

Tout d'abord nous tenons à remercier Mr BENGUELLA Belkacem pour son encadrement, ses précieux conseils et sa disponibilité ainsi que sa gentillesse sans oublier sa patience.

Nous remercions également notre directrice de laboratoire Mme MOKHTARI Malika professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir présidé la séance, nous la remercions également de sa disponibilité et de ses conseils tout au long de ce parcours.

Nous tenons à remercier Mme KAID SLIMANE Nacéra professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de juger ce mémoire et de participer à notre formation durant ces deux dernières années.

Nous remercions vivement celle qui n'a cessé de nous aider tout au long du travail M^{elle} LANSARI Imane, son soutien et ses conseils.

Nos remerciements vont également à Mr BOUZIANI Mohammed pour sa disponibilité et son aide tout au long de ce travail ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire LCIE pour leur gentillesse et leur soutien.

Nous remercions aussi le laboratoire LCSCO qui nous a permis d'effectuer l'analyse DRX.

Nos pensées vont également à nos familles et particulièrement à nos parents pour leur encouragement, leur soutien et leur patience.

Enfin nous remercions aussi nos chers camarades pour leur présence ainsi leur générosité.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX.....	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Partie I : Les métaux lourds	4
I .1 Introduction	4
I.2 La pollution de l'eau	5
I.3 Les principaux types de polluants	5
I.4 Les métaux lourds	6
I.4.1 Définition	6
I.4.2 Toxicité des métaux lourds	6
I.4.2.1 Effets des métaux lourds sur l'homme	6
I.5 Le chrome.....	7
I.5.1 Propriétés du chrome	8
I.5.2 Toxicité	8
Partie II : Les argiles	9
II.1 Généralités	9
II.2 Définition	9
II.2.1 Structure des argiles	10
II.2.2 Classification des argiles	11
II.2.2.1 Les principales classes d'argiles	12
a.La kaolinite.....	12
b.Smectite.....	12
c.Les illites.....	13
II.2.3 Propriétés des minéraux argileux	13
II.2.3.1 Capacité d'échange cationique.....	13
II.2.3.2 Charge des surfaces argileuses.....	13
II.2.4 Application au traitement des eaux	14
II.2.4.1 Argile brute	14
II.2.4.2 Argile modifiée	16
PARTIE III : ADSORPTION	18
III.1 Introduction	18
III.2 Types d'adsorption	18
III.2.1 Physisorption.....	18
III.2.2 Chimisorption.....	18
III.3 Cinétique d'adsorption	19
III. 4 Thermodynamique d'adsorption	20
III.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	21

a-L'isotherme d'adsorption de Langmuir	21
b-L'isotherme de Freundlich.....	22
c-Isotherme de Temkin.....	22
III.6 Paramètres influençant l'adsorption.....	22
III.7 Application de l'adsorption	23
 CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE	24
II.1 Introduction	25
II.2 Solutions et produits utilisés	25
II.3 Préparation de support.....	25
II.3.1 Nature de l'argile	25
II.3.2 Essai de purification.....	25
II.3.3 Acidification par l'acide chlorhydrique	25
II.3.4 Intercalation par un tensioactif cationique.....	26
II.3.5 Pontage de l'argile par $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	26
II.4 Spectrométrie d'absorption atomique	26
II.5 Caractérisation de support.....	27
II.5.1 Diffraction des rayons X.....	27
II.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FITR).....	28
II.6 Etude de l'adsorption du métal sur l'argile	29
II.6.1 Suivi de la Cinétique d'adsorption.....	29
II.6.2 Effet de concentration initiale.....	30
II.6.3 Effet du pH sur l'adsorption	30
II.6.4 Effet de température sur l'adsorption	30
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	31
III.1 propriétés physico-chimiques de la marne argileuse	32
III.2 Caractérisation de la marne argileuse	32
III.2.1 Analyse chimique	32
III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)	33
III.2.3 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	36
III.3 Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne brute.....	40
III.3.1 Détermination des constantes de vitesse	41
III.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique d'adsorption	44
a-Influence de la concentration initiale	44
b-Influence de pH.....	45
c-Détermination du point de charge zéro de la marne argileuse.....	48
d-Influence de la Température	49
e-Paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome	50

III.4 Modification de l'argile	51
CONCLUSION GENERALE.....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés du chrome	8
Tableau I.2 : Les différents types d'adsorbants	9
Tableau I.3 : Classification des principaux groupes des minéraux argileux	12
Tableau I.4 : Exemples d'applications d'argiles naturelles pour l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques	15
Tableau I.5 : Exemples de type de modification des argiles	16
Tableau III.1 : Identification physico-chimique de la marne	32
Tableau III.2 : Composition chimique de la marne argileuse	33
Tableau III.3 : Distances interfoliaires des supports utilisés	35
Tableau III.4 : Les principales fréquences IRTF des vibrations des liaisons de la marne brute	36
Tableau III.5 : Les fréquences IRTF des vibrations des liaisons des matériaux argileux utilisés	39
Tableau III.6 : Les paramètres cinétiques calculés par les différents modèles	43
Tableau III.7 : La quantité fixée du chrome à l'équilibre sur la marne entre l'expérience et le modèle étudié.....	43
Tableau III.8 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration	45
Tableau III.9 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction du pH	47
Tableau III.10 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction de la température	49
Tableau III.11 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome sur la marne	50
Tableau III.12 : La quantité fixée du chrome à l'équilibre sur les différents supports argileux utilisés	52

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	11
Figure III.1 : Diffractogramme de la marne argileuse brute	34
Figure III.2 : Diffractogrammes des diffraction des rayons X des argiles modifiées	34
Figure III.3 : Spectre Infrarouge de la marne brute.....	36
Figure III.4 : Spectre Infrarouge de la marne purifiée	37
Figure III.5 : Spectre Infrarouge de la marne acidifiée	37
Figure III.6: Spectre Infrarouge de la marne intercalée	38
Figure III.7 : Spectre Infrarouge de la marne pontée	38
Figure III-8 : Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne argileuse	40
Figure III-9 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du premier ordre	41
Figure III-10 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du pseudo second ordre	42
Figure III-11 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du second ordre.....	42
Figure III-12 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale.....	44
Figure III-13 : diagramme de pourbaix du sel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	46
Figure III-14 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction du pH	46
Figure III-15 : Détermination du point de charge zéro PZC de la marne argileuse	48
Figure III-16 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction de la température.....	49
Figure III-17 : Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome sur la marne	50
Figure III-18: Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne argileuse.....	51

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds sont devenus actuellement un problème crucial et une grande inquiétude quant à la santé humaine et l'environnement dans les différents compartiments l'eau, l'air et le sol.

Au cours de ces dernières années l'utilisation intensive des métaux lourds a causé plusieurs problèmes environnementaux suite à son caractère toxique, irréversible et le pouvoir d'accumulation même pour des concentrations très faibles. Ces métaux lourds sont responsables de beaucoup de maladies dangereuses et mortelles.

Le constat est inquiétant pour la communauté scientifique qui cherche les méthodes et les outils adéquats pour éradiquer ou du moins limiter cette pollution des eaux par les métaux lourds.

Plusieurs méthodes de traitement sont efficaces parmi ces traitement on peut citer l'adsorption jugée comme une méthode efficace pour éliminer les métaux lourds.

La recherche récente est portée sur des procédés de traitement faisant appel à des supports naturels moins coûteux et respectueux pour l'environnement.

Dans le cadre de notre travail, nous avons procédé à l'élimination du chrome par la marne argileuse de Boughrara- Maghnia. Le contexte présenté dans ce manuscrit comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre englobe une étude bibliographique concernant les métaux lourds, les argiles et le processus d'adsorption.
- Le deuxième chapitre consiste en l'étude expérimentale qui décrit les méthodes de préparation de notre support ainsi que les différentes techniques utilisées.
- Le troisième chapitre englobe une synthèse des résultats obtenus.

Notre travail est clôturé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Partie I : Les métaux lourds

I.1 Introduction

L'eau est une source de la vie sur terre. Elle est essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. L'eau est un élément fragile à la pollution qui pose un réel problème pour l'environnement, ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés [1].

I.2 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est devenue un problème crucial de notre société moderne. Les activités humaines ont engendrés une contamination de la plupart des compartiments de l'environnement ; seul l'océan profond et les aquifères profonds sont épargnés [1]. La pollution de l'eau peut être d'origine naturelle, domestique, industrielle et agricole [2].

- La pollution naturelle est due à l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- La pollution domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux de vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.
- La pollution agricole concerne les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides).
- La pollution industrielle : les rejets industriels contaminent l'eau par divers polluants tels que [3] :
 - des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
 - des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
 - des métaux (traitements de surface, métallurgie),

- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

I.3 Les principaux types de polluants

Les polluants sont très nombreux ils peuvent avoir des effets sur la santé et sur l'environnement même à faible concentration, les principaux polluants sont [1]:

- Les composés azotés (nitrates par exemple) et phosphorés sont peu toxiques mais conduisent à une modification d'écosystème aquatique, phénomène connu sous le nom d'eutrophisation.
- Les métaux lourds sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles. Les éléments les plus courants dans l'environnement sont le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le chrome (Cr) et le mercure (Hg). Le problème des métaux lourds est l'accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.
- Les polluants organiques industriels, les plus courants sont les dérivés pétroliers, les polychlorobiphényles, les dioxines et les furanes qui sont très toxiques.
- Les pesticides sont très variés et toxiques ; certains peuvent être moins toxiques.
- Les polluants biologiques bactéries, virus et protozoaires qui proviennent essentiellement des excréments animaux ou humains.
- Les éléments radioactifs provenant des centrales nucléaires et des activités de retraitement mais aussi en grande partie des eaux
- résiduaire des hôpitaux ou de certaines roches. Ces éléments sont très toxiques.

I.4 Les métaux lourds

I.4.1 Définition

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) [4].

Les métaux lourds impliquent une notion de toxicité ; le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [5].

I.4.2 Toxicité des métaux lourds

La toxicité d'un élément métallique est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité,
- leur toxicité à faible concentration,
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [6].

Les métaux lourds sont toxiques quand ils sont absorbés en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme [7].

I.4.2.1 Effets des métaux lourds sur l'homme

Les métaux lourds peuvent être nocifs pour l'homme par le passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation [8]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) déclare qu'environ 80% des maladies chroniques comme, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale [9].

Les principaux dangers des métaux lourds au niveau de la toxicité on distingue [10]:

- Ils causent des allergies,
- Ils endommagent les cellules nerveuses,
- Ils changent notre code génétique,
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.

I.5 Le chrome

Le chrome est un métal dur, fut découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas- Louis Vauquelin [11]. Il est Parmi les métaux lourds les plus employés dans l'industrie à cause de la dureté de la résistance à la corrosion et de la solidité qui le caractérisent. Les principales sources de pollution par le chrome sont l'extraction de minerai, fabrication de colorants et de pigments, tannage du cuir, industrie textile [12,13].

Le chrome est un métal toxique Il peut nuire à l'humanité même à une très faible concentration en raison de sa cancérogénicité et de sa tératogénicité. En milieu naturel ses principales formes sont le Cr (III) et Cr (VI) [14].

Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Les eaux de surface récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an [15].

I.5.1 Propriétés du chrome

Tableau I.1 : Propriétés du chrome

Symbole	Cr
Masse atomique	51,996u.m.a
Masse volumique	7,140 g/m ³
Numéro atomique	24
Couleur	gris acier-argenté
Groupe	6
Période	4
Bloc	D
État ordinaire	Solide
Température de fusion	2130 K
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$

I.5.2 Toxicité

Le chrome présente une toxicité très élevée qui dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatique sous sa forme hexavalente [16,17].

Le chrome hexavalent attire plus l'attention en raison de sa toxicité 300 fois élevée que le chrome trivalent [14]. Il a tendance à provoquer des réactions allergiques des voies respiratoires (danger de pneumonie), des lésions muqueuses nasales, des ulcères d'estomac [18]. Des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète [15].

Partie II : Les argiles

II.1 Généralités

Il existe de très nombreux types d'adsorbants ; les plus utilisés dans ces dernières années sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I.2: les différents types d'adsorbants

Les adsorbants	Descriptions
La chitine et Le chitosane	Le chitosan est un polymère linéaire, il est produit par désacétylation alcaline de la chitine. La chitine et le chitosane ont récemment fait l'objet d'un intérêt en raison de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité et de leur non-toxicité[19].
Zeolithes naturelles	Les zéolithes ont une structure microporeuse très régulière formée par un réseau tridimensionnel[20]. Ils sont composés par des cations et des molécules d'eau
Charbon actif	Le charbon actif est un matériau polyvalent avec une grande surface, une répartition adéquate de la taille des pores, une bonne stabilité thermique et divers groupes fonctionnels à la surface[21].
Argiles	Les argiles sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines [22].

II.2 Définition

Les argiles ont beaucoup attirées l'attention en tant qu'adsorbant ces dernières années. Ces minéraux présentent la matière première la plus abondante dans la nature.

Ils proviennent de la destruction des grains de minéraux primaires qui se trouvent dans le sol et définissent un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). Les argiles sont l'un des principaux matériaux utilisés pour le traitement des eaux usées en raison de leur grande capacité d'échange de cations (CEC), et des surfaces spécifiques élevées.

L'utilisation d'argile couvre de divers domaines : la céramique [23], des matériaux de construction [24], la santé [25], l'agriculture [26], génie civil [27-28], l'environnement [29-30] ou l'industrie [31-32].

Une nouvelle définition de l'argile basée sur la plasticité et la capacité de durcir une fois séché ou cuit est également défendu dans le Handbook of Clay [33].

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom marne naturelle de la région de Boughrara, Maghnia-Tlemcen. Les marnes sont tendres, finement poreuses friables quand elles sont sèches, plastiques lorsqu'elles sont mouillées. Elles font effervescence avec les acides à cause de la présence du calcaire. Suivant la composition minéralogique, on peut distinguer des marnes dolomitiques magnésiennes, gypseuses, micacées, sableuses, humifères. La craie blanche est appelée « marne » [34].

II.2.1 Structure des argiles

Les argiles ont des structures très variées qui sont caractérisées par la présence de feuillets et par l'existence de groupements OH entre ces feuillets. Ils peuvent être regroupés selon l'emplacement des feuillets [35].

Ce sont des silicates lamellaires constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représenté sur la figure I.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O_2^- et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O_2^- et OH^-) et tétraédriques O_2^- . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires (tétraédrique et octaédrique) peuvent venir se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de façon plane 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 [36].

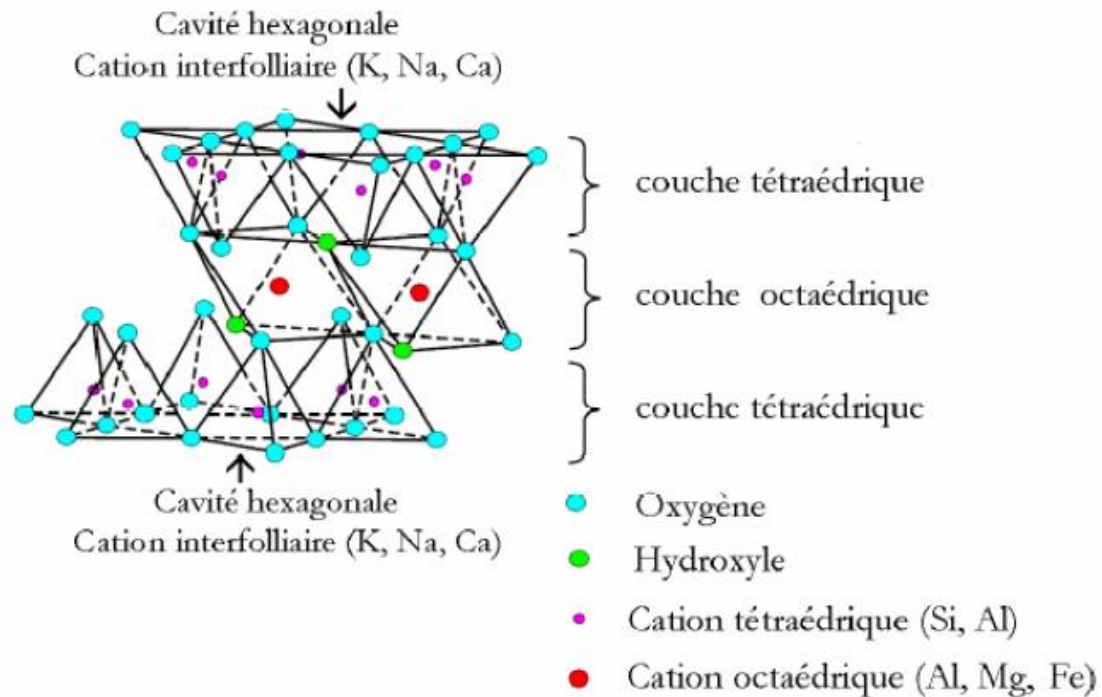


Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

II.2.2 Classification des argiles

La classification la plus classique des argiles est basée sur l'épaisseur et la structure des feuillets [37] :

- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Ces minéraux sont de type 1 :1ou T:O.
- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique ces minéraux sont de type 2 :1ou T:O:T.
- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches interfoliaires. C'est la famille des chlorites.

II.2.2.1 Les principales classes d'argiles

Tableau I.3 : Classification des principaux groupes des minéraux argileux

Groupe	Minéraux
Kaolinite	Halloysite Dickite Nacrite
Smectites	Pyrophyllite Talc Vermiculite Sauconite Saponite Nontronite Montmorillonite
Illites	Micas

a. La kaolinite

La structure générale du groupe kaolinite est composée de feuillet de silicate (Si_2O_5) liées à des couches d'oxyde d'aluminium / hydroxyde ($\text{Al}_2(\text{OH})_4$) appelé couches de gibbsite[38]. L'unité structurale primaire de ce groupe est une couche composée d'un feuillet octaédrique condensé avec un feuillet tétraédrique [39].

b. La smectite

Le groupe smectite fait référence à une famille d'argiles composées principalement de silicate de sodium, d'aluminium et de calcium hydraté.[40,41] L'unité structurale principale est une couche composée de deux feuilles tétraédriques orientées vers l'intérieur avec une feuille octaédrique centrale en alumine[42].

La bentonite fait partie du groupe de smectite, c'est une roche argileuse de type montmorillonite elle est origine volcanique et hydrothermale. Sa teinte dépend des

composés minéraux et impuretés (matières organiques et oxyde de métaux). Elle est blanche, grise ou légèrement jaune [43].

La bentonite est utilisée dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc.). La partie fondamentale de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [44].

c. Les illites

Utilisées pour absorber des impuretés (déchets organiques, micro-organismes,...). Elles sont riches en calcium (14%), en fer (9%) et pauvres en magnésium [45].

II.2.3 Propriétés des minéraux argileux

II.2.3.1 Capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux ont des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^{+}), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (ex : Na^{+} , Ca^{2+} ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile [46].

II.2.3.2 Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est variable et dépend de la structure du feuillet [47,48].

Les argiles sont nécessaires pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse [49, 50] :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs.
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.

II.2.4 Application au traitement des eaux

II.2.4.1 Argile brute

De nos jours, les argiles sont utilisées comme des matériaux adsorbants intéressants. En raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leurs propriétés d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée, la capacité de minéraux argileux (bentonite, montmorillonite, kaolinite...) à adsorber les molécules organiques et/ou minérales.

Tableau I.4: Exemples d'applications d'argiles naturelles pour l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganique

Argiles	Adsorbat	Capacité maximum d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Bentonite	Phénol	1,7	[51]
	- p-chlorophénol	10,6	[52]
	- Cr ³⁺	61,4	[53]
	- Cu ²⁺ et Ni ²⁺	17,8 et 13,9	[54]
Kaolin	colorant rouge Congo	5,4	[55]
Montmorillonite	-phénol,		[56]
	- Ni ²⁺		[57]
	-acides humiques		[58]
	- bleu de méthylène	289,1	[59]
	- Cu ²⁺		[60]
	- Chlorobenzène	3,2	[61]
Kaolinite	- Pb ²⁺ , Cd ²⁺	11,5 ; 6,8	[62]
	et Ni ²⁺	et 7,1	[63]
	- Pb ²⁺ , Cu ²⁺	2,3 ; 1,2	
Vermiculite	- Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺		[64]
	- Cu ²⁺ Cr ³⁺		[65]
Smectite	- Cu ²⁺		[66]
Illite	- Acides		[67]

II.2.4.2 Argile modifiée

Les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leur propriétés absorbantes. Ces modifications sont de types physicochimiques basés essentiellement sur l'échange ionique. Le tableau I.6 montre le type de modification.

Tableau I.5 : Exemples de type de modification des argiles

Argiles modifiées	Type de modification	Agent modificateur	Capacité maximum d'adsorption mg.g^{-1}	Références
Bentonite	Activation chimique	Oxyde de manganèse	456.8	[68]
Bentonite	Insertion des tensioactifs	Dodécylammonium	176,6	[69]
Montmorillonite	Pontage et fixation des tensioactifs cationiques	polycations hydroxymétalliques (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+})	295,6 39	[70]
Montmorillonite	Activation chimique et thermique	HCl et peroxyde d'hydrogène température (100-500)	174,8	[61]
Smectite	insertion des tensioactifs par échange cationique	Benzyltriméthylammonium (BTMA) et hexadecyltriméthylammonium (HDTMA)	42,3 - 70,5	[71]
Kaolinite	Pontage	poly (oxo zirconium) et le tetrabutyl-ammonium (TBA)		[72]

La comparaison des capacités d'adsorption des argiles naturelles (Tableau I.4) et d'argiles modifiées (Tableau I.5) montre que les modifications améliorent considérablement l'adsorption des polluants.

PARTIE III : ADSORPTION

III.1 Introduction

L'adsorption décrit un phénomène de modification des concentrations à l'interface de deux phases non miscibles. Cette interface est le plus souvent de type gaz-solide ou liquide-solide [73].

L'adsorption peut être défini comme étant le processus par lequel un adsorbant solide peut attirer un composant dans l'eau à sa surface et former une fixation via une liaison physique ou chimique, donc retirer le composant de la phase fluide [74] .

III.2 Types d'adsorption

L'attraction des molécules à la surface peut conduire à la formation d'une liaison chimique ou physique [75].

III.2.1 Physisorption

L'adsorption physique résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant et les molécules du soluté. Ce phénomène se traduit par des forces attractives physiques dites de Van Der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par la réversibilité relativement facile, la rapidité de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase solide ainsi que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

III.2.2 Chimisorption

L'interaction chimique entre les molécules des adsorbants composant la surface du solide et les molécules de soluté décrit l'adsorption chimique. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. Ce type d'adsorption se caractérise par la non réversibilité et la chaleur de l'adsorption.

III.3 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption consiste à déterminer la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat ; la constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (eq1) [76].

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{Eq. I. 1}$$

La constante de vitesse d'adsorption (k_v) pour le premier ordre est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = -\frac{k_v t}{2.3} \quad \text{Eq. I. 2}$$

La constante de vitesse d'adsorption (k') pour pseudo second ordre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k' q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. I. 3}$$

La constante de vitesse d'adsorption (k) pour second ordre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad \text{Eq. I. 4}$$

q_t : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/ g)

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_t : Concentrations à l'instant t (mg. L).

t : temps de contact (min).

V : volume de l'adsorbat (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

k_v : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

k' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).

k : constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1}.\text{g} / \text{mg}$).

III. 4 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est accompagné par un échange thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption qui est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [77].

$$\Delta G = -RT \ln K_c \text{ Eq. I. 5}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ Eq. I. 6}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \text{ Eq. I. 7}$$

Avec

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \text{ Eq. I. 8}$$

K_c : constante d'équilibre.

ΔG : Enthalpie libre (Joule/ mole).

ΔH : Enthalpie (Joule/mole).

ΔS : Entropie (joule/mole.K).

T : Température absolue (K).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

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

R : Constante des gaz parfaits (8.314Joule/mole K).

III.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent les relations d'équilibres adsorbant-adsorbat. Ces isothermes ont été développées par différents chercheurs.

a- L'isotherme d'adsorption de Langmuir

Ce modèle décrit la surface comme homogène et que l'adsorption sur un site n'affecte pas l'adsorption du site adjacent[78]. L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \text{ Eq. I. 9}$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre mg/l.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg /g).

Q_0 : Capacité d'adsorption monocouche (mg /g).

b : Constante liée à l'énergie d'adsorption libre (constante de Langmuir l/mg).

Le modèle de Langmuir présente cinq types d'isothermes reliées aux divers modes de fixation du soluté sur le solide[79]:

- Type S : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. (S_1 , S_2).
- Type L : Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- Type H: Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- Type C: la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

b- L'isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich décrit l'équilibre sur les surfaces hétérogènes et n'assume pas la capacité monocouche [80] donnée par les équations suivantes :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \text{ Eq. I. 10}$$

La forme de l'équation devient :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \text{ Eq. I. 11}$$

Avec k_f : constante de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant (mg / g) et $\frac{1}{n}$ indique l'intensité de l'adsorption.

c- Isotherme de Temkin

Ce modèle a été présenté par l'équation suivante [81]:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \cdot \ln(AC_e) \text{ Eq. I. 12}$$

Avec

b_T et A sont des constantes d'isotherme de Temkin.

R : Constante universelle de gaz (8.314 J/mol.K).

C_e : Concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l).

T : Température absolue (K).

III.6 Paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont [82] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....ect.
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...ect.

- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

III.7 Application de l'adsorption

L'adsorption est utilisée pour différentes applications [83] :

- Le raffinage des produits pétroliers,
- Le séchage, la purification,
- La catalyse,
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation,
- La décoloration des liquides,
- La chromatographie gazeuse (la méthode de fractionnement est basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE



II.1 Introduction

Durant notre travail nous nous sommes intéressés à l'élimination du chrome par la marne brute et la marne modifiée en solution aqueuse.

II.2 Solutions et produits utilisés

- La marne argileuse utilisée dans notre travail est une marne naturelle extraite du gisement de Hammam Boughrara Maghnia (Tlemcen).
- Les produits utilisés sont :
 - Nitrate de Chrome (III): $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate d'Ammonium NH_4NO_3 .
 - Acide Chlorhydrique HCl .
 - Isopropoxide de Titane $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

II.3 Préparation de support

II.3.1 Nature de l'argile

- Concassée à l'aide d'un mortier,
- Séchée dans l'étuve 24h à une température de 80°C ,
- Broyée,
- Tamisée à l'aide d'un tamis.

II.3.2 Essai de purification

Pour la purification de la marne, nous avons suivi le protocole suivant :

- 10g de la marne argileuse sont dispersés dans un bécher contenant 1L d'eau distillée sous agitation pendant 2h,
- Sédimentation pendant 24h,
- La récupération des particules dont le diamètre est inférieure à $2\mu\text{m}$.

II.3.3 Acidification par l'acide chlorhydrique

L'acidification de l'argile par l'acide chlorhydrique consiste à mettre 5g de la marne argileuse purifiée dans de l'acide chlorhydrique HCl (1,5M) porté à reflux sous agitation à une température de 80°C pendant 4h. Après refroidissement, le produit est

lavé avec de l'eau distillée pour éliminer l'acide résiduaire, séché à une température de 80°C, ensuite broyé pour obtenir des particules très fines.

II.3.4 Intercalation par un tensioactif cationique

Afin de rendre l'argile plus active un ajout d'un tensioactif (Nitrate d'Ammonium ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$)) a été effectué comme suit :

- On dissout dans 400ml d'eau distillée une masse de 1g de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$,
- Une masse de 5g de la marne argileuse est ajoutée à cette solution de Nitrate d'Ammonium sous agitation pendant 4h,
- Filtration de la solution,
- Séchage à une température de 80°C,
- Broyage du solide.

II.3.5 Pontage de l'argile par $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$

La solution est préparée en ajoutant un volume de 1ml de la solution de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ à une suspension argileuse de 2g dans 300ml d'eau distillée. Après 24h d'agitation les suspensions solides sont séchées à une température de 80 °C puis sont calcinées sous air à 400°C pendant 3h avec une montée de température de 3°C/min [84].

II.4 Spectrométrie d'absorption atomique

C'est une technique qui permet de doser les métaux lourds en solution et qui convient beaucoup mieux à la détermination des éléments à l'état de traces. Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution.

l : la longueur du trajet optique (cm).

ε : Coefficient d'extinction (l/mole.cm).

C : la concentration de la solution à analyser.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre de type PERKIN ELMER PinAAcle 900H avec atomisation en flamme air-acétylène de température environ 2300°C du laboratoire de chimie Inorganique et Environnement Tlemcen [85].

II.5 Caractérisation de support

II.5.1 Diffraction des rayons X

C'est une technique qui permet d'identifier la nature des phases cristallines et la structure de différents minéraux argileux [86].

i. Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Puisque ces longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des solides que nous voulons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est formé d'un empilement de plans atomiques. On considère une série de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg. Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux soit un multiple de la longueur d'onde λ , ce que traduit la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Cette équation est faite de deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). On utilise la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ est variable. Des interférences constructives seront donc observées

uniquement aux angles comme dit la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réfraction.

ii. Appareillage

L'échantillon en poudre est déposé sur un porte échantillon afin de le mettre dans la chambre du diffractomètre. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les produits soient orientés d'une manière aléatoire. Les multiples phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Il est probable de présenter la taille à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k\lambda}{\cos \theta} \text{ (Eq. II. 1)}$$

d : la taille moyenne des cristallines en Å°.

$k=0,9$ la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites).

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

L'analyse est faite dans le domaine de 2θ sur un appareil MINIFLEX 600 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique Tlemcen constituée d'une anode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1,5406\text{\AA}$) et d'un monochromateur en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle.

II.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTR) est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [87].

i. Appareillage

L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace

hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

II.6 Etude de l'adsorption du métal sur l'argile

Cette étude englobe l'adsorption du métal par l'argile sous l'effet d'un contact d'une certaine masse de la marne avec un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue. Nous avons réalisé les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et le métal à l'équilibre ensuite l'influence de divers paramètres tels que pH, Température, Concentration et la vitesse d'Agitation.

II.6.1 Suivi de la Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'argile à température ambiante a été faite en mélangeant 0,3 L de la solution métallique (100mg/L) avec 1g d'adsorbant dans un bécher de 0,5 L tout en maintenant une agitation moyenne à l'aide d'un agitateur magnétique permettant d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation de la solution et ce dans un intervalle de temps allant de 0 jusqu'à 120min.

La quantité du métal adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \text{ (Eq. I. 1)}$$

Avec :

q_t : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/ g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_t : Concentrations à l'instant t (mg. L).

t : Temps de contact (min).

V: Volume de l'adsorbat (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

II.6.2 Effet de concentration initiale sur l'adsorption

Afin d'évaluer l'influence de la concentration initiale de la solution métallique 0,3L de solution de différentes concentration (de 20mg/L jusqu'à 400mg/L) a été mise en contact avec 1g de support dans un bécher de 0,5 L pendant 180min tout en maintenant une agitation moyenne pendant tout ce temps.

II.6.3 Effet du pH sur l'adsorption

Pour l'évaluation de l'effet de pH initial sur l'efficacité de l'adsorption, et la détermination de pH optimal de celle-ci, 0,3L de la solution métallique (100mg/L) a été mise en contact avec 1g de support dans un bécher de 0,5 L pendant 180min tout en maintenant une agitation moyenne. Afin d'éviter l'hydrolyse et la précipitation de notre métal, l'adsorption du chrome sur l'argile à été réalisé à des pH acides et légèrement alcalins (de 2 à 8).

Le pH final est prélevé à l'équilibre afin de déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence du métal.

II.6.4 Effet de température sur l'adsorption

L'évaluation de l'effet de température sur l'adsorption du métal a été effectué en mettant en contact 0,3L de la solution métallique (100mg/L) à différentes température (20 jusqu'à 60°C) en contact avec 1g d'adsorbant dans un bécher de 0,5 L tout en maintenant une agitation moyenne et une température constante pendant 180min.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS



III.1 propriétés physico-chimiques de la marne argileuse

Tableau III.1 : Identification physico-chimique de la marne [88]

pH	8,01
Conductivité (ms cm ⁻¹)	0,127
Teneur en CaCO ₃ (%)	14
Teneur en chlorure(%)	0,568
Teneur en sulfate mg/kg	0,1439
Teneur en matière organique (%)	8,151
Surface spécifique (m ² /g)	97,95
CEC (meq/100g)	66

III.2 Caractérisation de la marne argileuse

Les différentes méthodes de caractérisation des argiles naturelles (diffraction des rayons X, l'infrarouge, composition chimique) nous aident à connaître les propriétés structurales des adsorbants utilisés.

III.2.1 Analyse chimique

L'analyse chimique de la marne argileuse a donné les résultats qui sont regroupés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition chimique de la marne argileuse [89]

Compositions	Pourcentage massique %
SiO ₂	44,13
Al ₂ O ₃	13,33
Na ₂ O	1,14
CaO	10,88
K ₂ O	2,13
MgO	2,10
Fe ₂ O ₃	5,26

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.2 les principaux constituants de la marne argileuse sont la silice et l'alumine. De même on constate la présence importante du fer. Donc la marne de Boughrara a une tendance au gonflement.

III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'argile est généralement constituée d'un minéral de base (kaolinite, illites....) et de certaines phases cristallines (quartz, calcite,..). La Figure III.1 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la marne argileuse brute.

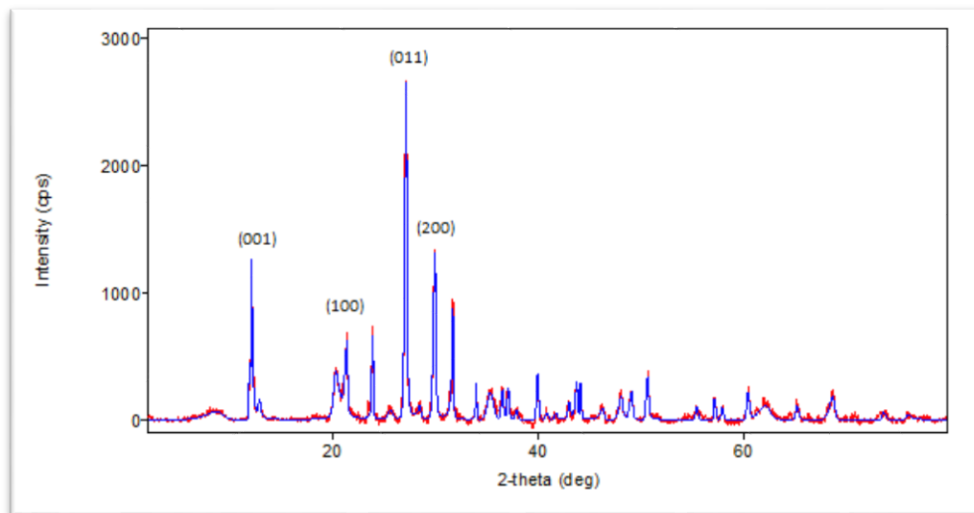


Figure III.1 : Diffractogramme de la marne argileuse brute

D'après le diffractogramme la marne présente une structure du kaolin avec un pic caractéristique remarqué au environ $2\theta = 11,88^\circ$ qui correspond à la réflexion du plan (001) de distance réticulaire de 7,46 Å représentant l'espace interfoliaire. Le diffractogramme montre aussi la présence du quartz et de calcite.

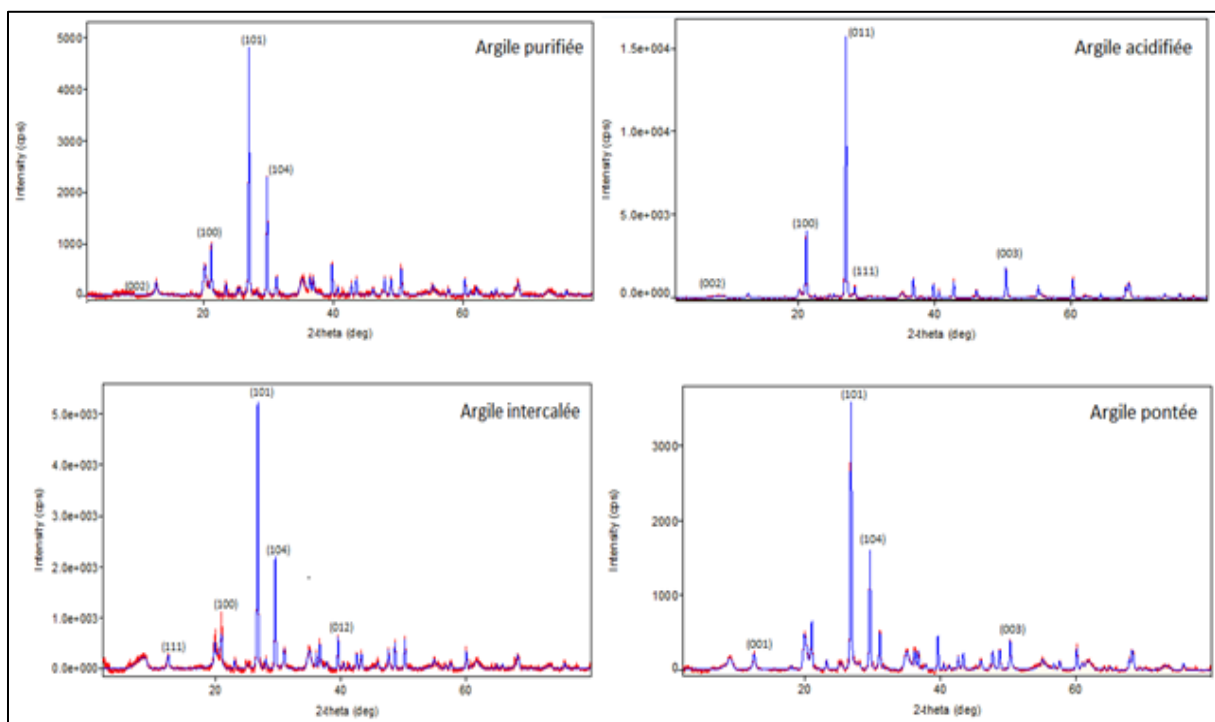


Figure III.2 : Diffractogrammes des diffractions des rayons X des argiles modifiées

D'après le diffractogramme de la marne purifiée on remarque la disparition du pic correspondant à la réflexion du plan (001).

Les diffractogrammes de la marne acidifiée, intercalée et pontée indiquent la croissance de la distance réticulaire. Les raies représentatives des impuretés n'ont pas changées et les distances des raies qui correspondent au plan (001) sont regroupées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Distances interfoliaires des supports utilisés

La marne argileuse	la distance réticulaire d_{001} (Å)
Brute	7,46
Purifiée	/
Acidifiée	9,93
Intercalée	10,28
Pontée	9,97

La raie d_{001} nous permet de suivre l'écartement des feuillets. Les raies 001 de la marne modifiée (acidifiée, intercalée, pontée) sont décalées et ceci se traduit par l'écart important de l'espacement inter lamellaire par rapport à l'argile brute.

III.2.3 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la caractérisation par spectroscopie infra rouge de l'argile étudiée et les différentes argiles modifiées. La Figure III.3 représente le spectre Infrarouge de l'argile brute.

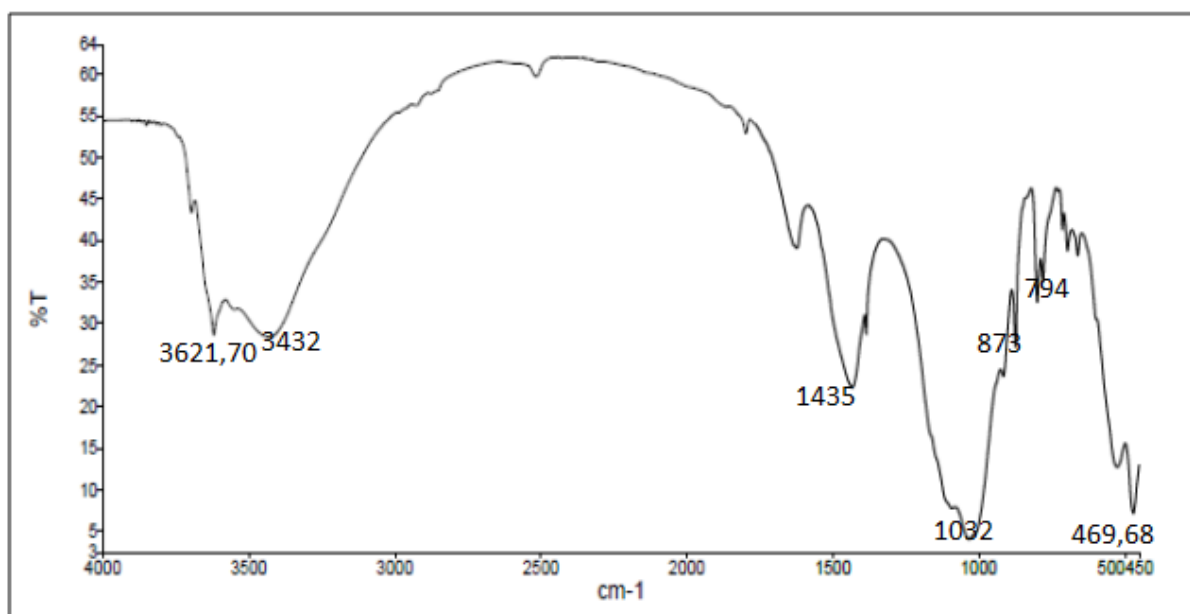


Figure III.3 : Spectre Infrarouge de la marne brute

Tableau III.4 : Les principales fréquences IRTF des vibrations des liaisons de la marne brute

Liaison	OH	Si-O	O-M
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3621	1032	523, 497 469

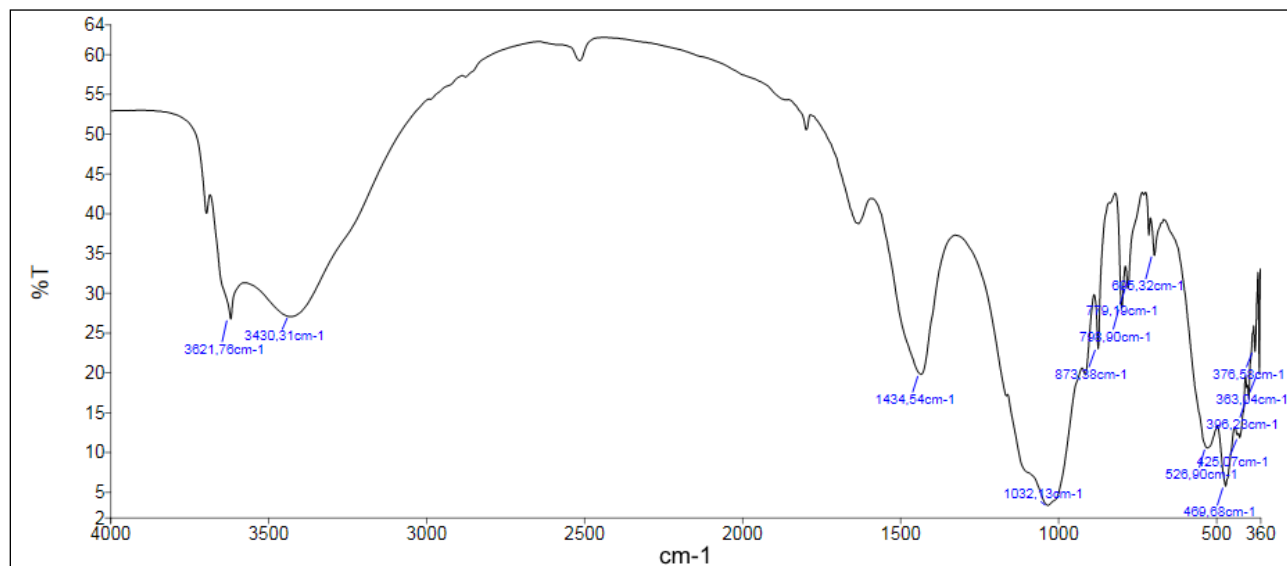


Figure III.4 : Spectre Infrarouge de la marne purifiée

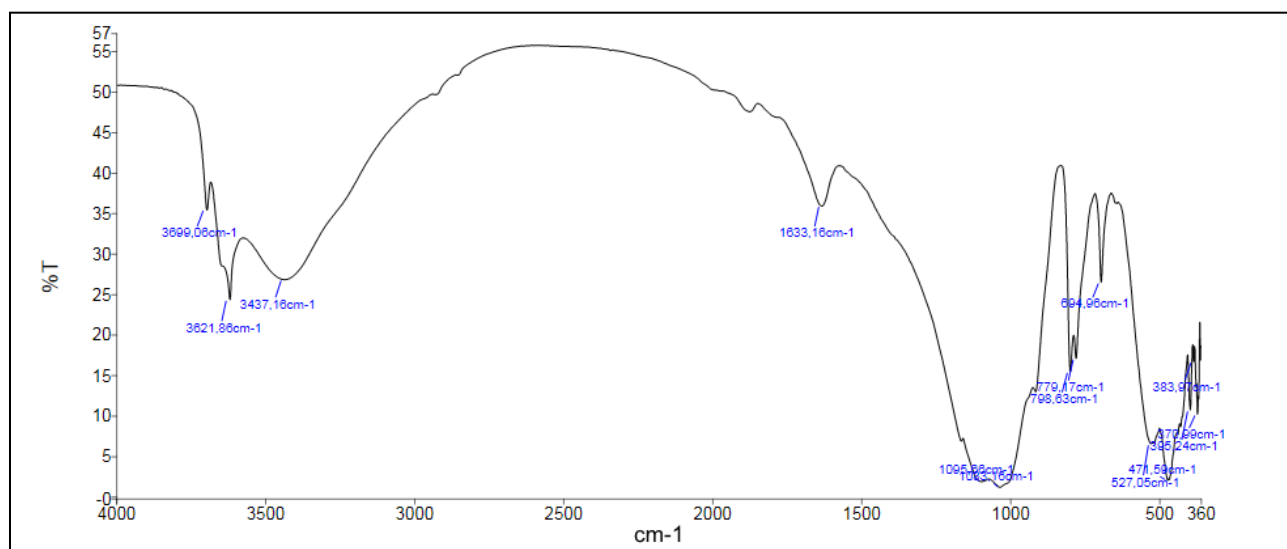


Figure III.5 : Spectre Infrarouge de la marne acidifiée

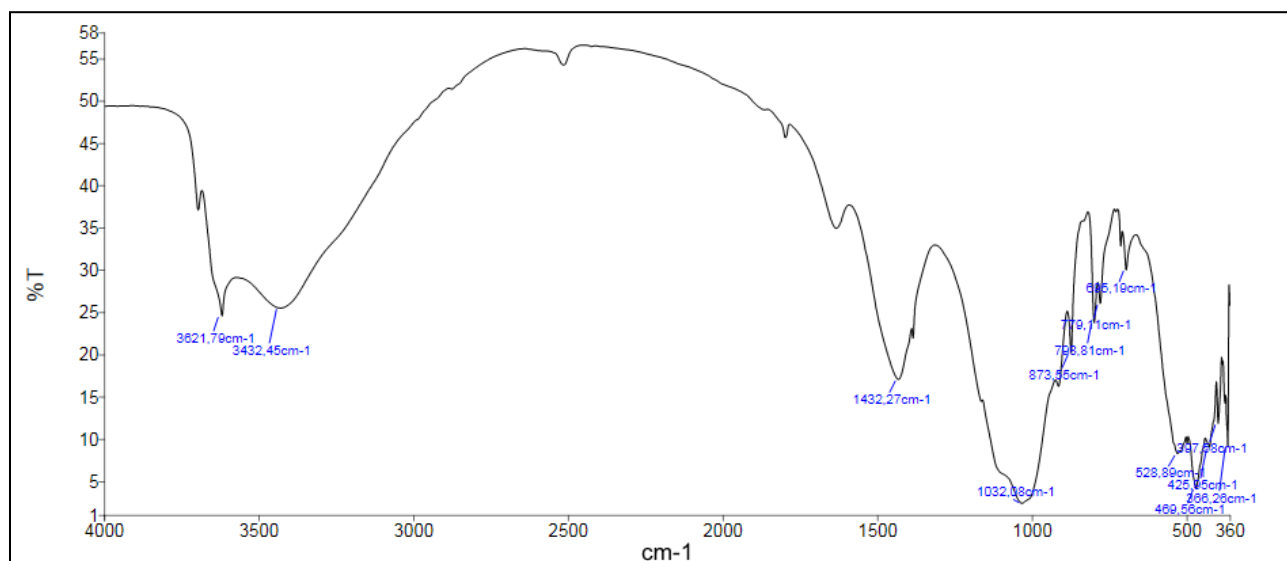


Figure III.6: Spectre Infrarouge de la marne intercalée

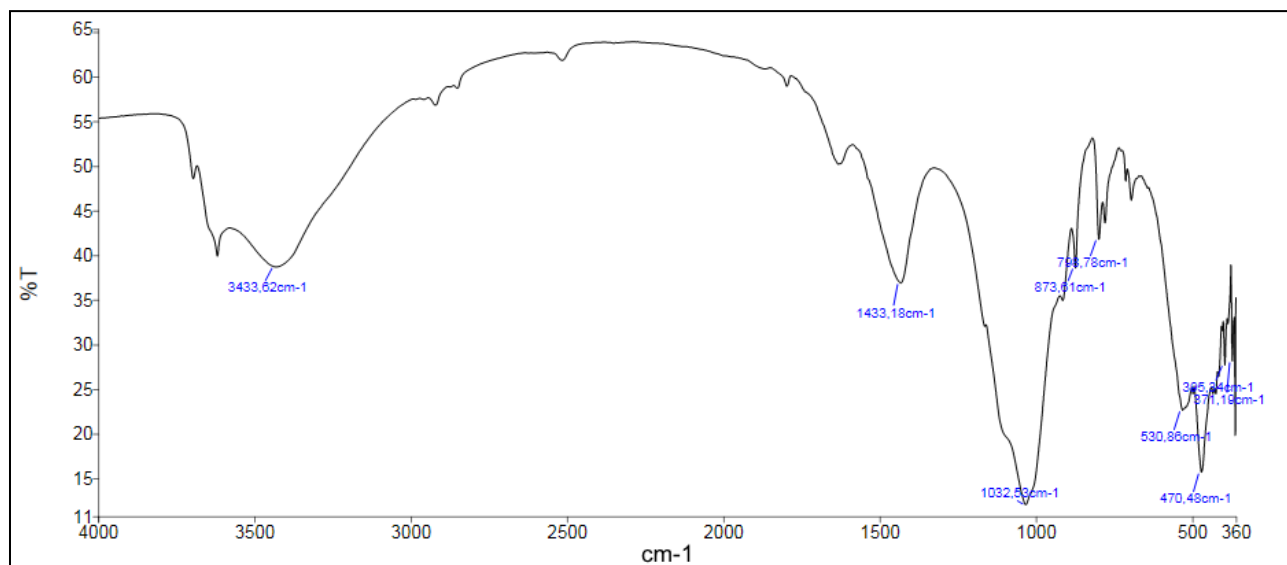


Figure III.7 : Spectre Infrarouge de la marne pontée

Les principales bandes sont regroupées dans le Tableau III.5 :

Tableau III.5 : Les fréquences IRTF des vibrations des liaisons des matériaux argileux utilisés.

Marne purifiée	Marne acidifiée	Marne intercalée	Marne pontée	Nombre d'onde (cm⁻¹)
3621	3621	3621	3622	Vibration de valence O-H (fonction hydroxyle)
3430	3437	3432	3433	vibrations d'élongation des hydroxyles (OH)
1633	1633	1630	1635	Vibration de déformation O-H
1434	/	1432	1433	Caractéristique des liaisons C-O
1032	1095	1032	1032	Caractéristique des silicates
873	/	873	873	Présence d'aluminium en position tétraédrique
798,779 686	796, 779, 694	798,779, 695	690-798	Caractéristique de la présence d'impuretés
526,469	471-527	469-528	470-530	Vibration des liaisons O-M (M= Al, Mg, Fe en position octaédrique)

III.3 Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne brute

L'étude cinétique de l'adsorption du chrome sur la marne argileuse a été réalisée en utilisant le modèle cinétique cité dans la partie bibliographique qui permet de déterminer les paramètres cinétiques ainsi que la quantité fixée à l'équilibre.

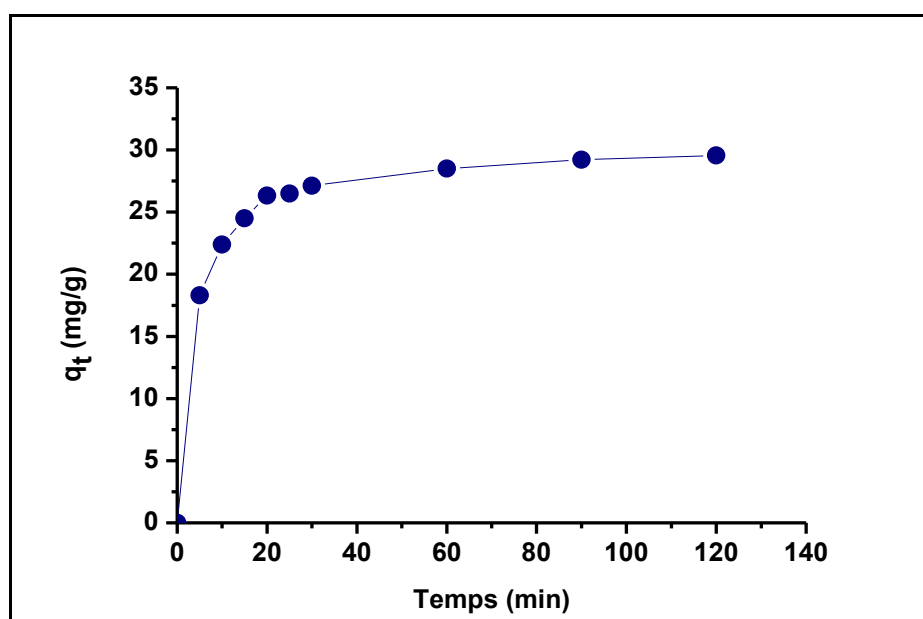


Figure III-8 : Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne argileuse

La Figure III-3 représente l'évolution des quantités adsorbées du métal en fonction du temps en contact avec le support étudié. On remarque que l'adsorption du chrome sur la marne augmente rapidement les premières minutes de contact et cela peut être justifié par la présence d'un nombre importants de sites actifs à la surface du support suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre de l'adsorption Chrome-Argile est de 120 min et la quantité fixée à l'équilibre est de 29,56 mg/g.

III.3.1 Détermination des constantes de vitesse

Les constantes de vitesses d'adsorption de chrome sur l'argile sont déterminées en utilisant les équations 2, 3, et 4 citées dans l'étude bibliographique.

- Premier ordre (Eq.I.4) la constante k_v est déterminé graphiquement à partir de $\text{Log} (q_e - q_t)/q_t = f(t)$
- Pseudo second ordre (Eq.I.5) k' à partir de $t/q_t = f(t)$
- Second ordre (Eq.I.6) k à partir de $1/(q_e - q_t) = f(t)$

Les résultats pour les trois ordres sont exposés sur les figures (Figure III-9, Figure III-10, Figure III-11).

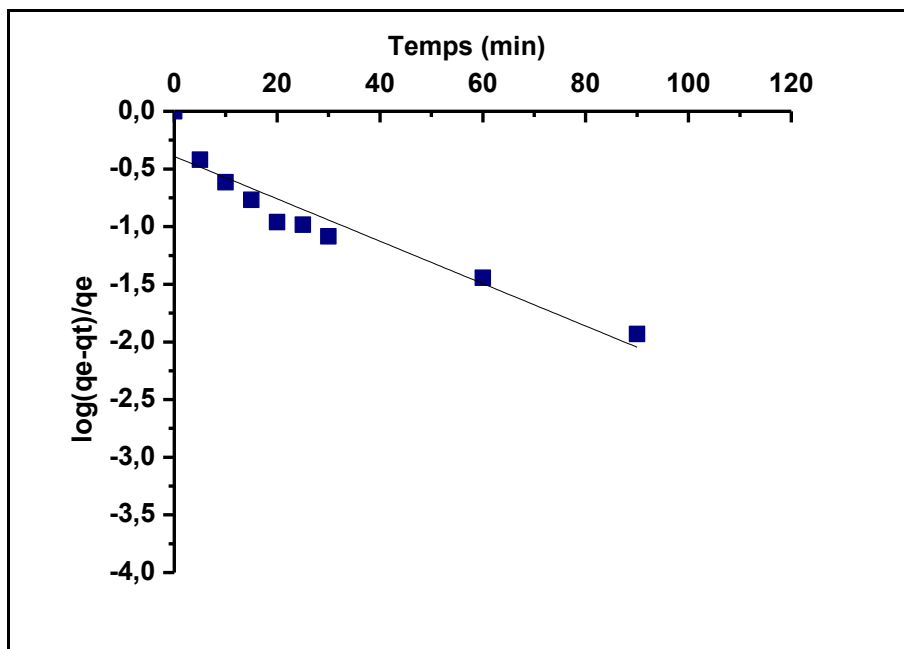


Figure III-9 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du premier ordre

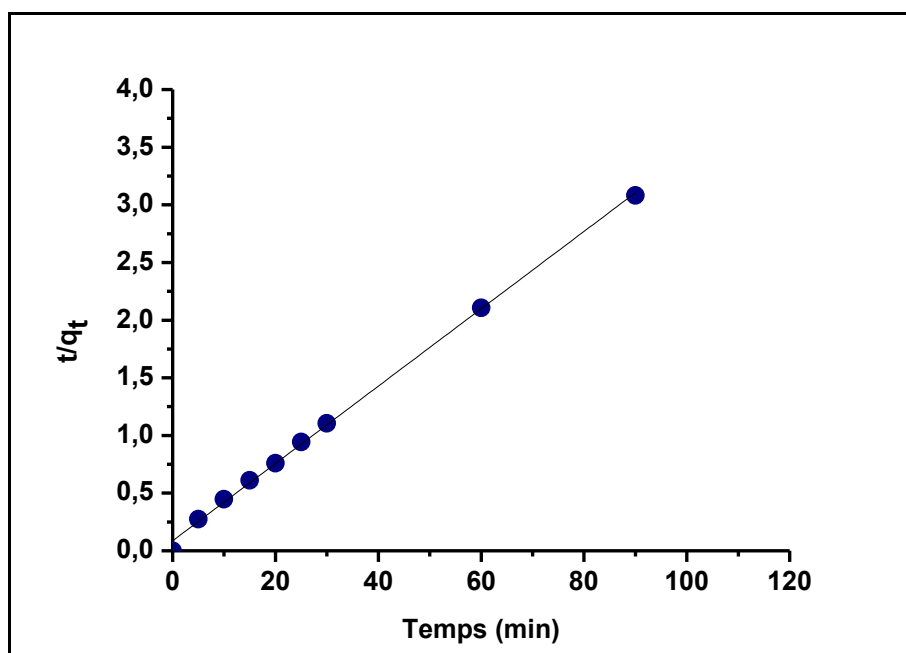


Figure III-10 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du pseudo-second ordre

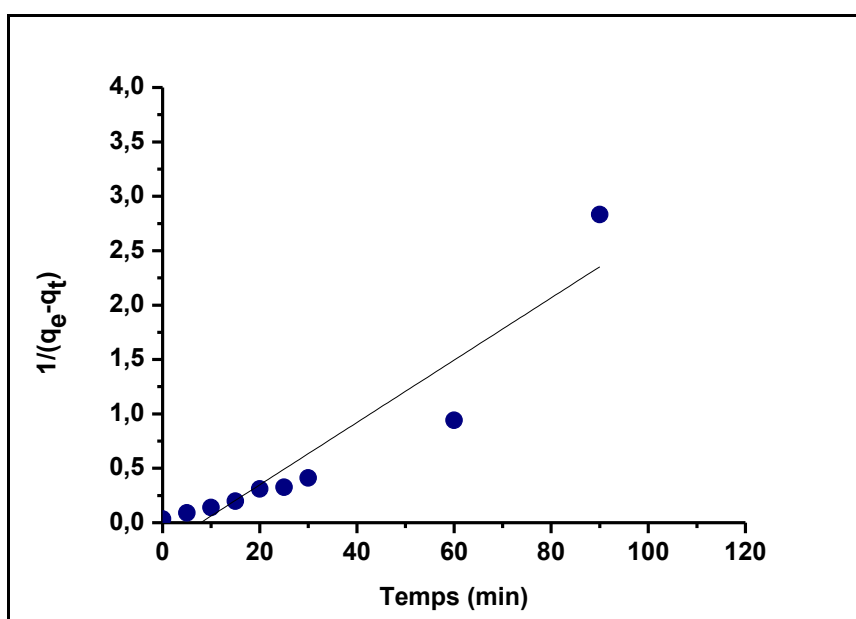


Figure III-11 : Adsorption du chrome sur la marne selon le modèle du second ordre

Les valeurs des paramètres calculées sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau III-6 : Les paramètres cinétiques calculés par les différents modèles

L'ordre	Premier ordre		Pseudo second			Second ordre		
Cr^{3+}	R^2	$k_v (\text{min}^{-1})$	R^2	k' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	q_e (mg/g)	R^2	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	q_e (mg/g)
	0,88	$41,4 \cdot 10^{-3}$	0,99	$6,51 \cdot 10^{-3}$	29,82	0,87	$28,6 \cdot 10^{-3}$	-4,58

Tableau III-7 : La quantité fixée du chrome à l'équilibre sur la marne entre l'expérience et le modèle étudié

Métal	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	Pseudo second ordre $q_e \text{ cal (mg/g)}$	Second ordre $q_e \text{ cal (mg/g)}$
Cr^{3+}	29,56	29,82	-4,46

D'après les résultats obtenus précédemment (Tableau III-6) et la comparaison effectuée (Tableau III-7) on remarque que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable afin de déterminer la cinétique d'adsorption du chrome sur l'argile avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99$. On remarque aussi que les valeurs calculées et ceux déterminées par l'expérience sont proches.

III.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique d'adsorption

a- Influence de la concentration initiale

Les essais ont été réalisés en ajoutant 1g de l'adsorbant dans des solutions métalliques dont la concentration varie de 20 à 400 mg/l.

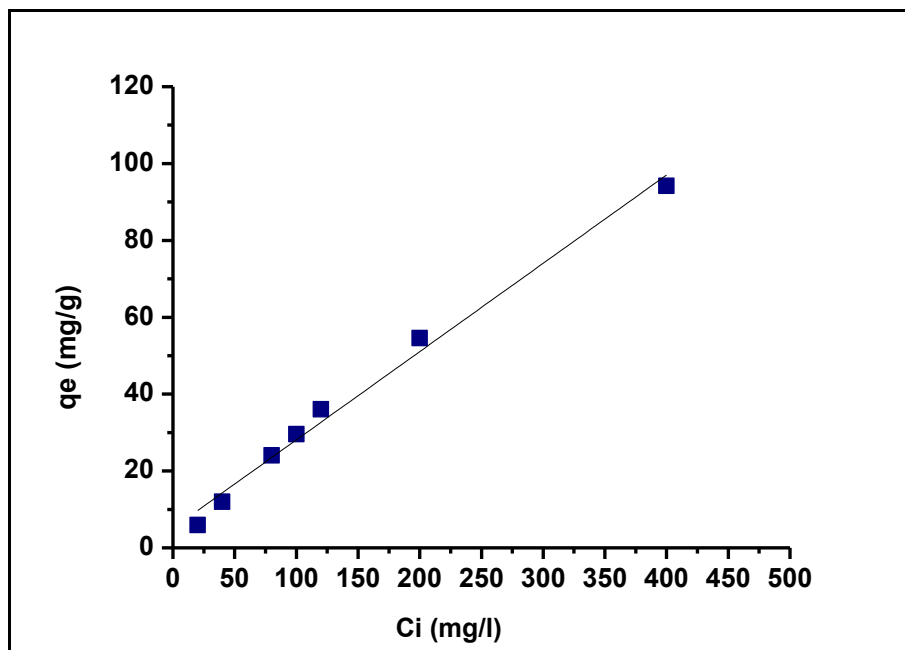


Figure III-12 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale

Tableau III-8 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale

La concentration initiale (mg/l)	qe (mg/g)
20	5,96
40	11,99
80	24,07
100	29,56
120	36,05
200	54,58
400	94,20

Nous constatons d'après la Figure III-7 et le Tableau III-8 que l'équilibre est lié étroitement à la concentration de l'adsorbat. La quantité du chrome fixée à l'équilibre croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale de la solution. En effet, plus la quantité du chrome est élevée plus le nombre de sites de rétention est grand.

b- Influence de pH

L'adsorption des métaux sur les argiles est un phénomène influencé par le pH de la solution et ceci se traduit par l'échange d'ions, la complexation ou la rétention par des forces électrostatique [90]. La figure III-13 représente la répartition de différentes espèces chromiques en fonction du pH.

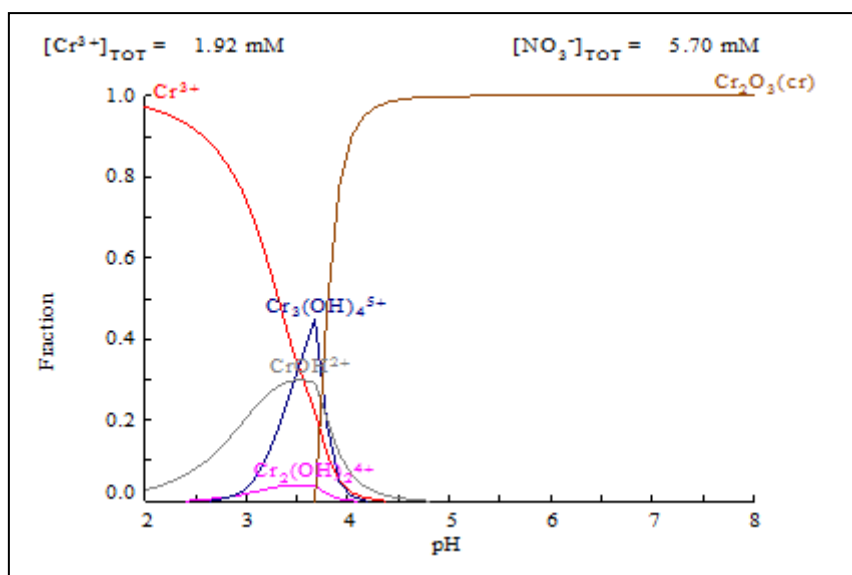


Figure III-13 : Diagramme de pourbaix du sel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (logiciel Medusa)

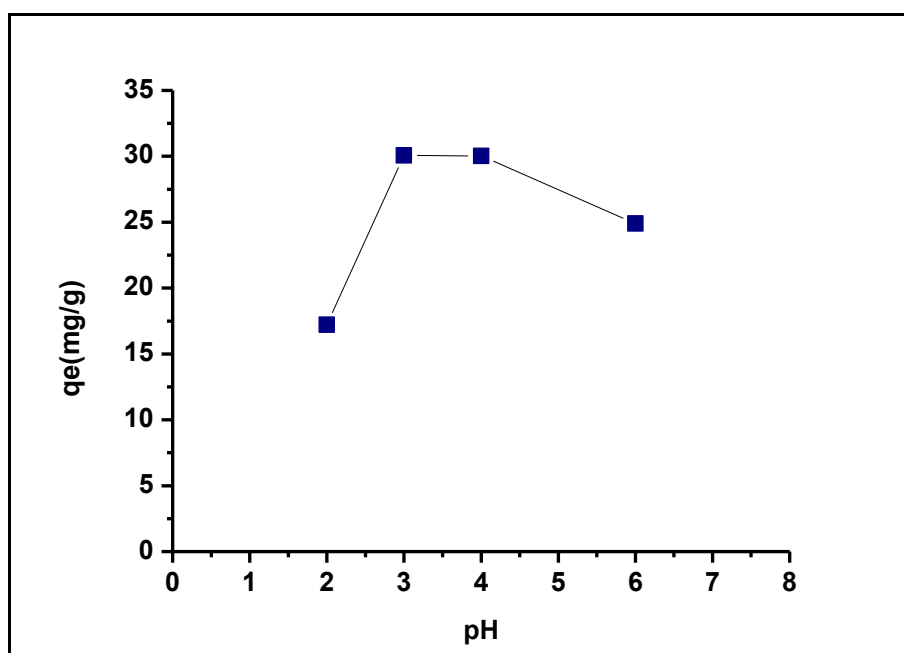


Figure III-14 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction du pH

Tableau III-9 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction du pH

pH fixé	qe (mg/g)
2	17,22
3	30,06
4	30,02
6	24,90

L'étude de l'adsorption du chrome sur la marne en fonction du pH est réalisée dans la gamme du pH allant de 2 à 6. D'après la Figure III-14 on remarque que l'adsorption du chrome sur la marne est influencée par le pH ; le taux de fixation du chrome à l'équilibre augmente de 17,22 mg/g à pH=2 jusqu'à 30,06mg/g à pH=3, et au-delà du pH= 4 nous avons constaté une diminution remarquable.

Pour interpréter nos résultats, nous nous sommes basés sur le diagramme de pourbaix (Figure III-13). On remarque que le chrome commence à se précipiter à partir du pH= 4,8.

A pH = 2, la compétition de l'ion H_3O^+ avec l'ion chrome est importante et ceci est expliqué par le taux faible de fixation du chrome sur la marne argileuse.

Au delà du pH = 2, cette compétition des ions H_3O^+ diminue ce qui explique une augmentation de la quantité adsorbée de l'ion chrome.

Au-delà du pH=4, le chrome commence à se précipiter se qui traduit la diminution de la quantité adsorbée du chrome par la marne.

c- Détermination du point de charge zéro de la marne argileuse

Le point de la charge nulle de la marne argileuse à été déterminé en ajoutant une quantité précise d'adsorbant de 0,5g à 50 ml de solution KNO_3 (0.1M) à différents pH allant de 2 à 11 sous agitation pendant 24h jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (pH stable). Après l'équilibre le pH final est mesuré. Le point zéro charge est l'intersection de la courbe $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ avec l'axe de pH_i (Figure III-15).

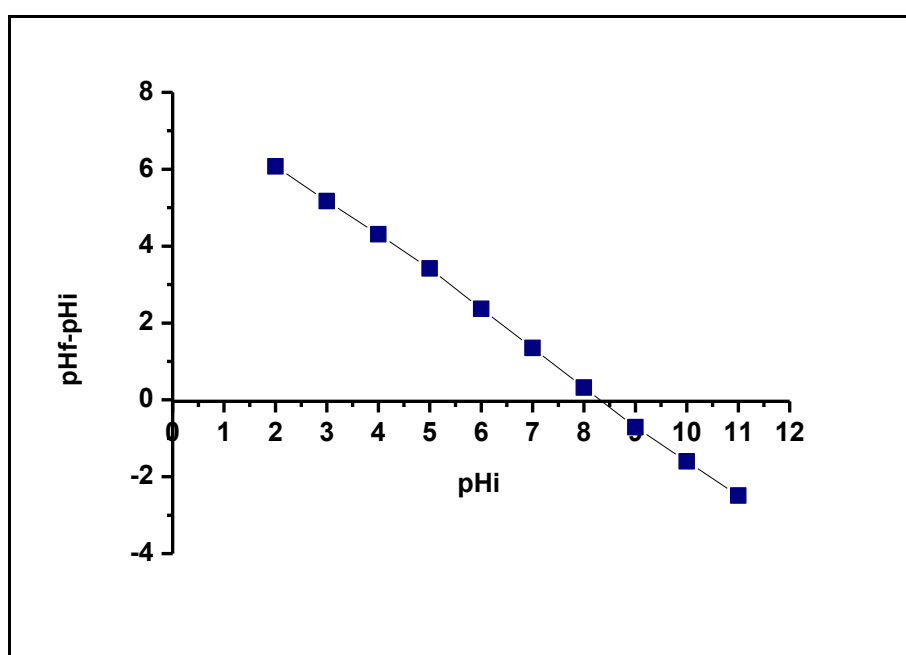


Figure III-15 : Détermination du point de charge zéro PZC de la marne argileuse

D'après la Figure III-15 on constate que la valeur 8,4 correspondrait au pH_{pzc} de la marne argileuse la connaissance de cette valeur peut être attribué au changement de la charge de surface de l'adsorbant qui passe de la charge positive vers la charge négative dans le but de mieux comprendre le phénomène et la mécanisme d'adsorption du métal sur la surface de la marne.

d- Influence de la Température

D'après la Figure III-16 nous constatons que l'augmentation de la température n'influe pas d'une manière significative sur la cinétique d'adsorption du chrome sur la marne argileuse.

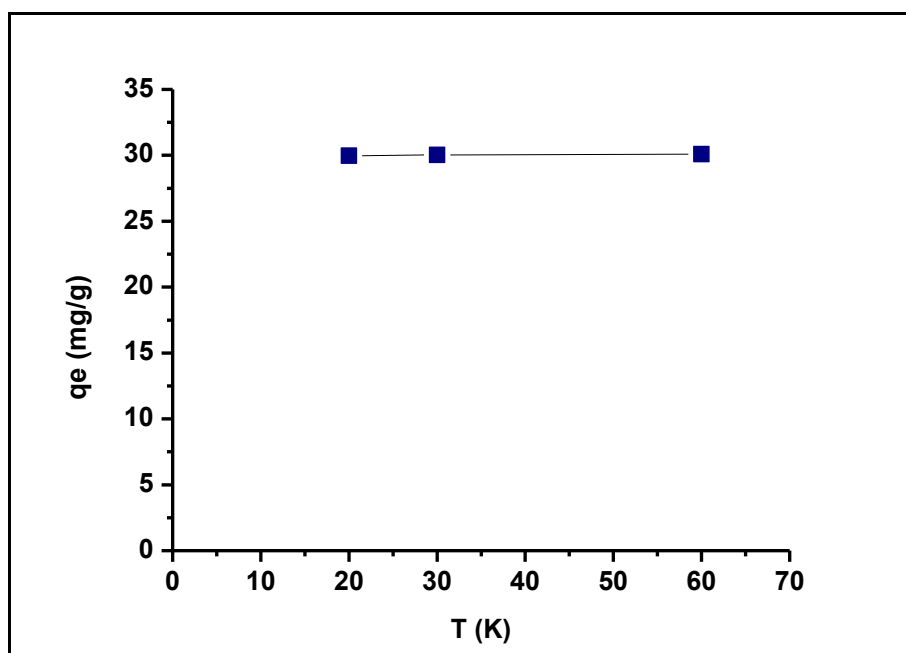


Figure III-16 : La quantité du chrome fixée à l'équilibre en fonction de Température

Tableau III-10 : Résultats de la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre en fonction de la température

Température (C°)	qe (mg/g)
20	29,97
30	30,02
60	30,09

e- Paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [91].

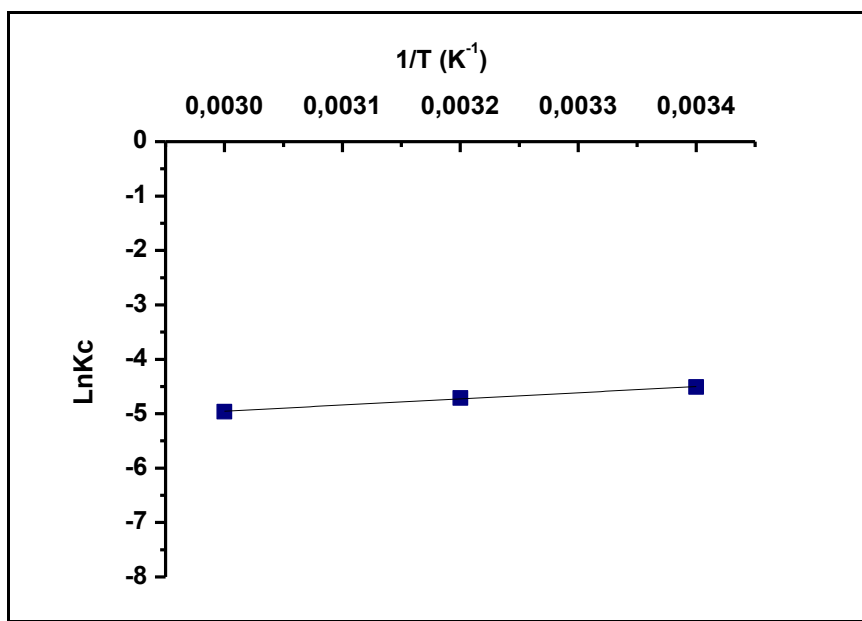


Figure III-17 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome sur la marne

Tableau III-11 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome sur la marne

Métal	ΔS KJ/mol.K	ΔH KJ/mol	R^2
Chrome	$-6,93.10^{-2}$	-9..39	0.99

D'après les valeurs obtenues à partir du Tableau III-8 on remarque que la valeur faible de ΔH confirme que l'adsorption du chrome par marne est une adsorption physique. De même cette adsorption est exothermique et cela est justifier par la valeur négative ce qui signifie que le système dégage la chaleur dans le milieu externe.

On remarque aussi que la valeur de ΔS est négative donc l'adsorption du chrome sur la marne argileuse est accompagné par un ordre du milieu cela signifie que les molécules du métal adsorbée sur la surface du support sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

III.4 Modification de l'argile

Les courbes (Figure III-17) représentent l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps avec la solution métallique. Nous observons une forte adsorption du chrome sur les différents minéraux argileux dès les premières minutes suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

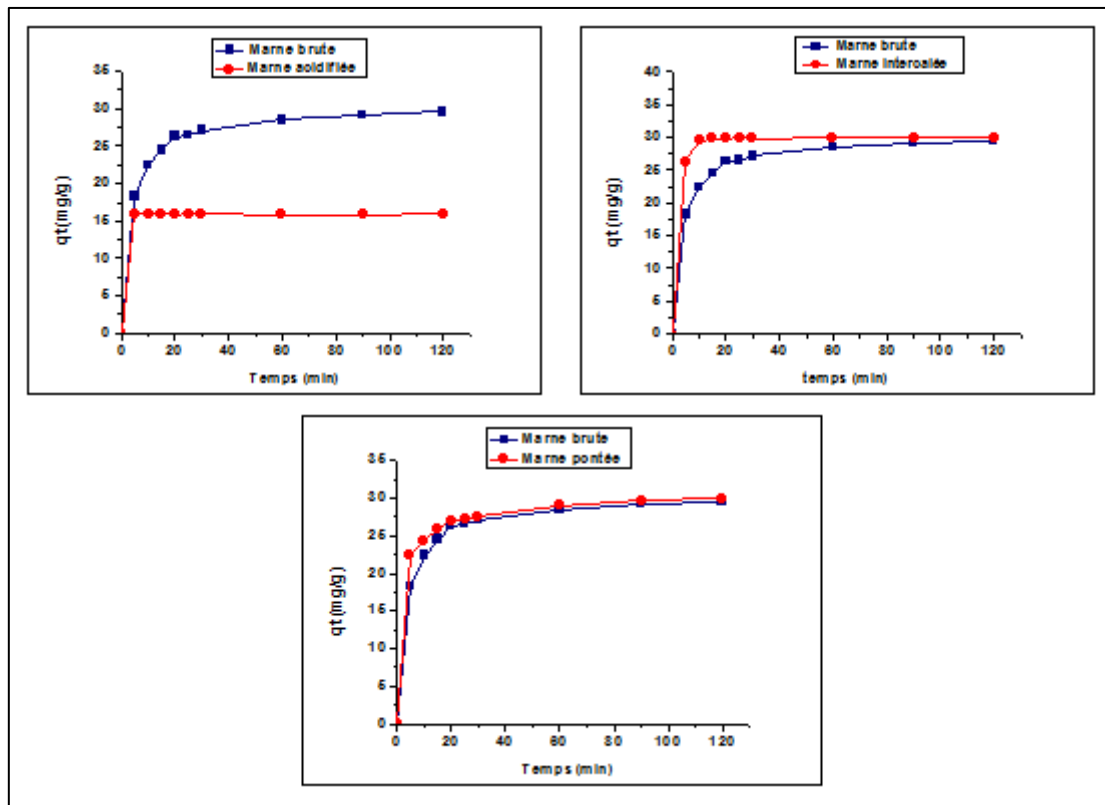


Figure III-18 : Cinétique d'adsorption du chrome sur la marne argileuse

Tableau III-12 : La quantité fixée du chrome à l'équilibre sur les différents supports argileux utilisés

Marne	Brute	Acidifiée	Intercalée	Pontée
qe (mg/g)	29,6	15,9	29,97	29,91

D'après Figure III-18 on remarque que nous avons obtenus des résultats différents avec les différents traitements réalisés. Pour la marne acidifiée nous avons constatés une diminution importante de la quantité du chrome adsorbée et cela peut être expliqué que la surface de la marne est occupée par les ions H_3O^+ .

Pour la marne intercalée et pontée nous avons pratiquement les mêmes valeurs avec une légère augmentation par rapport à la marne brute cela peut être justifié par l'augmentation de la distance interfoliaire.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour but la dépollution des eaux contaminées par le chrome en utilisant un support naturel (la marne argileuse) brute et modifiée à savoir l'argile purifiée, acidifiée, intercalée et pontée.

D'après notre étude bibliographique, ce support brut ou modifié s'est révélé efficace pour la rétention de différents ions métalliques.

Les différentes manipulations effectuées nous ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- Le métal étudié(le chrome) s'adsorbe sur l'argile brute ainsi que les différentes argiles modifiées,
- Les différentes études cinétiques d'adsorption du chrome sur les différents supports ont montré une différence d'affinité des argiles pour le chrome. Cet ordre est le suivant : la marne intercalée > la marne pontée > la marne brute > la marne acidifiée.
- La cinétique d'adsorption du métal sur l'argile brute est rapide et est de l'ordre du pseudo-second ordre.
- La capacité d'adsorption du chrome sur l'argile brute est influencée par les paramètres de concentration et de pH.
- La capacité d'adsorption du chrome sur la marne brute n'est pas influencée par le paramètre de température.
- Le processus d'adsorption du métal sur l'argile brute est exothermique et le type d'adsorption est physique.
- Les cinétiques d'adsorption sur la marne brute et la marne modifiée permettent de sélectionner l'argile intercalée et pontée comme meilleurs adsorbants vis-à-vis du métal étudié.

Les résultats obtenus tout au long des expériences effectuées confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de la marne argileuse dans l'élimination des ions métallifères (le Cr en particulier) des eaux contaminées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O.Atteaia, Chimie et pollution des eaux souterraines, Ed Lavoisier, 2015.
- [2] C.Ayral, Thèse de doctorat : Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Université de Toulouse, 2009.
- [3] S.Arris, Thèse doctorat: Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Université de Constantine, 2008.
- [4] U.Ilhan, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. Dyes and pigments, 2006, 70, 76-83.
- [5] T.M.D.Huynh, Thèse de doctorat : Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. Université de Paris- Est, 2009.
- [6] M.Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau, 1993, 561, 3-19.
- [7] T.M.D.Huynh, Thèse de doctorat : Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. Université de Paris- Est, 2009.
- [8] S.Bensaha, Mémoire de magister : La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2010.
- [9] K.Tizaoui , Mémoire magister : Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algérienne. Université Abou Bekr - Belkaid Tlemcen, 2013.
- [10] E.Bekaert, Thèse de doctorat : Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicate. Université de Lille-France, 2004.
- [11] L.Djeffal, Mémoire de magister : Elimination par adsorption sur argile locale des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Université d'Annaba, 2008.
- [12] D.E.Kimbrough, Y.Cohen, A.M.Winer, L.Creelman, C.Mabuni, A Critical Assessment of Chromium in the Environment. Critical reviews in environmental science and technology, 1999, 29, 1-46.
- [13] W.S.W.Ngah, M.A.K.M.Hanafia, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents. A review. bioresource technology, 2008, 99, 3935-3948.
- [14] C.Lin, W.Luo, T.Luo, Q.Zhou, H.Li, L.Jing, A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: characteristics, performances and mechanism. Journal of cleaner production, 2018, 196, 626-634.
- [15] D.Amer, B.Boucherguine, Mémoire de Master : Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée. Université Bejaia, 2017.
- [16] Chromium. National academy of sciences, Washington, DC, 1974, 155.
- [17] H.E.Havas, T.C.Hutchinson, Aquatic macrophytes as biomonitors and macronutrients in acidic and alkaline ponds at the smoking hill. Ed S.E.Lindberg and T.C.Hutchinson, 1987, vol II, 430-432.

- [18] F.B.Pyatt, A.J.Pyatt , C.Walker, T.Sheen, J.P.Grattan, The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2005, 60, 295–300 .
- [19] J.Hafsa, M.A.Smach, B.Charfeddine, K.Limem, H.Majdoub, S.Rouatbi, Antioxidant and antimicrobial proprieties of chitin and chitosan extracted from *parapenaeus longirostris* shrimp shell waste. *Annales pharmaceutiques françaises*, 2016, 74, 27-33.
- [20] M.Lassinantti, J.Hedlund, J.Sterte, Faujasite-type films synthesized by seeding. *Microporous and mesoporous materials*, 2000, 38, 25-34.
- [21] S.Rezma, M.Birot, A.Hafiane, H. Deleuze, Physically activated microporous carbon from a new biomass source: date palm petioles. *Comptes rendus chimie*, 2017, 20, 881-887.
- [22] H.Bouktah, Mémoire de magister : Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbants. Université Skikda, 2008.
- [23] M.Dondi, M.Raimondo, M.Zanelli, Clays and bodies for ceramic tiles: reappraisal and technological classification. *Applied clay sci*, 2014, 96, 91- 109.
- [24] B.B.Sabir, S.Wild, J.Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and concrete composites*, 2001, 21, 441-454.
- [25] M.I.Carretero, Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Applied clay sci*, 2002, 21, 155-163.
- [26] USDA, Soil survey manual, In: soil survey division staff, soil conservation service U.S. Department of agriculture, 2017, 18,3.
- [27] A.Casagrande, Classification and identification of soils. *Asce trans.* 1948, 113, 901-99.
- [28] E.Penner, K.N.Burn, Review of engineering behavior of marine clays in eastern canada. *Can geotech*, 1978, 15, 269–282.
- [29] P.Sellin, O.X.Leupin, The use of clays as an engineered barrier in radioactivewaste management :a review. *Clay miner*, 2013, 61, 477–498.
- [30] M.K.Uddin, The adsorption of heavy metals by clay minerals with special focus on the past decade: a review. *Chemical engineering*, 2017, 308, 438-462.
- [31] E.G.G.Ramirez, B.K.G.Theng, M.L.Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in fenton-like reactions: a review. *Applied clay sci*, 2010, 47, 182-192.
- [32] G.Nagendrappa, Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied clay sci*, 2011, 53, 106-138.
- [33] F.Bergaya, G.Lagaly, General Introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Handbook of clay science*. 2013, Vo5 , p: 1-19.
- [34] C.Pomerol, Marnes. *Encyclopædia Universalis*, 2015.
- [35] Meunier, Argiles. Paris contemporary publishing international-GB science publisher, 2003.

- [36] A.Ely, Thèse de doctorat : Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Université de Limoges, 2010.
- [37] N.Jozja, Thèse de doctorat : Étude de matériaux argileux albanais. caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité ". Université d'Orléans, 2003.
- [38] D.M.Moore, R.C. Reynolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford university, 1989.
- [39] A.Kausar, M.Iqbal, A.Javed, K.Aftab, Z.-i.-H.Nazli, H.N.Bhatti, S.Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. Journal of molecular liquids, 2018, 256, 395–407.
- [40] A.Adeyemo, I.O.Adeoye, O.S.Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied water science, 2017, 7, 543–568.
- [41] F.Ogata, E.Ueta, N.Kawasak, Adsorption capability of ionic dyes onto pristine and calcined activated clay. e-j. Surf. Sci, 2016. 14.
- [42] F.Uddin, Clays, nanoclays and montmorillonite minerals. Metallurgical and materials transactions A, 2008, 39, 2804–2814.
- [43] S.Caillère, S.Hénin, M.Rautureau, Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico chimiques. Edition masson, 1982, Tome II.
- [44] L.Youcef, S.Achour. Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite. Larhyss journal, 2004, 3, 129-142.
- [45] J.Hower, T.C.Mowatt, The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. American mineralogist, 1900, Vol.51.
- [46] L.Yang, L.Jiang, Z.Zhou, Y.Chen, X.Wang, The sedimentation capabilities hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites. Chemosphere, 2002, 48, 461-466.
- [47] J.Mering, Smectites. Encyclopidy of soil science U.S.A, 1975.
- [48] M.Boufait, A.Ait-Amar, M.W.Mcwhinnie. Development of Algerian material montmorillonite clay, adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6- trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. Desalination, 2007, 206, 394–406.
- [49] G.Didier, Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Université Lyon- France, 1972.
- [50] A.Besq, Thèse de doctorat : Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles, caractérisation rhéométrique - écoulements en conduites axisymétriques. Université de Poitiers France, 2000.
- [51] F.A.Banat, B.Al-Bachir, S.Al-Asheh, O.Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite. Environmental pollution, 2000, 107, 391-398.
- [52] B.Koumanova, P.Peeva-Antova, Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite. Journal of hazardous materials, 2002, 90, 229-234.
- [53] I.Ghorbel-Abid, A.Jrad, K.Nahdi, M.Trabelsi-Ayadi, Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay. Desalination, 2009, 246, 595-604.

- [54] L.Zhi-rong, Z.Shao-qi, Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process safety and environmental protection*, 2010, 88, 62-66.
- [55] V.Vimonses, S.Lei, C.BoJin, W.K.Chow, C.Saint, Adsorption of congo red by three australian kaolins. *Applied clay science*, 2009, 43, p: 465-472.
- [56] M-F.Huang, J-G.Yu, X-F.Ma, Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 2004, 45, 7017-7023.
- [57] D.Xu, X.Zhou, X.Wang, Adsorption and desorption of Ni^{2+} on Na-montmorillonite: effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Applied clay sci*, 2008, 39, 133-141.
- [58] A.Majzik, E.Tombacz, Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions. *Interfacial and aqueous phase equilibria: adsorption and complexation. Organic geochemistry*, 2007, 38, p: 1319-1329.
- [59] C.A.P.Almeida, N.A.Debacher, A.JDowns, L.Cottet, C.A.D.Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface sci*, 2009, 332, 46-53.
- [60] Y.Xi, Z.Ding, H.He, R.L.Frost, Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of colloid and interface sci*, 2004, 277, 116-120.
- [61] R.Sennour, G.Mimane, A.Benghalem, S.Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. *Applied clay sci*, 2009, 43, 503-506
- [62] S.S.Gupta, K.G.Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal environmental management*, 2008, 87, 46-58.
- [63] M.q.Jiang, X.Y.Jing, X.Q.Lu, Z.L.Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 2010, 252, 33-39.
- [64] C.Allan, V.D.Santos, J.C.Masini, Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied clay sci*, 2007, 37, 167-174.
- [65] A.A.E.Bayaa, N.A.Badawy, E.A.Alkhalik, Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of hazardous materials*, 2009, 170, 1204-1209.
- [66] S.G.Daniel, PE.Noel, J.L.Furane, G.Carmen, A.monette, E.James, K.Ravi, Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays and clay minerals*, 2004, 52, 321-333.
- [67] H.Lippold, J.L.Pipke, Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: testing the linear additive model. *Journal of contaminant hydrology*, 2009, 109, 40-48.
- [68] E.Eren, B.Afsin, Y.Onal, Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 161, p: 677-685.

- [69] M.Akçay, G.Akçay, The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of hazardous materials*, 2004, 113, 189-193.
- [70] O.Bouras, Thèse de doctorat: Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Université de Limoges, 2003.
- [71] Y.H.Shen, Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces.Physicochemical and engineering aspects*, 2004, 232, 143-149.
- [72] K.G.Bhattacharyya, S.S.Gupta,Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Separation and purification technology*, 2006, 50, 388-397.
- [73] M.C., S.G.E.S., Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité. Ed Afnor, Paris. 2000.
- [74] E.Demirbas, M.Kobyas and A.E.S.Konukmanc, Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solution. *Hazardous materials*, 2008,154, 787–794.
- [75] M.Y.Teng, S.H.Lin, Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, 2006, 194, 156–165.
- [76] S.Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad handbook*, 1898, 24, 1-39.
- [77] B.Makhoukhi , Thèse de doctorat : Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles. Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2008.
- [78] I.Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *J.chem. soc*, 1918, 40, 1361–1403.
- [79] W.J.Weber, P.M.Ginlet, L.E.Ktz, Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 1991, 25, 499-528.
- [80] H.Freundlich, Uber die adsorption in lunsungen. *Journal phys.chem*, 1985, 57, 387–470.
- [81] M.J. Tempkin, V. Pyzhev, *Acta physiochim. U.S.S.R*, 1940, 12, 217.
- [82] L.Lourghichi, Mémoire master : Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre. 2014
- [83] E.Koller. Ed DUNOD France ,2004.
- [84] A.Mansri, Mémoire de master : Vanadium supporte sur montmorillonite intercalée au titane V/TI -PILC: préparation, caractérisation et réactivité en epoxyadation du cyclohexene. Université Abou-Bekr BelkaidTlemcen, 2010.
- [85] A.Bounaceur, Mémoire de master : Adsorption du Fer, Nickel et Cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse. Univesrité Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2015.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [86] S. El Korso, Thèse de doctorat : Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium: $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Ti, Si, Al, Zr, Ce}$). Application à l'oxydation du cyclohexène. Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2013.
- [87] C.Saoula, Mémoire de master : Elaboration de catalyseurs x% Ru/Ti-PILC, application à l'oxydation du cyclohexène. Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2015.
- [88] A.Bounaceur, Mémoire de master, Adsorption du Fer, Nickel et Cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse. Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2015.
- [89] K.Tizaoui, Thèse de doctorat : Elimination des métaux lourds par une argile marneuse : application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de saf-saf ". Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, 2019.
- [90] A.Hachichi, A.Benaissa, S.Bourokba, M.Boudia, Etude de la stabilisation chimique des sols gonflants de la région d'Oran, L'implication de la géotechnique dans le développement des infrastructures en Afrique. 2003, 371-379.
- [91] G.Rytwo, E.R.Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2003, 71, 751-759

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'utiliser une argile locale (la marne de Maghnia) à l'état naturelle et modifiée dans la rétention d'un métal, à savoir le chrome. Le procédé utilisé est l'adsorption qui consiste à éliminer ce métal dans un système statique. Cette adsorption dépend de certains facteurs (température, pH, concentration ...). Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de la marne dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le chrome.

Mots clés : Adsorption, argile, marne, chrome.

Abstract:

The aim of this study is to experiment the influence of natural and modified clay (maghnia marn clay) in the retention of heavy metal, namely chromium for the treatment of aqueous solutions containing metallic substances. The process used for the depollution is the adsorption to remove metalliferous pollutants. Those performance depends on certain factors (temperature, pH, concentration ...). The results obtained showed the practical interest of the use of the clays in the field of the depollution of waters contaminated by chromium.

Key words: Adsorption, clay, marn, chromium.

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تجربة تأثير الطين الطبيعي و المعدل علي تثبيت المعادن الثقيلة الكروم من أجل معالجة المحاليل المائية الملوثة. باستعمال تقنية الأمتصاص التي تعتمد فعاليتها على عدة عوامل كدرجة الحموضة، التركيز، درجة الحرارة. النتائج المتحصل عليها تثبت فائدة الطين في إزالة الكروم من المياه الملوثة

الكلمات الرئيسية: تثبيت، مارن، صلصال، الكروم