

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
- ANNABA -



جامعة باجي مختار - عنابة

Année / 2016

Faculté des sciences
Département de chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Option : Chimie Analytique et Environnement

THÈME

**Elimination du Cr(VI) en solution aqueuse par le kaolin
de Tamazert et son dosage sous forme de complexe.**

Présentée par :

M^{lle} GUENDOUZ Safia

Devant le jury :

Président :

M^r DELIMI Rachid

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Directeur de thèse :

M^r REBBANI Nacer

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs :

M^{me} BERREDJEM Yamina

M.C.A

Université de Souk-Ahras

M^r GHORAB Mohamed Faouzi

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

M^{lle} HATTAB Zhour

M.C.A

Université Badji Mokhtar Annaba

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon père, qui a cultivé en moi la confiance en soi,

Le courage et le dévouement source de mes succès.

Pour son amour, ses sacrifices et surtout sa confiance.

Que Dieu le garde et le protège

A mes chers frères

Et chères sœurs

A Mon directeur de thèse pour son abnégation

A Tous les enseignants du primaire à nos jours

A Tous mes proches

A Tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI), Université Badji Mokhtar, Annaba.

*Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur **REBBANI Nacer** professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour son encadrement scientifique, son accessibilité, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **DELIMI Rachid** professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Madame **BENREDJEM Yamina**, maître de conférence à l'Université de Souk Ahras, qui a accepté de prendre de son temps pour juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur **GHORAB Mohamed Fouzi** professeur au département de chimie à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba de m'avoir honoré en acceptant d'examiner mon travail. Ses connaissances et son esprit critique ont contribué à l'enrichissement de ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Mademoiselle **HATTAB Zhour**, maître de conférence à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour avoir accepté de faire partie de jury de ma thèse.*

*Je tiens à remercier les professeurs **Guerfi Kamel** et **Bouhadja Yacine** pour avoir mis à ma disposition leur laboratoire respectif afin que je puisse réaliser ce travail.*

*Ma gratitude va également à Monsieur **MAROUF Reda** (professeur, université de Mascara), **HATTAB Zhour** (maître de conférence, université d'Annaba), **SARRAI Salim** (Chercheur Assistant, Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND Alger)) et **GASMI Ibrahim** (responsable de MEB, université de Biskra) sans lesquels je n'aurai pas eu les résultats de certaines analyses primordiales pour ce travail.*

Mes chaleureux remerciements à tous qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de près ou de loin, dans l'élaboration de cette thèse.

Mes remerciements spéciaux vont également à mon père, mes frères et sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10^{-2} M).....	07
Figure I.2. Distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH	08
Figure I.3. Etapes de l'adsorption	24
Figure I.4. Classes des isothermes d'après Gilles <i>et al.</i> cité par Naib (2006).....	30
Figure I.5. Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.....	32
Figure I. 6. Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet	50
Figure I.7. Structure de la kaolinite.....	50
Figure I.8. Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite.....	51
Figure I.9. Analyse thermique différentielle (ATD) (Bich, 2005).....	55

Chapitre II

Figure II.1. Situation géographique du gisement de Tamazert.....	59
Figure II.2. Schéma optique d'un spectrophotomètre.....	64

Chapitre III

Figure III.1. Distribution granulométrique du kaolin.....	68
Figure III.2. Points isoélectriques des adsorbants utilisés.....	70
Figure III.3. Spectres IR du : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%	72
Figure III.4. Observation au microscope électronique à balayage du : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	73
Figure III.5. Diagrammes de diffraction des rayons X des adsorbants	74
Figure III.6. Effet du rapport solide-liquide sur l'adsorption du chrome sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	75
Figure III.7. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du chrome sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	76
Figure III.8. Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	78
Figure III.9. Points isoélectriques des adsorbants utilisés	79
Figure III.10. Variation de la capacité d'adsorption du chrome en fonction de sa concentration initiale: (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	81
Figure III.11. Influence de la température sur l'adsorption du chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	82
Figure III.12. Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	84

Figure III.13. Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	85
Figure III.14. Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Cr (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	86
Figure III.15. Modèle intra-particules de diffusion du chrome(VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	87
Figure III.16. Diffusion externe du chrome(VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	88
Figure III.17. Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	91
Figure III.18. Linéarisation de Langmuir pour le chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	92
Figure III.19. Linéarisation de Freundlich pour le chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	94
Figure III.20. Linéarisation de D-R pour le chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	96
Figure III.21. Linéarisation de B.E.T pour le chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	98
Figure III.22. Linéarisation de Temkin pour le chrome (VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	100
Figure III.23. Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du Cr(VI) sur : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%.....	103

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau II.1: Récapitulatif des isothermes proposées.....**38**

Chapitre III

Tableau III.1. Composition chimique des kaolins étudiés (%).....**69**

Tableau III.2. Surfaces spécifiques des différents adsorbants**70**

Tableau III.3. Récapitulatif des résultats des différents modèles cinétiques.....**79**

Tableau III.4. Constantes des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures**93**

Tableau III.5. Constantes des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures.....**95**

Tableau III.6. Constantes des isothermes de D-R pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures.....**97**

Tableau III.7. Constantes des isothermes de B.E.T pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures.....**99**

Tableau III.8. Constantes des isothermes de Temkin pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures.....**101**

Tableau III.9. Analyse d'erreurs du meilleur modèle isotherme et cinétique pour l'adsorption du chrome sur les différents adsorbants étudiés.....**102**

Tableau III.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions chrome (VI) par les différentes argiles à différentes températures.....**104**

Tableau III.11. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de chrome sur différents adsorbants.....**105**

Symboles et abréviations

α taux d'adsorption initial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g.mg^{-1})

β constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole d'adsorbant ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$)

ε le potentiel de Polanyi

λ longueur d'onde du faisceau incident.

θ angle entre le faisceau incident et les plans diffractant

CCME Conseil canadien des ministres de l'environnement

C épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1})

C_e concentration à l'équilibre (mol.l^{-1})

C_0 concentration initiale (mg.l^{-1})

C_f concentration résiduelle (mg.l^{-1})

C_{ad} concentration à l'équilibre des ions métalliques adsorbés (mg.l^{-1})

d distance réticulaire entre les plans diffractants

d_{hkl} distance inter-réticulaire entre les plans (h.k.l) diffractant l'onde incidente

D_p coefficient de diffusion intra-particule ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

IUAPC Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

KN kaolin naturel

KT kaolin activé thermiquement

KC kaolin activé chimiquement

K_d coefficient de distribution pour l'adsorption

K_{int} constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)

K_1 constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

K_L constante de Langmuir (l.mg^{-1})

K_F constante de Freundlich (l.g^{-1})

n facteur d'hétérogénéité

n ordre de la diffraction

PDM pore diffusion model

PPO pseudo premier ordre

PSO pseudo second ordre

q_e quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_{e,exp} capacité d'adsorption expérimentale (mg.g⁻¹)

q_{e,cal} capacité d'adsorption calculée (mg.g⁻¹)

q_t quantité adsorbée au temps *t* (mg.g⁻¹)

q_{max} quantité maximale adsorbable par unité de masse (mg.g⁻¹)

q_m capacité théorique de saturation

R_L facteur de séparation de modèle de Langmuir

R² coefficients de corrélation

R constante des gaz parfaits 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

R rendement (%)

r₀ diamètre des grains de l'adsorbant en cm

RMSE racine résiduelle quadratique moyenne d'erreur

S surfaces spécifiques d'adsorbant (m².g⁻¹)

SSE somme des carrés des erreurs

t_{1/2} temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde

κ² chi-carré

ملخص

إن صرف المعادن الثقيلة في البيئة يسبب عدة مشاكل في النظام الإيكولوجي وصحة الإنسان. من ضمن الحلول المقترحة، استعمال تقنية الإدمصاص التي تبدو واعدة بشكل خاص. الهدف من هذا العمل هو دراسة تثبيت أيونات Cr(VI) لمحلول مائي عن طريق الامتزاز على الكاولين ثمازرت الطبيعي و المنشط. أجريت جميع التجارب في نظام مستقر. بينت دراسة تأثير العوامل التالية : كتلة المدمص، درجة الحموضة، وقت الملامسة، درجة الحرارة على عملية الامتزاز، بان كمية Cr(VI) الممتزة تكون قصوى عند درجة الحموضة pH=2، وتزيد مع ارتفاع درجة الحرارة بالنسبة لجميع الممتزات. الدراسة الحركية بتطبيق نماذج غير حقيقية من الدرجة الاولى، الثانية، ايلوفيتش والانتشار داخل الجسيمات بينت بان التوازن بين الماز و الممتز يخضع بشكل جيد الى نموذج حركي غير حقيقي من الدرجة الثانية. تطبيق مختلف النماذج (لونغمير، فراندليش، دوبنين-رادوشكفيش، برونار-ثاميت-ايماث و ثامكين) على منحنيات ثابت متجانس درجة الحرارة الذي بين بان نموذج لونغميرافضل. بينت دراسة العوامل الترموديناميكية (ΔH° ، ΔG° و ΔS°) بان نظام تثبيت أيونات Cr(VI) على سطح الماز هو عبارة عن نظام قابل للحرارة وغير تلقائي.

كلمات البحث: الامتزاز، الكروم سداسي التكافؤ، الكاولين تمازرت ، التوازن

Résumé

Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées pour la dépollution, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses. L'objectif de ce travail est l'étude de l'immobilisation des ions chrome (Cr(VI)) en solution aqueuse par adsorption sur le kaolin de Tamazert naturel et activé. Des essais en batch ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant, du pH, du temps de contact et de la température sur l'adsorption. Les résultats d'adsorption du chrome (VI) ont montré qu'elle est maximale à pH=2 et qu'elle augmente avec la température pour tous les adsorbants. L'étude cinétique a été réalisée en utilisant les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Elovich et diffusion intra- particulaire. L'équilibre adsorbant-adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Nos résultats ont été traités par différents modèles d'isotherme à savoir Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) et Temkin. Les isothermes d'adsorption de nos adsorbants obéissent au modèle de Langmuir indiquant une adsorption homogène en monocouche. L'étude des paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° et ΔS°) a montré que le processus de fixation des ions Cr(VI) par nos adsorbants est endothermique et non spontané.

Mots clés: Adsorption, Chrome hexavalent, Kaolin de Tamazert, Equilibre.

Abstract

The release of heavy metals into the environment poses major problems for ecosystems and human health. Among possible remediation strategies, adsorption techniques appear as most promising. The objective of this work is the study of the immobilization of chromium (Cr(VI)) in aqueous solution by adsorption on natural and activated kaolin from Tamazert. Batch tests were conducted to study the effect of the adsorbent mass, pH, contact time, and temperature on adsorption. The adsorption results of chromium show that it is at its maximum at pH=2 and increases with the temperature for all the adsorbents. The kinetic study was performed using pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra particle diffusion models. The adsorbent-adsorbate equilibrium was well described by the kinetic model of pseudo-second order. Our results were processed by various isotherm models namely Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Brunauer, Emmett and Teller (B.E.T) and Temkin. The adsorption isotherms obey the Langmuir model. The study of the thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° and ΔS°) showed that the ion-fixing process of Cr(VI) by our adsorbents is endothermic and not spontaneous.

Keywords: Adsorption, Hexavalent Chromium, Kaolin of Tamazert, Equilibrium.

SOMMAIRE

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	v
ملخص	vi
Résumé	vii
Abstract	viii
Introduction Générale.....	01
Références bibliographiques.....	04

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

I. Chrome et environnement	06
I.1. Historique.....	06
I.2. Propriétés physiques et chimiques.....	06
I.3. Source du chrome dans l'environnement.....	08
I.3.1. Source naturelle.....	08
I.3.1.1. Dans les roches et les sols	08
I.3.1.2. Dans les eaux	08
I.3.1.3. Dans l'atmosphère	09
I.3.2. Source industrielle.....	09
I.4. Utilisation	09
I.5. Toxicité.....	10
I.6. Procédés d'élimination.....	11
Références bibliographiques.....	18
II. Généralités sur l'adsorption.....	23
II.1. Définition.....	23
II.2. Types d'adsorption.....	23
a. L'adsorption physique (physisorption).....	23

b. L'adsorption chimique (chimisorption).....	24
II.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	24
II.4. Cinétique d'adsorption.....	25
II.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO).....	25
II.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO).....	26
II.4.3. Modèle Elovich.....	27
II.4.4. Diffusion intraparticulaire.....	27
II.5. Isothermes d'adsorption.....	29
II.5.1. Types d'isothermes d'adsorption.....	29
II.5.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	31
II.5.3. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	32
II.5.3.1. Isotherme de Langmuir.....	33
II.5.3.2. Isotherme de Freundlich.....	34
II.5.3.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	35
II.5.3.4. Isotherme de B.E.T.....	36
II.5.3.5. Isotherme de Temkin.....	37
II.5.4. Validité des modèles.....	38
II.6. Etude thermodynamique.....	39
II.7. Facteurs influençant l'adsorption.....	40
II.8. Applications.....	40
Références bibliographiques.....	42
III. Kaolin.....	49
III.1. Généralités.....	49
III.2. Composition chimique.....	49
III.3. Structure cristalline.....	49
III.4. Formation.....	51
III.4.1. Kaolins primaires ou kaolins résiduels.....	51
III.4.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires.....	52
III.4.2.1. En eau douce.....	52

III.4.2.2. En eau de mer.....	52
III.5. Nature des liaisons.....	53
III.6. Transformation thermique des argiles kaolinitiques.....	54
III.7. Domaines d'applications.....	55
Références bibliographiques.....	57

Chapitre II. Matériel et méthodes

I. Préparation des adsorbants.....	59
I.1. Géologie et situation géographique du kaolin de Tamazert.....	59
I.2. Préparation du kaolin.....	59
I.2.1. Préparation du kaolin naturel.....	59
I.2.2. Préparation du kaolin activé thermiquement.....	60
I.2.3. Préparation du kaolin activé chimiquement.....	60
II. Caractérisation des adsorbants.....	60
II.1. Analyse granulométrique.....	60
II.2. Composition chimique.....	61
II.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	61
II.4. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Teller).....	61
II.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	62
II.6. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	62
II.7. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
III. Mesures spectrophotométriques.....	64
IV. Réactifs utilisés.....	65
Références bibliographiques.....	66

Chapitre III. Résultats et discussions

I. Caractérisation des adsorbants.....	68
I.1. Analyse granulométrique.....	68
I.2. Composition chimique.....	69
I.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	70
I.4. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Teller).....	70

I.5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	71
I.6.	Microscopie électronique a balayage (MEB).....	73
I.7.	Diffraction des rayons X (DRX).....	74
II.	Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du chrome (VI).....	74
II.1.	Effet du rapport solide-liquide.....	74
II.2.	Effet du temps de contact.....	76
II.3.	Effet du pH initial de la solution de chrome.....	77
II.4.	Effet de la concentration initiale.....	80
II.5.	Effet de la température.....	82
III.	Cinétique d'adsorption.....	83
III.1.	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO).....	83
III.2.	Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO).....	84
III.3.	Modèle d'Elovich.....	86
III.4.	Modèle de la diffusion intra particule.....	87
IV.	Isothermes d'adsorption.....	90
IV.1.	Isotherme de Langmuir.....	91
IV.2.	Isotherme de Freundlich.....	94
IV.3.	Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	96
IV.4.	Isotherme de B.E.T.....	98
IV.5.	Isotherme de Temkin.....	100
V.	Détermination des paramètres thermodynamiques.....	103
VI.	Comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres études.....	105
	Références bibliographiques	106
	Conclusion.....	111

INTRODUCTION

Introduction

Avec la révolution des disciplines scientifiques et technologiques, les domaines de recherche et les industries, la pollution de l'environnement a atteint un niveau alarmant (Lamba et al., 2015). Ainsi, en raison de ses risques de contamination, une estimation qualitative et quantitative de la pollution est essentielle.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande l'imagination de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau afin de pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Les métaux lourds entrent dans une grande part dans la pollution de l'environnement et provoquent de graves risques sur la faune et la flore (Dong et al., 2003). L'élimination des métaux lourds des milieux récepteurs est devenue indispensable, au vu de leur toxicité, même à de très faibles teneurs (Sari et al., 2007). La pollution du littoral Algérien par les métaux lourds a fait l'objet de quelques travaux concernant la pollution des eaux et des sédiments (Nouar et al., 2005). Les résultats obtenus par ces derniers ont permis de signaler une pollution bien prononcée de chrome, qui est présent en quantité élevée ($80\mu\text{g/g}$) dans les sédiments marins (Ouali et al., 2008). Les majeures sources de chrome sont les effluents d'électroplatinage, les pigments de couleur, la couche protectrice de bois, etc... (Uyguner et Bekbolet, 2004). Le chrome est classé comme élément cancérigène (Guertin, 2005) et la concentration maximale admissible par l'OMS est fixée à 0,1 ppm pour l'eau potable (Tzou et al., 2008). Les deux principales formes de chrome présentent dans la phase aqueuse sont l'hexavalent (Cr (VI)) et le trivalent (Cr (III)). Le Cr(VI) est plus toxique que le Cr(III) et ce que ce soit pour les plantes, les organismes aquatiques ou les êtres humains (Liu et al., 2013).

Le traitement des effluents contenant du chrome a fait l'objet de plusieurs travaux (Marjanović et al., 2013) et le procédé le plus courant en industrie est sa réduction suivie d'une précipitation (Pettine et al., 1998). Parmi les technologies conventionnelles utilisées pour l'élimination des ions de métaux lourds des solutions aqueuses on a la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et la sorption

(Elouear et al., 2008). Parmi celles-ci, la sorption est une technologie prometteuse car elle présente plusieurs avantages (efficacité, facilité de manipulation, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité) (Mohammad et Mohamed, 1997). Parmi les adsorbants les plus utilisés on a le charbon actif (Baran et al., 2006), les biomasses (Wang et Qin, 2006), les oxydes des métaux (Weng et al., 1997) et les argiles (Adebowale et al., 2006). Au cours des dernières décennies, les argiles ont été utilisées comme adsorbants de métaux lourds, en raison de leur grande surface spécifique qui favorise une abondance des sites (Liu et al., 2013).

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un nouvel adsorbant compétitif aux autres adsorbants, en l'occurrence le kaolin de Tamazert sous sa forme naturelle et activée. Le kaolin est une argile qui se compose de kaolinite à feuillet élémentaire de type 1 :1 composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. Le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles OH^- de l'octaèdre, et celui contenant les ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre, ce qui se traduit par de fortes liaisons qui empêchent l'hydratation entre les couches (Benguella et Yakouta-Nour, 2009).

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser une argile algérienne, le kaolin, par son application dans le domaine de l'adsorption des métaux lourds et de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel et activé.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur le chrome, le processus d'adsorption et le kaolin, puis sur différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs à l'adsorption du chrome (VI) sur différents adsorbants.

Les matériaux et les produits utilisés, le protocole de préparation ainsi que les différentes méthodes physiques et chimiques (DRX, IR, B.E.T, M.E.B et l'analyse chimique) utilisés pour la caractérisation de nos adsorbants sont présentés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des caractéristiques de nos différents adsorbants ainsi que leur capacité d'adsorption du chrome (VI). Dans cette partie nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude thermodynamique sont aussi présentées dans ce chapitre.

Enfin, notre thèse est clôturée par une conclusion récapitulant l'ensemble des principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives intéressantes, ouvertes par ce travail, en termes de compréhension des mécanismes d'adsorption des métaux lourds sur les argiles naturelles et activées et l'étude de leur régénération.

Références bibliographiques

Adebowale K. O., Unuabonah E. I. & Olu-Owolabi B. I., The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials B134* (2006) 130-139.

Baran A., Bicak E., Baysal S.H. & Onal S., Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology* 98 (2006) 661-665.

Benguella B. & Yakouta-Nour A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chimie* 12 (2009) 762-771.

Dong D., Hua X., Li Y., Zhang J., & Yan D., Cd adsorption properties of components in different freshwater surface coatings: the important role of ferromanganese oxides. *Environmental science & technology* 37 (2003) 4106-4112.

Elouear Z., Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F. & Montiel A., Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 412-420.

Guertin J., Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states), in: J. Guertin, J.A. Jacobs, C.P. Avakian (Eds.), *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton, Fla, (2005) 215-234.

Lamba R., Umar A., Mehta S. K. & Kansal S. K., Well-crystalline porous ZnO-SnO₂ nanosheets: An effective visible-light driven photocatalyst and highly sensitive smart sensor material. *Talanta* 131(2015) 490-498.

Liu W., Chen H., Borthwick A. G. L., Han Y. & Ni J., Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(III) and Cr(VI) onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 228-236.

Marjanović V., Lazarević S., Janković-Častvan I., Jokić B., Janačković D. j. & Petrović R., Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* 80-81 (2013) 202-210.

Mohammad A. & Mohamed N.P.A., Physicochemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters, *Journal of Scientific & Industrial Research* 56 (1997) 523-539.

Nouar T., Toumi A & Messadi D Etude de la pollution des eaux superficielles du bassin de Guelma. Revue LJEE 6 (2005) 32-40.

Ouali N., Derradji F., Bouhedja Y. & Kasdarli C., Pollution du sédiment superficiel par neuf métaux traces : cas de la baie d'Annaba (Algérie- méditerranée sud-occidentale). Physical Chemistry. News, 42 (2008) 139-143.

Pettine M., Barra I., Campanella L. & Millero F. J., Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. Water Research 32 (1998) 2807-2813.

Sari A., Tuzen M., Citak D. & Soylak M., Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 387-394.

Tzou Y. M., Hsu C. L., Chen C. C., Chen J. H., Wu J. J. & Tseng K. J., Influence of inorganic anion on Cr(VI) photo-reduction in the presence of ferric ion. Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 374-380.

Uyguner C. S. & Bekbolet M., Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 267-275.

Wang X. S. & Qin Y., Removal of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solution by *Alternanthera philoxeroides* biomass. Journal of Hazardous Materials B138 (2006) 582-588.

Weng C. H., Wang J. H., & Huang C. P., Adsorption of Cr (VI) onto TiO₂ from dilute aqueous solutions. Water Science and Technology 35 (1997) 55-62.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I. Chrome et environnement

I. 1. Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge de Sibérie en 1797 par le chimiste Français Nicolas Louis Vauquelin. Ce métal fut nommé du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome. Il est trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeOCr_2O_3), la chromitite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$) et la crocité (PbCrO_4) (Williams, 1988). Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes (Benaben, 1997). Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde, par conséquent d'importantes quantités de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement (Bacha, 2011). Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent un réel danger pour les écosystèmes (Marzouk Trifi, 2012).

I. 2. Propriétés physiques et chimiques

Le chrome, de symbole chimique Cr, est le 24^{ème} élément dans le tableau périodique de Mendeleïev et se situe entre le vanadium et le manganèse. Le chrome est un métal dur, blanc grisâtre. Il possède les propriétés d'un métal de transition de la première série (groupe VIB). Il a un poids atomique de 51,9961 u.m.a, une densité de 7,14, un point de fusion élevé de 1900°C, un point d'ébullition de 2642 °C, une dilatation thermique modérée et une structure cristalline cubique stable (N'Guessan, 2008). Comme tous les éléments de transition, Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. 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 les minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway, 1995). Il

est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué (Hamouch, 2012).

Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel. La figure I.1 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction du pH (Bacha, 2011).

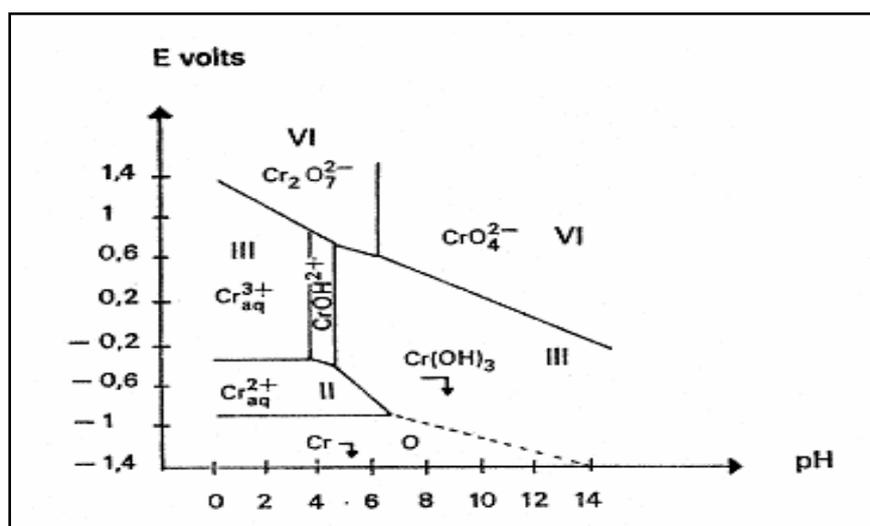


Figure I.1. Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10^{-2} M).

Le Cr trivalent, qui est modérément soluble, est la forme la plus stable du Cr alors que le Cr hexavalent est fortement soluble ce qui le rend plus biodisponible et plus toxique pour les êtres vivants (Kotas *et* Stasicka, 2000). La prédominance de ces espèces dépend à la fois du pH, des conditions d'oxydoréduction du milieu et de la concentration totale en Cr. Les espèces de Cr hexavalent incluent: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} (formes aqueuses) et CrO_3 (forme solide). Dans les eaux naturelles où le pH est compris entre 4,5 et 6,5, les espèces prédominantes du Cr hexavalent sont HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Cieslak-Golonka, 1996; Coudert, 2013).

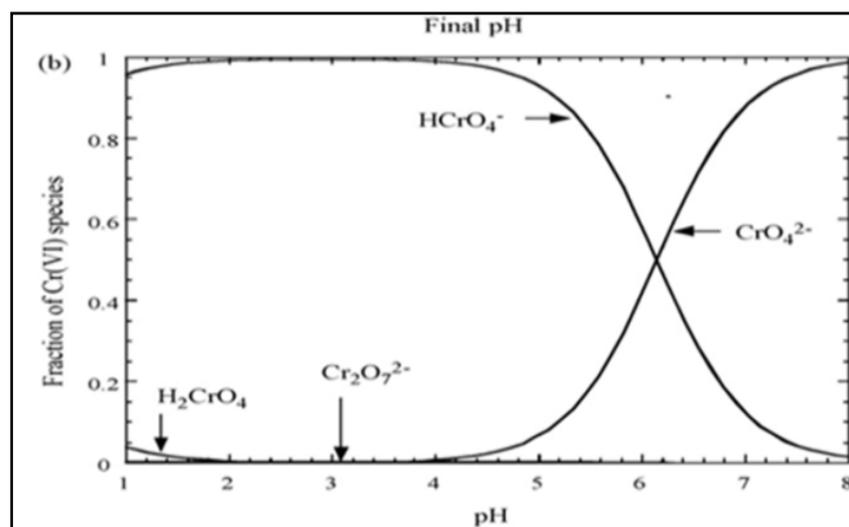


Figure I.2. Distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH (Weng et al., 2008)

I. 3. Source du chrome dans l'environnement

I. 3. 1. Source naturelle

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

I. 3. 1. 1. Dans les roches et les sols

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.Kg⁻¹ avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.Kg⁻¹ (Losi et al., 1994). Les teneurs en chrome des sols sont largement dépendantes de leur nature. La concentration moyenne en chrome d'un sol est autour de 40 mg.kg⁻¹ avec des variations entre 10 et 150 mg.kg⁻¹ (Desjardin, 2002). Le maximum "normal" de chrome dans les sols est de 150 ppm (Dhaou-El-Djabine, 2005).

I. 3. 1. 2. Dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches sont une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans l'eau fraîche, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et 117 µg.l⁻¹ alors que dans les eaux de mer, elle a une moyenne de 0,2 à 50 µg.l⁻¹ (Jullien et Gavend, 1980).

I. 3. 1. 3. Dans l'atmosphère

Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient selon la localisation des zones. Dans l'Antarctique ou le Groenland elles présentent des valeurs de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ces valeurs sont considérées comme des valeurs dues aux poussières constituées de particules de sol amenées par le vent (50.10^3 tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique (1.10^3 tonnes par an). Par contre, des échantillons collectés en zones urbaines, présentent des concentrations pouvant atteindre 0.03 $\mu\text{g.m}^{-3}$, valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier (Losi et al., 1994).

I. 3. 2. Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage ...etc.

La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à $0,5$ mg.l^{-1} (Journal Officiel, 2006).

I. 4. Utilisation

Au niveau mondial, 80% du chrome extrait est utilisé dans les applications métallurgiques, parmi lesquelles une grande partie se retrouve dans la fabrication de l'acier inoxydable. Environ 15% est employé dans la fabrication des produits chimiques et le reste est utilisé dans les applications réfractaires (Barnhart, 1997). Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie en raison de ses caractéristiques qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Le chrome est utilisé dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Il est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les

briques dans les fournaises. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux (Cr(VI)), le contrôle de la corrosion (Cr(III)), le tannage et la finition du cuir (Cr(III)), le traitement du bois (Cr(VI)) et la production de pigments (Cr(VI) et Cr(III)) (Langård, 1982; USEPA, 1984a; ATSDR, 1989 ; CCME, mars 1997). A l'état pur, le chrome n'est utilisé que pour la fabrication d'aciers spéciaux et pour le traitement de surface (dépôts anticorrosion dans l'industrie automobile et chromage). Ses sels sont utilisés comme pigments dans l'industrie textile, la céramique, la verrerie et la photographie.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part (Marzouk Trifi, 2012).

I. 5. Toxicité

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples cas de cancers du poumon reportés en Allemagne en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates (Leonard et Lauwerys, 1980). Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux Etats Unis ont montré l'augmentation du risque d'exposition, au cancer des poumons, chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome (Mancuso, 1991). En 1978, Adason et Bowden (Adamson et Bowden, 1978) ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome. Une concentration de $580 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr (VI) détectée à la fin des années 1980 dans l'eau potable en Hinkley, a causé une grande gamme de problèmes de santé à plus de 650 personnes (Pellerin et Booker, 2000).

L'ensemble du groupe des composés du Cr(VI) a été classé comme « cancérigène pour les humains » sur la base de la cancérogénicité observée chez les populations humaines exposées par inhalation en milieu de travail (Gouvernement du Canada, 1994).

Le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous ce degré d'oxydation. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes (Torresdey et al., 2000 ; Karthikeyan et al., 2005). La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant (Desjardin, 2002). En effet, l'inhalation de Cr (VI) peut provoquer des dommages au système respiratoire (asthme, bronchites, inflammation du larynx et des poumons), au foie (Cieslak-Golonka, 1996; Kotas et Stasika, 2000), au système nerveux (Baral et Engelken, 2002) et du système immunitaire. La forte capacité d'absorption au niveau cellulaire du Cr (VI) et son fort pouvoir oxydant sont à l'origine de sa toxicité élevée (Cieslak-Golonka, 1996; Kotas et Stasika, 2000). Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires (CIRC, 1990 ; DeFlora, 1990). Le chrome est un oligo-élément essentiel. Il est présent dans les tissus dans son état trivalent. Sa toxicité 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). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Alloway, 1995 ; DeFlora et Wetterhahn, 1989 ; Otabbong, 1990) et contrôleur du glucose et des lipides. La limite de tolérance pour la décharge de Cr(VI) dans les eaux de surface et l'eau potable est respectivement de 0.1 et 0.05 mg l⁻¹. Par conséquent, parmi les ions des métaux lourds, le chrome exige une attention considérable (Eduardo Pérez et al., 2015 ; Anirudhan et al., 2013).

I. 6. Procédés d'élimination

De nombreuses activités industrielles utilisent le chrome, sa grande application est surtout dans le domaine de la galvanoplastie et la tannerie. Les effluents chargés en chrome de ces industries doivent être impérativement traités avant leur rejet dans l'environnement.

La dépollution des eaux a fait l'objet de différentes études et techniques de séparation. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés utilisés lors de l'élimination et la récupération du chrome en milieu aqueux : extraction par solvant (Agrawal et al., 2008), échange d'ions (Edebali et Pehlivan, 2010), électrocoagulation (Ölmez, 2009), précipitation électrochimique (Eary et Davis, 2007), bio- réduction par les bactéries et les champignons

(Salunkhe et al., 1998), bio-sorption et bio-remédiation (Massara et al., 2008 ; Dong et al., 2007) et adsorption (Gore et al., 2016 ; Ji et al., 2015).

Nous rapportons brièvement ci-dessous quelques résultats de certaines études concernant l'adsorption du chrome hexavalent sur différents supports.

Bakhti et Ouali (Bakhti et Ouali 2005) ont examiné les possibilités de fixation des ions chromate sur une hydrotalcite de synthèse ($Mg-Al-CO_3$) et sur son produit de calcination à $550^\circ C$. Les différentes analyses physico-chimiques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et composition chimique) ont permis d'une part d'établir la formule chimique du matériau de départ et d'autre part, de mettre en évidence sa propriété de pouvoir se régénérer après calcination et formation des oxydes mixtes. La sorption d'ions chromate par le matériau préparé et par son produit de calcination a été étudiée. Les résultats ont montré que la cinétique de sorption est rapide (l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes de contact) et que le phénomène dépend du pH. Le traitement, par le matériau calciné, de solutions contenant de 15 à 300 mg.l^{-1} de Cr(VI) a donné de bons résultats. En effet, la comparaison des capacités de sorption pour les ions Cr(VI) de l'hydrotalcite calcinée avec d'autres phases $LDH_{Mg,Al}$ (hydroxydes doubles lamellaires (acronyme de Layered Double Hydroxides)) montre bien la supériorité des propriétés sorptives des hydrotalcites calcinées d'où l'utilité de ces matériaux dans le domaine du traitement des eaux usées.

Rajesh et al. (Rajesh N et al. 2008) ont développé une nouvelle approche pour l'extraction en phase solide du chrome (VI) basée sur l'adsorption de son complexe diphenylcarbazine sur une montmorillonite activée par acide sur une colonne de gel de silice (AAM). Les effets de divers paramètres tels que l'acidité, la stabilité de la colonne, le volume d'échantillon, des ions interférents, etc., ont été étudiés en détail. Le complexe adsorbé a été facilement élué en utilisant un mélange d'acide sulfurique glycol polyéthylène et la concentration en chrome a été déterminée par spectrophotométrie visible. Le chrome (VI) a pu être efficacement séparé des autres ions tels que le nickel, le cuivre, le zinc, le chlorure, le sulfate, le nitrate, etc., et la méthode a été appliquée avec succès pour étudier la récupération du chrome dans le dépôt électrolytique d'eaux usées.

Akar et al. (Akar et al. 2009) ont réalisé une étude qui fournit des informations sur le potentiel d'adsorption du Cr(VI) par de la montmorillonite turque (région de Mihaliççık). Les essais d'adsorption en batch du chrome ont été effectués en fonction du pH, du temps de contact et de la concentration initial d'ions métalliques. L'adsorption maximale a été observée

pour une solution à pH 1.0. L'équilibre d'adsorption a été établi en 7 h. Les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont été utilisés pour évaluer les données d'équilibre à 20°C et les coefficients de régression ont été calculés. La cinétique d'adsorption a été effectuée en utilisant les modèles cinétiques de premier et pseudo-deuxième-ordre. En outre, les effets de l'activation et la modification sur la capacité d'adsorption d'argile ont aussi été étudiés dans les conditions optimales. La capacité d'adsorption de l'argile modifiée par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium était supérieure à celle modifiée par un acide et celle ayant subi un traitement thermique.

Zhao et al. (Zhao et al. 2013) ont étudié le mécanisme d'élimination du chrome hexavalent Cr (VI) par l'argile naturelle d'Akadama. Des expériences en batch ont été effectuées pour étudier l'effet du temps de contact, pH initial et de la dose d'adsorbant. L'adsorption du Cr (VI) sur l'argile naturelle d'Akadama a atteint l'équilibre en 180 minutes. L'efficacité d'élimination du Cr (VI) était de 46.8% sans ajustement de pH et a augmenté jusqu'à 73.8% au pH initial de 2. La capacité maximale d'adsorption était de 4.29 mg.g⁻¹ à une concentration de 50.0 mg.L⁻¹ et une dose d'adsorbant de 5 g.L⁻¹. L'isotherme de Freundlich était mieux adaptée que l'isotherme de Langmuir, et la cinétique a été bien expliquée par le modèle pseudo deuxième ordre. Le mécanisme d'adsorption a montré que l'adsorption électrostatique a dominé pendant le procédé de déplacement. Par rapport à d'autres adsorbants minéraux normaux, les résultats de cette étude ont démontré que l'argile naturelle d'Akadama a un potentiel adsorbant efficace pour le Cr (VI).

Hyder et al. (Hyder et al. 2015) ont optimisé l'adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) sur le charbon d'os en jouant sur le pH, la concentration initiale de Cr(VI) et la dose de charbon d'os en solution dans des essais en batch. Pour étudier l'équilibre, la cinétique et les isothermes d'adsorption, les concentrations initiales de Cr (VI) ont été variées entre 5 et 800 mg.l⁻¹. Environ 100% de Cr(VI) ont été enlevés au pH initial de 1.0 avec une concentration initiale de Cr(VI) de 10 mg.l⁻¹, en utilisant 2 g de charbon d'os et ce après 2 h. La capacité maximale d'adsorption du charbon d'os a été de 4.8 mg.g⁻¹ pour une concentration en Cr(VI) de 800 mg.l⁻¹. La cinétique d'adsorption de Cr(VI) a suivi le modèle cinétique du second degré alors que l'isotherme d'adsorption a suivi celui de Langmuir.

Elavarasan et al (Elavarasan et al. 2015) ont examiné la convenance de la poudre de chondrus crispus comme adsorbant pour le déplacement des ions de chrome. Les études d'équilibre ont été effectuées en batch, couvrant les divers paramètres du processus qui

incluent le temps de contact, la taille et la dose d'adsorbant, la concentration initiale en ions chrome et le pH de la solution. Ils ont observé que l'adsorption est maximale à pH 3. L'isotherme de Langmuir a permis de vérifier la formation d'une couche d'adsorbant unimoléculaire. L'adsorption unimoléculaire a aussi été confirmée par le modèle de Freundlich. La courbe de Lagergren exprimant la variation du temps en fonction de t/q donna une droite indiquant aussi que la cinétique suit le pseudo deuxième ordre.

Jaiswal et al. (Jaiswal et al. 2015) ont synthétisés des doubles hydroxydes lamellaires (LDHs) avec $Co/Bi = 3$ par la méthode d'hydrolyse de l'urée. Le matériau LDH a été caractérisé par diffraction de rayon X (DRX), microscopie électronique de transmission (MET), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par analyse thermogravimétrique (ATG). L'adsorption du Cr (VI) a été étudié à différentes concentrations initiales ($100 - 500 \text{ mg.l}^{-1}$), temps de contact (15 - 120 minutes), pH (2.0 - 12.0), température (298 - 318 K) et dose d'adsorbant (0.1 - 0.5 g) par la technique d'équilibre en batch. La capacité maximum d'adsorption de Cr(VI) atteinte était de 277.7 mg.g^{-1} dans les conditions optimales d'adsorption (dose de 0.1 g, temps de contact 120 mn, pH 7 et température 283 K). La cinétique convenait bien au pseudo deuxième ordre ($R^2=0.995$). L'étude des isothermes d'adsorption a indiqué que les données expérimentales s'adaptaient bien aux modèles de Freundlich et Redlich-Peterson. Celle des paramètres thermodynamiques a indiqué que l'adsorption de Cr(VI) était spontanée et exothermique. L'étude de la désorption a montré que l'adsorbant pouvait être facilement régénéré par 0.1 M de NaHCO_3 .

Elangovan et al. (Elangovan et al. 2015) ont, au mois de mars 2014, recueillie des échantillons à 6 emplacements à proximité d'une tannerie à un intervalle de distance de 25 m et à différentes profondeurs et ce pour l'étude de l'enlèvement du chrome de l'eau souterraine en utilisant des feuilles de neem comme adsorbant. L'étude a été réalisée sur une colonne. Leurs résultats ont révélé que la concentration du chrome était très élevée près de la tannerie Chrompet et que l'utilisation des eaux souterraines de cette zone devait être évitée.

Mekonnen et al. (Mekonnen et al. 2015) ont utilisé les biomasses disponibles localement et obtenues à partir de graines de noyau d'avocat (AKS), *du procréa de Jupiers* (JPS) et des peaux de papaye (pp), comme adsorbants pour le déplacement du Cr(VI). L'étude a été réalisée en batch. L'influence des différents paramètres agissant sur l'adsorption, à savoir le pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale de Cr(VI), le temps de contact et la température a été étudiée. Les paramètres optimaux pour l'adsorption de 5 mg.l^{-1} de Cr (VI)

ont été les suivants: pH: 1, dose d'adsorbant: 0.5 g, temps de contact:160 minutes et température: 313 K. Le modèle de Freundlich fut le mieux adapté aux données d'équilibre. Les résultats des modèles cinétiques ont montré que le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre était en bonne corrélation avec les données expérimentales. Les résultats des paramètres thermodynamiques ont prouvé que le processus d'adsorption était réalisable.

Natale et al. (Natale et al. 2015) ont présenté les résultats d'équilibre et des essais dynamiques d'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) sur le charbon actif. Des isothermes d'adsorption ont été déterminées à différents pH et température. Les essais dynamiques ont été réalisés en termes de courbes percée à l'échelle du laboratoire sur colonne à lit fixe à différents pH, concentration et débit. Les résultats expérimentaux ont indiqué que la spéciation de chrome a joué un rôle principal dans le processus d'adsorption, et ont également permis de savoir s'il y a eu ou pas réduction du Cr(VI) en Cr(III). Pour l'interprétation des essais dynamiques d'adsorption, un modèle de transfert de masse a été proposé.

Des essais dynamiques à pH 11 ont été bien décrits considérant le transfert de masse externe comme étape principale de contrôle de l'adsorption. Cependant, pour les essais dynamiques à pH 6, le même modèle a fourni une description satisfaisante des courbes de percée expérimentales jusqu'à une couverture de sorbant d'environ 1,6 mg. g⁻¹. Au-dessus de ce niveau, ils ont observé une réduction marquée de la pente des courbes de percée en réponse à une transition à un mécanisme d'adsorption intra-particulaire.

Yang et al. (Yang et al. 2015) ont préparé du charbon actif à partir des graines de longan par activation chimique avec l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le charbon actif des graines de longan (LSAC) a été caractérisé par la surface spécifique et le volume des pores et a été utilisé comme adsorbant pour le déplacement de Cr(VI) dans des expériences d'adsorption en batch. Ont été étudiés l'effet de la vitesse, pH, dose de LSAC et température. Les résultats ont montré que le LSAC avait une grande surface spécifique (1511,8 m².g⁻¹) et une structure poreuse, ce qui est favorable pour l'adsorption. La meilleure valeur du pH été de 3.0 et le pourcentage de déplacement du Cr(VI) augmentait avec l'augmentation de la dose de LSAC. Le procédé d'adsorption a bien été décrit par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre et l'énergie d'activation été de 84,4 kJ .mol⁻¹. Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur le LSAC obtenues à 298,2, 308,2, 313,2 et 318,2 K ont été analysées par les modèles de Langmuir et de Freundlich et les résultats ont montré que le meilleur modèle était celui

Langmuir. Les paramètres thermodynamiques, $\Delta H = 2,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S = 28,14 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\Delta G < 0$, ont indiqué que l'adsorption du Cr (VI) sur le LSAC était spontanée et endothermique.

Zhao et al. (Zhao et al. 2015) ont choisi HCl comme modificateur pour activer l'argile primitif d'Akadama (C.A.) et des expériences d'adsorption en batch ont été évaluées pour l'adsorption de Cr(VI). Après activation par HCl, il a été démontré que la meilleure adsorption avait lieu entre pH 3 et 9, cependant elle diminuait à pH acide fort ou alcalin. Les données expérimentales ont été décrites par le modèle de pseudo-deuxième-ordre. L'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Dubinin-Radushkevich se sont avérées les mieux adaptées par rapport à celle de Langmuir, indiquant une adsorption hétérogène. Leurs expériences ont montré que dans ce cas l'adsorption était dominée par l'échange d'ions ainsi que par l'attraction électrostatique plus que par le processus de réduction. Cette étude a permis un déplacement de 98,9% de Cr(VI) d'une eau usée de tannerie, ce qui fait de cette argile modifiée un adsorbant attrayant et concurrentiel dans la pratique.

Polowczyk et al. (Polowczyk et al. 2016) ont étudié l'adsorption du chrome (VI) sur une nouvelle résine synthétisée contenant à la fois du N-méthyle-D-glucamine et des groupes fonctionnels ammonium quaternaires. Les résultats obtenus pour le nouveau copolymère ont été comparés à ceux de deux résines commerciales, à savoir l'Amberlite IRA-743 et l'IRA-400, ne contenant que du N-méthyl-D-glucamine ou des groupes fonctionnels ammonium quaternaire, respectivement. Les effets de la dose d'adsorbant, du pH, de la température et des ions gênants sur l'adsorption du chrome ont été réalisés. La quantité maximale adsorbée était de $677.9 \text{ mg.g}_{\text{resin}}^{-1}$ pour le copolymère à pH 4-5, alors que pour l'IRA-400 et l'IRA-743 elle était de $893.4 \text{ mg.g}_{\text{resin}}^{-1}$ et $316.6 \text{ mg.g}_{\text{resin}}^{-1}$, respectivement. La cinétique et les isothermes d'adsorption aussi bien que les paramètres thermodynamiques ont été évalués. L'augmentation de la température a diminué l'adsorption pour les résines commerciales et synthétisées, indiquant la nature exothermique du processus.

Les modèles de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur ces résines. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption maximale de 99% est atteinte après 10, 30, et 240 minutes pour le copolymère, l'IRA-400 et l'IRA-743, respectivement. Des cycles adsorption/désorption du chrome ont été exécutés pour estimer la vie de l'adsorbant. La résine de copolymère s'est montrée meilleure que l'IRA-400, et l'IRA-743, réalisant un rendement élevé même après 3 cycles.

Gore et al. (Gore et al.2016) ont développé une stratégie en entrelaçant des doubles hydroxydes en couches (LDHs) avec des nanofibres polyacrylonitrile (PAN) pour réaliser un nouveau film souple de nanocomposé de LDH/PAN. Ce film a été employé dans la conception d'une technologie de traitement d'eau sur colonne. Une solution aqueuse de 10 mg.l⁻¹ de Cr(VI) a pu être réduite à 0.04 mg. l⁻¹ de chrome avec une efficacité d'adsorption de 99% et un taux de chargement de 231 mmol.g⁻¹ par film à un débit de 4.8 ml.min⁻¹. En outre, les films fabriqués de nanocomposé de LDH/PAN ont été réutilisés pendant au moins 10 fois sans perte évidente d'activité.

Références bibliographiques

Adamson I.Y.R. & Bowden D.H., The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30 (1978) 35-42.

Agrawal A., Pal C. & Sahu K. K., Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution. *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 458-464.

Akar S. T., Yetimoglu Y. & Gedikbey T., Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination* 244 (2009) 97-108.

Alloway B. J. Heavy Metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London 368 (1995).

Anirudhan T.S., Nima J. & Divya P.L., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Applied Surface Science* 279 (2013) 441-449.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1989). Toxicological profile for chromium. ATSDR/TP-88/10. Syracuse Research Corporation pour ATSDR en collaboration avec U.S. Public Health Service.

Bacha Née Begriche Djouher., Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).

Bakhti A., & Mohand S. O., Sorption des ions chromate sur une hydrotalcite de synthèse calcinée. *Water quality research journal of Canada* 40 (2005) 177-183.

Baral A., & Engelken R. D., Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy* 5 (2002) 121-133.

Barnhart J., Occurences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26 (1997) 53-57.

Benaben P., (1997) « chromage », *Technique de l'Ingénieur.*, M 1615.

CCME, mars 1997, **Recommandations** canadiennes pour la qualité des sols (Conseil canadien des ministres de l'environnement, mars 1997, Winnipeg).

Cieślak-Golonka M., Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review. *Polyhedron* 15 (1996) 3667-3689.

CIRC (Centre international de recherche sur le cancer), «IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans», - Chromium, Nickel and Welding, Lyon, France 49 (1990).

Coudert L., Décontamination de déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation. Thèse de Ph.D ,université du Quebec (2013).

De Flora S., Bagnasco M., Serra D. & Znacchi P., Genotoxicity of chromium compounds. A review. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology 238 (1990) 99-172.

De Flora S. & Wetterhahn K. E., Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports 7 (1989) 169-244.

Desjardin V., Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxyidus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).

Dhaou-El-Djabine K., Évaluation et comportement des métaux lourds (Cd-Cr-Cu- Ni-pb-Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar -Annaba- Est Algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Thèse de doctorat, université de Constantine (2005).

Di Natale F., Erto A., Lancia A. & Musmarra D., Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials 281 (2015) 47–55.

Dong J., Wu F., Huang R. & Zang G., A chromium-tolerant plant growing in Cr-contaminated land. International journal of phytoremediation 9 (2007) 167-179.

Eary L. E. & Davis A., Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume. Applied geochemistry 22 (2007) 357-369.

Edebali S. & Pehlivan E., Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. Chemical Engineering Journal 161 (2010)161-166.

Elangovan N. S., Lavanya V. & Arunthathi S., Removal of Chromium From Ground water using Neem Leaves as Adsorbent. International Journal of Environmental Research 9 (2015) 439-444.

Elavarasan A., Nandhakumar V. & Ravi B., Equilibrium and kinetic studies of adsorption system of chromium ions from aqueous solution using chondruscrispus activated carbon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7 (2015) 992-999.

Gardea-Torresdey J.L., Tiemann K.J., Armendariz V., Bess-Oberto L., Chianelli R.R., Rios J., Parsons J.G. & Gamez G., Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials* B80 (2000) 175-188.

Gore C.T., Omwoma S., Chen W. & Song Y-F., Interweaved LDH/PAN nanocomposite films: Application in the design of effective hexavalent chromium adsorption technology. *Chemical Engineering Journal* 284 (2016)794-801.

Gouvernement du Canada. Le chrome et ses composés. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, Liste des substances d'intérêt prioritaire : rapport d'évaluation. Environnement Canada et Santé Canada, Ottawa (1994).

Hamouche A., Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels. Thèse de doctorat, université M'hamed Bougara, Boumerdes (2012).

Hyder A.H.M.G., Begum S. A. & Egiebor N. O., Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2) (2015) 1329–1336.

Jaiswal A., Mani R., Banerjee S., Gautam R. K. & Chattopadhyaya M.C., Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015)52–61.

Ji M., Su X., Zhao Y., Qi W., Wang Y., Chen G. & Zhang Z., Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism. *Applied Surface Science* 344 (2015) 128-136.

Jullien I. & Gavend G. Le cuir origine et fabrication. Centre Technique du cuir, Lyon, 1980.

Karthikeyan T., Rajgopal S. & Miranda L. R., Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* B124 (2005) 192–199.

Kotaś J. & Stasicka Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* 107 (2000) 263-283.

Langård S., Absorption, transport and excretion of chromium in man and animals. *Topics in environmental health* (1982).

Leonard A., & Lauwerys R. R., Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 76 (3) (1980) 227-239.

Losi M.E., Amrhein C. & Frankenberer J.W.T., Environmental biochemistry of chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 136 (1994) 91-121.

Mancuso T. F., Consideration of chromium as an industrial carcinogen. *International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, Ontario, Canada* (1975).

Marzouk Trifi I., Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, université de Tunis El-Manar (2012).

Massara H., Mulligan C. N. & Hadjinicolaou J., Hexavalent chromium removal by viable, granular anaerobic biomass. *Bioresource technology* 99 (2008) 8637-8642.

Mekonnen E., Yitbarek M. & Soreta T. R., Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents. *South African Journal of Chemistry* 68 (2015) 45-52.

N'Guessan Y. M., Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de gascogne. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2008).

Ölmez T., The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1371-1378.

Ottobong E., Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 21 (1990) 687-703.

Pellerin C. & Booker S. M., Reflections on hexavalent chromium-Health hazards of an industrial heavy weight. *Environmental Health Perspectives* 108 (9) (2000) 402-407.

Pérez E., Ayele L., Getachew G., Fetter G., Bosch P., Mayoral A. & Díaz I., Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO₂ composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1555-1561.

Polowczyk I., Urbano B.F., Rivas B.L., Bryjak M. & Kabay N., Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups. *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 395-404.

Rajesh N., Mishra B.G. & Pareek P.K., Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite-silica gel) column. *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 612 - 618.

Salunkhe P.B., Dhakephalkar P.K & Paknikar K.M., Bioremediation of hexavalent chromium in soil microcosms. *Biotechnology letters* 20 (1998) 749-751.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). **1984b**. Health effects assessment for hexavalent chromium. EPA/540/1-86/019. Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Washington, DC.

Weng C-H., Sharma Y.C. & Chu S-H., Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 65-75.

Williams J.H., Chromium in sewage sludge applied to agricultural land. Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles (1988).

Yang J., Yu M. & Chen W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and Thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 414-422.

Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M. & Zhang Z., Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50 (2015) 190-197.

Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., & Zhan Z., Effective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 198-204.

II. Généralités sur l'adsorption

II. 1. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Quant au terme désorption il a été proposé en 1909 par M.C. Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption (Gaballah et Kilbertus, 1998).

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines (Sun et Meunier, 2003).

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

II. 2. Types d'adsorption

La nature des interactions adsorbant-adsorbat ou les forces qui maintiennent les particules sur la surface solide, permet de distinguer deux types d'adsorption.

a. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide (Arris, 2008). L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à $20 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) (Sun et Meunier, 2003).

b. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant (Sun et Meunier, 2003). Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Calvet et al., 1980 ; Lemlikchi, 2012). Ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat- adsorbant de type covalentes ou ioniques de fortes intensités impliquant un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant semblable aux liaisons chimiques, en conséquence les particules adsorbées se trouvent dans un état nettement différent de leur état initial (Chaouch, 2014). L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Sun et Meunier, 2003). L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal.mol^{-1} (Weber et al., 1991 ; Ferro-Garcia et al., 1998).

II. 3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.3) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

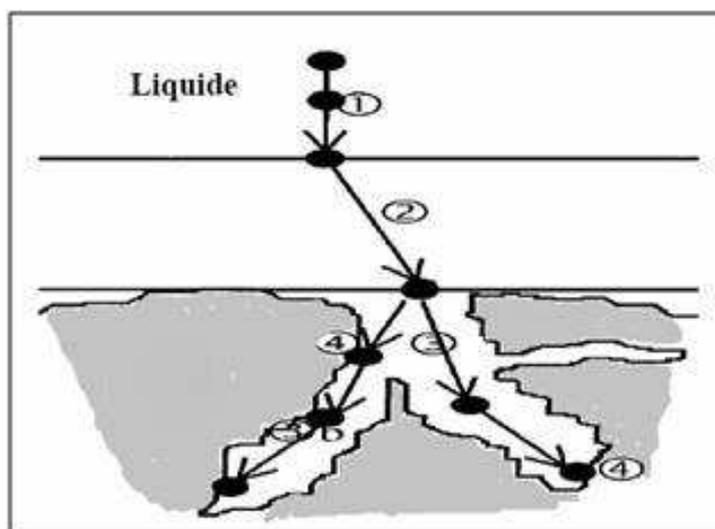


Figure I.3. Etapes de l'adsorption (Weber et al., 1987 ; Noll et al., 1992 ; Ferreira, 2011)

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

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4^{ème} étape: l'adsorption.

II. 4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (Koller, 2009).

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992). Les cinétiques ont montré que l'adsorption est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (Bouacherine, 2013).

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Dans le cas de notre étude de l'adsorption du chrome hexavalent sur les adsorbants utilisés, quatre modèles ont été étudiés : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire.

II. 4. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898 ; Belaid et Kacha, 2011 ; Tang et al., 2014) a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption (Crini et Badot, 2007; Aly et al., 2014). Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t

adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Calvet, 2003). En traçant le graphique de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps, si une ligne droite est obtenue, l'adsorption suit alors ce modèle et k_1 (constante de vitesse) peut être évaluée. La loi de vitesse peut alors être exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

L'intégration de l'équation (II.1) pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.2})$$

Où:

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse, q_t (mg.g^{-1}) et q_e sont respectivement les quantités adsorbées par unité de masse à l'instant t et à l'équilibre.

II. 4. 2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Errais, 2011). Ce modèle est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (Crini *et al.*, 2007 ; Aly *et al.*, 2014). La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de ce modèle obéit à la relation suivante (Yang *et al.*, 2015):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de l'équation (II.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{II.4})$$

Où:

k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse et q_e (mg.g^{-1}) la quantité adsorbée à l'équilibre.

II. 4. 3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis entre adsorbat - adsorbant (Jaiswal et al., 2015).

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{II.5})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich (dans les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, ($q_t = 0$ à $t = 0$) et ($q_t = q_t$ à $t = t$)) on obtient la relation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{II.6})$$

Où :

α : taux d'adsorption initial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β : constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g.mg^{-1})

II. 4. 4. Diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été proposé par Weber et Morris (*pore diffusion model* (PDM)) (Weber et al., 1963). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Au cours de son chemin il y a établissement d'un équilibre local le long de la paroi du pore, par adsorption.

Le modèle de la diffusion intra-particule divise l'adsorption communément traitée en trois étapes: le transport du soluté à la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion du film), le transport de soluté dans les pores de l'adsorbant (diffusion dans le pore) et l'adsorption du soluté à la surface intérieure de l'adsorbant (Kul et Koyuncu, 2010). Il est représenté par l'équation qui suit :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{II.7})$$

Où :

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

K_{int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

C : intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, sa valeur donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important (Mall et al., 2005).

La courbe de ce modèle présente une multilinéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes.

La première partie légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée), la deuxième, linéaire, est liée à l'adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticule (adsorption graduelle) et le troisième plateau correspond à l'équilibre (Arris, 2008).

Le coefficient de diffusion D_p est déduit de la formule suivante (Lei et al., 2008):

$$D_p = 0.03 \frac{r_0^2}{t_{1/2}} \quad (\text{II.8})$$

$t_{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm

D_p : coefficient de diffusion intra-particule (cm².s⁻¹)

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, le tracé de la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ donnera un tracé linéaire. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine. Dans le cas où la droite ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption et qu'il y a d'autres mécanismes qui sont impliqués (Sarkara et al., 2003 ; Srivastava et al., 2006).

Si le processus d'adsorption est contrôlé par le transport externe (résistance due à la couche limite), le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps $\text{Ln}C_f = f(t)$ doit être linéaire (Nevskaia et al., 1999).

II. 5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être également définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées sur le solide et les molécules en solution c'est à dire un équilibre adsorbat-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mol.g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mol.l^{-1}) (Ferreira, 2011). L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou pas (Benhamed, 2015).

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, (Luo et al., 2010) car elle fournit des informations sur l'affinité ainsi que sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption (Jiang et al., 2009).

La valeur expérimentale de chaque point de l'isotherme est obtenue grâce à la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (\text{II.9})$$

Où:

q_{ads} : quantité adsorbée (mg.g^{-1}), C_0 : concentration initiale (mg.l^{-1}), C_e : concentration d'équilibre (mg.l^{-1}), V : volume de la solution (l), m : masse de l'adsorbant (g).

II. 5. 1. Types d'isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'équilibre d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption. De nombreux modèles mathématiques peuvent être ajustés aux données expérimentales ; ils doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales. Dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) répertorie cinq types

d'isothermes, qui correspondent chacune à un différent type d'interaction adsorbat-adsorbant et de porosité.

Les bases théoriques pour la classification des isothermes d'adsorption de solutés en solution diluée ont été posées par Giles et al., 1960. Selon leur pente initiale, ces auteurs distinguent quatre grandes catégories d'isothermes (figure I.4).

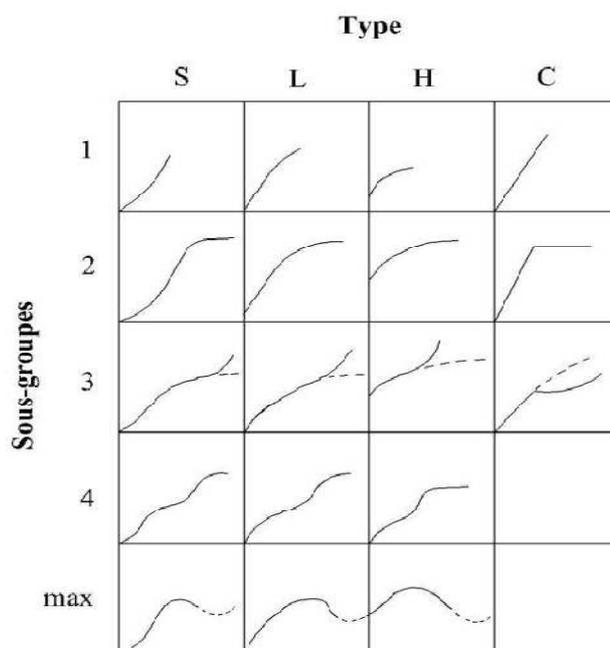


Figure I.4. Classes des isothermes d'après Gilles *et al.* cité par Naib (2006).

🚩 Type S (dite sigmoïdale)

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (Giles et Smith, 1974). Elle indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une

surface de l'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement (Kaikake et al., 2007).

Type L (dite de Langmuir normal)

Ces isothermes indiquent une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (Edeline, 1992). Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H (dite de haute affinité)

Celles-ci ne commencent pas à zéro mais à une valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre positive, indiquant une *haute affinité*, souvent observée pour des solutés absorbés sous forme de micelles ce qui signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale (Edeline, 1992).

Type C (dite de partition constante)

C'est une ligne droite qui signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (*partage constant*). Elle concerne des molécules *flexibles* pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seule l'isotherme de Langmuir a pu être généralisée au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés (Edeline, 1992).

II. 5. 2. Classifications des isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

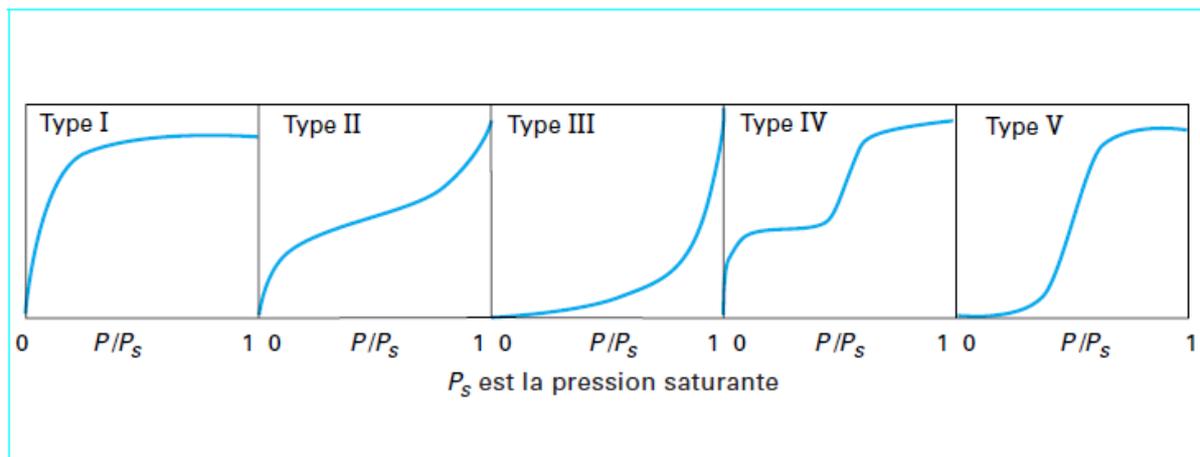


Figure I.5. Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (figure I.5) (Sun et Meunier, 2003) :

✓ **Les isothermes de type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Ces isothermes se caractérisent par un plateau indiquant l'absence de formation de multicouches et sont souvent représentées par le modèle de Langmuir.

✓ **Les isothermes de type II et III** sont observées pour des adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions adsorbat/adsorbat plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant.

✓ **L'isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

✓ **L'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, les interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faibles.

II. 5. 3. Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($q_e = f(C_e)$) dans un solvant à une température donnée. Nous citons ci-dessous les principaux types :

II. 5. 3.1. Isotherme de Langmuir

Sa théorie a été proposée en 1918. Langmuir (Massechelein, 1996) fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes (Derafa, 2014), (Arfaoui et al., 2008) :

- ❖ Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée (Gilles et al., 1960).
- ❖ Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- ❖ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- ❖ Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- ❖ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (II.10)$$

Avec ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

q_{max} : quantité maximale adsorbable par unité de masse (mg.g^{-1})

K_L : constante de Langmuir (l.mg^{-1})

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (Suziki et Ishigaki, 1985):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_L}\right) \frac{1}{C_e} \quad (II.11)$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/q_{max}K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max}$, ce qui permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation, q_{max} et K_L .

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation, qui est considéré comme indicateur plus fiable de l'adsorption. Il est calculé selon l'équation suivante (Sljivic et al., 2009) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.12})$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

Pour une adsorption favorable, R_L est compris entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) tandis que $R_L > 1$ représente une adsorption défavorable, et $R_L = 1$ indique une adsorption linéaire. Si $R_L = 0$, le processus d'adsorption est irréversible (Sen Gupta et Bhattacharyya, 2005).

II. 5. 3.2. Isotherme de Freundlich

Différent du modèle de Langmuir, le modèle empirique de Freundlich (Baccar et al., 2012), proposé en 1926, est l'indicatif d'une surface hétérogène. L'isotherme de Freundlich admet la coexistence de sites d'énergies différentes, la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées et ne prévoit pas de limites supérieures à l'adsorption (Benguella et Yacouta-Nour, 2009). Ce modèle n'est valable que dans le domaine de faibles concentrations (Aboussaoud, 2014) car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (Hemati) :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

K_F : constante de Freundlich ($L \cdot g^{-1}$)

n : facteur d'hétérogénéité

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.14})$$

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que de faibles valeurs de n ($2 < n < 10$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007), alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($1 < n < 2$) à difficile. Cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire (Derafa, 2014).

II. 5. 3.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich suppose une surface hétérogène (Argun et al., 2007). Ce modèle a été appliqué pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique (Benhammou et al., 2005). L'équation de l'isotherme de D-R (Dubinin et Radushkevich, 1947; Akar et al., 2009) est comme suit:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.15})$$

La forme linéaire de l'isotherme de D-R est la suivante (Sljivic et al., 2009 ; Eloussaif et al., 2011 ; Marjavonic et al., 2013):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.16})$$

β est une constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole d'adsorbant ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$), q_m la capacité théorique de saturation et ε le potentiel de Polanyi, lequel est égal à $RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$

q_e : quantité adsorbée par poids spécifique ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre en solution ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

La constante β ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) donne une idée sur la signification de l'énergie libre, E ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et peut être calculée en utilisant la relation suivante (Hobson, 1969; Hasany et Chaudhary, 1996; Dubey et Gupta, 2005; Akar et al., 2009) :

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.17})$$

La valeur de E est utile pour estimer le type de processus de l'adsorption (Erdem et al., 2009 ; Eloussaif et al., 2011). Si E est entre 8 et 16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'échange ionique est le facteur dominant et si $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ c'est une physisorption qui se produit. Pour $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la sorption est dominée par la chimisorption (Dubinin et Radushkevich, 1947; Yadav et al., 2015).

II. 5. 3.4. Isotherme de B.E.T

L'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller, B.E.T, a été proposée en 1938 (Desjardins, 1990). Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration de saturation C_s , (Edline, 1992). On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, elle peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante (Chitour, 1981):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K(C/C_0)}{\left(1 - \frac{C}{C_e}\right) \left[1 - (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (\text{II.18})$$

Où :

C : concentration au temps t

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

q_t : quantité adsorbée au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : capacité de rétention monomoléculaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous (Zermane et Meniai, 2012)

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left[\frac{C_e}{C_0} \right] \quad (\text{II.19})$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption en utilisant l'azote gazeux.

II. 5. 3.5. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Le domaine de validité de cette isotherme exclut les faibles et forts recouvrements. L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007). Une autre hypothèse est que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine valeur maximale (Sljivic et al., 2009 ; Yadav et al., 2015).

Dans des conditions intermédiaires de recouvrement (ni très faible ni total), on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables aux plus grandes chaleurs d'adsorption et inversement pour les sites les moins favorables. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante : (Kozlowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002 ; Gardea et al., 2007)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{II.20})$$

A et b : constantes d'isotherme de Temkin,

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

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

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$)

T : température absolue

La modélisation des différentes isothermes et leur forme linéaire respective sont représentées dans le tableau II.1. Cette modélisation permet la détermination des constantes des différents modèles.

Tableau II.1: Récapitulatif des isothermes proposées

Modèle	Equation de l'isotherme	Forme linéaire	Graphe
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_e}\right) \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin-R	$q_e = q_m \exp(-B\varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$
B.E.T	$\frac{q}{q_m} = \frac{K(C/C_0)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 - (K-1) \frac{C}{C_0}\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_e}{C_0}\right]$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = f\left(\frac{C_e}{C_0}\right)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$

II. 5. 4. Validité des modèles

Les méthodes traditionnelles de détermination des paramètres isothermes et cinétiques, par régression linéaire, semblent donner de bons ajustements aux données expérimentales. Cependant, l'utilisation de R^2 est limitée à résoudre les formes linéaires de l'équation isothermes en mesurant la différence entre les données expérimentales et les données théoriques pour les courbes linéaires seulement, mais pas les erreurs dans les courbes isothermes. Cependant, les paramètres des isothermes non-linéaires ne peuvent être résolus à partir d'équation linéaire. Pour évaluer l'ajustement de l'équation des isothermes aux données expérimentales, différentes fonctions d'erreur ont été utilisées. La racine résiduelle quadratique moyenne d'erreur (RMSE), le test du chi-carré (χ^2) et la somme des carrés des erreurs (SSE) ont été utilisés. Ces erreurs sont définies comme suit (Kilpimaa et al., 2015):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (II.21)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \quad (II.22)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (\text{II.23})$$

Où

$q_{e,exp}$: capacité d'adsorption expérimentale, $q_{e,cal}$: capacité d'adsorption calculée, n : nombre de points expérimentaux.

II. 6. Etude thermodynamique

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par (ΔG°) (KJ.mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie libre, autrement dit la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable spontanément (ΔG°) doit être négative. Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à l'aide d'équations bien connues (Gupta et Rastogi , 2009 ; Gandhi et al., 2011 ; Daneshvar et al., 2012 ; Gusain et al., 2014) :

$$K_c = C_{ad}/C_e \quad (\text{II.24})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{II.25})$$

$$\Delta H^\circ = R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{Kc_2}{Kc_1} \right) \quad (\text{II.26})$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (\text{II.27})$$

K_c : constante d'équilibre

C_{ad} : concentration à l'équilibre des ions métalliques adsorbés

C_e : concentration à l'équilibre des ions métalliques en solution (mg.l^{-1})

R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : température absolue de l'isotherme (K)

ΔG° : enthalpie libre (appelée également fonction de Gibbs)

ΔH° et ΔS° : enthalpie et entropie d'adsorption.

II. 7. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique (Xiao et al., 2001), la porosité (Sawalha et al., 2007), la nature de l'adsorbât (Caraschi et al., 1996), la nature et le choix de l'adsorbant (Chitour 2004), la polarité (Argun et al., 2007), le pH (Xiao et al., 2001) et la température (Navarro et al., 1996).

II. 8. Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- la rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleur, odeur ou saveur désagréable, voir une toxicité
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- le séchage, purification et désodorisation des gaz
- le raffinage des produits pétroliers
- la catalyse de contact
- la déshumidification et la désodorisation de l'air
- la récupération des solvants volatils et de l'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 donné) (Koller, 2009).

Références bibliographiques

Aboussaoud W., Etude du rôle d'adsorbants alumino-silicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2014).

Akar S.T., Yetimoglu Y. & Gedikbey T., Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination* 244 (2009) 97-108.

Aly Z., Graulet A., Scales N. & Hanley T., Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 3972-3986.

Arfaoui S., Frini-Srasra N. & Srasra E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222 (2008) 474-481.

Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. & Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 77-85.

Arris S., Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat, université de Constantine (2008).

Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M. & Blánquez P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* 211(2012) 310-317.

Belaid K.D. & Kacha S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Journal of Water Science* 24 (2011) 131-144.

Benguella B. & Yacouta-Nour A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chimie* 12 (2009) 762-771.

Benhamed I., Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2015).

Benhammou A., Yaacoubi A., Nibou L., & Tanouti B., Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) 320-326.

Bouacherine S., Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de magister, université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras (2013).

Calvet R., Terce M. & Arvieu J. C., Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption. In Annales agronomiques 31 (1980) 385-427.

Calvet R., Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole (2003).

Caraschi J.C., Campana F., Curvelo S.P. & Preparacao A.A.S., Caracterizacao de Polpas para dissolucao obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar: Ciência Tecnologia de Alimentos 31 (1996) 24-29.

Chaouch N., Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de doctorat, université Hadj Lakhdar, Batna (2014).

Chitour C., physico-chimie des surfaces, Edition OPU, V2 (2004) Alger.

Chitour S.E., Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger (1981).

Crini G. & Badot P.M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxidation chimique. Presses universitaires de Franche Comté, (2007).

Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M. S., Khataee A. & Converti A., Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Chemical engineering journal 195 (2012) 297-306.

Derafa G., Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2014).

Desjardins R., Le traitement des eaux 2^e edition, Montréal, janvier (1990).

Dubey S. S. & Gupta R. K., Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study. Separation and purification technology 41(2005) 21-28.

Dubin M.M. & Radushkevich L.V., Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section 55 (1947) 331–333.

Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux. 2^e édition CEBEDOC, Liège, (1992).

Eloussaief M., Kallel N., Yaacoubi A. & Benzina M., Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 1024-1031.

Erdem B., Özcan A., Gök Ö. & Özcan A. S., Immobilization of 2, 2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 418-426.

Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).

Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Toledo I. & Moreno-Castilla A.C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. Langmuir 14 (1998) 1880-1886.

Gaballah I. & Kilbertus G., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration 62 (1998) 241-286.

Gandhi M. R., Kousalya G. N. & Meenakshi S., Removal of copper (II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite. International journal of biological macromolecules 48 (2011) 119-124.

Giles C. H., Smith D. & Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science 47 (1974) 755-765.

Gilles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N. & Smith D.J., A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solid. Journal of Chemical Society 10 (1960) 3973-3993.

Guignard D., L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, (1992).

Gupta V. K. & Rastogi A., Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 396-402.

Gusain D., Bux F. & Sharma Y. C., Abatement of chromium by adsorption on nanocrystalline zirconia using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids* 197 (2014) 131-141.

Hamdaoui O. & Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.

Hasany S. M. & Chaudhary M. H., Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, 47 (1996) 467-471.

Hemati M., L'adsorption Industrielle, ENSIACET A7.

www.inptoulouse.fr/resources/document/.../01Extrait_adsorption_sechage. PDF

Hobson J. P., Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 2720-2727.

Jaiswal A., Mani R., Banerjee S., Gautam R. K. & Chattopadhyaya M.C., Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium(VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 52-61.

Jiang M.Q., Wang Q.P., Jin X.Y. & Chen Z.L., Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 332-339.

Kaikake K., Hoaki K., Sunada H., Dhakal R. P. & Baba Y. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd(II). *Bioresource Technology* 98 (2007) 2787-2791.

Kilpimaa S., Runtti H., Kangas T., Lassi U. & Kuokkanen T., Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates

from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1354-1364.

Koller E, Aide-mémoire Génie chimique, 3^e édition Dunod, Paris, 2001, 2005, 2009

Kozłowski. CA. & Walkowiak. W., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research* 36 (2002) 4870-4876.

Kul A. R. & Koyuncu H., Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 332-339.

Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.

Lei L., Li X. & Zhang X., Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology* 58 (2008) 359-366.

Lemlikchi W., Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou (2012).

Luo P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yong, Liu J., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research* 44 (2010) 1489-1497.

Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K. & Mishra I.M., Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61(2005) 492-501.

Marjanović V., Lazarević S., Janković-Častvan I., Jokić B., Janačković D.j. & Petrović R., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* 80-81 (2013) 202-210.

Massechelein W.J., Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Eddition. CER, Doc Sprliege (1996).

Navarro R.R., Sumi K., Fujii N. & Matsumura M., Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethylene amine. *Water Research* 30 (1996) 2488-2494.

Nevskaia D.M., Santianes A., Munoz V. & Guerrero-Ruizi A., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: An Adsorption and kinetic study. *Carbon* 37 (1999) 1065-1074.

Noll K. E., Gournaris V. & Hou W.S., Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers (1992).

Roundhill. D.M. & Koch. H.F., Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions. *Chemical Society Reviews* 31 (2002) 60-67.

Sarkara M., Acharya P.M. & Bhattacharya B., Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (2003) 28-32.

Sawalha M. F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M. & Gardea-Torresdey J. L., Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal Chemistry. Thermodynamics*, 39 (2007) 488-492.

Sen Gupta S. & Bhattacharyya K.G., Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science* 30 (2005) 199-208.

Šljivić M., Smičiklas I., Pejanović S. & Plećaš I., Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science* 43 (2009) 33-40.

Sljivic M., Smiciklas I., Plecas I. & Mitric M., The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu²⁺ ions. *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 80-88.

Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B. & Mishra I.M., Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272 (2006) 89-104.

Sun L.M. & Meunier F., Adsorption Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*. (2003) **J 2730**.

Suzuki T., Ishigaki K. & Ayuzawa N., Removal of toxic Pb²⁺ ions by synthetic hydroxyl-apatites. *Chemical Engineering Communications* 34 (1985)143-151.

Tang L., Fang Y., Pang Y., Zeng G., Wang J., Zhou Y., Deng Y., Yang G., Cai Y. & Chen J., Synergistic adsorption and reduction of hexavalent chromium using highly uniform polyaniline–magnetic mesoporous silica composite. *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 302-312.

Weber W. J., McGinley P. M. & Katz L. E., Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* 25 (1991) 499-528.

Weber W. J. & Morris J. C., Kinetics of adsorption on carbon solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers* 89 (1963) 31-39.

Weber W. J. & Smith J. M., Simulation and Design models for adsorption processes. *Environment Science Technology* 21 (1987) 1040-1050.

Xiao B., Sun X.F. & Sun R., The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability* 71 (2001) 223-231.

Yadav D., Kapur M., Kumar P. & Mondal M. K., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) 402-409.

Yang J., Yu M. & Chen W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 414-422.

Zermane S. & Meniai A.H., Experimental study of competitive adsorption of heavy metals and organic matter for the phosphoric acid purification. *Energy Procedia* 18 (2012) 888-895.

III. Kaolin

III. 1. Généralités

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ (Soro, 2003). La kaolinite, résulte de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale. Les roches de kaolin, sont plutôt déposées dans des poches qu'en vastes couches stratifiées et elles sont relativement exemptes d'impuretés minérales. Leur grain est grossier et elles ne sont pas aussi plastiques que la plupart des argiles sédimentaires (Zibouche, 2009).

Selon Grim (1968), le mot kaolin est utilisé pour définir une roche qui contient de la kaolinite comme principal constituant, ainsi que pour nommer le produit résultant du traitement de cette roche. Il s'agit d'une roche à granularité fine (argileuse), normalement avec une basse teneur en fer, de couleur blanche ou presque blanche. En plus de la kaolinite, les autres constituants ordinaires sont l'halloysite, la gibbsite, les oxy-hydroxydes de fer, l'anatase et le quartz (Brandao, 2007).

III. 2. Composition chimique

Le kaolin est essentiellement composé d' Al_2O_3 , SiO_2 et d' H_2O en teneurs massiques suivantes: 36,53% d' Al_2O_3 , 46,50% de SiO_2 et 13,95% de H_2O ; sa masse molaire est de 258 g. Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère comme meilleur type de kaolin celui qui contient en pourcentage massique 45.5%, d'alumine et ce dernier est rare dans la nature.

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante. Cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles (Caillere et al., 1982 ; Bich, 2005).

III. 3. Structure cristalline

La kaolinite est un aluminosilicate constituée d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques (figure I.6), ayant en commun des anions O^{2-} (T/O). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales formées

par des empilements de feuillets de type 1/1 (Calvet, 2003 ; Jozja, 2003), de formule structurale $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ (Pédro, 1994). Le feuillet ne porte pas de charge élémentaire, il est donc électriquement neutre.

Le feuillet de kaolinite est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ayant en commun des anions O^{2-} (T/O). La formule générale de cette argile est : $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$. La représentation schématique de la structure de la kaolinite est donnée par la figure (I.7) (Flogeac 2004).

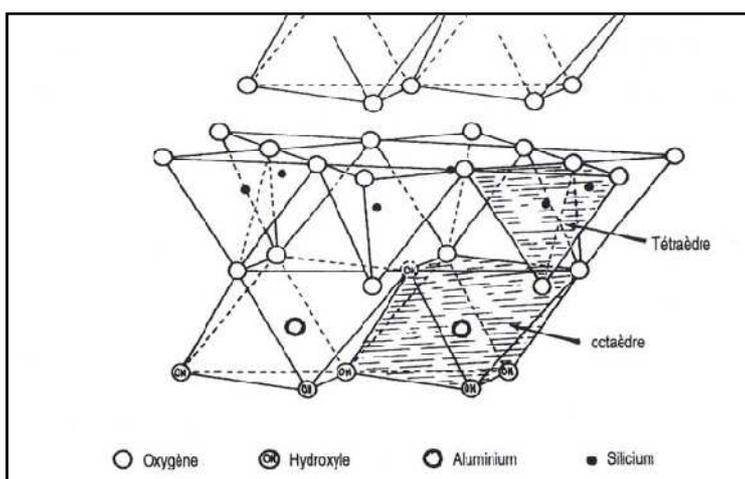


Figure I. 6. Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet (Calvet 2003)

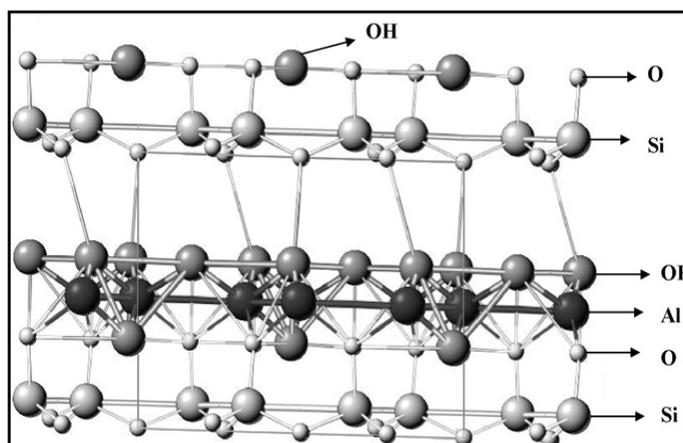


Figure I.7. Structure de la kaolinite (Nandi et al. 2009)

Le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles OH^- de l'octaèdre, et celui contenant les ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre, ce qui se traduit par de fortes liaisons qui empêchent l'hydratation entre les couches (Benguella et Yacouta-Nour, 2009).

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, **O. LIETARD (1977)** (Lietard, 1977) a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO₄ (figure I.8). On note différents types de liaisons :

- des liaisons Si-O et Si-OH
- des liaisons Al-O et Al-OH

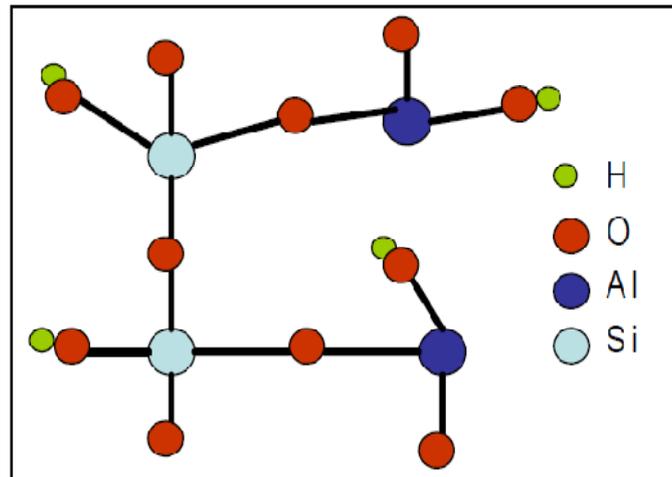


Figure I.8. Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite

III. 4. Formation

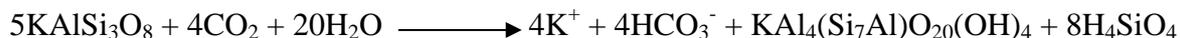
III. 4. 1. Kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme le cas du kaolin de Tamazert (Est algérien), sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant les eaux de surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent leur caractère acide, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie (Helgeson et al., 1969) ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite selon l'équation suivante (Konta, 1979) :



Si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite (Konta, 1979) selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite (Konta, 1979):



D'après Helgeson et Mackenzie (Helgeson et al., 1969), dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques.

III. 4. 2. Kaolins secondaires ou sédimentaires

La formation de kaolins dits secondaires ou sédimentaires peut être entraînée par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

III. 4. 2. 1. En eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'en suit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

III. 4. 2. 2. En eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.).

La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés, autres que la kaolinite, qu'il contient ainsi que de la nature et la concentration des impuretés. Les kaolins seront d'autant plus réfractaires qu'ils seront plus purs. De plus les impuretés rendent les matériaux unis, moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de température (Hellal, 2006).

III. 5. Nature des liaisons

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaisons :

❖ Liaison covalente ou liaison par électrons partagés

Elle est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant une seule case quantique. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène

❖ Liaison ionique

Elle est polarisée et présente un pôle négatif et un pôle positif. Le bilan global de cet état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositif. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes (Bich, 2005).

❖ Liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée

Dans la liaison à caractère ionique partielle, l'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre, l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène.

❖ L'électronégativité

L'électronégativité est une notion qui cherche à caractériser, par une seule grandeur, la tendance des atomes à gagner ou à perdre des électrons. Elle intervient dans la formation des édifices moléculaires. Elle est, par conséquent, une grandeur définie artificiellement dans une échelle numérique arbitraire. Celle de Pauling est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaisons. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0,7 et 4 sans unité (Pauling, 1932).

L'échelle de Pauling donne les électronégativités, notées X , des atomes : $X_{Al} = 1,5$, $X_{Si} = 1,8$, $X_{O} = 3,5$. D'après la théorie de **L. PAULING en 1932** (Pauling, 1932), l'ionicité, notée I , d'une liaison entre deux atomes A et B et qui mesure le pourcentage ionique de la liaison A-B, s'exprime par une relation de la forme:

$$I(A - B) = 100 \left\{ 1 - \exp - \left(\frac{(X_a - X_b)^2}{4} \right) \right\} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

X_a : représente l'électronégativité de l'atome A

X_b : représente l'électronégativité de l'atome B

Selon PAULING, les grandeurs et les spécificités des liaisons Al-O et Si-O peuvent être présentées comme suit :

- La liaison Al-O et Si-O présente respectivement un caractère ionique de 63% et 51%.
- Les liaisons Si-O ont un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al-O qui sont légèrement ioniques ce qui explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte.
- Les liaisons covalentes forment des liaisons fortes, résistantes et stables. Leur énergie est de 200 à 400 kJ alors que celle des liaisons ioniques est plus faible, de l'ordre de 20 kJ ce qui les rend plus faciles à briser.

Par contre pour les liaisons interfoliaires nous avons :

- Les liaisons interfoliaires, dont dépend directement la stabilité de l'édifice, et qui font intervenir les atomes d'hydrogène.
- Le proton (hydroxyle externe) qui est à la surface du feuillet, et qui se trouve à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique SiO_4 du feuillet suivant.
- L'hydroxyle qui est à l'origine de la liaison entre les feuillets et qui subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals) (Chouchane, 2009).

III. 6. Transformation thermique des argiles kaolinitiques

Comme la plupart des matériaux naturels, les minéraux argileux subissent des transformations de phases lors de leur chauffage. Plusieurs études ont été faites à propos de ce phénomène, notamment dans le cas des minéraux kaolinitiques.

La kaolinite subit un certain nombre de transformations thermiques observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I.9). Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent.

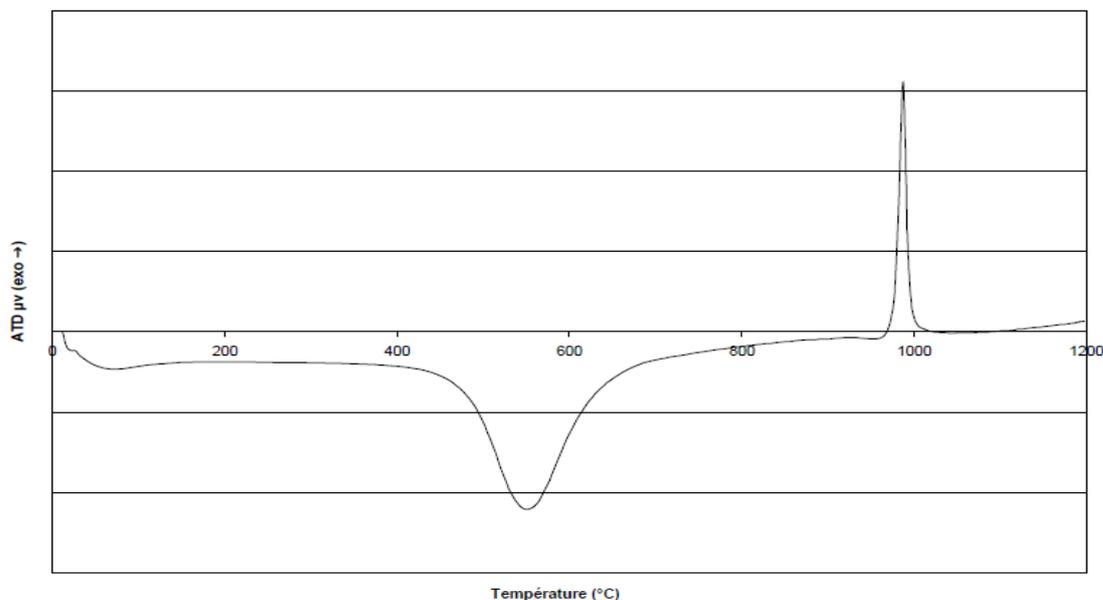


Figure I.9. Analyse thermique différentielle (ATD) (Bich, 2005)

La courbe d'ATD d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes :

✚ **La déshydratation** (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C)

Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

✚ **La déshydroxylation** (pic endothermique de grande amplitude vers 500°C)

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite (Brindley et al., 1959 ; Brindley et al., 1967 ; Horvath et al., 1980). La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation (Gniewek, 1987).

✚ **La recristallisation** (pic exothermique vers 1200°C)

La métakaolinite subit un réarrangement structural : elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

III. 7. Domaines d'applications

Le kaolin est un minéral industriel exceptionnel, largement utilisé comme matériau de construction, de granules pour revêtements de toiture et de matériel de fonderie. Il est surtout

utilisé comme matière de charge dans les pâtes et papiers, dans les plastiques, les peintures, les caoutchoucs et dans la fabrication de produits céramiques classiques. Il sert aussi d'ingrédient introduit par lots lors de la production de fibre de verre de type textile, et dans une moindre mesure, dans la préparation de produits pharmaceutiques, d'additifs alimentaires, d'agents de blanchiment, de plâtre, de matières filtrantes, de cosmétiques et de détergents (Soro, 2003 ; Decarreau, 1990 ; Bich, 2005).

Le kaolin est caractérisé par une acidité naturelle de sa surface et une surface spécifique importante, ceci explique la propriété catalytique de ce type de matériau qui est utilisé par exemple dans la polymérisation catalytique du THF (Salvador et Pons, 2000) et pour supporter les ions Cu^{+2} destinés pour des processus catalytiques hétérogènes (Marcill, 2003).

Références bibliographiques

Benguella B. & Yacouta-Nour A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. C. R. Chimie 12 (2009) 762-771.

Bich C., Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin; évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de doctorat, université de Lyon (2005).

Brandao L., Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine (2007).

Brindley G.W. & Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society 42 (1959) 311-324.

Brindley G.W., Sharp J.H., Patterson J.H. & Narahari A., Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy 52 (1967) 201-211.

Caillere S., Henin S. & Rautureau M., Minéralogie des argiles. Paris: Masson, 1982, p189.

Calvet R., Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris (2003).

Chouchane T., Synthèse, caractérisation et application de Matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, université Badji Mokhtar, Annaba (2009).

Decarreau A., Matériaux argileux, structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris (1990).

Flogeac K., Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse de doctorat, université de Reims (2004).

Gniewek J., Réactivité des Montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil. Thèse Lyon: INSA de Lyon (1987).

Helgeson H. C., Garrels R. M. & Mackenzie F. T., Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions : II applications Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 455-481.

Hellal R. Etude et caractérisation d'un réfractaire a base de K.T. (Kaolin de Tamazert). Mémoire de magister, université Mentouri, Constantine (2006).

Horvath I. & Kranz G., A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements. Silikaty 24 (1980) 149-156.

Jozja N., Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse doctorat de l'université d'Orléans (2003).

Konta J., Deposits of ceramic raw materials, monograph 1.1.3, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics (1979).

Lietard O., Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse Nancy: INP Lorraine (1977).

Marcill C., catalyse acido-basique application au raffinage de la pétrochimie, v1et 2 Techinp, (2003) 2 9-21 Paris

Nandi B.K., Goswami A. & Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 387–395.

Pauling L. (1932) Nature de la liaison chimique. Paris, PUF, 949, 112.

Pédro G., Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris p665 (1994).

Salvador S. & Pons O. A semi-mobile flash dryer/calciner unit to manufacture pozzolana from raw clay soils-application to soil stabilization. Construction and Building Materials, 14 (2000) 109-117.

Siaka Soro N., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat, université de Limoges (2003).

Zibouche F. née OUBELLIL, Phénomènes physico-chimiques liés aux transformations des kaolins. Thèse de doctorat, université Boumerdes (2009).

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

I. Préparation des adsorbants

I. 1. Géologie et situation géographique du kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert est une argile blanchâtre dont le gisement situé dans la région d'El-Milia (Est algérien) fut découvert en 1925. Il est exploité depuis 1932 (Belamri, 2008 ; Rebia, 2006).

Ce kaolin est un des gisements dans le monde qui se sont surtout formés par un processus d'altération hydrothermale (Merabet et Belkacemi, 2003) de feldspaths riches en élément potassium. Ce gisement représente une capacité de réserve minière (KHD, 1983) d'environ 2.5 millions de tonnes. L'aspect géologique est caractérisé par l'existence de deux faciès : l'un est le kaolin sableux constitué de couches sédimentaires superficielles, qui recouvrent un second faciès de gneiss kaolinisé situé en profondeur. Le massif kaolinique se forme généralement par un processus de transformation de minéraux tel que le quartz, ce qui explique son abondance dans le gisement.

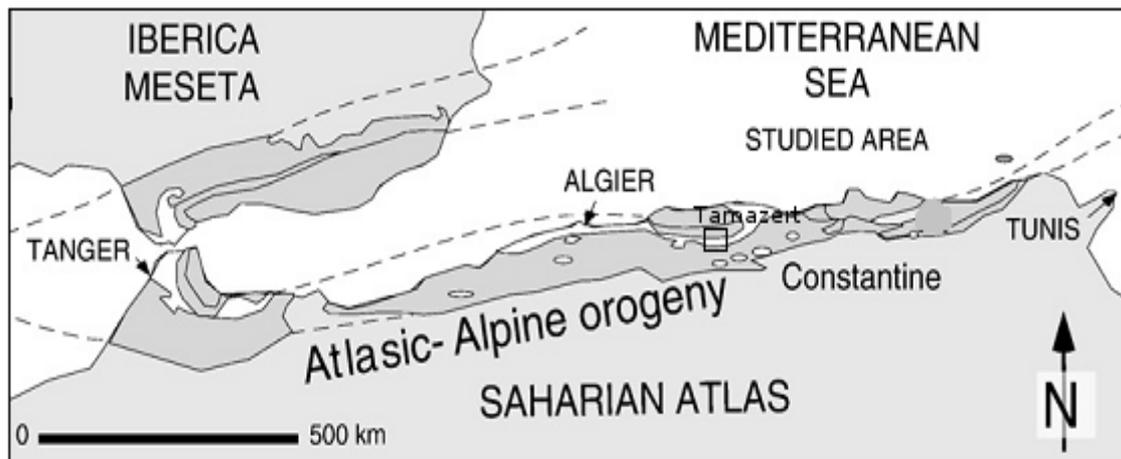


Figure II.1. Situation géographique du gisement de Tamazert (Renac et Assassi ,2009)

I. 2. Préparation du kaolin

I. 2.1. Préparation du kaolin naturel (KN)

Les roches blanches du kaolin naturel ont été bien broyées dans un broyeur **Retsch GmbH 5657 type SK1**. La poudre obtenue a été purifiée par une solution d'HCl (0.1 N) puis filtrée. La pâte filtrée est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH de sa suspension, puis filtrée et séchée à une température d'environ 105 C°.

I. 2. 2. Préparation du kaolin activé thermiquement (KT)

L'échantillon de kaolin est calciné (activé thermiquement) à une température de 500°C pendant six heures de temps dans un four électrique de type **Nabertherme (Allemagne)** préalablement programmé à 16°C/min.

I. 2. 3. Préparation du kaolin activé chimiquement (KC)

Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 30 g de kaolin naturel avec 300 ml de solution d'acide nitrique (10%) ; le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ébullition avec maintien de cette température constante tout le long du processus d'activation.

L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive détruise les minéraux argileux. Le temps de contact est initialement fixé à 1 heures à partir de l'instant où la température de la suspension atteint environ 98 °C.

Par la suite l'argile activée est filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la suspension se stabilise. Après le lavage, l'argile obtenue est séchée dans l'étuve à $T < 105^{\circ}\text{C}$.

II. Caractérisation des adsorbants

Les kaolins sont caractérisés grâce à plusieurs techniques, comprenant l'analyse granulométrique, la composition chimique, le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), la mesure de la surface spécifique par la méthode *BET*, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *IRTF*, la diffraction des rayons X (*DRX*). La microscopie électronique à balayage (*MEB*) est aussi utilisée pour observer la morphologie et la structure de l'argile (Singh et Gilkes, 1992 ; Robertson et Eggleton, 1991). En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

II. 1. Analyse granulométrique

Les différentes granulométries des échantillons sont déterminées par l'utilisation d'un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes type **controlab**. Après purification et broyage, le kaolin a été passé à travers une série de tamis (630µm, 500 µm, 315µm, 200µm, 125 µm et 80µm). La granulométrie de nos particules est comprise entre 80 et 630µm.

II. 2. Composition chimique

L'étude de la composition chimique de notre kaolin a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X. Cette technique est basée sur l'analyse du spectre émis par un échantillon excité par une source primaire de rayons X. Ce spectre dit de fluorescence est caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon. C'est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Sa sensibilité peut atteindre le ppm (1 partie par million = 10^{-4} %). Cette méthode permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative. Cette étude a été réalisée en utilisant un appareil de type **ARL thermo scientific perform X**.

II. 3. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérivé du pH (Jin et Row, 2005).

Pour cela on place 20 ml d'eau distillée dans des tubes en pyrex et on ajuste le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition d'une solution de NaOH ou d'HCl (0.1M). On ajoute ensuite dans chaque tube 0,1 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h et le pH final est alors déterminé. En portant sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne le point isoélectrique.

II. 4. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Taller)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés sous vide à 100°C pendant au minimum 22h sous balayage d'azote. L'échantillon est introduit minutieusement au fond d'une ampoule porte échantillon en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est assuré à l'aide d'une poche thermique, fixée par une pince à l'embout de l'ampoule. L'étape de dégazage vise à désorber les espèces chimiques entre autre, les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface des particules. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide à 77 K.

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons ont été réalisées dans un appareil **Micromeritics ASAP2010** dont la cellule de mesure est traversée par un gaz (azote). Seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est mesurée.

II. 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *TFIR*

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant (Kushwaha et al., 2014). Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. C'est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Fina et Abbenhuis, 2006).

Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR **8400S Shimadzu** utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400-4000 cm^{-1} .

II. 6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Il est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet, à partir d'un bombardement d'électrons sur un matériau, d'obtenir des images numériques des morphologies des matériaux.

Le microscope utilisé est de marque **JSM.6390LV** et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

II. 7. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Guinier, 1964) à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Avec

λ : longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,5418$).

θ : angle entre le faisceau incident et les plans diffractants

d : distance réticulaire entre les plans diffractants

n : ordre de la diffraction

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin et θ l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n l'ordre de la diffraction.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre, **BRUKER D8 ADVANCE**. Cet appareil fonctionne sous une anticathode en cuivre sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle 2θ variant de 5 à 90 degrés.

III. Mesures spectrophotométriques

Lors de ce travail le chrome a été dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire sous forme de complexe avec le 1,5 diphénylcarbazine à une longueur d'onde de 540nm en utilisant la méthode de la courbe d'étalonnage. Nous avons utilisé un spectrophotomètre **JENWAY 6540** programmable (figure II.2) géré par un ordinateur. C'est un appareil à double faisceaux, il permet la mesure de l'absorbance, de la transmittance ainsi que le suivi de la variation de l'absorbance en fonction du temps lorsqu'il travaille en mode cinétique. Il permet de mesurer l'absorbance dans le domaine de la longueur d'onde 190-1100 nm avec compensation automatique.

Les longueurs d'ondes imposées sont d'une précision de 0,1 nm et une reproductibilité de 0,2 nm, alors que l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et une reproductibilité de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,3 et 2 (chiffres annoncés par le constructeur).

La source lumineuse est constituée de deux lampes s'échangeant automatiquement, l'une au deutérium (UV) et l'autre à filament de bromure de tungstène (Visible). Nous avons travaillé avec des cuvettes de 10mm d'épaisseur.

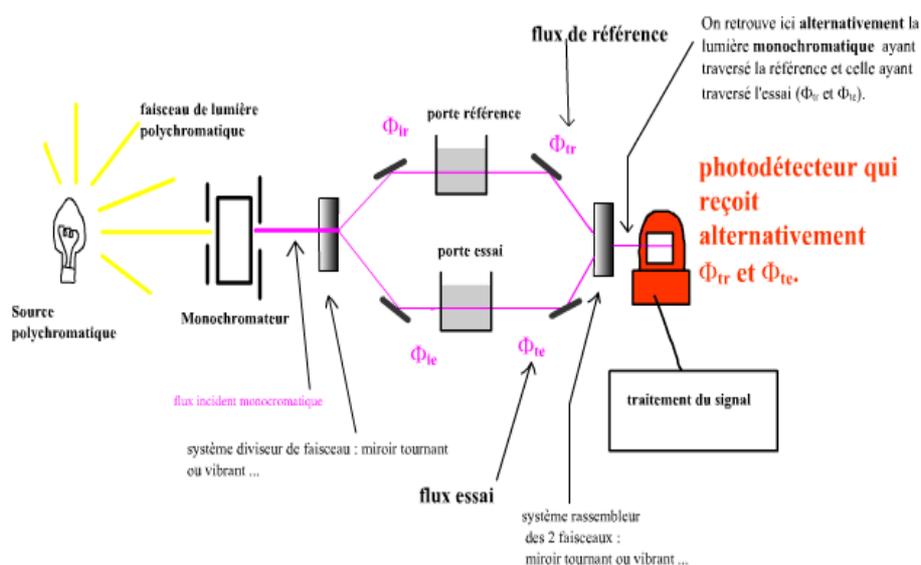


Figure II.2. Schéma optique d'un spectrophotomètre

Globalement un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispositif et le détecteur. Ces trois parties peuvent se présenter séparément, mais classiquement pour les appareils d'analyse chimique, elles sont

intégrées dans un même bâti. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique après ou avant le système dispositif selon le type de détecteur (Kebiche et al., 2008 ; Burgot et Burgot, 2002 ; Daniel, 2003).

Le pH-mètre utilisé est de type **HANNA 211**, muni d'une électrode combinée en verre Orion pH Ross 8102. L'électrode est remplie avec une solution de KCl 3 M. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampon Orion de pH 4,01, 7,01 et 9,01. L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un agitateur rotateur.

IV. Réactifs utilisés

Dichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Fluka
1,5 diphenylcarbazide ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)	Prochima
Acide chlorhydrique (HCl)	Fluka (36,5 %, d = 1,18)
Acide nitrique (HNO_3)	Sigma Aldrich (69%, d=1,51)
Acide sulfurique (H_2SO_4)	Sigma Aldrich (95-97%, d=1,84)
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Carlo Erba (98 %)
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	Sigma Aldrich

Les relatifs utilisés sont de qualité pure pour analyses.

Références bibliographiques

Belamri Z., Elaboration et caractérisation des matériaux poly cristallins à base de kaolin DD et KT2. Mémoire de magistère, université de Constantine (2008).

Burgot G. & Burgot J.L., Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales. Lavoisier (2002).

Daniel C. Harris, Quantitative chemical analysis, 6^e édition, Freeman and Company (2003).

Fina A. & Abbenhuis H.C.L., Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 1064-1070.

Guinier. A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris, p 740 (1964).

Jin Y. & Row K.H., Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer. Korean Journal of Chemical Engineering 22 (2005) 264 -267.

KHD. Humboldt Wadag AG. Etude technique et économique de mise en valeur du gisement de kaolin de Tamazert. Phase 1. Rapport intermédiaire (1983).

Kushwaha A.K., Gupta N. & Chattopadhyaya M.C., Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society 18(2014) 200–207.

Merabet D. & Belkacemi H., Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie). In Annales de Chimie Science des Matériaux 28 (2003) 61–83.

REBIA L., Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin de Tamazert. Mémoire de magistère, université de Constantine (2006).

Renac C. & Assassi F., Formation of non-expandable 7Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria. A geochemical and stable-isotope study. Sedimentary Geology 217 (2009)140-153.

Robertson I. D.M. & Eggleton R. A., Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. Clays and Clay Minerals 39 (1991)113-126.

Senhadji O. K., Kebiche S. O., Sahi S., Kahloul N., Tingry S., Benamor M. & Seta P., Extraction du Cr (VI) par membrane polymère à inclusion. *Sciences & Technologie A*, 27 (2008) 43 -50.

Singh B. & Gilkes R. J., Weathering of a chromian muscovite to kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 39 (1991) 571-579.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons les caractéristiques de nos différents adsorbants ainsi que l'étude de leur capacité d'adsorption du chrome (VI). Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Nous avons ensuite tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, d'Elovich et le modèle de la diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption du chrome (VI). Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques dont ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

I. Caractérisation des adsorbants

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la caractérisation du kaolin à savoir : l'analyse granulométrique, la composition chimique, le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), la surface spécifique (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *TFIR*, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX).

I. 1. Analyse granulométrique

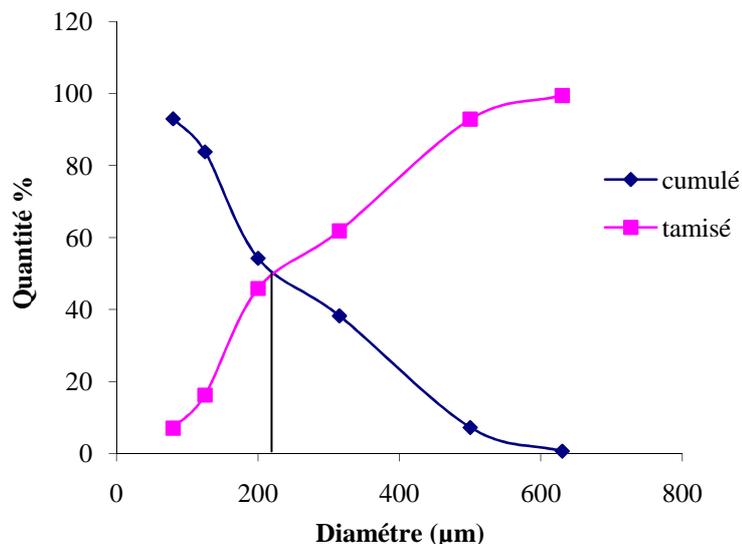


Figure III.1. Distribution granulométrique du kaolin

D'après l'analyse granulométrique représentée par la figure III.1 on peut déduire que le diamètre moyen (D50) des particules de ce matériau est approximativement égal à 225 µm.

I. 2. Composition chimique

L'analyse élémentaire de nos adsorbants a été réalisée afin de déterminer leur composition chimique en termes de pourcentage d'oxydes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Composition chimique des kaolins étudiés (%)

Adsorbants	Composition massique %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	CaO	MnO	autres	PF
KN	67,9	18,60	1,22	3,18	0,39	0,038	0,22	0,07	0,03	2,67	5,68
KT500°C	69,9	23	0,21	1,17	3,84	0,048	0,001	0,16	0,001	0,8	0,87
KC 10%	67,51	23,3	0,2	1,19	3,66	0,04	0,001	0,16	0,001	3,068	0,87

D'après les résultats fournis par l'analyse élémentaire, nous constatons une dominance en Al₂O₃ et SiO₂ dont la somme est de l'ordre de 86,5%, 92,9% et 90,81% pour, respectivement, le kaolin naturel, activé thermiquement et chimiquement. Les oxydes restants demeurent avec un pourcentage massique faible.

La perte au feu, pour nos différents adsorbants, estimée à 5,68 % ; 0,87% et 0,87% du poids moléculaire de la kaolinite, suggère que notre argile n'est pas constituée de kaolin pur (Chouchane et al., 2013).

I. 3. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

L'étude du caractère acide ou basique de nos matériaux a été réalisée par la détermination du point isoélectrique (point de charge nulle). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.2.

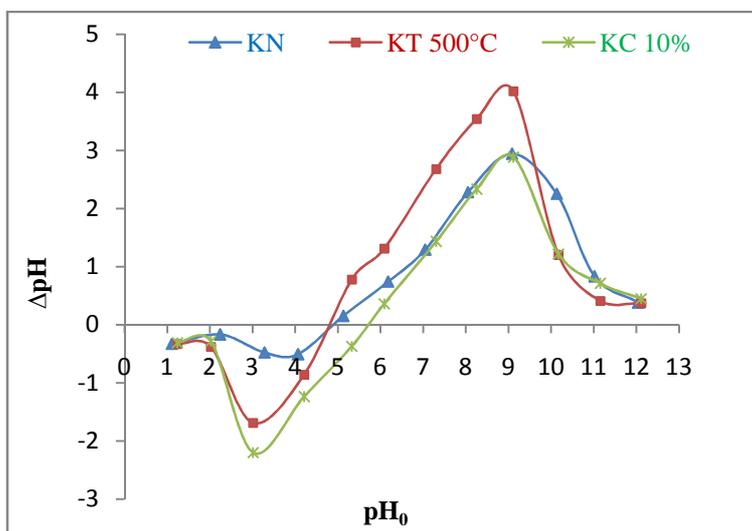


Figure III.2. Points isoélectriques des adsorbants utilisés

($m = 0,1g$, $V = 20 ml$, $vit = 7 tr/min$ et $t = 24h$).

Les valeurs de pH_{pzc} de KN, KT 500°C et de KC 10% sont respectivement égales à 4,90 ; 4,80 et à 5,70 ce qui suggère que les kaolins préparés dans cette étude ont un caractère acide.

I. 4. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Taller)

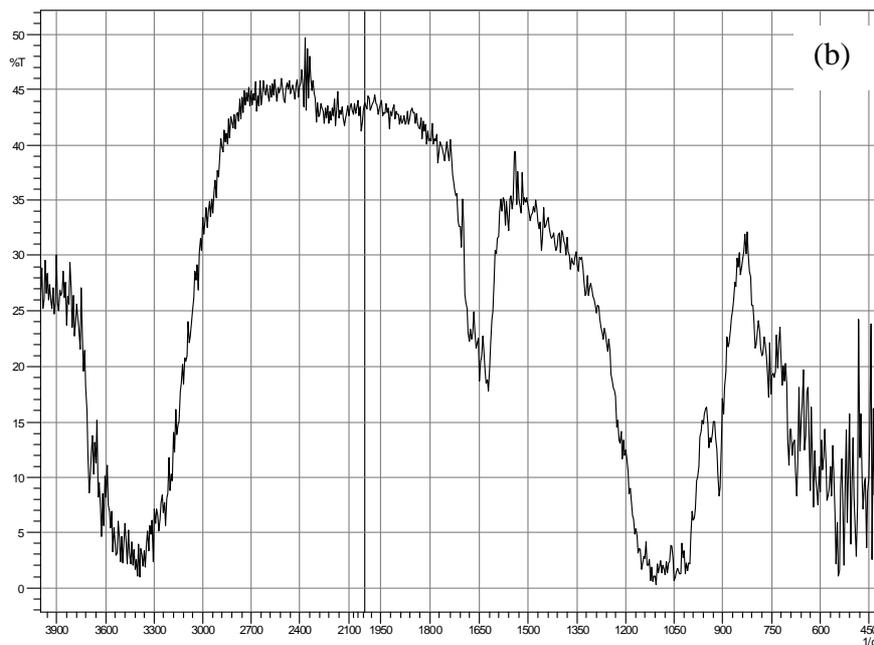
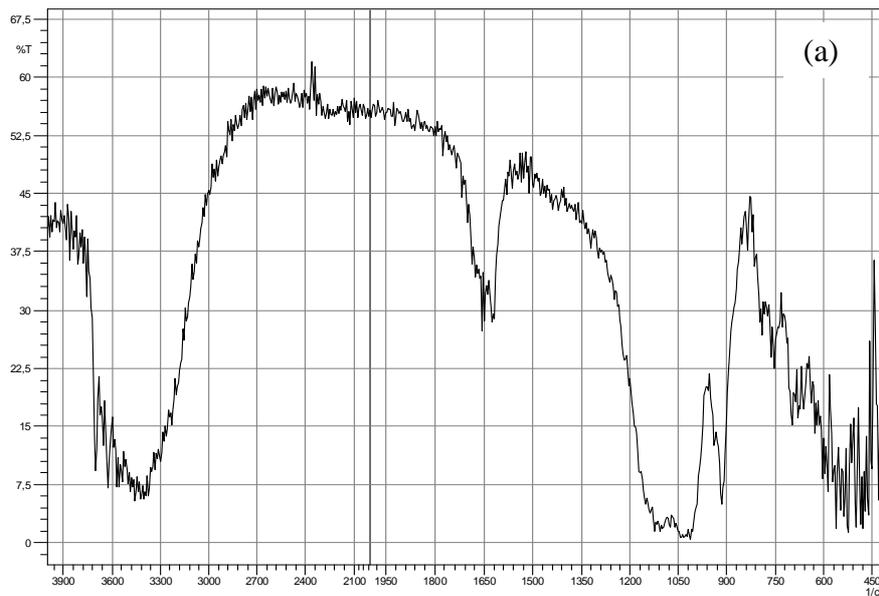
Les surfaces spécifiques de nos différents adsorbants ont été déterminées par BET et leur valeur respective est représentée dans le tableau III.2.

Tableau III. 2. Surfaces spécifiques des différents adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
KN	14 ,035
KT 500°C	11,915
KC 10%	9,452

D'après les résultats, on remarque que la surface spécifique du kaolin naturel est plus grande que celles des deux autres adsorbants. La diminution de la surface spécifique du kaolin activé thermiquement (500°C) pourrait être due à la formation de phases minérales plus compactes tel que le corundum (Akar et al., 2009). Il est à noter que l'étude de l'activation thermique a été réalisée à différentes températures et que le résultat optimal a été obtenu à 500°C.

I. 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *TFIR*



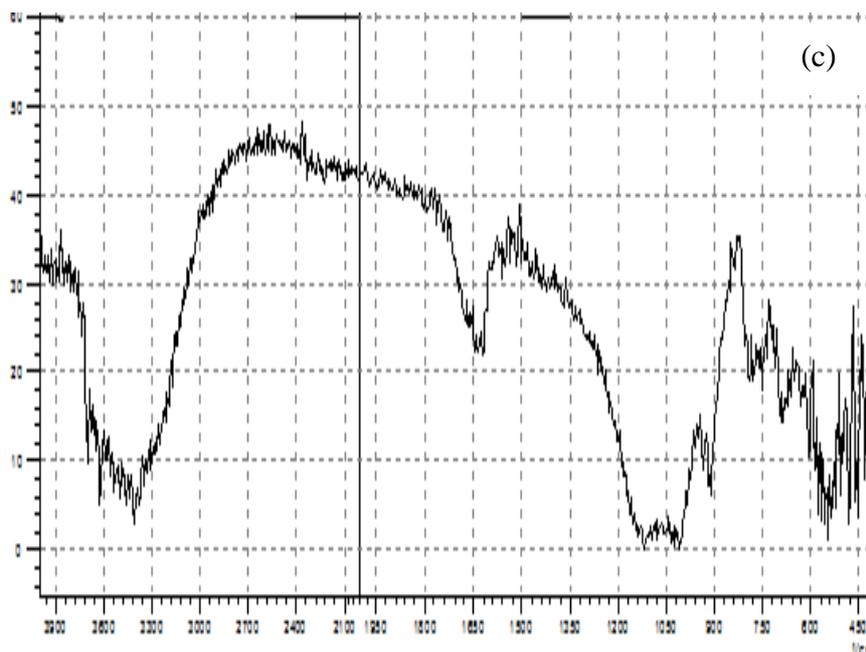


Figure III.3. Spectres IR du : (a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

La spectroscopie est une technique importante utilisée dans le but d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

D'après les spectres IR obtenus (figure III.3) on observe les bandes suivantes :

3400-3500 cm^{-1} : cette large bande est généralement attribuée aux groupements hydroxyles OH^-

1630-1700 cm^{-1} : cette bande correspond à la vibration de la molécule d'eau

752-789 cm^{-1} : cette dernière caractérise l'élongation de la vibration de la liaison Si-O-Al

1095 cm^{-1} : elle dénote l'élongation de la liaison Si-O

540 cm^{-1} : elle indique l'élongation de la liaison Al-O-OH

913 cm^{-1} : elle est attribuée à l'élongation de la liaison Al-OH

570 cm^{-1} : elle caractérise la formation de la liaison Si-O

I. 6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

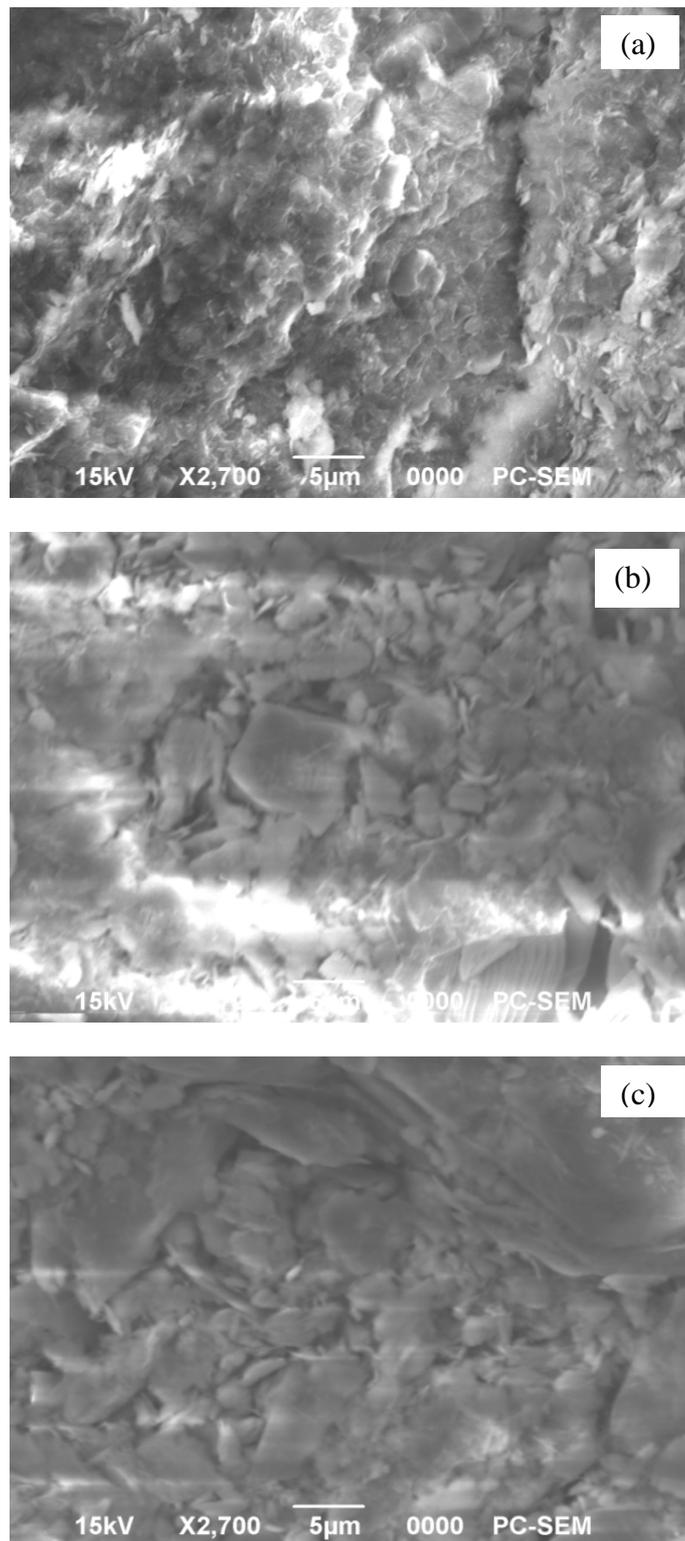


Figure III.4. Observation au microscope électronique à balayage du :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

D'après les photographies obtenues par le microscope électronique à balayage (figure III.4) on voit clairement que la structure du kaolin naturel est influencée aussi bien par le traitement chimique que par le traitement thermique cela est probablement due à la diminution de la teneur en oxydes.

I. 7. Diffraction des rayons X (DRX)

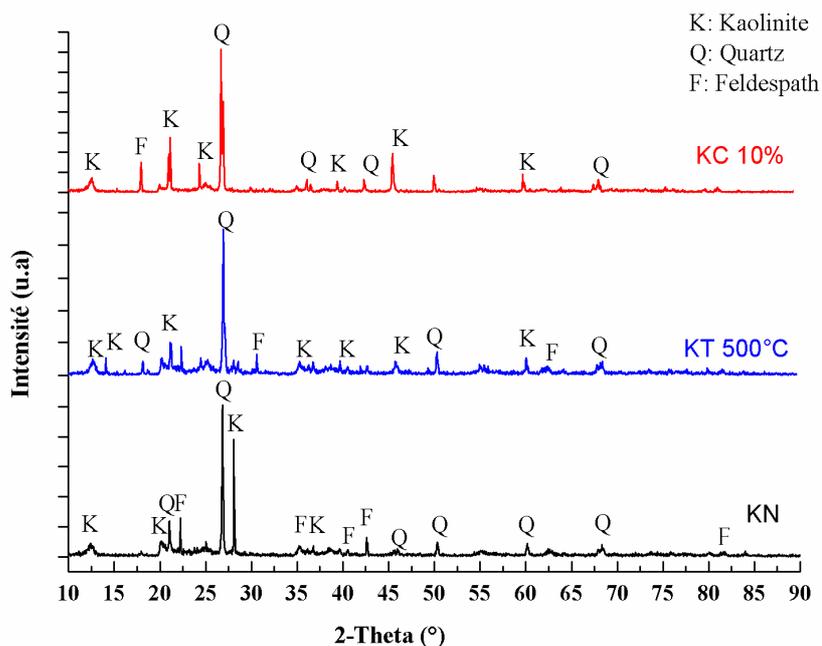


Figure III.5. Diagrammes de diffraction des rayons X des adsorbants

La figure (III.5) représente le diffractogramme de nos différents adsorbants. Nous remarquons que le kaolin se compose en majorité de kaolinite. Le kaolin de Tamazert renferme outre la kaolinite, du quartz et du feldspath.

La comparaison de nos spectres avec ceux du fichier A.S.T.M met en évidence le fait que le kaolin provient d'un gisement initial de feldspath qui est transformée en kaolinite avec une grande quantité de quartz.

II. Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du chrome (VI)

II. 1. Effet du rapport solide-liquide

Pour réaliser l'étude de l'effet de la masse des adsorbants utilisées sur le processus d'adsorption du chrome (VI) sur les différents matériaux argileux utilisés, une série d'expériences a été réalisée à différentes masses de 0.5 g à 3.5 g et avec un volume $V = 20$ ml

d'une solution de chrome de concentration 20 mg.l^{-1} à $\text{pH}=2$, à température ambiante avec un temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant de 60 min. La figure (III.6), représente le rapport solide-liquide pour nos différents adsorbants (kaolin naturel, KN ; kaolin activé thermiquement, KT ; kaolin activé chimiquement, KC).

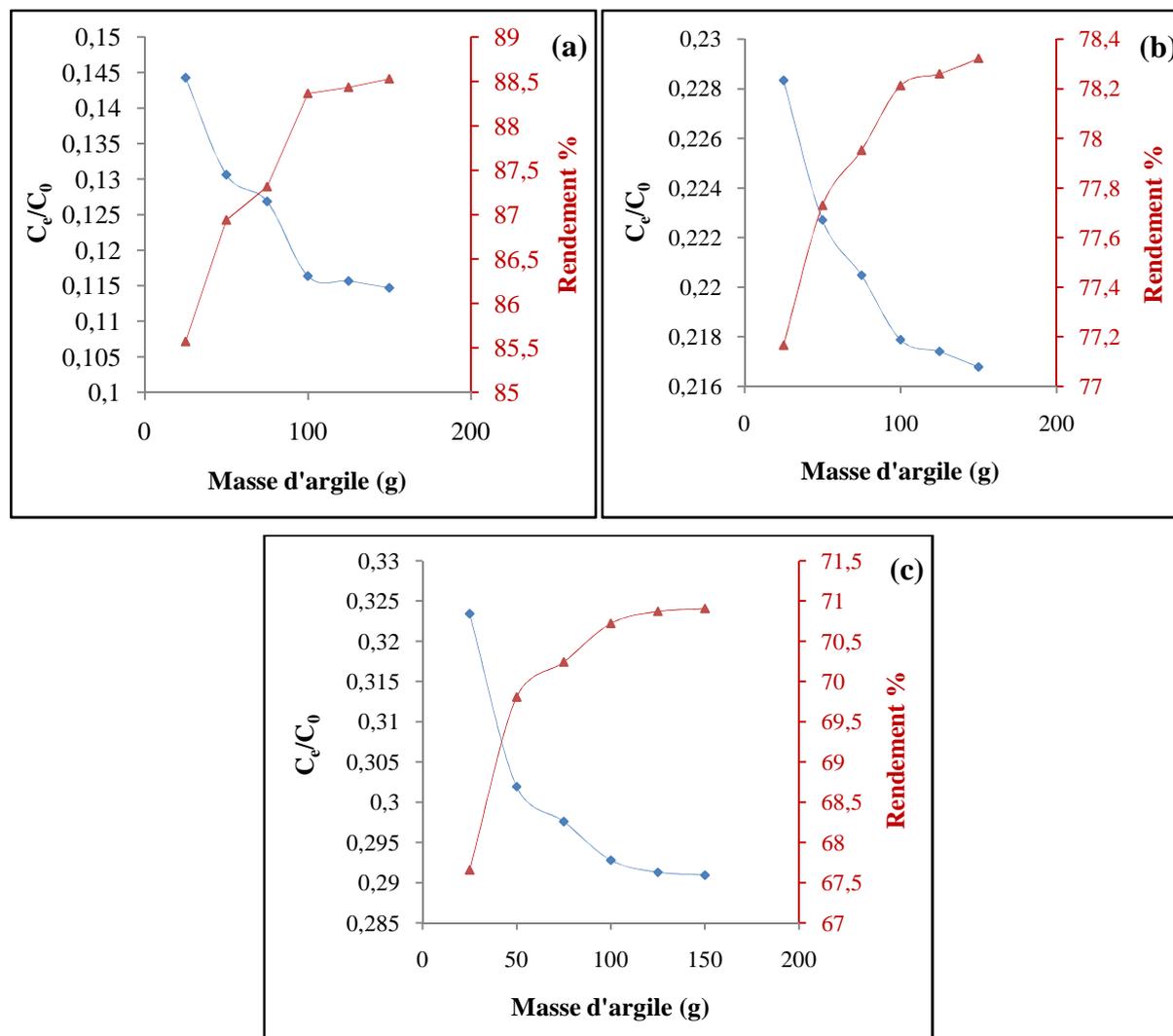


Figure III.6. Effet du rapport solide-liquide sur l'adsorption du chrome sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

($C_0= 20 \text{ mg.l}^{-1}$, $t=60 \text{ min}$, $\text{pH}=2$, $T= 20^\circ\text{C}$)

Nous constatons d'après cette figure, que le taux d'élimination du chrome (VI) par les adsorbants augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution. L'augmentation du pourcentage d'élimination peut être expliquée par le fait que lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant, on augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption.

De ses résultats, nous maintenons la valeur de 100 g.l^{-1} comme teneur optimale en adsorbant.

II. 2. Effet du temps de contact

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de chrome (VI) adsorbé à différents intervalles de temps. Pour les systèmes de traitement des eaux polluées le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique.

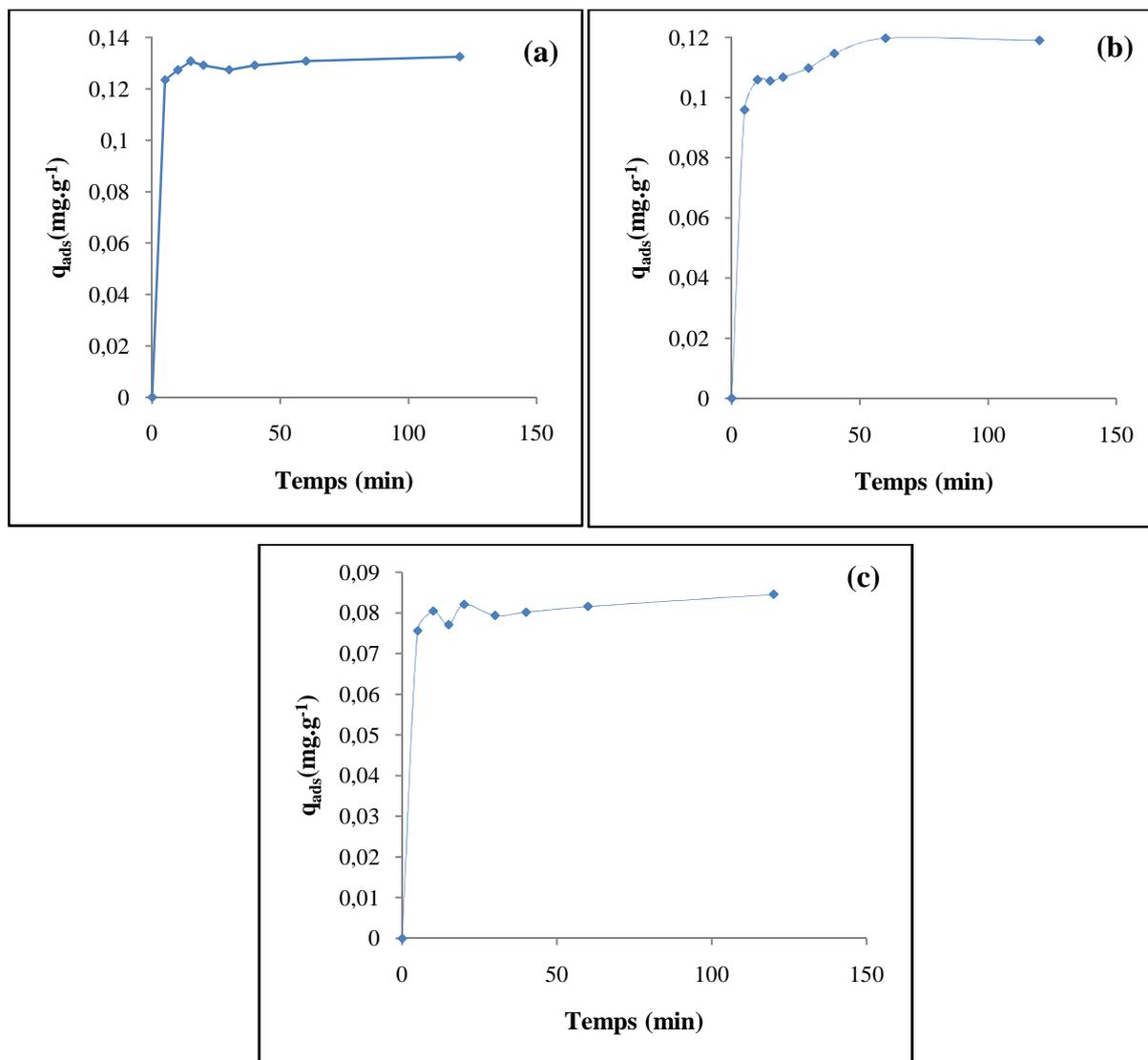


Figure III.7. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du chrome sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

($C_0 = 20 \text{ mg} \cdot l^{-1}$, $pH = 2$, $T = 20^\circ C$)

D'après l'allure des courbes $q_{ads} = f(t)$ (figure III.7), nous remarquons une forte fixation dès le début de processus de contact et l'équilibre est rapidement atteint (5 minutes de contact). La rapidité de l'adsorption, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption,

le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps (Benguella et Yakouta-Nour, 2009). A ce niveau, il y a un pseudo- équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption, l'adsorption devient relativement plus lente ce qui donne l'impression d'un équilibre.

Nous pouvons déduire que l'adsorption du chrome (VI) sur les différents adsorbants se fait en trois étapes :

- 1- Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant ce qui se traduit par une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Dans les conditions opératoires entreprises, cette étape dure presque 5min pour les trois adsorbants.
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une très faible augmentation 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 15 à 60 minutes.
- 3- Stabilité de la capacité d'adsorption et équilibre du système : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée ceci est probablement dû à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles (Al-Degs et al., 2007) : L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps d'1 heure afin de nous assurer de l'établissement de l'équilibre entre les différentes phases. C'est généralement le temps proposé dans d'autres travaux (Wang et al., 2013 ; Bayazit et Kerkez, 2014).

II. 3. Effet du pH initial de la solution de chrome

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du Cr (VI) par les différents adsorbants a été réalisée en utilisant une solution de Cr (VI) à concentration égale à 150 mg.l^{-1} mise en contact pendant 1 heure, à température ambiante, avec 100 g.l^{-1} d'adsorbant à un pH variant entre 1,0 et 7,0. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (1 M) ou de NaOH (1 M), sous agitation.

La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH est donnée par la figure (III.8).

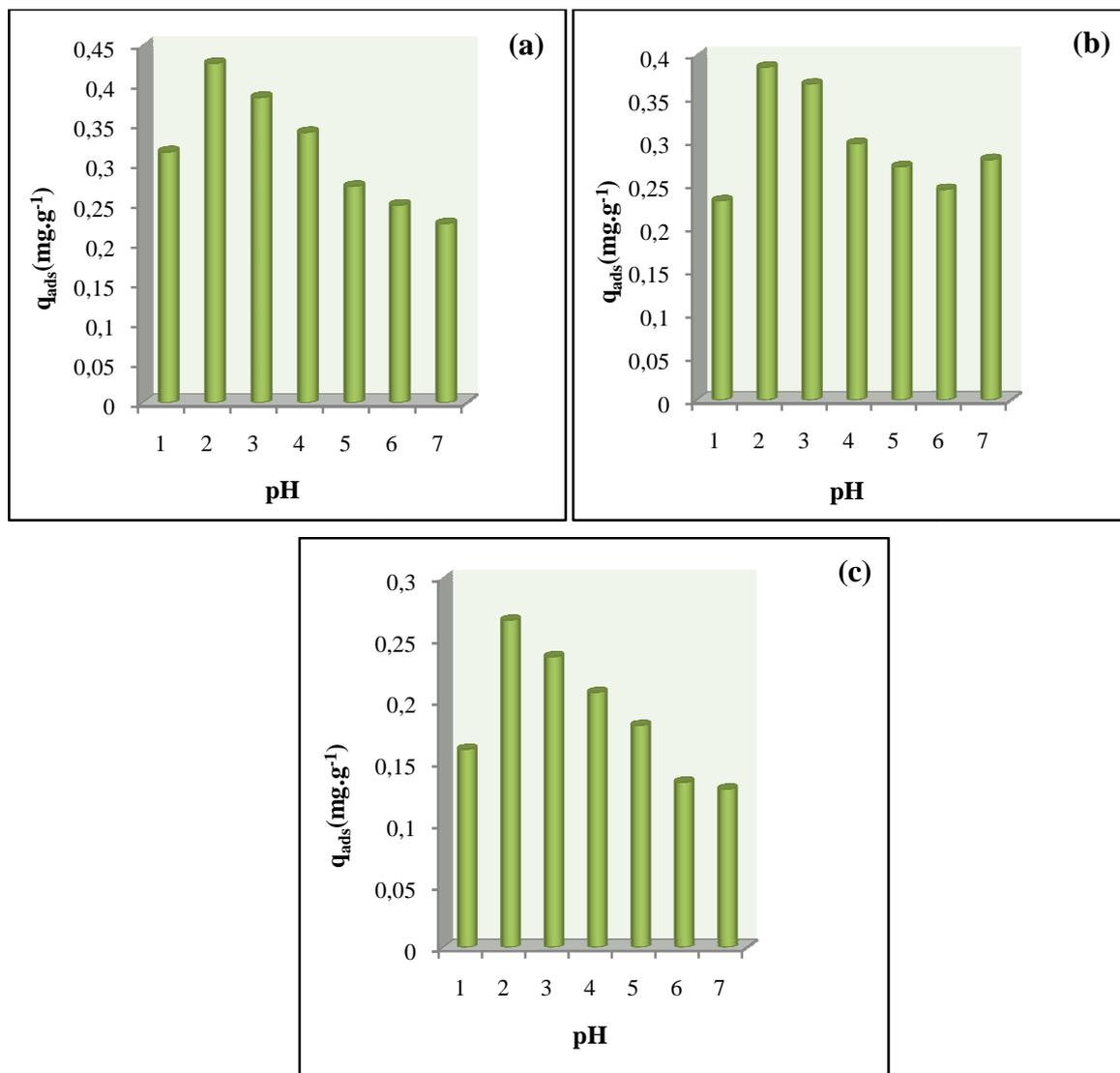


Figure III.8. Effet du pH sur l'adsorption de Cr(VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Le pH initial de la solution est un paramètre très important puisque qu'il peut affecter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Ce paramètre peut provoquer la variation de la charge de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré de protonation de ses groupements fonctionnels (Tan et al., 2012). En outre, les différentes formes sous lesquelles peut exister le chrome hexavalent en solution peuvent également être modifiées par la variation du pH. Comme déjà mentionné précédemment (chrome et environnement), en solution aqueuse, le Cr (VI) existe sous diverses formes, telles que $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , etc (Weng et al., 2008). Dans la gamme de pH de 2 à 6, les formes existantes dans les solutions de chrome hexavalent sont CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$. Cependant, $HCrO_4^-$ est la forme prédominante (Zhang et Zhang, 2014). $HCrO_4^-$ est la forme adsorbée la plus favorable en raison de la faible énergie

libre d'adsorption (Yuan et al., 2009). Avec l'augmentation du pH, CrO_4^{2-} passe sous forme de $Cr_2O_7^{2-}$ (Mallick et al., 2006 ; Zhang et Zhang, 2014).

Par conséquent, à un pH inférieur, l'adsorption est améliorée par l'attraction électrostatique entre la surface du matériau protoné et les ions chromate chargés négativement dans la solution (Talreja et al., 2014).

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) est le pH auquel la surface de l'adsorbant est neutre (Talreja et al., 2014). Selon le pH, l'adsorbant peut être chargé positivement ou négativement. La connaissance du point isoélectrique (pH_{pzc}) permet de savoir pour quel pH l'adsorbant sera chargé positivement ou négativement (Cerovic et al., 2007). Pour un pH supérieur à pH_{pzc} , l'adsorbant présente une prédominance de charges négatives et inversement pour un pH inférieur au point isoélectrique.

Dans notre cas la détermination du point isoélectrique pour nos différents adsorbants, comme on peut le voir sur la figure III.9, permet de déduire que ces derniers sont chargés positivement car le pH_{pzc} a été trouvé égal à 4,90 ; 4,80 et 5,70 pour le NK, KT 500°C et KC 10% respectivement.

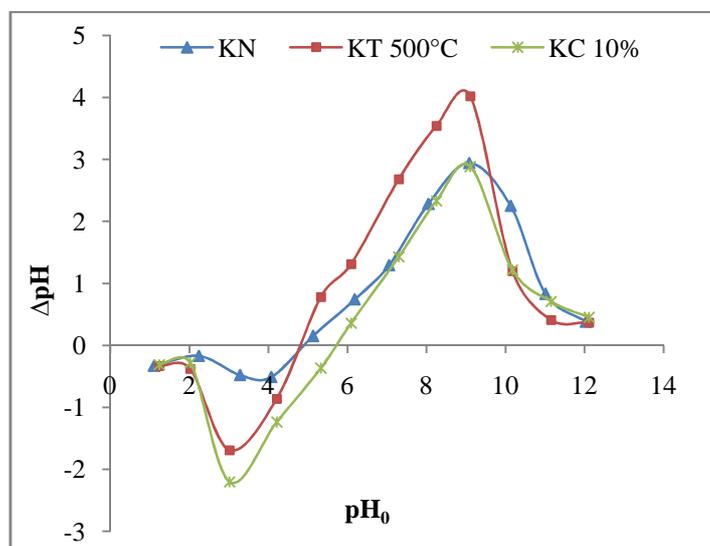
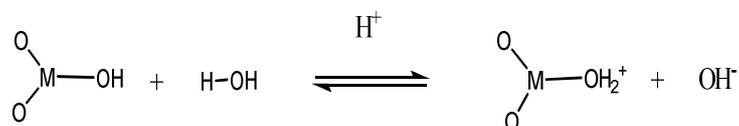


Figure III.9. Points isoélectriques des adsorbants utilisés

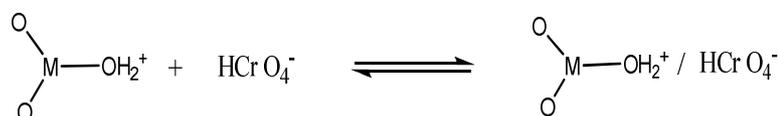
D'après la figure III.9, on remarque que le taux d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum à $pH=2$ puis décline pour tous les adsorbants. La même constatation a été faite par Chauke et al. (Chauke et al., 2015).

Les oxydes, à valeur de pH au-dessous du pH de point de charge nulle, tendent à former des aquacomplexes pour donner une surface chargée positivement en suivant le mécanisme qui suit:



Où "M" représente Si, Al, etc

Il est clair de l'arrangement ci-dessus qu'une diminution du pH de la solution cause une augmentation de la densité positive de charge sur la surface d'argile et par conséquent une augmentation de l'adsorption de Cr(VI).



Les groupements fonctionnels actifs de surface des argiles ont été identifiés comme étant les sites de silanol déprotonnée (Si-O⁻) et aluminol (Al-O⁻) puisque les constituants principaux de ces argiles sont SiO₂ (67.90%) et Al₂O₃ (18.60%).

II. 4. Effet de la concentration initiale

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du chrome et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions chrome en prenant en considération une gamme de concentrations initiales et en fixant le temps de contact à 60 min. Le pH initial est maintenu fixe à 2.

Les résultats sont représentés sur la figure III.10.

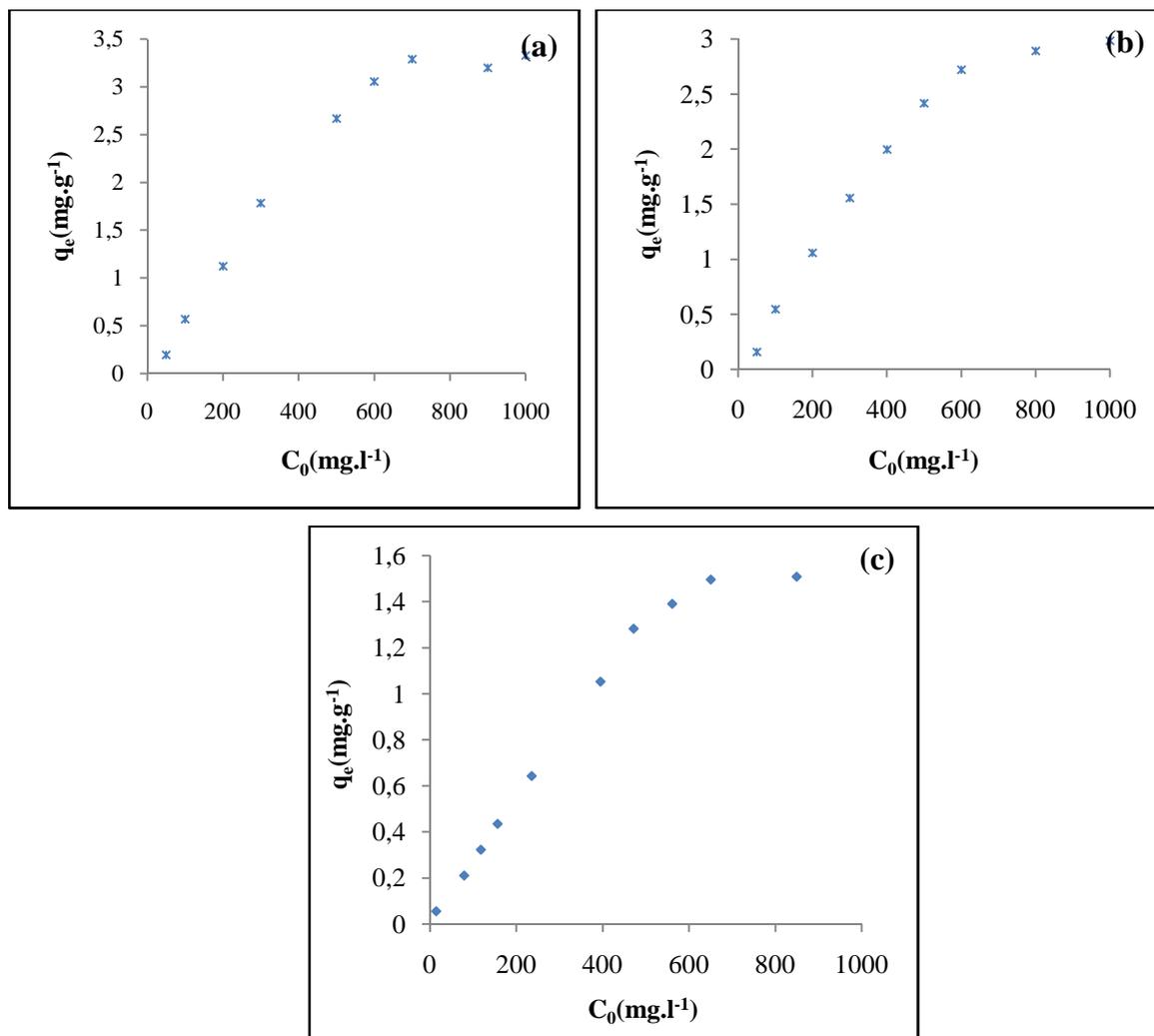


Figure III.10. Variation de la capacité d'adsorption du chrome en fonction de sa concentration initiale: **(a)** KN, **(b)** KT 500°C, **(c)** KC 10%

La quantité d'ions Cr(VI) adsorbée a d'abord augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Cr(VI) et a atteint une valeur de saturation. L'augmentation de la concentration initiale en ions Cr(VI) au-delà de cette valeur de saturation n'a pas provoqué de changement tel que prévu. Ceci peut être expliqué par une augmentation du nombre d'ions de Cr(VI) à se lier sur la surface de l'adsorbant et la saturation de cette surface avec des ions métalliques (Dönmez et Aksu, 2002 ; Uzun et al., 2003 ; Akar et al., 2009). Cette augmentation du nombre total d'ions métalliques récupérés peut être vue comme juste une conséquence du fait qu'à mesure que la concentration initiale du métal dans la solution augmente, la force d'entraînement pour le transfert de masse devient plus élevée (Wasewar, 2010 ; Javadian et al., 2013 ; Chávez-Guajardo et al., 2015). Les capacités maximales d'adsorption du Cr(VI) sur le kaolin naturel, activé thermiquement et chimiquement sont $3,29 \text{ mg.g}^{-1}$, $2,89 \text{ mg.g}^{-1}$ et $1,49 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement.

On remarque que la capacité d'adsorption du Cr(VI) sur le kaolin activé thermiquement à 500°C a diminué par rapport au kaolin naturel. Cette diminution, à plus de 350°C, pourrait être due à la diminution de la surface spécifique du kaolin par formation de phases minérales plus compactes (Akar et al., 2009).

II. 5. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions du chrome (VI) (20ml) à un pH=2 pour tous les adsorbants, métrés dans une chambre thermostatée afin de préserver la température désirée constante. Les valeurs des températures choisies étaient de 20, 30 et 40°C. Le temps de contact était de 60 min.

Les résultats sont illustrés sur la figure III.11.

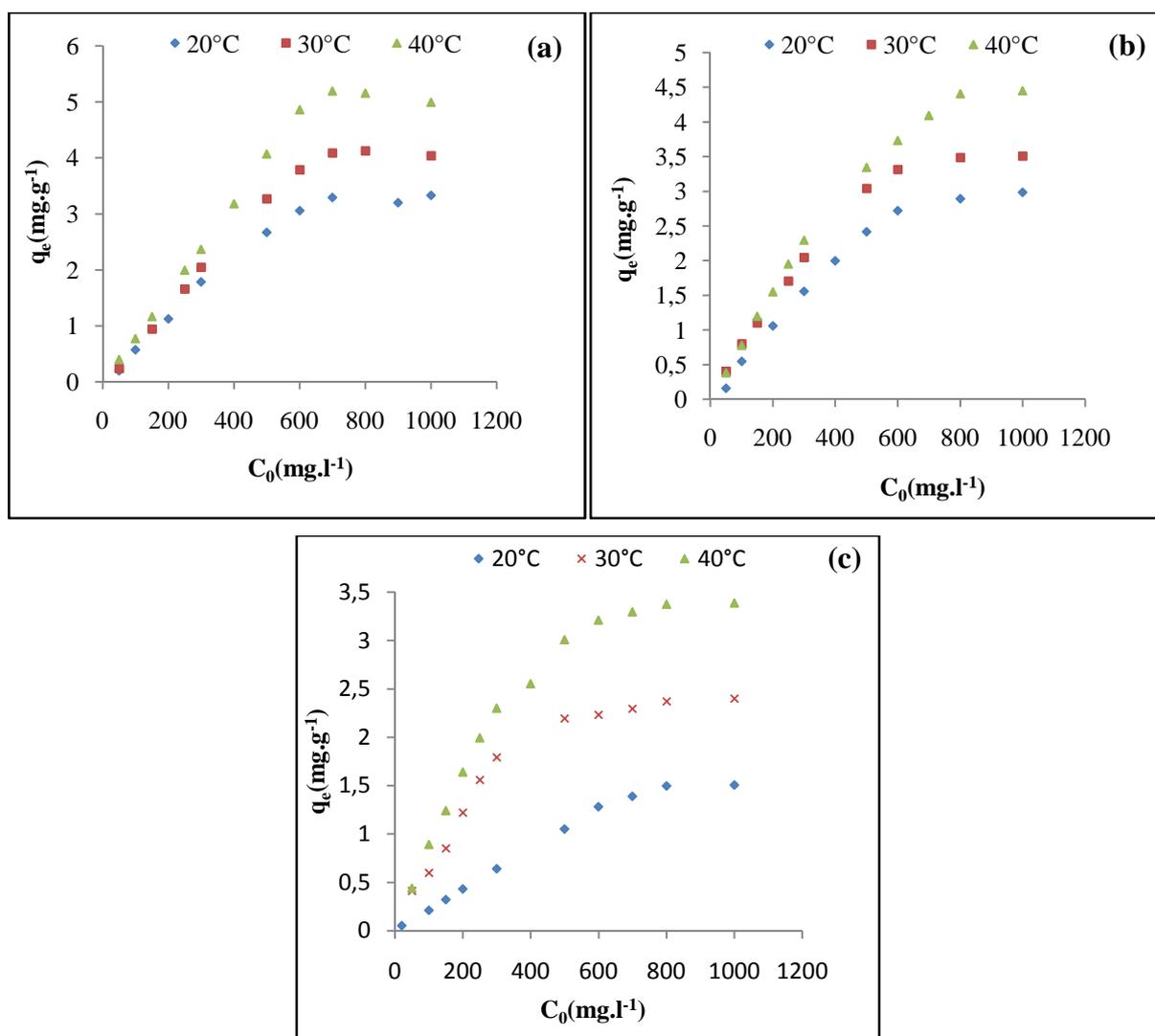


Figure III.11. Influence de la température sur l'adsorption du chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

La température a un effet significatif sur le processus d'adsorption. Elle détermine si le processus d'adsorption est favorable à température élevée ou à une plus basse température. La température fournit l'énergie au système sous forme de chaleur et affecte la capacité d'adsorption selon la nature exothermique ou endothermique du système (Gusain et al., 2014).

D'après la figure III.11, on remarque que la quantité des ions Cr(VI) adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. Ceci indique que le procédé de déplacement est endothermique ce qui peut être le résultat de l'augmentation de la mobilité des ions de Cr(VI) avec l'augmentation de la température (Wang et al., 2013) et peut être due à une augmentation de l'énergie thermique des espèces adsorbantes lorsque la température a été augmentée (Chauke et al., 2015).

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant et ce à cause de la diminution de la viscosité de la solution (Dogan et al., 2006).

On remarque aussi, d'après les résultats obtenus que les isothermes à températures 20°C, 30°C et 40°C ont la même allure. Ce sont des isothermes de type I.

III. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur nos adsorbants argileux a été réalisée en utilisant les modèles de pseudo premier ordre (Mthombeni et al., 2015), pseudo second ordre (Kebir et al., 2015), d'Elovich (Gusain et al., 2014) et de diffusion intraparticulaire. La conformité entre les données expérimentales et le modèle se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2). Plus R^2 est proche de l'unité plus le modèle est adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption considérée.

III. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (Benamraoui, 2014).

L'étude de la cinétique du pseudo premier ordre pour nos différents adsorbants est représentée par la figure III.12.

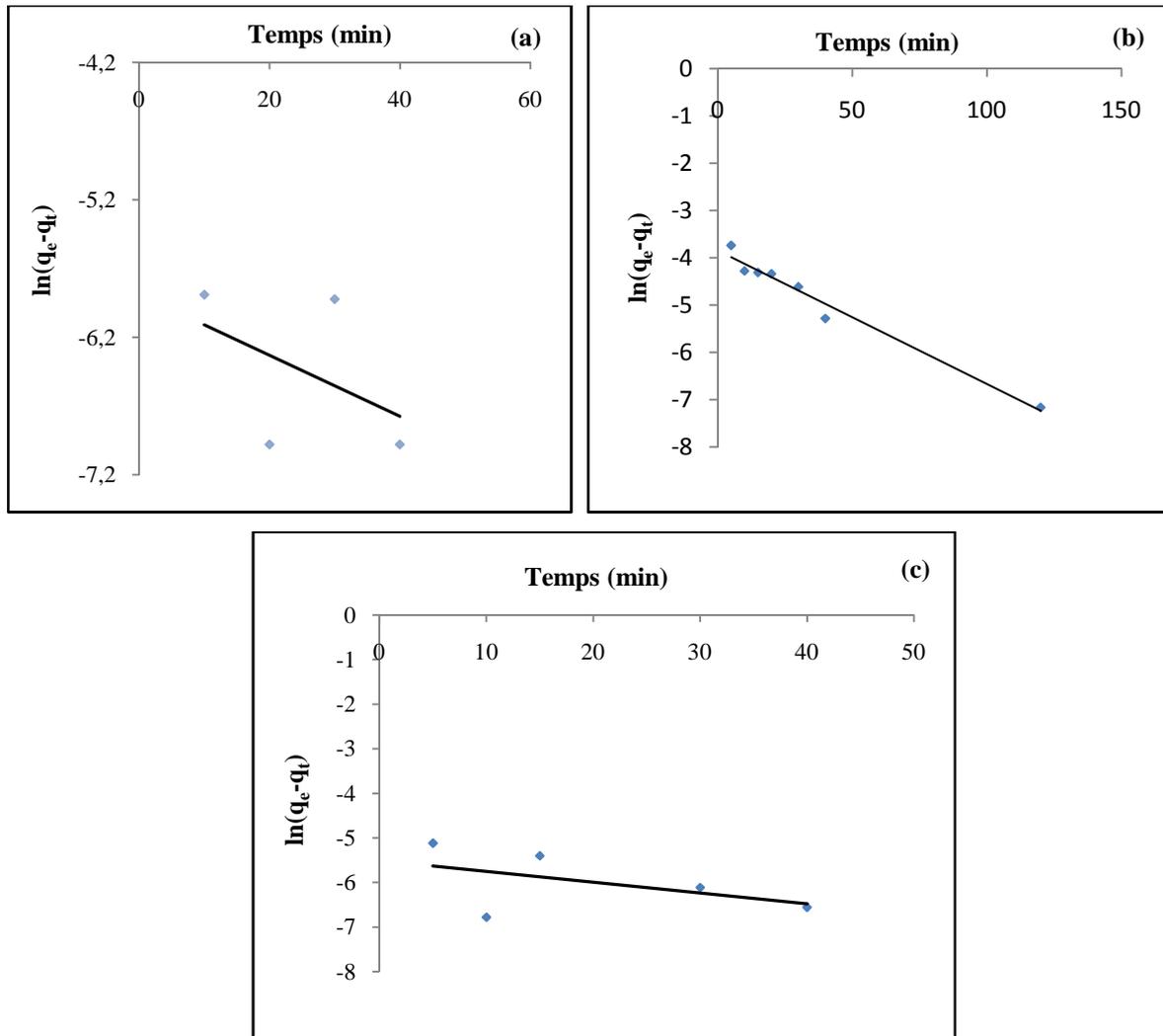


Figure III.12. Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

III. 2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) (Benamraoui, 2014). Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites à faible énergie (Errais, 2011).

La figure III.13 illustre les cinétiques du pseudo second ordre de nos adsorbants.

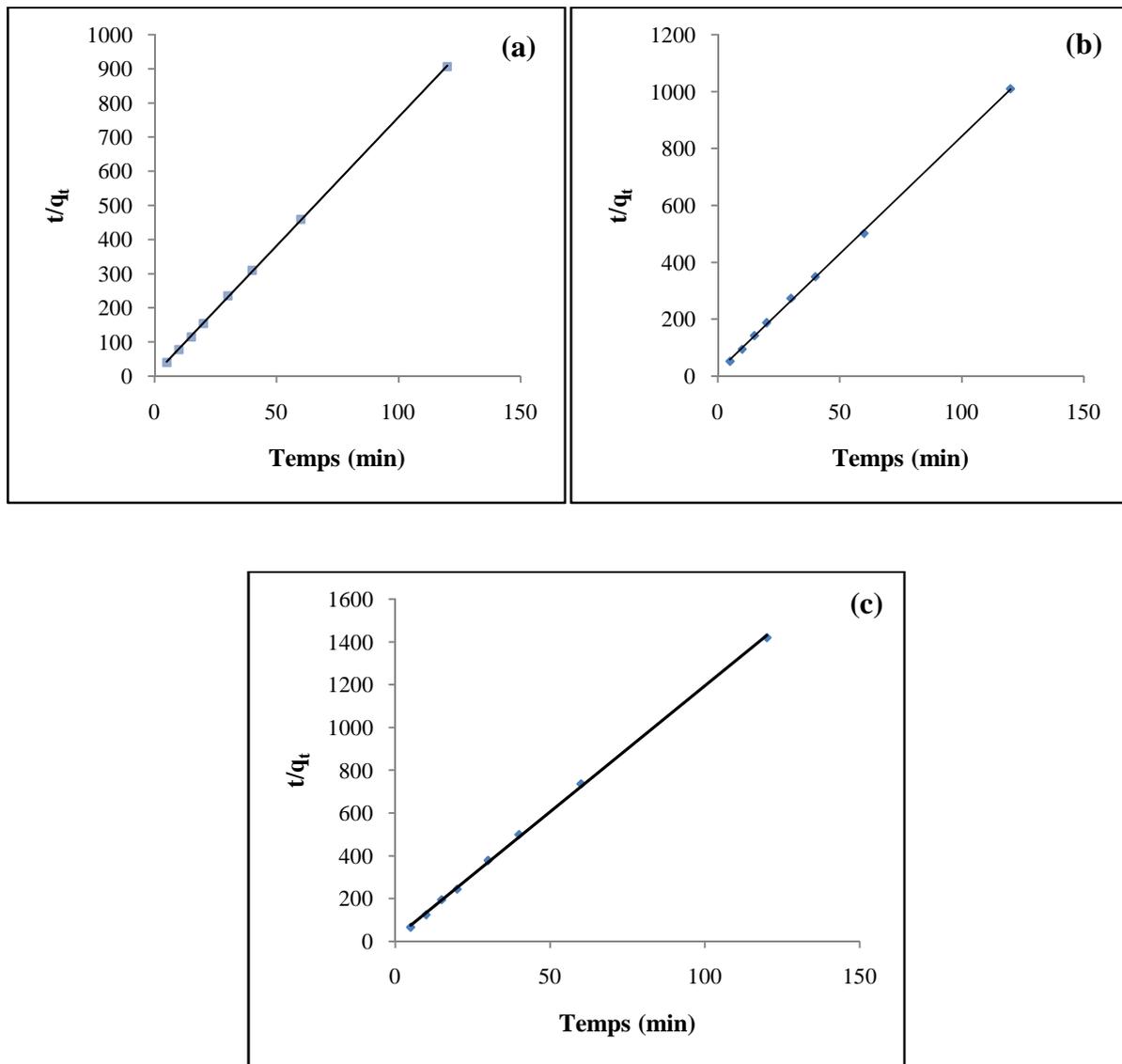


Figure III.13. Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur :

(a) KN, **(b)** KT 500°C, **(c)** KC 10%

III. 3. Modèle d'Elovich

La représentation graphique du modèle d'Elovich est donnée par la figure III.14.

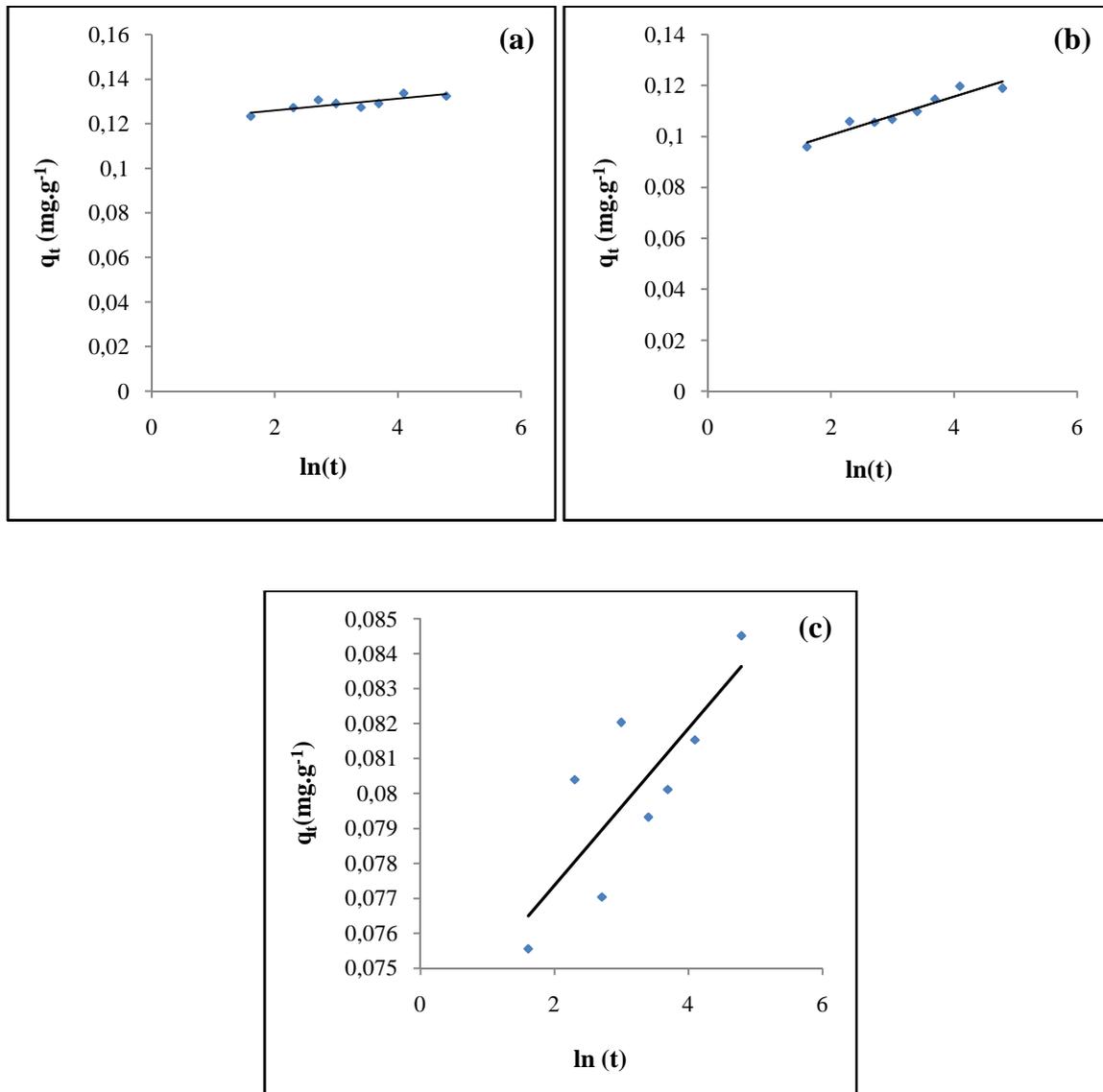


Figure III.14. Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Cr (VI) sur :

a) KN, b) KT 500°C, c) KC 10%

III. 4. Modèle de la diffusion intra particules

Les résultats fournis par le modèle de la diffusion intra particules sont retransmis par la figure III.15.

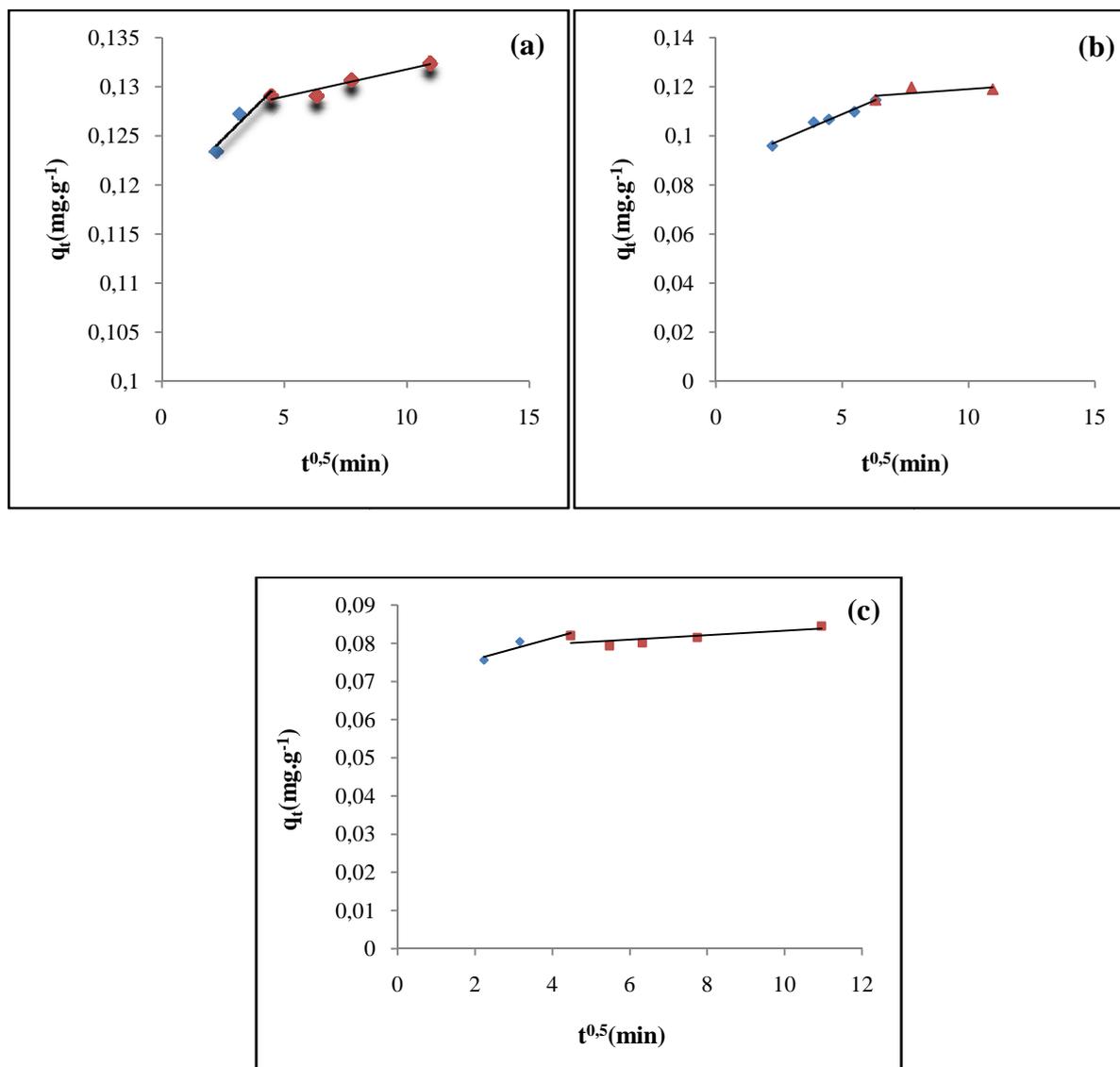


Figure III.15. Modèle intra particules de diffusion du chrome(VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Pour déterminer si le processus d'adsorption est contrôlé par le transport externe (résistance due à la couche limite) ou pas, le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps $\text{Ln}C_f = f(t)$ a été établi (figure III.16).

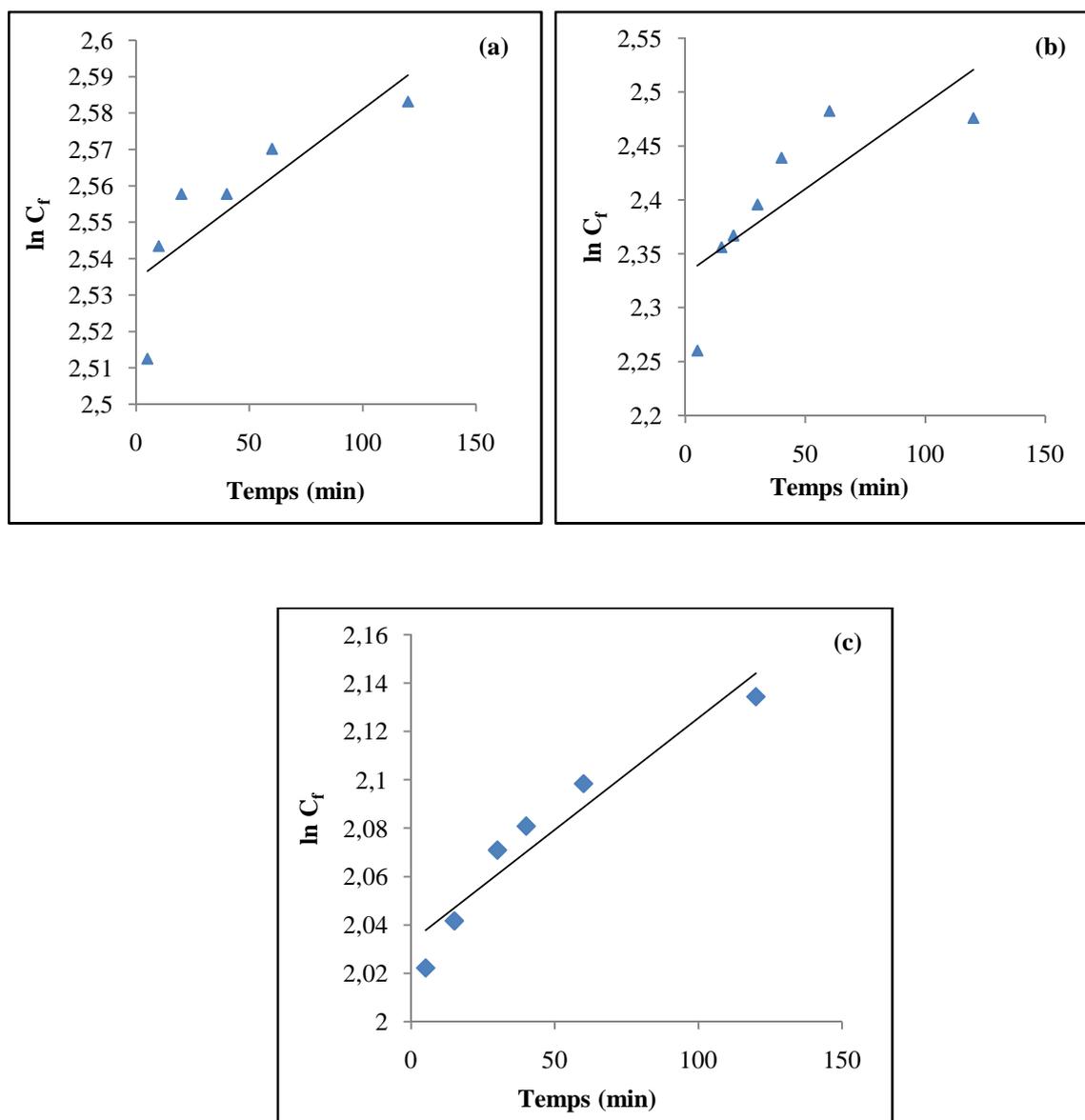


Figure III.16. Diffusion externe du chrome(VI) sur :
(a) KN, **(b)** KT 500°C, **(c)** KC 10%

Les résultats de la cinétique des différents adsorbants sont illustrés dans le tableau III.3.

D'après les résultats, nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants car son coefficient de corrélation R^2 est proche de l'unité ($R^2=0,999$). De même et d'après les valeurs de q_e données dans le tableau III.3, nous constatons que la valeur calculée par le modèle du pseudo second ordre est proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des ions Cr(VI) sur nos différents adsorbants sont de pseudo second ordre. Dans d'autres études, utilisant d'autres supports

Tableau III.3. Récapitulatif des résultats des différents modèles cinétiques

Adsorbants	q_{exp} ($mg.g^{-1}$)	PPO			PSO			Diffusion intra-particulaire				Elovich		
		K_1 (min^{-1})	q_e ($mg.g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	q_e ($mg.g^{-1}$)	R^2	K_{int} ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)	C ($mg.g^{-1}$)	R^2	D_p ($cm^2.s^{-1}$)	α ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	β ($g.mg^{-1}$)	R^2
KN	0,1306	0,022	0,0027	0,211	11,470	0,1327	0,999	0,002	0,118	0,911	$8,43.10^{-9}$	$2,28.10^{23}$	500	0,676
KT 500°C	0,1197	0,028	0,0213	0,974	4,142	0,1211	0,999	0,004	0,087	0,975		1314,090	142,857	0,918
KC 10%	0,0815	0,024	0,0040	0,243	8,836	0,0849	0,999	0,002	0,07	0,864		$8,62.10^{12}$	500	0,650

(Kumar et al., 2012 Salgado-Gómez et al., 2014 ; Shi et al., 2015) il a aussi été trouvé que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permettait de simuler avec un bon accord l'adsorption du Cr(VI).

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 du modèle d'Elovitch (tableau III.3) sont inférieures à celles observées pour le modèle de pseudo-second-ordre.

Le modèle de la diffusion intraparticule est basé sur des théories qui ont été développés par Weber et Morris, (Weber et Morris, 1962). Le tracé de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne deux ou trois régions linéaires séparées, dont la première est attribuée à la diffusion externe, la deuxième à la diffusion intraparticulaire et la troisième à l'équilibre d'adsorption. Dans notre cas, le tracé $q_t = f(t^{0.5})$ donne deux régions qui correspondent donc à la diffusion externe et à la diffusion intraparticulaire. Les droites des courbes de diffusion intraparticules du chrome(VI) sur nos adsorbants ne passent pas par l'origine ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption des ions de chrome est complexe et que la diffusion intraparticulaire intervient dans le processus d'adsorption (Ozer et al., 2005 ; Wang et al., 2008). Le fait que les courbes ne passent pas par l'origine indique aussi que la diffusion intra particule n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse.

D'après la valeur du paramètre C on peut dire que l'effet de la couche limite et beaucoup plus important pour le cas du KN que pour les deux autres adsorbants (Mall et al., 2005 ; Hameed et al. 2008, Tan et Hameed 2010, Sousa Neto et al. 2012).

Il a été constaté d'après la figure III.16 qu'aucun des tracés $\ln C_f = f(t)$ n'est linéaire ce qui suppose que le transport externe n'intervient pas dans notre processus d'adsorption (Nevskaia et al., 1999).

IV. Isothermes d'adsorption

Connaissant le temps de contact nécessaire pour une adsorption maximale de Cr(VI) nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption. Cette dernière est définie par l'évolution de la quantité de Cr(VI) adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre dans la solution à une température constante. Le traitement des isothermes d'adsorption permet la détermination de certains paramètres caractérisant l'adsorbant (adsorbabilité, constante d'équilibre K, ...etc)

Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les différents adsorbants sont reportées sur la figure III. 17.

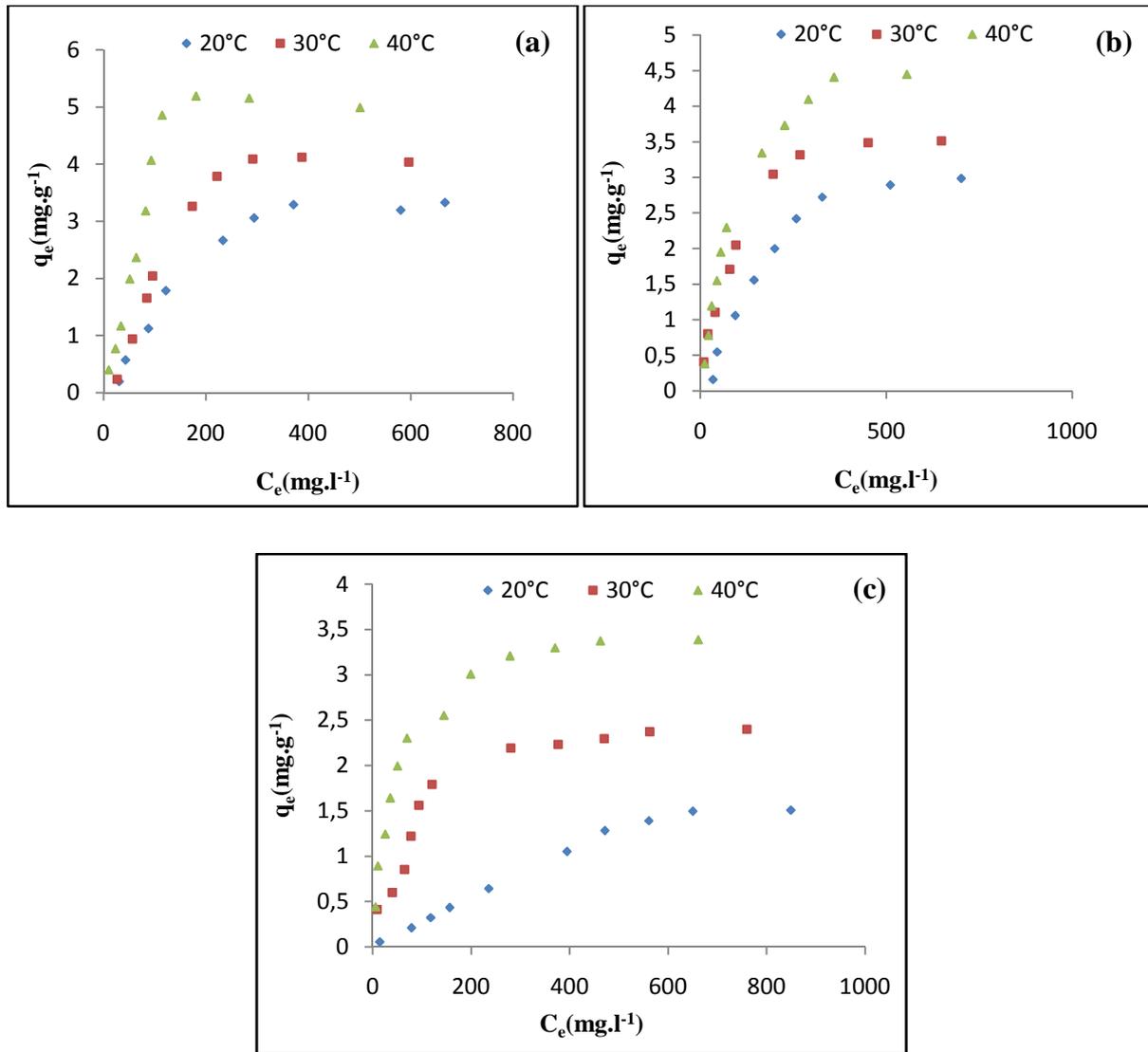


Figure III.17. Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

L'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_e en fonction de la concentration d'équilibre, C_e montre une bonne adsorbabilité du Cr(VI). Cette adsorbabilité augmente avec l'augmentation de la température. On constate également que toutes les isothermes sont de type I.

IV. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption des ions métalliques se produit sur une surface homogène par adsorption monocouche sans aucune interaction entre les ions adsorbés (Chauke et al., 2015).

Les résultats expérimentaux de cette étude, pour les trois températures et les différents adsorbants étudiés, nous ont permis de tracer les isothermes représentées par la figure III.18.

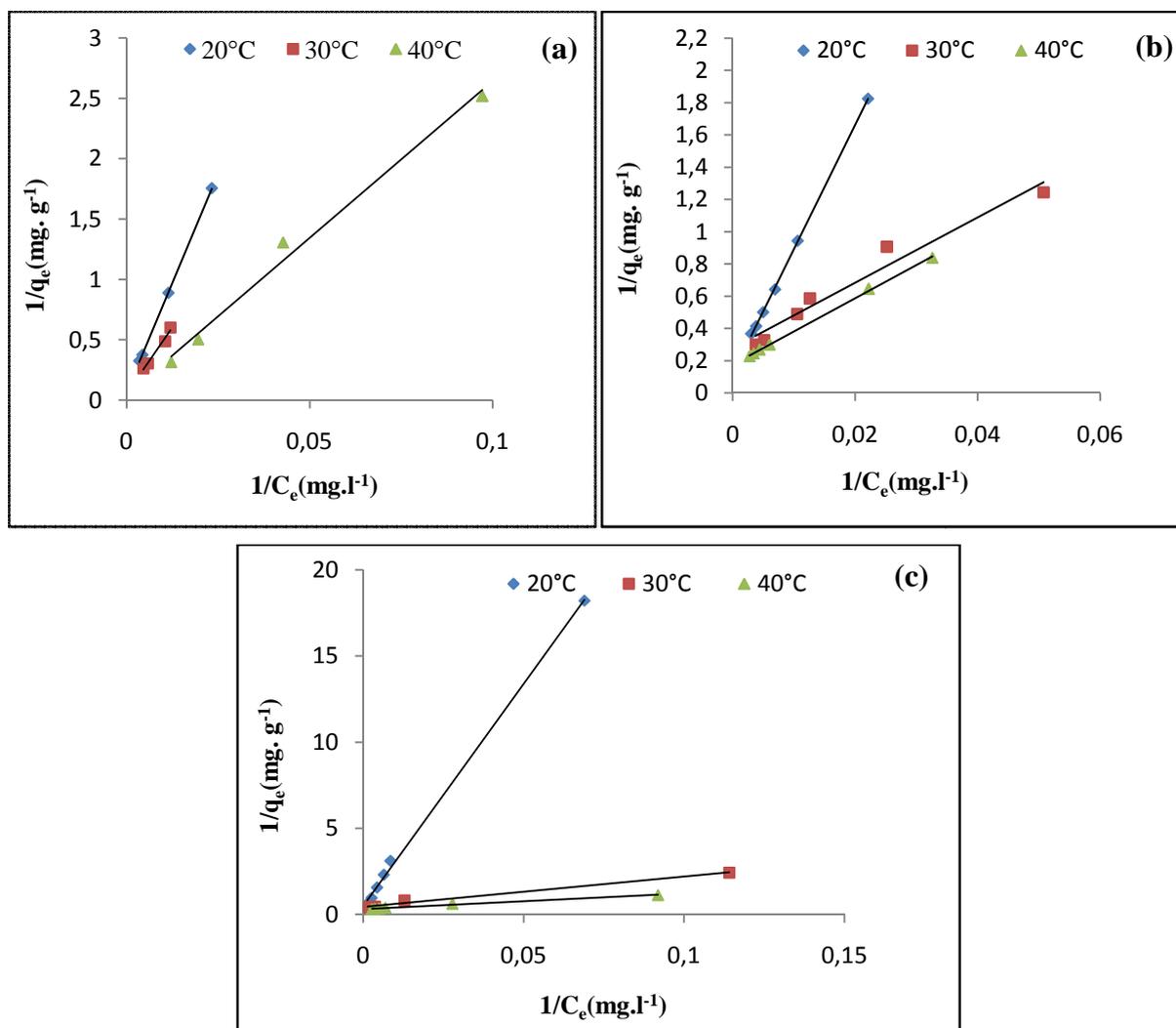


Figure III.18. Linéarisation de Langmuir pour le chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

L'isotherme de Langmuir peut aussi être exprimée au moyen du coefficient de séparation R_L qui est calculé par l'équation (Akar et al., 2009):

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

Où

K_L : la constante de Langmuir (l.g⁻¹); C_0 : concentration la plus élevée de Cr(VI) (mg.l⁻¹)

Les résultats fournis par l'étude de la figure III.18 sont représentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Constantes des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures

Adsorbants	Paramètres	Températures °C		
		20	30	40
KN	$q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	14,285	18,181	21,276
	$K_L (\text{l}\cdot\text{g}^{-1})$	$19,75\cdot 10^{-2}$	$41,22\cdot 10^{-2}$	$83,57\cdot 10^{-2}$
	R^2	1,00	0,981	0,990
	R_L	0,0083	0,0040	0,0019
	χ^2	0,004	0,014	0,081
	SSE	0,013	0,037	0,207
	RMSE	0,082	0,137	0,322
KT 500°C	$q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	8,474	3,597	5,714
	$K_L (\text{l}\cdot\text{g}^{-1})$	$10,98\cdot 10^{-2}$	$17,77\cdot 10^{-2}$	$27,77\cdot 10^{-2}$
	R^2	0,999	0,961	0,999
	R_L	0,0149	0,0092	0,0059
	χ^2	0,005	0,171	0,003
	SSE	0,013	0,468	0,012
	RMSE	0,057	0,342	0,056
KC 10%	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1,956	2,314	3,3
	$K_L (\text{l}\cdot\text{g}^{-1})$	131,531	7,598	2,754
	R^2	0,998	0,99	0,989
	R_L	$1,26\cdot 10^{-5}$	$21,92\cdot 10^{-5}$	$60\cdot 10^{-5}$
	χ^2	0,138	0,127	0,069
	SSE	0,169	0,214	0,189
	RMSE	0,205	0,231	0,217

D'après la figure III.18, nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du Cr(VI) pour les différents adsorbants est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation, R^2 . Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces d'adsorptions.

Les valeurs de la quantité maximale adsorbée (q_m), déterminées par ce modèle, augmentent avec la température.

Les valeurs de R_L trouvées sont dans l'intervalle [0-1] ce qui indique une adsorption très favorable pour tous les adsorbants. Dans notre cas cette valeur est comprise entre 0 et 0,5, ce qui reflète une adsorption de type chimique très forte. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Ferhat, 2012).

IV. 2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich exprime la relation entre l'équilibre liquide et la capacité de la phase solide basée sur les propriétés d'adsorption multicouches de la surface hétérogène de l'adsorbant (Mekonnen et al., 2015).

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du Cr(VI) pour les différents adsorbants, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur la figure III.19 et le tableau III.5.

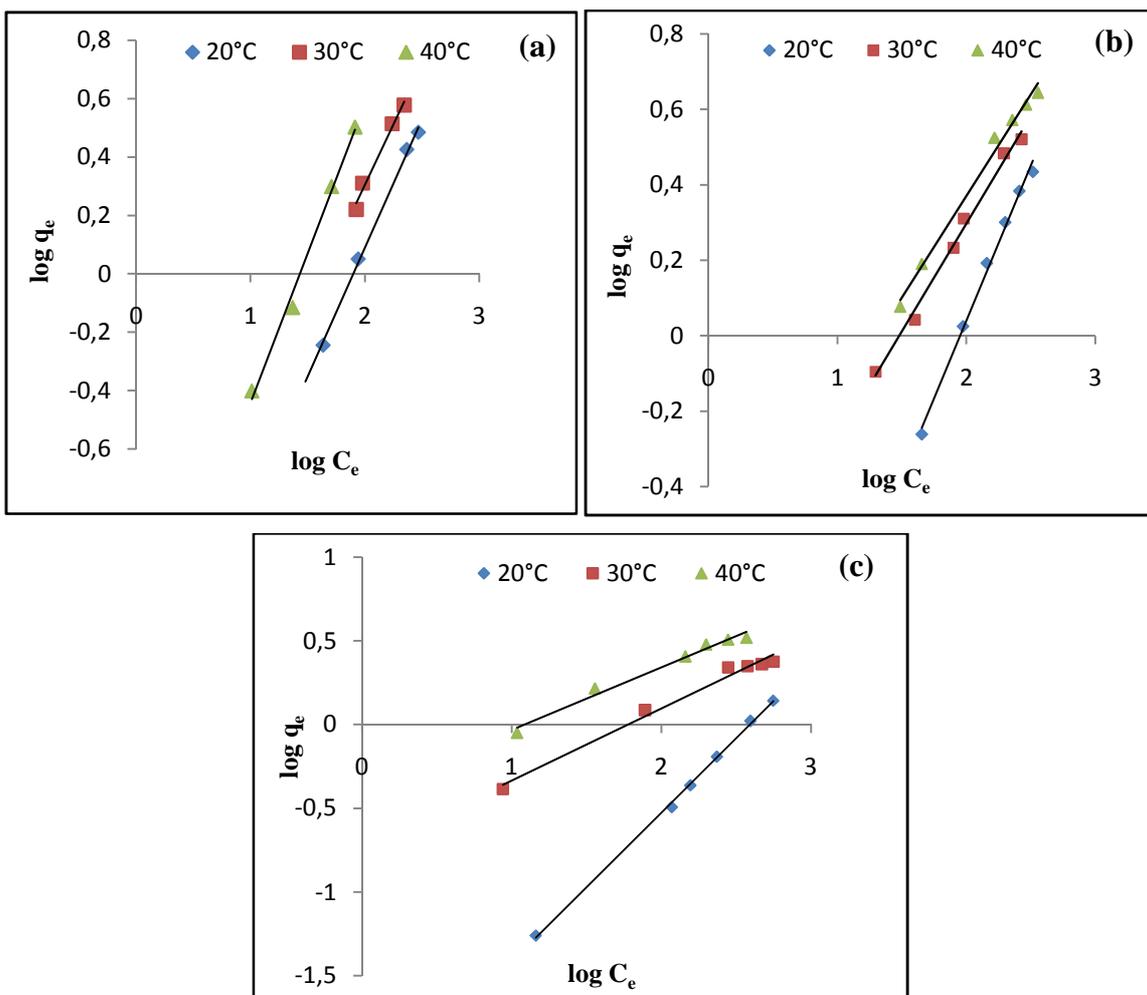


Figure III.19. Linéarisation de Freundlich pour le chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Tableau III.5. Constantes des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures

Adsorbants	Paramètres	Températures °C		
		20	30	40
KN	n	1,13	1,20	0,97
	K_F (l.g ⁻¹)	18,74.10 ⁻²	31,50.10 ⁻²	22,92.10 ⁻²
	R ²	0,997	0,985	0,992
	χ^2	0,008	0,014	0,017
	SSE	0,021	0,036	0,020
	RMSE	0,103	0,135	0,100
KT 500°C	n	1,215	1,754	1,858
	K_F (l.g ⁻¹)	0,2006	0,4304	0,494
	R ²	0,994	0,992	0,991
	χ^2	0,020	0,025	0,046
	SSE	0,046	0,065	0,160
	RMSE	0,108	0,127	0,200
KC 10%	n	1,123	2,325	2,68
	K_F (l.g ⁻¹)	0,0995	0,4657	0,6669
	R ²	0,998	0,983	0,982
	χ^2	0,003	0,072	0,051
	SSE	0,0020	0,153	0,132
	RMSE	0,025	0,195	0,182

Pour le modèle de Freundlich, la constante $1/n$ est un indicateur de l'intensité de l'adsorption (Hattab et al., 2016). Les valeurs de n comprise entre 1 et 10 représentent une adsorption favorable.

Pour les différents adsorbants et pour les différentes conditions, les valeurs de 'n' du modèle de Freundlich sont supérieures à l'unité ce qui implique une adsorption physique peu probable (Dawood et Sen, 2012 ; Cazetta et al., 2011).

IV. 3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

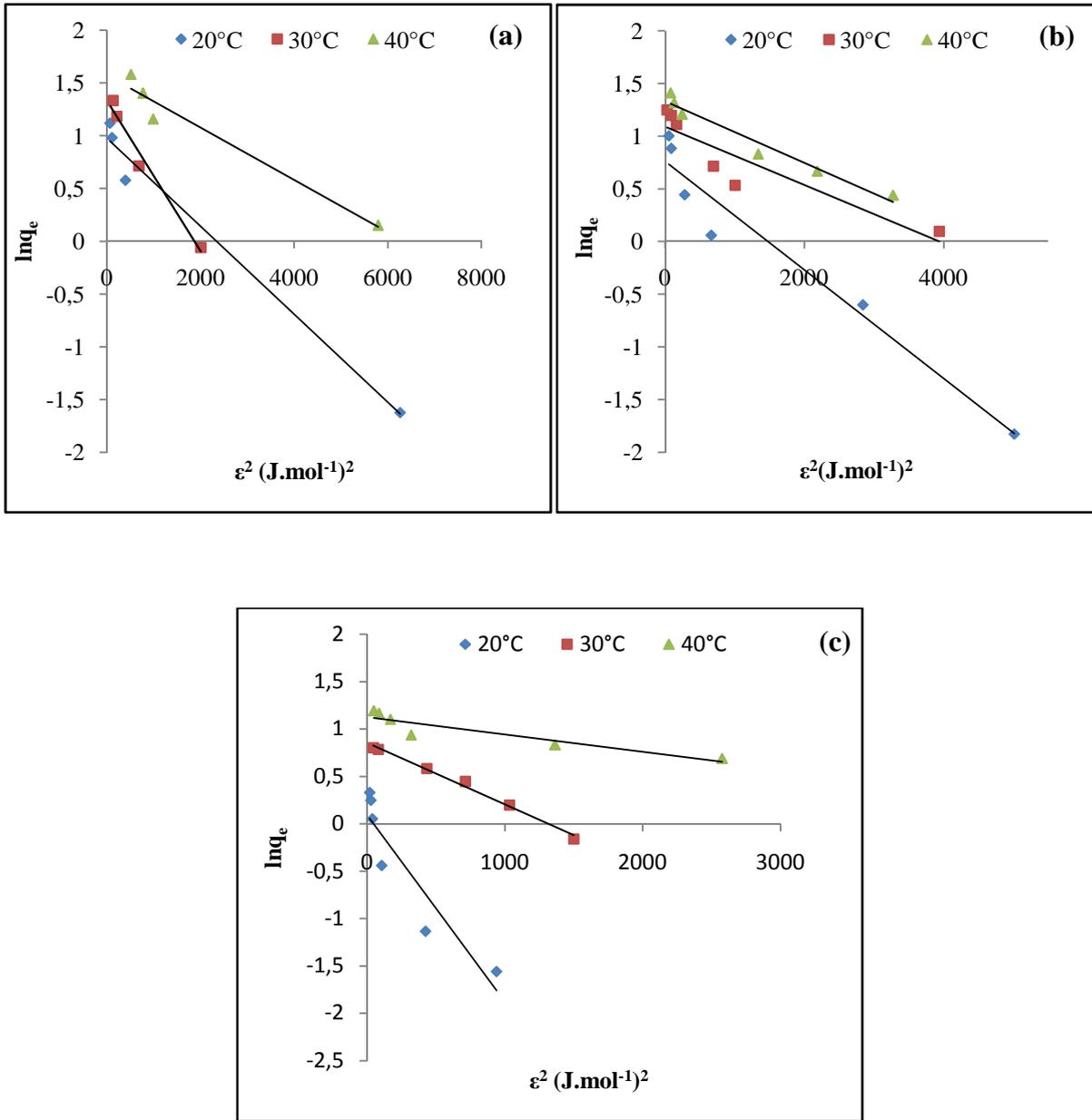


Figure III.20. Linéarisation de D-R pour le chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Tableau III.6. Constantes des isothermes de D-R pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures

Adsorbants	Paramètres	Températures °C		
		20	30	40
KN	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2,654	3,792	4,820
	$B (\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$	0,0004	0,0007	0,0002
	$E (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	35,3553	26,7261	50,00
	R^2	0,982	0,977	0,96
	κ^2	5,121	0,072	0,347
	SSE	3,112	0,195	0,983
	RMSE	1,247	0,312	0,701
	KT 500°C	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2,139	2,977
$B (\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$		0,0005	0,0003	0,0003
$E (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		31,622	40,824	40,824
R^2		0,952	0,834	0,960
κ^2		0,481	0,392	0,086
SSE		0,865	0,3924	0,272
RMSE		0,465	0,480	0,261
KC 10%		$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1,097	2,354
	$B (\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$	0,002	0,0007	0,0002
	$E (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	15,811	26,726	50,00
	R^2	0,862	0,992	0,856
	κ^2	0,424	0,020	0,085
	SSE	0,312	0,030	0,232
	RMSE	0,279	0,087	0,241

On remarque que les valeurs déduites des courbes de la figure III.20 et représentées dans le tableau III.6 que pour les trois adsorbants et aux différentes températures étudiées, que l'énergie libre se situent entre 16 et 50 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est au dessus que la gamme d'énergie des réactions d'adsorption ($16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Yadav et al., 2015). Sachant que pour des valeurs d'énergie variant de 8 à $16 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ le processus d'adsorption suit un échange ionique alors que pour des valeurs d'énergie inférieure à $8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ c'est une physisorption (Sari et

al., 2007) , nous pouvons conclure et confirmer que dans notre cas l'adsorption du Cr (VI) sur les différents adsorbants est une adsorption chimique (chimisorption) (Yadav et al., 2015).

IV. 4. Isotherme de B.E.T

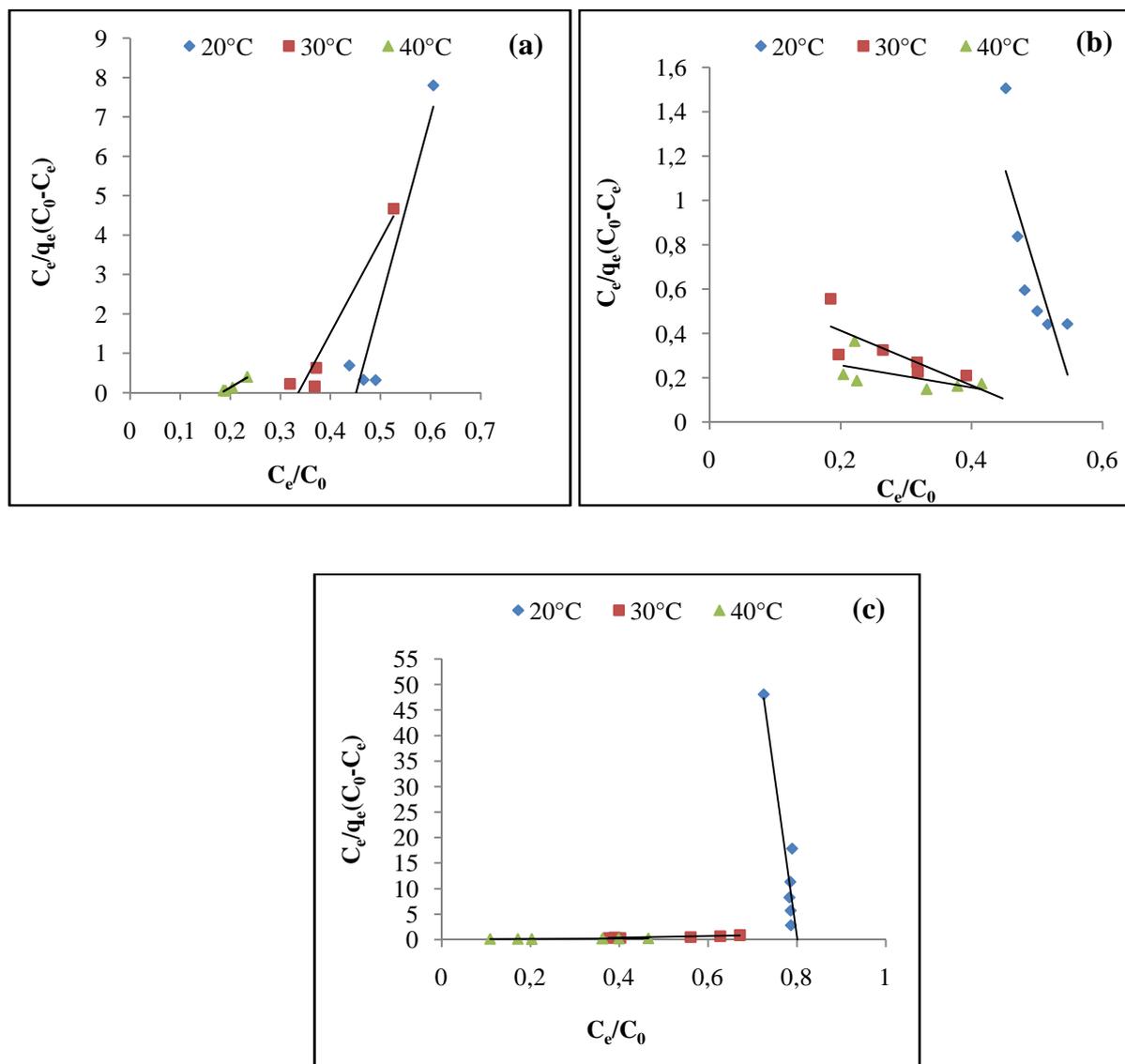


Figure III. 21. Linéarisation de B.E.T pour le chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Tableau III.7. Constantes des isothermes de B.E.T pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures

Adsorbants	Paramètres	Températures °C		
		20	30	40
KN	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0,038	0,0639	0,162
	K	-1,215	-1,977	-4,470
	R^2	0,888	0,939	0,971
	χ^2	7,665	7,532	4,869
	SSE	13,861	19,563	19,734
	RMSE	2,632	3,127	3,141
KT 500°C	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	-0,237	-1,742	-6,802
	K	-0,759	-0,869	-0,410
	R^2	0,643	0,608	0,328
	χ^2	3,516	0,255	0,582
	SSE	9,149	0,512	1,352
	RMSE	1,512	0,357	0,581
KC 10%	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	-0,008	0,765	2,202
	K	-0,248	-8,771	5,341
	R^2	0,869	0,876	0,881
	χ^2	1,223	0,162	0,126
	SSE	0,962	0,268	0,248
	RMSE	0,490	0,258	0,249

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption de ce modèle (figure III.2I, tableau III.7), nous pouvons conclure que le modèle de B.E.T est le moins adapté à cette étude.

IV. 5. Isotherme de Temkin

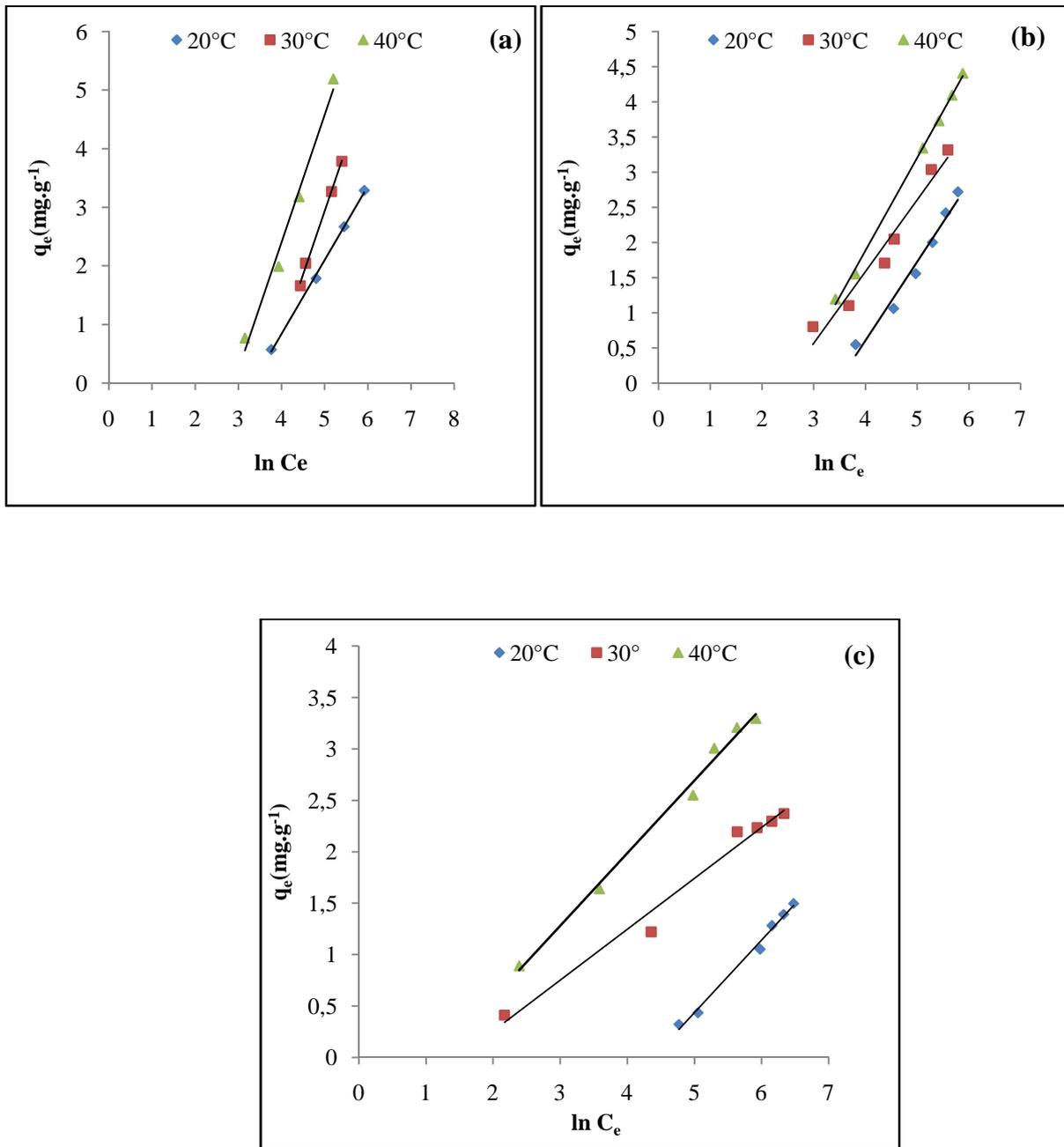


Figure III.22. Linéarisation de Temkin pour le chrome (VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Tableau III.8. Constantes des isothermes de Temkin pour l'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants aux différentes températures

Adsorbants	Paramètres	Températures °C		
		20	30	40
KN	A	0,0355	0,0262	0,048
	b (J.mol ⁻¹)	1928,742	1167,350	1193,16
	R ²	0,998	0,998	0,984
	κ^2	0,004	0,003	0,105
	SSE	0,006	0,005	0,161
	RMSE	0,056	0,054	0,284
KT 500°C	A	0,0313	0,0866	0,0762
	b (J.mol ⁻¹)	2175,001	2472,170	1972,920
	R ²	0,974	0,960	0,998
	κ^2	0,086	0,159	0,008
	SSE	0,087	0,202	0,013
	RMSE	0,147	0,224	0,058
KC 10%	A	0,0124	0,2281	0,3055
	b (J.mol ⁻¹)	3460,230	5099,477	3685,951
	R ²	0,991	0,979	0,991
	κ^2	0,017	0,054	0,015
	SSE	0,011	0,066	0,038
	RMSE	0,052	0,129	0,097

Les résultats de l'application du modèle de Temkin (figure III.22, tableau III.8) montrent que la chaleur d'adsorption (A) augmente légèrement avec l'élévation de la température indiquant une adsorption endothermique. Ceci confirme le résultat obtenu lors de l'étude de l'effet de la température.

D'après l'étude des isothermes, on peut conclure que l'adsorption du chrome (VI) sur nos différents adsorbants est une réaction de chimisorption. Selon les valeurs de A (constante de Temkin), on a pu déduire que la réaction d'adsorption est endothermique. Cependant les valeurs de 1/n sont proches de l'unité ce qui nous permettrait de supposer, au vu des valeurs

de R_L qui tendent vers zéro indiquant une adsorption très favorable, que le modèle de Langmuir est mieux adapté à notre cas que celui de Freundlich.

Afin d'évaluer l'adéquation des valeurs expérimentales et théoriques de la capacité d'adsorption, différents types d'erreurs ont été calculées. Une fonction d'erreur est définie pour permettre l'optimisation du processus afin de déterminer et évaluer l'ajustement de l'équation du modèle. Trois types d'erreurs ont été utilisés: RMSE, χ^2 et SSE. Si la valeur RMSE est petite l'ajustement de la courbe est convenable. Si les données du modèle s'ajustent aux données expérimentales, le χ^2 aura une petite valeur et inversement. L'SSE est aussi utilisée pour évaluer le bon ajustement. Dans notre cas on s'est limité à l'analyse d'erreurs du meilleur modèle isotherme et cinétique d'adsorption du chrome sur nos adsorbants. Les résultats sont présentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Analyse d'erreurs du meilleur modèle isotherme et cinétique pour l'adsorption du chrome sur les différents adsorbants étudiés

Adsorbants	Erreurs	Modèle de Langmuir			Pseudo second ordre
		20°C	30°C	40°C	20°C
KN	χ^2	0,0045	0,014	0,081	$3,37.10^{-5}$
	SSE	0,013	0,037	0,207	$0,44.10^{-5}$
	RMSE	0,082	0,137	0,322	$85,73.10^{-5}$
KT 500°C	χ^2	0,005	0,171	0,003	$1,63.10^{-5}$
	SSE	0,013	0,468	0,012	$0,19.10^{-5}$
	RMSE	0,057	0,342	0,056	$57,15.10^{-5}$
KC 10%	χ^2	0,138	0,127	0,069	$14,18.10^{-5}$
	SSE	0,169	0,214	0,189	$1,15.10^{-5}$
	RMSE	0,205	0,231	0,217	$138,80.10^{-5}$

Nous constatons d'après le traitement de résultats expérimentaux, de nos différents adsorbants, par les différents types d'erreurs, qu'il y a une très bonne corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales que ce soit pour l'isotherme ou la cinétique.

V. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Benguella et Yakouta-Nour, 2009) qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Selon la grandeur de la chaleur d'adsorption ΔH° , nous pouvons connaître la nature de processus d'adsorption (chimisorption ou physisorption).

Les paramètres thermodynamiques, chaleur d'adsorption ΔH° et entropie ΔS° du Cr(VI) sur les différents adsorbants, sont déterminés graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin (figure III.23).

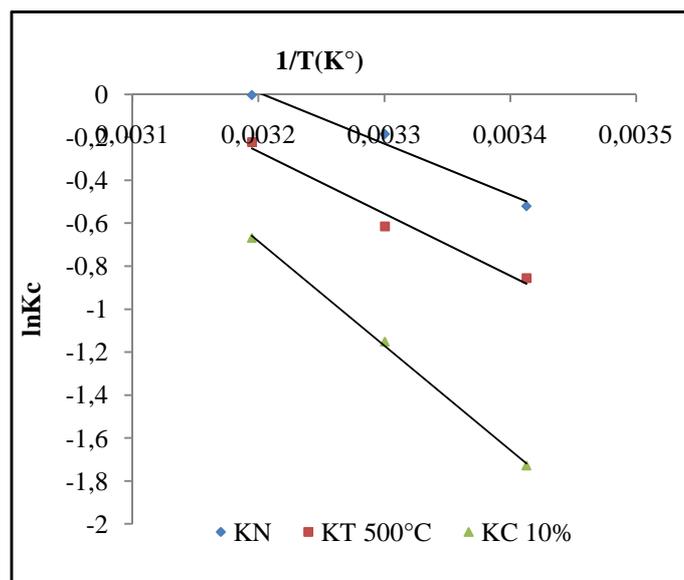


Figure III. 23. Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du Cr(VI) sur :

(a) KN, (b) KT 500°C, (c) KC 10%

Les résultats de l'étude thermodynamique sont rassemblés dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions chrome (VI) par les différentes argiles à différentes températures

Adsorbants	T (°C)	ΔG° (KJ.mole ⁻¹)	ΔH° (KJ.mole ⁻¹)	ΔS° (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
KN	20°C	1,27	2,98	5,83
	30°C	0,47		8,28
	40°C	0,01		9,48
KT 500°C	20	2,08	2,14	0,2
	30	1,54		1,96
	40	0,57		4,99
KC 10%	20	4,21	5,11	3,08
	30	2,9		7,29
	40	1,74		10,77

D'après ces résultats, on observe que les valeurs de l'enthalpie libre pour les différentes températures est supérieures à zéro ($\Delta G^\circ > 0$) pour tous les adsorbants, ce qui prouve que le processus d'élimination des ions de chrome hexavalent est non spontané (Gładysz-Płaska et al., 2012). La diminution des ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à haute température.

Les valeurs positives de l'enthalpie indiquent la nature endothermique du processus d'adsorption impliqué dans le déplacement du Cr(VI) des solutions aqueuses.

Les valeurs positives de ΔS indiquent l'augmentation du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant pendant l'adsorption du chrome sur la surface. Les valeurs positives de l'entropie (ΔS) montrent que l'aspect aléatoire accru aux interfaces solide-liquide pendant l'adsorption des ions métalliques sur tous les adsorbants pourrait être dû à des changements structuraux dans les adsorbants (Mekonnen et al., 2015). Avec l'élévation de la température, les valeurs de ΔS° augmentent ce qui indique l'augmentation du désordre. Par conséquent, la mobilité des ions chrome à échapper de l'adsorbant et passer en solution aqueuse diminue avec le déclin de la température (Gusain et al., 2014).

VI. Comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres études

Afin d'évaluer la performance de nos adsorbants argileux pour l'élimination des ions de chrome à partir d'une solution aqueuse, nous avons comparé nos résultats avec ceux d'autres adsorbants provenant de différentes sources (Tab III.11). La capacité d'adsorption de nos adsorbants est comparable aux autres adsorbants disponibles.

Tableau III.11. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de chrome sur différents adsorbants.

Adsorbants	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Références
Argile naturelle Tamazert	5,15	Ce travail
Argile Tamazert activé thermiquement	4,40	
Argile Tamazert activé chimiquement	3,37	
Argile naturelle Akadama	4,29	(Zhao et al., 2013)
Argile naturelle Mihaliççık	3,61	(Akar et al., 2009)
Déchets d'argile activée (Spent activated clay)	1,42	(Weng et al., 2008)
Argile d'Akadama fonctionnalisé par le Fe (Fe-functionalized Akadama clay)	5.34	(Ji et al., 2015)
Argile d'Akadama activée par HCl (HCl-activated Akadama clay)	7.47	(Zhao et al., 2015)
Os bovins (Bone char)	8.41	(Hyder et al., 2015)

Références bibliographiques

Akar S.T., Yetimoglu Y. & Gedikbey T., Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination* 244 (2009) 97-108.

Al-Degs Y., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N. & Walker G. M., Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolite systems. *Chemical Engineering Journal* 128 (2007) 163-167.

Bayazit S. S. & Kerkez Ö., Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical engineering research and design* 92 (2014) 2725-2733.

Benamraoui F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2014).

Benguella B. & Yacouta-Nour A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *C. R. Chimie* 12 (2009) 762-771.

Cazetta A. L., Vargas A.M.M., Nogami E. M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G. & Almeida V.C., NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 117-125.

Čerović Lj. S., Milonjić S.K., Todorović M.B., Trtanj M.I., Pogozhev Y.S., Blagoveschenskii Y. & Levashov E.A., Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 297 (2007) 1-6.

Chauke V.P., Maity A. & Chetty A., High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids* 211 (2015) 71-77.

Chávez-Guajardo A. E., Medina-Llamas J.C., Maqueira L., Andrade C.A.S., Alves K.G.B. & de Melo C.P., Efficient removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 826-836.

Chouchane T., Chouchane S. & Boukhari A., Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. *Revue des Energies Renouvelables* 16 (2) (2013) 313-335.

Dawood S. & Sen T. K., Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.

Dogan M., Alkan M., Demirbas O., Ozedemie Y. & Ozemetin C., Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 124 (2006) 89-101.

Dönmez G. & Aksu Z., Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry* 38 (2002) 751-762.

Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).

Gusain D., Bux F. & Sharma Y.C., Abatement of chromium by adsorption on nanocrystalline zirconia using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids* 197 (2014) 131-141.

Gusain D., Srivastava V. & Sharma Y. C., Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 841-847.

Hattab Z., Filali N., Mazouz R., Guerfi K., Rebbani N., Nafa A. & Kheriaf S., Adsorption of cyanide ions in aqueous solution using raw and oxidized coke. *Journal of Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 3522-3531.

Hyder A.H.M.G., Begum S. A. & Egiebor N. O., Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2) (2015) 1329-1336.

Javadian H., Vahedian P. & Toosi M., Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder. *Applied Surface Science* 284 (2013) 13-22.

Ji M., Su X., Zhao Y., Qi W., Wang Y., Chen G. & Zhang Z., Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism. *Applied Surface Science* 344 (2015) 128-136.

Kebir M., Trari M., Maachi R., Nasrallah N., Bellal B. & Amrane A., Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ for the removal of hexavalent chromium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 548-559.

Kumar A. S. K., Gupta T., Kakan S. S., Kalidhasan S., Manasi, Rajesh V. & Rajesh N., Effective adsorption of hexavalent chromium through a three center (3c) co-operative interaction with an ionic liquid and biopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 239-240 (2012) 213-224.

Mallick S., Dash S.S. & Parida K.M., Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from $\text{NH}_3\text{-SO}_2$ leaching. *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 419-425.

Mekonnen E., Yitbarek M. & Soreta T. R., Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents. *South African Journal Chemical* 68 (2015) 45-52.

Merabet D. & Belkacemi H., Caractérisation chimique et minéralogique du kaolin de Tamazert. *Annales de chimie - Sciences des matériaux* 28 (2003) 61-83.

Özer A., Akkaya G. & Turabik M., The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 181-190.

Salgado-Gómez N., Macedo-Miranda M.G. & Olguín M.T., Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff N. *Applied Clay Science* 95 (2014) 197-204.

Sharma Y. C. & Gode F., Engineering data for optimization of preparation of activated carbon from an economically viable material. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(9) (2010) 3991-3994.

Shi M., Li Z., Yuan Y., Yue T., Wang J., Li R. & Chen J., In situ oxidized magnetite membranes from 316L porous stainless steel via a two-stage sintering process for hexavalent

chromium [Cr(VI)] removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 265 (2015) 84-92.

Talreja N., Kumar D. & Verma N., Removal of hexavalent chromium from water using Fe-grown carbon nanofibers containing porous carbon microbeads. *Journal of Water Process Engineering* 3 (2014) 34-45.

Tan X., Gao B., Xu X., Wang Y., Ling J., Yue Q. & Li Q., Perchlorate uptake by wheat straw based adsorbent from aqueous solution and its subsequent biological regeneration. *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 37-45.

Ucun H., Bayhan Y.K., Kaya Y., Cakici A. & Algur O.F., Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalination* 154 (2003) 233-238.

Wang B. E., Hu Y. Y., Xie L. & Peng K., Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Bioresource Technology* 99 (4) (2008) 794-800.

Wang Z., Ye C., Wang X. & Li J., Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI). *Applied Surface Science* 287 (2013) 232-241.

Wasewar K.L., Adsorption of metals onto tea factory waste: a review, *International Journal of Research in Applied Sciences* 3 (2010) 303-322.

Weber W. J. & Morris J. C., Advances in water pollution research. In *Proceedings of the First International Conference on Water Pollution Research*. Pergamon Press Oxford. 2 (1962) 231-266.

Weng C. H., Sharma Y. C. & Chu S. H., Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 65-75.

Yadav D., Kapur M., Kumar P. & Kumar Mondal M., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) 402-409.

Yang J., Yu M. & Chen W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 414-422.

Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J. & Chen T., Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 821-829.

Zhang L. & Zhang Y., Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO₂. *Applied Surface Science* 316 (2014) 649-656.

Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M. & Zhang Z., Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50 (2015) 190-197.

Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C. & Zhan Z., Effective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 198-204.

CONCLUSION

Conclusion

Notre étude a montré que le kaolin de Tamazert (Est Algérien) pourrait être utilisé comme nouvel adsorbant des ions de chrome hexavalent à partir de milieu aqueux.

D'après les résultats de la composition chimique des adsorbants, il apparaît que ces argiles sont composées principalement de kaolinite. Les spectres de FTIR ont montré un grand nombre de pics d'absorption, ce qui indique la présence de différents types de groupements fonctionnels et d'élongations telles que Si—O—Al, Si—O, Al—O—OH et Al—OH. L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de voir que notre kaolin est constitué de feuillets caractéristiques de la kaolinite. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que le principal minéral de notre kaolin c'est effectivement la kaolinite. Les surfaces spécifiques obtenues pour l'adsorption du Cr(VI) sur nos trois adsorbants sont respectivement 14,035 ; 11,915 et 9,452 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le kaolin naturel, activé thermiquement et chimiquement. L'analyse granulométrique a permis de déduire que le diamètre moyen des grains de notre argile sont de l'ordre du micron. De la détermination des points isoélectriques (pH_{pzc}) on a pu conclure que nos argiles sont chargés positivement car le pH_{pzc} a été trouvé égal à 4,90 ; 4,80 et 5,70 pour le KN, KT 500°C et KC 10% respectivement alors l'adsorption optimale a lieu à $\text{pH}=2$.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux pouvant influencer l'adsorption a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Il a été trouvé que l'immobilisation optimale des ions Cr(VI) par nos différents adsorbants avait lieu à $\text{pH}=2$ et après un temps de contact de 60 minutes pour une dose argileuse de $100\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Il a aussi été constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température ce qui implique un phénomène endothermique.

Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, le modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les résultats ont montré que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du Cr(VI) sur nos différents adsorbants car son coefficient de corrélation R^2 est proche de l'unité ($R^2=0,999$). Le modèle d'Elovich a indiqué que notre adsorption est de type chimique.

Les isothermes d'adsorption ont une allure Langmurienne, Ce qui indique la formation d'un recouvrement monomoléculaire des sites de la surface des argiles.

Les valeurs d'énergie trouvées par le modèle D-R, permettent de confirmer que l'adsorption du chrome (VI) sur nos adsorbants est de type chimique car elles sont supérieures à 16 KJ.mol^{-1} .

L'isotherme de Temkin confirme aussi que l'adsorption du chrome (VI) sur nos différents adsorbants est une réaction de chimisorption et qu'elle est endothermique.

L'étude thermodynamiques, aux différentes températures choisies, a fourni des valeurs d'enthalpie libre supérieures à zéro ($\Delta G^\circ > 0$) pour tous les adsorbants, ce qui suggère un processus d'élimination des ions de chrome hexavalent non spontané.

Les valeurs positives de ΔS° indiquent l'augmentation du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant lors de l'adsorption du chrome sur la surface.

Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH° confirment une fois de plus la nature endothermique du processus d'adsorption impliqué dans le déplacement du Cr(VI) des solutions aqueuses.

La validité des modèles d'isothermes et cinétique a été vérifiée en utilisant trois formes d'erreur différentes RMES, χ^2 et SSE.

L'évaluation de la performance du kaolin de Tamazert à éliminer les ions de chrome à partir d'une solution aqueuse, par comparaison de sa capacité d'adsorption avec d'autres adsorbants, permet de dire que son adsorption est comparable à ceux déjà étudiés.

Cette thèse a ouvert des perspectives intéressantes en termes de compréhension des mécanismes d'adsorption des métaux lourds sur les argiles naturelles et activées et l'étude de leur régénération.