



Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département des Mines et géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines
Option : **Valorisation des Ressources Minérales**

Présenté par

KHELFAOUI FERYAL

SAAOUI YASMINE

Thème

**Approche théorique sur le phénomène
d'adsorption**

Soutenu le 30/09/2020 devant le jury composé de:

Président:	Mr. DJEMAA. A	M.C	U.A.M.B
Promoteur:	Mr. AKDIM. A	M.A.A	U.A.M.B
Examineur:	Mme. KICHER. K	M.A.A	U.A.M.B

Année Universitaire: 2019-2020

Remerciements

Nous tenons, avant toute chose à rendre grâce à dieu, qui nous a donné cette force, de pouvoir se concentrer et réaliser ce modeste travail mais surtout, d'arriver à ce stade là où on en est aujourd'hui, Dieu MERCI.

Nos vifs remerciements, particulièrement pour Mr AKDIM Abdelghani, pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour ses compétences qui nous ont permis de mener à bien cette étude.

Nos sincères remerciements vont également à Mr DJEMAA.A, pour l'honneur Qu'elle nous fait et d'avoir accepté d'être président du jury de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier Mme KICHER.K, d'avoir accepté de participer à la commission d'examen de ce travail.

MERCI à nos enseignants, pour la formation qui nous ont donné durant ce master, qui grâce à cette dernière, nous arrivons aujourd'hui à réaliser notre projet de fin d'étude.

Merci



Avant toute chose, je rends grâce à dieu de m'avoir donné le courage d'accomplir ce modeste travail, que je dédie avec profonde gratitude et sincères mots à ma chère maman qui a su être là pour moi, qui m'a soutenu durant toute ma vie, durant mon cursus scolaire et universitaire, qui a toujours été fière de moi quels que soit mes résultats. Je le dédie à mon cher papa qui a sacrifié tant de choses dans sa vie pour nous et qui ne cesse d'être mon ombre dans cette vie, en m'encourageant à avancer quels que soit les circonstances et en m'éclaircissant le chemin avec ses conseils judicieux. J'espère un jour leur rendre grâce pour tous leurs efforts fournis.

A mes adorables chères soeurs Katy et Nina, qui m'ont beaucoup soutenu moralement.

A mes adorables frères Nabil et Yacine, à mes beaux-frères, Khaled et Locef ainsi que mes Chouchous neveux, Didou et Danis.

A mon encadreur, Mr AKDIM.A.

A ma belle-famille et toute ma famille.

A mes adorables amies Chaima, Yasmine, et leurs familles.

Une dédicace particulière Pour mon cher fiancé Hassan, qui m'a beaucoup encouragé et qui a été comme un boost pour moi durant cette période de pression.

Feryal





Avant tout, je rends grâce à Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour mener à terme ce modeste travail. Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce travail :

A mon cher papa, L'homme précieux offre du Dieu, qui n'a jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir, et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs, il a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi une source de confiance, qu'il puisse être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A ma chère maman, La femme qui a souffert sans me laisser souffrir qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui na épargne aucun effort pour me rendre heureuse, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mon frère, Mon adorable et unique frère Oussama qui n'a cessé de me remonter le moral quand rien ne va avec ses blagues, qui n'a cessé d'être pour moi un exemple de persévérance, de courage et de générosité.

Ainsi qua toute la famille SAAOUI et la famille BENOSTMANE.

A notre promoteur M AKDIM.A qui nous a été d'une énorme aide.

A ma meilleure amie FERYAL et sa famille avec qui j'ai passé les plus beaux moments de ma vie.

Yasmine



Liste de figures

Chapitre I		
Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure de base des phyllosilicates	11
Figure I.2	Couches structurales tétraédrique ou octaédrique	12
Figure I.3	Unité structurale tétraédrique	13
Figure I.4	Unité structurale octaédrique	13
Figure I.5	Forme des particules argileuses	16
CHAPITRE II		
Figure II.1	Classification des isothermes d'adsorption	20
Figure II.2	Schéma de l'isotherme de Langmuir.	21
CHAPITRE III		
Figure III.1	Eau usée huileuse de CEVITAL.	30
Figure III.2	Le KT3B.	31

LISTE DE TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
CHAPITRE I		
Tableau I.1	Critères de classification des argiles	14

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur, les argiles et les eaux usées.

I.1. Introduction.....	2
I.1.1. Définition des eaux usées.....	2
I.1.2. Les paramètres de pollution d'une eau.....	2
I.1.3. Nature et origine des eaux usées.....	5
I.1.4. Le traitement des eaux usées	6
I.2. Généralités sur les argiles.....	10
I.2.1. Définitions des argiles	10
I.2.2. Origine des argiles	11
I.2.3. Minéralogie des argiles	11
I.2.4. Classification des argiles.....	13
I.2.5. Forme, surface spécifique et capacité de fixation des argiles	15

Chapitre II : Phénomène d'adsorption.

II.1. Définition	17
II.2. Types d'adsorption	17
II.2.1. Adsorption physique	17
II.2.2. Adsorption chimique	17
II.3. Mécanisme d'adsorption	17
II.3.1. Liaisons ioniques.....	17
II.3.2. Liaisons hydrogène.....	18
II.3.3. Interactions avec cations métalliques.....	18
II.3.4. Liaisons de London-Van der Waals.....	18

Sommaire

II.3.5. Interactions hydrophobes.....	18
II.3.6. Liaisons covalentes.....	19
II.4. Isothermes d'adsorption	19
II.4.1. L'isotherme concave de type S (Sigmoide).....	19
II.4.2. L'isotherme convexe d'adsorption de type L (Langmuir).....	19
II.4.3. L'isotherme de type H (Haute affinité).....	20
II.4.4. L'isotherme linéaire de type C (partition Constante).....	20
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	20
II.5.1. Isotherme de Langmuir.....	20
II.5.2. Isotherme Freundlich.....	22
II.5.3. Isotherme BET.....	22
II.6. Études cinétique de l'adsorption	23
II.6.1. Modèle de Lagergren.....	23
II.6.2. Modèle de Blanchard.....	23
II.6.3. Modèle de Boyd.....	24
II.6.4. Modèle de Weber et Morris.....	24
II.7. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption.....	25
II.8. Facteurs influençant l'adsorption	25
II.8.1. Surface spécifique du matériau.....	25
II.8.2. Nature de liaison adsorbât-adsorbant.....	25
II.8.3. Temps de contact entre le solide et le soluté.....	26
II.8.4. Affinité du solide pour la substance en solution.....	26
II.8.5. Nature de l'adsorbant.....	26
II.8.6. Nature du solvant.....	27

Sommaire

II.8.7. Nature de l'adsorbât.....	27
II.9. Les paramètres physicochimiques du milieu réactionnel.....	27
II.9.1. La concentration.....	27
II.9.2. Effet du pH.....	28
II.9.3. La température.....	28
II.9.4. La Force ionique.....	28
II.9.5. La masse de l'adsorbant.....	28
II.10. Les applications de l'adsorption.....	28
Chapitre III : Exemple sur le phénomène d'adsorption	
III.1. Introduction.....	28
III.2. Développement de l'exemple donné.....	30
III.2.1. Préparation de l'eau usée.....	31
III.2.2. Matériels utilisés.....	32
III.3. Résultats obtenus.....	33
III.4. Conclusion.....	34
Conclusion générale.....	35
Bibliographie.	
Résumé	
Abstract	



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale pour l'homme et sa santé ainsi que son développement, mais la croissance alarmante de la pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non : pesticides, détergents, métaux lourds et d'autres substances toxiques, représente un réel danger pour la flore et la faune et cause de sérieux problèmes à l'humanité [53].

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que l'argile, ce sont les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût [54].

Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général est les argiles en particulier. Cette propriété est la capacité d'adsorber et d'absorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leurs surfaces spécifiques élevées [53].

Et face à tous les problèmes que connaît notre pays en matière d'assainissement et de gestion des stations d'épuration, le recours à d'autres techniques d'épuration, moins coûteuses et plus simples à gérer est devenu incontournable, si l'on veut protéger les ressources en eau, la santé publique et sauvegarder les milieux récepteurs [53].

Cette recherche bibliographique a donc pour objectif d'aborder la préparation et la caractérisation des argiles intercalées aux polycations inorganiques et aux tensioactifs et les tester dans l'adsorption [55].

CHAPITRE I

I.1. Introduction

L'organisation mondiale de santé (OMS) estime que près de 80 pour cent des maladies qui affectent la population mondiale sont directement associées à l'eau [01].

Il est donc primordial de reconnaître une eau polluée dite usée, d'identifier le type et le degré de pollution de cette dernière, afin de pouvoir lui procurer un traitement adéquat.

I.1.1. Définition des eaux usées

Le terme « eaux usées » englobe les eaux pluviales qui contiennent des concentrations anormales en substances et les eaux qui ont été utilisées à des fins diverses par la population, dites polluées, que ce soit pour un usage aussi bien résidentiel qu'industriel. Ces eaux usées sont constituées essentiellement d'eau et contiennent des éléments qui, en raison de leur concentration, peuvent nuire à l'environnement [02].

I.1.2. Les paramètres de pollution d'une eau

I.1.2.1. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs [03].

a) Le pH

Le ph mesure la concentration en ions H^+ de l'eau, ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples dont l'origine de l'eau. Il doit être impérativement mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie [04].

b) Température

La température de l'eau joue un rôle important par exemple en ce qui concerne la solubilité des sels et des gaz dont, entre autres, l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. Par ailleurs, la température accroît les vitesses des réactions chimiques et biochimiques d'un facteur 2 à 3 pour une augmentation de température de 10 degrés Celsius (°C). [05]

c) Turbidité

La turbidité de l'eau est causée par des matières en suspension composées d'argile, de limon, de particules organiques, de plancton et de divers autres organismes microscopiques [06]

Une eau turbide est souvent ressentie comme désagréable, voire même repoussante, par la plupart des gens. La turbidité et la coloration sont, outre l'odeur et le goût, des caractéristiques essentielles de l'eau potable [07].

d) Conductivité

La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1,0 cm³ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre, et la conductivité s'exprime en $\mu\text{s}/\text{cm}$ [8].

I.1.2.2 Pollution chimique

Les eaux usées contiennent différents produits chimiques sous diverses formes, comme indiqué ci-dessous : [9]

a) Matières en suspension (MES)

Elles représentent la fraction organique des matières en suspension. Ces matières disparaissent au cours d'une combustion et sont mesurées à partir des matières en suspension (résidu à 105 °C) en les calcinant dans un four à 525 °C pendant deux heures. Ces éléments sont issus des rejets industriels et urbains et de la dissolution par l'eau de pluie, des végétaux décomposés présents dans les couches superficielles des terrains, ces matières organiques solubles sont attachées fréquemment à l'origine de la coloration de l'eau ou de mauvais goûts [10].

b) Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou une eau usée [11].

c) Huile et graisse

Les huiles et les graisses totales représentent la somme des huiles et des graisses animales, végétales. La méthode gravimétrique sert à déterminer les huiles et les graisses totales dans les eaux usées, notamment les effluents municipaux et industriels. Elle peut aussi servir à déterminer ce paramètre dans les eaux moins chargées, telles que les eaux de surface et l'eau potable [12].

I.1.2.3 Pollution biologique

Les eaux usées contiennent différents produits biologiques sous diverses formes, comme indiqué ci-dessous :

a) Demande biochimique en oxygène (DBO)

Les phénomènes d'autoépuration dans les eaux superficielles résultent de la dégradation des charges organiques polluantes par les micro-organismes. La demande biologique en oxygène est, par définition, la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. C'est un paramètre qui permet d'évaluer la fraction de la pollution organique biodégradable. Par convention, la DBO5 est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation [13].

b) Bactéries

Les bactéries sont des cellules vivantes microscopiques. Elles se multiplient dans les eaux usées et dans les boues résiduaires. L'exposition à celles-ci provient surtout de l'inhalation des aérosols qu'elles utilisent comme vecteurs pour leur transport ou encore, de la contamination du système gastro-intestinal par le contact des mains à la bouche. Les bactéries Gramnégatives et leurs sous-produits comme les endotoxines peuvent causer de l'irritation des muqueuses ainsi que des problèmes gastro-intestinaux et respiratoires [14].

c) Protozoaires

Ce sont des êtres formés d'une seule cellule pouvant être parasites de l'homme. Par exemple, les kystes de *Giardia* sp. Qui sont excrétés par les selles peuvent survivre dans l'eau. La giardiasis cause de la diarrhée [14].

I.1.3. Nature et origine des eaux usées

Suivant l'origine du polluant et sa nature, on distingue 3 grandes catégories des eaux usées:

I.1.3.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées d'origine domestique sont issues de l'utilisation de l'eau (potable dans la majorité des cas) par les particuliers pour satisfaire tous les usages ménagers. On distingue généralement deux « types » d'eaux usées domestiques qui arrivent toutes deux dans le réseau d'assainissement :

- Les eaux vannes, qui correspondent aux eaux de toilettes.
- Les eaux grises qui correspondent à tous les autres usages : lave-linge, lave-vaisselle, douche/ bain, etc... [15].

Elles sont particulièrement porteuses de pollution organique, composées de graisses, détergents, solvants, déchets organiques azotés ou encore de différents germes [16].

I.1.3.2. Les eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines sont d'abord formées par un mélange d'eaux usées domestiques et industrielles. Il s'y ajoute une troisième composante formée par les eaux de pluie et les effluents des installations à caractère collectif (hôpitaux, commerces, etc.) [17].

I.1.3.3. Les eaux pluviales

Elles peuvent, elles aussi, constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles, retombés aériennes), puis, en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...) [18].

I.1.3.4. Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, etc... [19].

Il existe plusieurs variétés d'eaux usées industrielles. Certains de ces eaux sont toxiques pour l'écosystème. Il faut bien distinguer les eaux résiduaires et les liquides résiduaires de certaines industries. Les eaux résiduaires sont celles qui ont été utilisées dans des circuits de réfrigération, qui ont servi à nettoyer ou laver des appareils, des machines, des installations, des matières premières ou des produits d'une usine, ou qui ont servi à retenir des poussières de fumées, elles peuvent contenir des substances chimiques utilisées au cours des fabrications. Par contre, les liquides résiduaires sont des liquides résultant des fabrications, c'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, c'est le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux, etc... [20].

I.1.4. Le traitement des eaux usées

I.1.4.1. Classification des techniques de traitement des eaux usées

- Elles peuvent être classées :
- En fonction de la nature des procédés employés.
- En fonction du lieu de traitement.
- En fonction du devenir des polluants.

A. Classification en fonction de la nature des procédés employés

➤ Les procédés physiques

Consistent soit à immobiliser les polluants, soit à apporter de l'énergie par voie thermique, mécanique ou électrique pour les dégrader ou les extraire. Ils comprennent notamment le confinement, la stabilisation, l'incinération, la désorption thermique, le pompage, la volatilisation (ou venting) [21].

➤ Les procédés biologiques

Le traitement biologique des eaux usées est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. Une multitude d'organismes est associée à cette dégradation selon différents cycles de transformation [22].

➤ Les procédés thermiques

Une façon d'optimiser l'énergie est de comprimer mécaniquement les buées produites afin de les réutiliser en entrée de l'échangeur. Ce système est très performant puisqu'il ne

nécessite que l'apport de la différence d'enthalpie entre les buées produites et la vapeur nécessaire sur l'échangeur de vapeur [23].

➤ Les procédés chimiques

On peut citer les procédés suivants :

✓ L'oxydation :

État assuré par des agents tel que le chlore et l'ozone, agit sur les métaux, sur les matières organiques et détruit ou inactive totalement ou partiellement les germes vivants, les virus et les bactéries.

✓ Les échanges d'ions :

Se définissent comme des procédés de substitution d'ions sur des résines spécifiques. La neutralisation : appelée aussi acidification, agissent sur le ph de l'eau [24].

B. Classification en fonction du lieu de traitement

On distingue les traitements suivants :

➤ Traitements hors site (ou ex-situ)

Lorsque le terrain ne le permet pas, les terres excavées sont traitées hors du site, dans des centres de traitement fixes. Ces centres peuvent être des installations de lavages de terres, de désorption thermique, de stabilisation, de traitement biologique ou encore d'incinération et des cimenteries.

➤ Traitements sur site (ou on site)

Techniques appliqué sur les terres et les eaux après excavation. Certaines peuvent être mises en œuvre sur le site même via des installations temporaires. Cela permet de pouvoir réutiliser les terres après leurs dépollutions.

➤ Traitements in situ (ou en place)

Les techniques in situ sont directement effectuées dans le sol par des procédés qui permettent de traiter les polluants sans excavation. Certaines techniques consistent à injecter de l'air, des bactéries ou des nutriments pour décomposer biologiquement ou physiquement les polluants et les aspirer sans détruire le sol.

➤ Confinement

Le confinement est souvent utilisé pour un traitement combiné du sol et de la nappe phréatique [25].

C. Classification en fonction de devenir des polluants

Les techniques de réhabilitation peuvent être classées en fonction du devenir des polluants. Il existe deux possibilités :

➤ L'immobilisation :

Elle met en jeu des techniques qui permettent de modifier la mobilité et / ou la toxicité des polluants par deux types de processus :

- ✓ Modification du polluant (changement du comportement, de la toxicité) en agissant sur le niveau d'oxydoréduction, la complexation, la précipitation.
- ✓ Modification du milieu récepteur : réduction de la perméabilité et de la porosité:
 - Par solidification ou stabilisation.
 - Par confinement.

➤ La destruction (totale ou partielle) :

Par les procédés chimiques, thermiques, physiques et biologiques précédemment cités [26]

I.1.4.2. Les étapes de traitement des eaux usées

Il existe plusieurs filières de traitements des eaux usées :

A. Le prétraitement**➤ Dégrillage**

Dès sa prise, l'eau passe à travers des grilles pour arrêter les éléments grossiers (corps flottants et gros déchets tel que des branchages et des cailloux). L'installation de dégrillage se compose (d'un canal, de la grille, du dégrilleur et d'une benne pour les déchets). L'espacement entre les barreaux des grilles est soit plus de 3 cm (dégrillage grossier) ou de moins de 3 cm (fin) [27].

➤ Dessablage

Le déssableur est un ouvrage dans lequel les particules denses, dont la vitesse d'écoulement est inférieure à 0,3 m/s se déposent. Il s'agit principalement des sables. Il est en effet souhaitable de les récupérer en amont de la station plutôt que de les laisser s'accumuler en certains points (bassin d'aération...). Par ailleurs, ils limitent la durée de vie des pièces métalliques des corps de pompe ou d'autres appareillages (effet abrasif) Et colmatent les canalisations [28].

➤ Dégraissage et déshuilage :

Permet la flottation des déchets les plus légers (huiles), à l'aide des pompes Aeroflot, qui sont présents dans les eaux usées. Le système de Pont raclage de surface pousse les flottants dans une fosse à graisse (les graisses seront traitées) [29].

B. Traitement primaire (physico-chimique)

Le traitement « primaire » fait appel à des procédés physiques, avec décantation plus ou moins aboutie, éventuellement assortie de procédés physico-chimiques, tels que :

➤ La décantation primaire

Ce traitement élimine 50 à 55 % des matières en suspension et réduit d'environ 30 % la DBO et la DCO.

➤ Décanteur lamellaire

Ce type permet d'éliminer plus de 70 % des matières en suspension et diminue de plus de 40 % la DCO et la DBO.

➤ La coagulation-floculation

Permet d'éliminer jusqu'à 90 % des matières en suspension et 75 % de la DBO [30].

C. Traitement secondaire (biologique)

Le traitement biologique des eaux usées est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. L'épuration biologique

peut s'effectuer par voie aérobie ou anaérobie. Dans les deux cas ce sont des micro-organismes adaptés au procédé qui se multiplient en absorbant la pollution organique [31].

➤ **Traitement tertiaire (complémentaire)**

Ce traitement est à la fois physico-chimique et biologiques. On le réalise après les traitements primaires et secondaires afin d'éliminer des éléments nutritifs résiduels, des polluants organiques résistants, des métaux, des pigments...

Par exemple, on peut utiliser des traitements biologiques avancés pour éliminer le phosphore par le Déplacement Nutritif Biologique (DNF). On fait passer l'eau par différents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions environnementales différentes (différence de concentration en dioxygène par exemple). On récupère ensuite les boues lors d'un nouveau passage dans un clarificateur [32].

I.2. Généralités sur les argiles

L'argile, présente depuis la formation de la Terre, est utilisée par l'homme depuis des millénaires. Contrairement à ce que l'on croit, il n'existe pas un seul type d'argile mais plusieurs variétés, dont leurs utilisations varient d'une argile à une autre, suivant les caractéristiques et les propriétés de chacune.

I.2.1. Définitions des argiles

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le terme argile définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur à $2\mu\text{m}$ [33].

Ces matériaux sont d'excellents échangeurs de cations ce qui permet de les utiliser pour fixer des polluants [34]. Les argiles sont des aluminosilicates simples. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire, cristalline et leur composition chimique. La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuilles, d'où leur nom de phyllosilicates [35].

I.2.2. Origine des argiles

L'origine des argiles est reliée à différents processus, tels que l'altération physique et/ou chimique (transformation primaire d'autres matériaux), la déposition in situ (redéposition après le transport de "détritrus") et les processus hydrothermal et/ou diagénèse [36].

Les argiles sont des roches sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenus par dégradation physique (gel, cristallisation de sels...) Et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives exclusive (granites et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface [37].

I.2.3. Minéralogie des argiles

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure en feuillets très étendus, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales [38]. Les argiles sont constituées de silicium, d'aluminium et d'hydroxyle, respectivement (Si), (Al) et (OH), organisés en couches qui s'empilent en feuillets [39]. Un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique (**figure I.1**), ces derniers sont empilés d'une façon caractéristique et qui comportent certains cations dans les feuillets en tétraèdre et en octaèdre. [36]

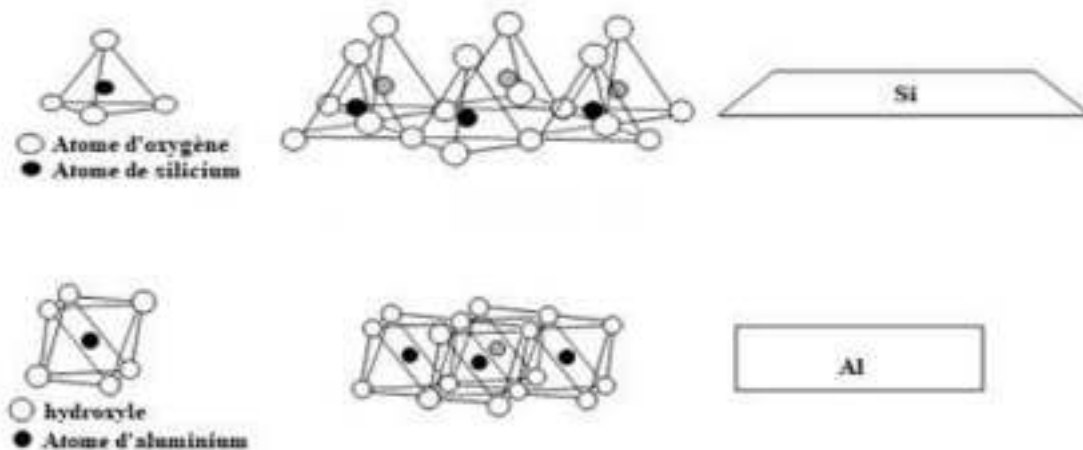


Figure.I.1 : Structure de base des phyllosilicates [39].

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base, par empilement d'ions d'oxygènes et/ou d'hydroxyles en disposition hexagonales ou compactes. Les particules argileuses ont une dimension inférieure à 2µm [38].

1.2.3.1. Définition et notation de la structure argileuse

a) Grain :

Dans une poudre sèche un grain est la particule élémentaire de la matière solide isolable par les procédés de séparation granulométrique. Pour les argiles le grain est constitué par un groupement désordonné de paquets de feuillet plus au moins régulièrement empilés.

b) Feuillet :

Le feuillet est la particule élémentaire des phyllo silicates constitué par la Juxtaposition de deux, trois ou quatre couches tétraédriques et octaédriques. Ces feuillets s'empilent pour former la particule. Selon les conceptions de la structure cristalline, le feuillet est constitué par la juxtaposition bidimensionnelle des motifs unitaires, en formant une monocouche.

c) Couches structurales :

Les couches structurales sont formées par l'assemblage d'unités structurales soit tétraédriques ou octaédriques (**figure I.2**) [40].

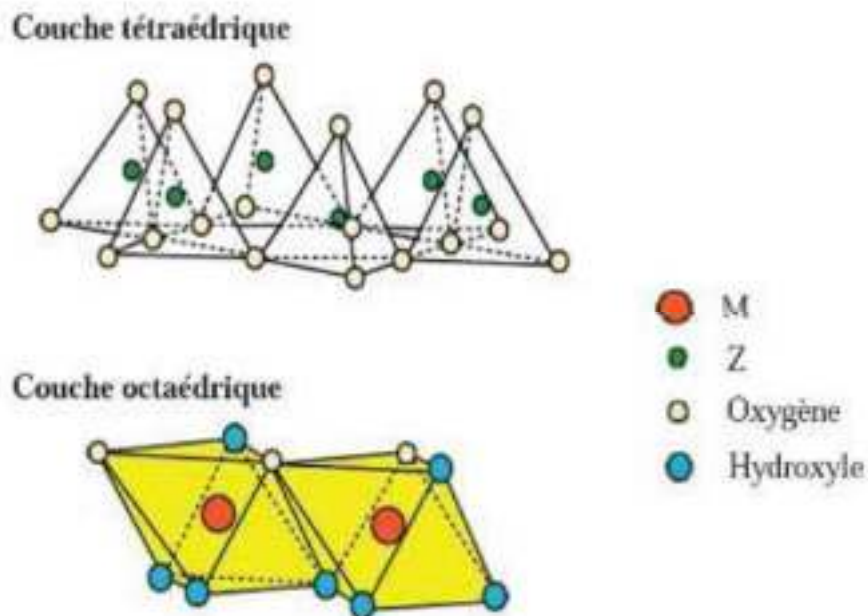


Figure.I.2 : Couches structurales tétraédrique ou octaédrique [40].

d) Unité structurale tétraédrique :

Élément de structure formé par quatre ions oxygènes enferment en leur centre un ion silicium sa formule s'écrit $[\text{SiO}_4]^{-4}$, (**figure I.3**). L'assemblage des unités tétraédriques fait apparaître à la face basale des cavités hexagonales permettant le logement de cations qui assurent la stabilité électrique de l'ensemble, car les tétraèdres entourés d'ions d'oxygène ont une charge négative donc, ils ont une tendance à se repousser.



Figure.I.3 : Unité structurale tétraédrique [38].

e) Unité structurale octaédrique :

Élément de structure formé par six ions d'hydroxyles ou d'oxygènes renfermant en leur centre un ion d'aluminium ou de magnésium, sa formule chimique qui s'écrit $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ est schématisée par un octaèdre (**figure I.4**) [38].

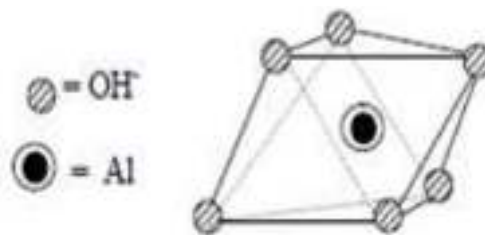


Figure.I.4 : Unité structurale octaédrique [38].

I.2.4. Classification des argiles

I.2.4.1. Critères de classification des argiles

Afin d'identifier les différentes classes d'argiles, il est primordial de connaître les critères sur lesquels nous devons nous baser pour différencier les uns des autres. Selon Eslinger et

Peaver, les critères de classification sont divisés en deux catégories, les critères principaux (primaires) et les critères secondaires, et se définissent suivant ce tableau :

Tableau.I.1 : Critères de classification des argiles [41].

Critères principaux	Critères secondaires
La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1).	Polytypisme (ou mode d'empilement)
Le type de cations dans l'octaèdre.	La composition chimique.
La charge de la couche.	Le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.
Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).	

I.2.4.2. Différents types de minéraux argileux

Il existe plusieurs variétés d'argiles dans la nature, ces dernières se distinguent suivant les critères de classification cités dans le tableau précédent, on cite donc les plus connus, voir les plus utiles :

a) Kaolinites

(1/12, $d_3=7 \text{ \AA}$) [42]. Associe, dans son feuillet, une couche de tétraèdres à cœur de silicium et une couche d'octaèdres à cœur d'aluminium, le feuillet est neutre. La distance de la surface d'un feuillet à l'autre est de 0.7 nm. La formule chimique structurale est. $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [37].

b) Illites

(2/1, $d=10 \text{ \AA}$) [42]. Associent, comme les micas, une couche octaédrique surtout alumineuse à deux couches tétraédriques surtout siliceuses. Mais les ions Al peuvent remplacer Si, et des ions Mg et Fe peuvent remplacer Al le feuillet n'est plus équilibré, et des ions k viennent le saturer en position inter foliaire. L'équidistance réticulaire est de 1nm la formule

générale des illites est donc $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}, \text{M}_1, \text{M}_2)_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$. La glauconite est l'iso type ferrique de l'illite [37].

c) Smectites

$(2/1, d=14 \text{ \AA})$ [42]. Ancienne famille des montmorillonites forme une famille nombreuse, bâtie sur le même modèle que les illites, mais l'empilement des feuillets élémentaires est désordonné tel que chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement. Peuvent se loger dans cet espace inter foliaire des cations divers ; des molécules d'eau et des molécules organiques, d'encombrement variable. C'est pourquoi l'équidistance réticulaire peut varier de 1 à 1.8nm. Toute une systématique est construite pour décrire et nommer la variété des smectites [37]

d) Chlorites

$(2/1, d=14 \text{ \AA})$. L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques. Elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif [42].

I.2.5. Forme, surface spécifique et capacité de fixation des argiles

Les argiles se présentent sous trois formes (**Figure I.5**) :

- En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur.
- En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur.
- En aiguilles, deux dimensions identiques et la 3ième beaucoup plus grande (assez rare) [40].

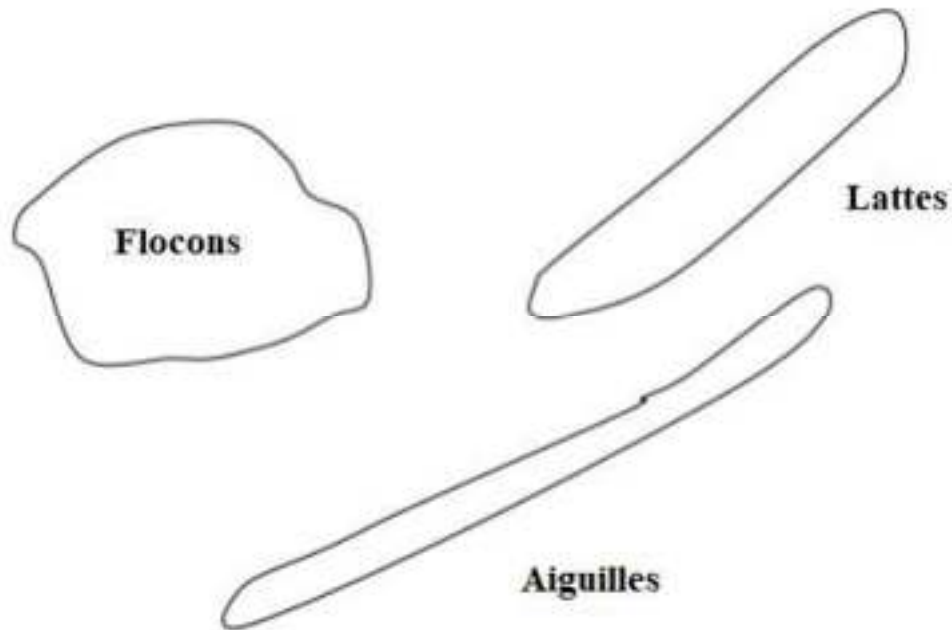


Figure.I.5 : Forme des particules argileuses [43].

La taille des argiles relativement petite et fine leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules qu'elles définissent. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface spécifique des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés physiques des argiles sont principalement contrôlées par leur surface [42].

CHAPITRE II

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène dont les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc....) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [44].

II.2. Types d'adsorption

II.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [45].

II.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes [45].

II.3. Mécanisme d'adsorption

II.3.1. Liaisons ioniques

Elles ont un rôle important dans l'adsorption des polluants organiques dans le sol, en particulier dans le cas où il s'agit de molécules ionisables. Elles se forment entre des cations ou des anions et, respectivement, des charges négatives ou positives situées à la surface de l'adsorbant. L'intensité de l'adsorption dépendra étroitement du pH de solution du sol. Lorsque les charges du polluant organique et de l'adsorbant sont de même signe, des ions compensateurs

de charge opposée, naturellement présente dans le sol ou la solution, peuvent constituer des ponts ioniques entre les deux partenaires. Les énergies de liaison peuvent dépasser $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [46].

II.3.2. Liaisons hydrogène

Ces liaisons électrostatiques s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Elles peuvent se former soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les polluants xénobiotiques possédant des fonctions oxygénées (carboxylique, hydroxylique ou cétonique) ou des groupements fonctionnels azotés sont concernés par ce type de liaison, Les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et $63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [46].

II.3.3. Interactions avec cations métalliques

Les éléments adsorbants du sol présentent à leur surface une grande variété de cations tels que des ions échangeables Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou bien Mg^{2+} et de minéraux amorphes liés. Étant donné les propriétés d'accepteur d'électrons des cations, deux types liaisons sont possibles avec les polluants organiques [46].

II.3.4. Liaisons de London-Van der Waals

Les forces attractives impliquées dans ce type de liaisons correspondent à des interactions dipolaires entre le solvant (l'eau), les solutés, et les surfaces solides. Il s'agit de forces électrostatiques dues aux mouvements des électrons qui changent d'orbitales atomiques. Ce sont des interactions de faible énergie de liaison, généralement comprises entre 4 et 8 kJ/mol . Leur intensité augmente avec la taille des molécules en raison de leur nature additive. Ce sont les principales forces responsables de l'adsorption physique des polluants organiques dans les sols [46].

II.3.5. Interactions hydrophobes

Il s'agit d'interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles. L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et

la phase solide. Les molécules organiques peu polaires et non ionisables ont une plus grande affinité envers les éléments de nature hydrophobe que pour l'eau présente dans le sol. Cette partition peut être décrite par un phénomène de solvation qui se produit dans les sols riches en matière organique [46].

II.3.6. Liaisons covalentes

Ces liaisons chimiques résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques du polluant organique et des sites spécifiques de l'adsorbant. Les liaisons caractérisées par des énergies de liaison très élevées s'établissent essentiellement avec la matière organique du sol, suite à des mécanismes d'oxydation ou de polymérisation enzymatique. C'est le cas des composés tels que les phénols, catéchols, amines aromatiques et aniline. Ces liaisons se mettent en place lorsque les molécules sont déjà liées à l'adsorbant par d'autres liaisons. Généralement, les liaisons covalentes s'établissent au cours du phénomène d'humification de la matière organique présente dans le sol [46].

II.4. Isothermes d'adsorption

II.4.1. L'isotherme concave de type S (Sigmoïde)

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme [47].

II.4.2. L'isotherme convexe d'adsorption de type L (Langmuir)

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à une diminution de l'adsorption. Les sites d'adsorption se réduisent ce qui explique l'intérêt de cette isotherme pour décrire l'adsorption avec des concentrations de soluté très faibles [47].

II.4.3. L'isotherme de type H (Haute affinité)

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certain cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles [47].

II.4.4. L'isotherme linéaire de type C (partition Constante)

La ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec un partage constant. Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier particulier correspondant à la formation de monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer la formation d'un film compact condensé, ou bien la formation de multicouche [47].

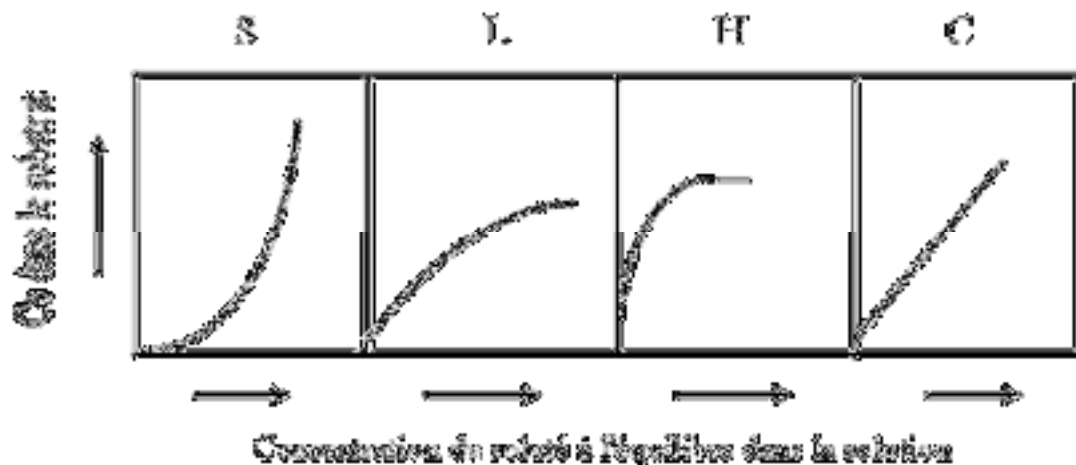
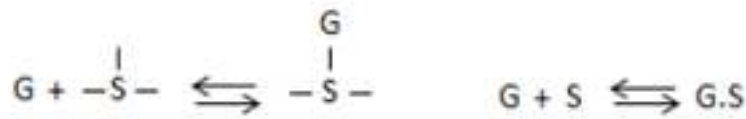


Figure II.1 : Classification des isothermes d'adsorption

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.5.1. Isotherme de Langmuir

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site superficiel d'adsorption (S) pouvant être décrit sous différentes formes :



Et schématisé comme suit :



Figure.II.2 : Schéma de l'isotherme de Langmuir.

Avec:

- S: surface du solide
- θ: taux de recouvrement soit l'occupation des sites

Ce n'est que plus tard qu'il sera adapté aux réactions d'adsorption à l'interface solide-liquide.

Ce modèle fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :

- des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- une seule molécule par site,
- aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation proposée pour décrire l'isotherme de Langmuir est :

$$Q_{ads} = N \times \frac{(K \times C_{eq})}{1 + (K \times C_{eq})}$$

Avec :

- ✓ C_{eq} (mmol/L) : concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre.
- ✓ Q_{ads} ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) : quantité d'adsorbat fixée par unité de surface d'adsorbant.

- ✓ N ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$): quantité adsorbée à saturation soit le nombre maximum de sites d'adsorption occupé par unité de surface.
- ✓ K (L/mmol): constante d'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant [48].

II.5.2. Isotherme Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{\text{ads}} = K * C_{\text{eq}}^{1/n}$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante [48]:

$$\text{Log } Q_{\text{ads}} = \text{log } K + n \text{ log } C_{\text{eq}}$$

II.5.3. Isotherme BET

La théorie BET, du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller, est un modèle basé également sur l'adsorption de molécules gazeuses. Les molécules d'adsorbat sont adjacentes et recouvrent complètement l'adsorbant, plusieurs couches sont envisagées. La relation qui régit ce modèle est la suivante :

$$\frac{P}{v \times (P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \times c} + \frac{c-1}{v_m \times c} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec :

- P : pression à l'équilibre.
- P_0 : pression de vapeur saturante.
- V : volume de gaz adsorbé à la pression P .
- V_m : volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète.
- C : constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide.

Ce modèle permet de connaître la quantité adsorbée sur une première couche grâce au tracé de l'isotherme d'adsorption d'une molécule gazeuse, le plus souvent l'azote. Aussi, le modèle BET est-il couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant [48].

II.6. Études cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [49].

II.6.1. Modèle de Lagergren

L'équation de Lagergren est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q)$$

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$ et

$$q = q \text{ a } t = t \text{ donne : } \ln [(q_e - q) / q_e] = k_1.t$$

Où

- **k₁**: constante de vitesse d'adsorption (1/min),
- **q** : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),
- **q_e**: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- **t** : temps (min).

En traçant $\ln [(q_e - q)/q_e]$ en fonction du temps **t**, on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption k_1 [49].

II.6.2. Modèle de Blanchard

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard (de pseudo-second ordre) linéarisée par Ho :

$$t/q = [1/(k_2 q_e^2)] + [(1/q_e).t]$$

k₂: constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption *h* (mg/g min) en utilisant l'équation suivante [49] :

$$h = k_2 q_e^2$$

II.6.3. Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$F = 1 - [(6/\pi^2) \exp(-Bt)]$$

Avec $Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$ où $F = q/q_e$: quantité adsorbée à l'instant *t* (mg/g),

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

B: fonction mathématique de *F*.

Si l'évolution de *Bt* en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [49].

II.6.4. Modèle de Weber et Morris

L'équation de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = kd. t^{1/2} + Cd$$

Kd: Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),

Cd: ordonné à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d [49].

II.7. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que :

- La concentration du soluté est élevée.
- La granulométrie de l'adsorbant est faible.
- La surface spécifique de l'adsorbant est élevée.
- La taille des molécules adsorbables est faible.

Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extra particulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.

D'autres facteurs accélèrent la diffusion intra particulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant [49].

II.8. Facteurs influençant l'adsorption

II.8.1. Surface spécifique du matériau

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu. Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

Les adsorbants industriels (les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [50].

II.8.2. Nature de liaison adsorbât-adsorbant

La nature de liaison est définie par l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz.

Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface [50].

II.8.3. Temps de contact entre le solide et le soluté

À l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [50].

II.8.4. Affinité du solide pour la substance en solution

- La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange.

Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

- Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée, la décoloration des solutions par adsorbants solides [50].

II.8.5. Nature de l'adsorbant

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le

solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée [50].

II.8.6. Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau [50].

II.8.7. Nature de l'adsorbât

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés [50].

II.9. Les paramètres physicochimiques du milieu réactionnel

Un nombre importants de paramètres physicochimiques à prendre en considération au cours de l'étude de l'adsorption. Parmi ces paramètres, nous citons :

II.9.1. La concentration

Comme le nombre de chocs efficaces intermoléculaires est liée à la concentration des espèces réactives, plus la concentration en une entité réactive (ou réactif) est élevée, et plus le

nombre de chocs par unité de temps et de volume est élevé. La vitesse de la réaction est donc plus importante quand la concentration en espèce réactive augmente [51].

II.9.2. Effet du pH

Le pH d'une solution est un paramètre important à ne pas négliger au cours de l'étude des phénomènes d'adsorption, car sa valeur influe considérablement sur les équilibres chimiques. Le pH peut même modifier la nature de la surface de l'adsorbant et la rendre plus ou moins actif vis-à-vis de l'adsorbat. À titre d'exemple, l'adsorption des acides organiques est plus favorable à déterminée expérimentalement [51].

II.9.3. La température

La température est en relation étroite avec agitation des particules ou molécules sous l'effet d'un apport extérieur en énergie. Plus la température du milieu réactionnel est élevée, et plus l'agitation des molécules est élevée. La vitesse des molécules est donc plus grande [51].

II.9.4. La Force ionique

La force ionique traduit la différence entre la concentration effective (activité) et la concentration analytique d'une solution. Cet écart est due aux interactions Coulombiennes entre les différents ions en solution étudiée. Cet écart est d'autant plus grand qu'il y aura d'ions en solutions et que leur charge sera plus grande. La grandeur caractéristique de cet effet porte le nom de force ionique [51].

II.9.5. La masse de l'adsorbant

La quantité d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant est étroitement liée à la masse et à la granulométrie de l'adsorbant. Plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus la quantité adsorbée augmente [51].

II.10. Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm).

L'adsorption et les conditions de sa mise en œuvre dépendent des gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou sur des zéolithes.

Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés dans l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques et certaines préparations pharmaceutiques.

En ce qui concerne la purification des liquides par adsorption on trouve les applications suivantes :

- Le traitement des eaux potables sur lit du charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels.
- La décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- L'élimination de polluants dans les eaux industrielles ou alimentaires [52].

CHAPITRE III

III.1. Introduction

Pour concrétiser et valoriser nos recherches et les informations citées dans les deux précédents chapitres qui nous ont éclairé sur le phénomène d'adsorption et la capacité des argiles à adsorber, nous avons opté pour un cas d'étude d'adsorption comme exemple, cette dernière a été effectuée sur une eau usée huileuse de CEVITAL par usage du kaolin KT3B de TAMAZERT comme adsorbant en variant différents paramètres qui vont permettre de définir la meilleure optimisation pour une efficacité d'élimination des impuretés.

Les paramètres physiques variés sont [53] :

- ✓ Le potentiel d'hydrogène (pH).
- ✓ Conductivité électrique.
- ✓ Les TDS.
- ✓ La turbidité.

III.2. Développement de l'exemple donné

Pour la réalisation de ce travail, le kaolin de Tamazert provenant de la région d'El- Milia à Jijel a été utilisé, dont le but est de traiter les eaux usées huileuses du complexe agroalimentaire CEVITAL en utilisant la méthode d'adsorption.



Figure III.1 : eau usée huileuse de CEVITAL [53].



Figure III.2 : Le KT3B [53].

La démarche expérimentale adoptée par ce travail, consistait à effectuer des manipulations dans ce sens [53] :

- La Préparation mécanique de l'adsorbant (le Kaolin).
- Le choix des fractions adaptés après broyage et tamisage.
- Le Pesage les quantités exactes pour chaque manipulation.
- La Préparation des dilutions de l'eau usée.
- Analyser en suivant le protocole choisi.

III.2.1. Préparation de l'eau usée

Préparation des dilutions de 1/10^{ème} et de 1/15^{ème} à partir de l'eau usée huileuse de CEVITAL [53] :

- Une dilution de 1/10^{ème} est obtenue en utilisant 1ml d'eau usée huileuse de CEVITAL ajoutée et mélangée avec 9ml de l'eau de robinet.
- Pour avoir un litre d'eau diluée à 1/10^{ème}, 100ml d'eau usée de CEVITAL a été prise et a été mélangée à 900ml d'eau de robinet.
- Pour une dilution de 1/15^{ème}, 1ml d'eau usée huileuse de CEVITAL a été prise et a été mélangée à 14ml d'eau de robinet.
- Pour obtenir un litre d'eau diluée à 1/15^{ème}, 100ml d'eau usée a été prise et a été ajoutée à 1400 ml d'eau de robinet pour avoir 1.5L.

Ces dilutions ont été préparées avec l'eau de robinet.

III.2.2. Matériels utilisés

Au cours de la manipulation, un ensemble d'ustensiles et d'équipements, à savoir de la verrerie et des appareils de mesure, ont été utilisés [53] :

A. Verrerie

- Bêchers de 100 et 250 ml.
- Pipettes de 10 et de 2 ml.
- Spatule.
- L'erenmeyer de 1L
- Papier aluminium
- Une bouteille pour l'eau distillée
- Un Baro magnétique.
- Un agitateur

B. Equipements

- Turbidimètre.
- pH-mètre
- Conductimètre
- Multi paramètre (mesure le TDS et la conductivité)
- Thermomètre

C. Mode opératoire

Pour tester l'effet d'absorption des polluants sur le Kaolin, des essais au laboratoire ont été réalisés avec un turbidimètre, un multi paramètre et un pH-mètre pour mesurer la turbidité, la conductivité, les TDS le pH respectivement et cela avant et après le traitement. Suivant le protocole, les manipulations ont été menées suivant cet ordre [53]:

- Dans un erlenmeyer, 1L d'échantillon d'eau usée de dilution 1/10ème, a été versé.
- A l'aide d'une pipette, un sous échantillon d'un volume de 50ml a été pris dans un bécher.
- Des mesures du PH, de la turbidité, des TDS et de la conductivité ont été faites avant le traitement.

- Une quantité du kaolin de fraction et de quantité définis a été prise puis mélangée avec l'échantillon d'un volume de 1 L de l'eau usée d'une dilution de 1/10^{ème}.
- L'erenmeyer a été placé sur un agitateur rotatif pendant 20min avec une vitesse d'agitation de 200 tours/minute.
- Des quantités de 50ml de cet échantillon ont été prélevées pour les analyser selon des pas de temps de 5min, 10min et 20min.
- Le PH, la turbidité, les TDS et la conductivité ont été mesurés.
- Dans chaque essai un litre de l'eau usée a été utilisé (volume à respecter).
- Après l'arrêt de l'agitation et l'analyse, place à l'enregistrement des résultats obtenus dans un tableau.

Remarque : la manipulation sera refaite selon le même mode opératoire pour une dilution de 1/15^{ème}, pour des fractions de 1mm, 250 μ m et 63 μ m, pour des temps d'agitation de 5, 10 et 15 minute.

III.3. Résultats obtenus

D'après les essais réalisés par **(Belghali. M, et Merabti. N, 2015)**, et la comparaison de ces derniers, des résultats ont été favorisés pour chaque paramètre dont, la variation de la turbidité, la variation du pH, la variation de la conductivité ainsi que la variation des TDS en fonction de la variation de la fraction, de la masse ainsi que du temps d'agitation, ils sont représentés comme suit :

- **Turbidité**

Les meilleurs résultats sont obtenus par une fraction de 63 μ m, un temps d'agitation de 20min et une masse de 20mg.

- **Ph**

Les meilleurs résultats sont obtenus par une fraction de 63 μ m, un temps d'agitation de 20min et une masse de 20mg.

- **Conductivité**

Les meilleurs résultats sont obtenus par une fraction de 63 μ m, un temps d'agitation de 20min et une masse de 20mg.

- **TDS**

Les meilleurs résultats sont obtenus par une fraction de 63 μ m, un temps d'agitation de 20min et une masse de 20mg.

III.4. Conclusion

En fonction du temps d'agitation, de la fraction et des quantités de l'adsorbant (kaolin), la meilleure optimisation possible et efficace sera donc celle des résultats obtenus précédemment par les différents paramètres variés et donc, seront comme suit :

- ✓ Une fraction de 63 μm .
- ✓ Une masse de 20 mg.
- ✓ Temps d'agitation 20 min.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

De cette recherche bibliographique, nous pouvons tirer que l'utilisation des argiles, peut être sérieusement envisagée pour résoudre le problème des eaux usées sans avoir recours à des techniques très coûteuses et qui nécessitent des moyens de gestion et de maintenance très importantes [54].

Les démarches restent encore insuffisantes pour atteindre le bon état des eaux. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels [55].

Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature [55].

En raison de leurs propriétés de surfaces, les surfactants intéressent depuis quelques années la communauté des chimistes pour la modification des propriétés de matériaux initialement hydrophiles. Les plus utilisés à ce jour sont les ammoniums quaternaires qui sont largement utilisés lors de l'intercalation des argiles [55].

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1]. **DESJARDINS RAYMOND**, article, Le traitement des eaux, Presses inter Polytechnique, (1997).
- [2]. **NICOLAS MEUDAL**, site web, Qu'est-ce que les eaux usées? 1H2O3 GmbH, (2020).
- [3]. **CHAOUKI MOURAD**, Cours pollution (air, eau, sol), (2016/2017).
- [4]. **ZERROUKI.A, LATRECHE M.S**, Mémoire, Traitement des eaux huileuse de l'unité de déshuilage de hassi r'mel, (2019).
- [5]. **DE VILLERS.J, SQUILBIN.M, YOURASSOWSKY.C**. Article, "L'eau à Bruxelles" qualité physicochimique et chimique des eaux des surfaces : cadre général. Les données de l'IBGE, (2005).
- [6]. **HACH**. Article, Turbidimètre de laboratoire, modèle 2100N, mode d'emploi pour utilisation avec logiciel 1, (1993).
- [7]. **KARL-SLEVOGT**. Article, Mesure de la turbidité/des matières solides, Weilheim Allemagne.
- [8]. **CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC**. Détermination de la conductivité : méthode électro métrique. (2015).
- [9]. **NICOLAS MEUDAL**. Site web, Paramètres des eaux usées ,Quelles sont les caractéristiques des eaux usées? 1H2O3, (2020).
- [10]. **ABDELLATIF HAKMI**, Mémoire Licence, traitement des eaux " traitement de de l'eau de source bousfer ORAN", (2006).
- [11]. **CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC**. Détermination de la demande chimique en oxygène: méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, (2016).
- [12]. **CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC**. Détermination des huiles et des graisses dans les eaux : méthode gravimétrique, (2019).
- [13]. **YAHATENE SOFIANE, TAHIRIM EL TIADJ**, Mémoire licence, Réflexion sur la caractérisation physico-chimique des effluents liquides rejetés dans la grande sebkha. Université d'Oran, (2010).
- [14]. **FICHE TECHNIQUE #19**. Les risques biologiques reliés aux eaux usées Région de Montréal.
- [15]. **BAUMONT SAMUEL**. Article, Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France, l'ORS Ile-de-France.

Bibliographie

- [16]. **EL ALAOUI RIHAM, TAOUSSI IMANE.** Mémoire licence, L'impact du Chrome VI sur le traitement des eaux usées dans la station d'épuration de Marrakech. Université Cadi Ayyad, (2013).
- [17]. **BOUHANA MAACHOU, FATMA KANDOUCI.** Mémoire licence, Application des épiluchures de pomme de terre et des coquilles d'escargots dans le traitement des eaux usées par Coagulation-floculation, Université Dr. Moulay Tahar SAIDA, (2017).
- [18]. **BOUAZZA LAKHDARI.** Mémoire magister, Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. universite abou bekr belkaid – tlemcen. (2011).
- [19]. **SAWADOGO, BOUKARY.** Thèse, Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. Génie des procédés. Université Montpellier; l'eau, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, (2018).
- [20]. **HAMSA, DJEDDI.** Mémoire de magistère, Utilisation des eaux d'une station d'épuration pour l'irrigation des essences forestières urbaines. Université Mentouri Constantine, (2006).
- [21]. **MARIE-ODILE SIMONNOT, VERONIQUE CROZE.** Article, Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués, (2008).
- [22]. **DRAA EL GUENDOUL NAWEL, LOUNIS NADJIMA.** Mémoire, Etude d'amélioration des performances de la station d'épuration de Zemmouri. (2017).
- [23]. **A. BAZERLI, L. ESNAULT.** Rapport final, les procédés de concentration des effluents aqueux, (2013).
- [24]. **BAKIRI ZAHIR.** Mémoire master, traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques : expérimentation et modélisation, (2007).
- [25]. **LA GESTION DES SITES ET SOLS POLLUES.** Site web, Dépollution in situ, sur site ou hors site ? (2010).
- [26]. **S.COLOMBANO, A.SAADA, V.GUERIN, P.BATAILLARD, G.BELLENFANT, S. BERANGER, D.HUBE, C.BLANC, C.ZORNIG, I.GIRARDEAU.** Rapport final, Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, BRGM/RP - 58609 – FR, (2010).
- [27]. **MADANI BESSEDIK.** Rapport, traitement et épuration de l'eau, (2019).
- [28]. **R. SALGHI.** Rapport, Dimensionnement d'une station d'épuration par boues activées, Cinquième année GPEE.

Bibliographie

- [29]. **BOUAISSA MOHAMED.** Mémoire master, Traitement des boues de la station d'épuration d'Alhoceima (2015).
- [30]. **M. GERARD MIQUEL.** Rapports d'office parlementaire, La qualité de l'eau et assainissement en France, (2020).
- [31]. **DHAOUADI HATEM.** Article, Traitement des Eaux Usées Urbaines, Les procédés biologiques d'épuration, Université Virtuelle de Tunis, (2008).
- [32]. **SOLENE. M, DAVID. R, MILENA. S.** Rapport, Traitement des eaux usées, atelier l'eau Qualité vs Quantité. (2013).
- [33]. **KONAN KOFFI LEON.** Thèse, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Université limoges, (2006).
- [34]. **ABBÈS, BOUCHETA.** Thèse, Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite. université Djillali liabes faculté des sciences sidi bel abbès, (2017).
- [35]. **BARAMA SIHAM.** Thèse, Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane, USTHB, (2012).
- [36]. **VALENCIA, F.** Rapport, Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université LAVAL (Canada), (2008).
- [37]. **ALA-EDDINE, BOUAZIZ.** Mémoire de magister, "Contribution à l'étude géologique des argiles maestrichtiennes le long de la limite nord-ouest de l'oued Bou Sellem, Sétif, Algérie". université de Badji Mokhtar Annaba, (2012).
- [38]. **KATEB, LAMIA.** Mémoire de magister, " Production Des Epoxydes A Partir Des Alcènes En Utilisant Un Support d'argile». université de Ouargla, (2004).
- [39]. **ETIENNE FLAVIGNY.** Site web, Les argiles : un nanomatériau naturel et surprenant. Encyclopédie de l'Environnement, (2019).
- [40]. **OULED ABD ESLAM FATMA, BOUREGAA NOURIA.** Mémoire Master, Valorisation industrielle des argiles de la région d'Adrar. Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Ahmed Draïa Adrar, (2019).
- [41]. **PEAVER ESLINGER.** Article, Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Tulsa, USA, (1988).

Bibliographie

- [42]. **MAISON TATIANA.** Thèse, Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles. École Centrale Des Arts Et Manufactures « École Centrale Paris », (2011).
- [43]. **B.VELDE.** Site web, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, (1995).
- [44]. **CHARLES. N, COLIN. S, GUTIERREZ. T, LEFEBVRE. G.** Rapport final, Kaolin et argiles Kaoliniques Mémento, (2018).
- [45]. **ETIENNE. R, MARIE HANITRINIAINA. R et PIERRE. R.** Article, Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulants minéraux, Reçu (2010), accepté (2011).
- [46]. **GERMAN MONTES-HERNANDEZ,** Thèse : Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, (2002).
- [47]. **HELLAL RADIA.** Mémoire master : étude et caractérisation d'un réfractaire à base de k.t. (kaolin de tamazert), (2006).
- [48]. **NIBAMBIN SIAKA SORO,** Thèse : Influence des ions fer sur les transformations thermiques de lakaolinite, (2003).
- [49]. **G. BAUDET - M. MORIO,** Rapport, méthodes de valorisation des kaolins, 1974.
- [50]. **NEDJIMA BOUZIDI,** Article, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, (2012).
- [51]. **FAYZA GRIDI-BENNADJI,** Thèse : Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, (2007).
- [52]. **KITOUNI.S,** Thèse : impact des additions en petites grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine, (2013).
- [53]. **BELGHALI. M et MERABTI. N.** Mémoire de master, Traitement des eaux usées huileuse de CEVITAL par le kaolin KT3B selon la méthode d'adsorption, université de béjaia, (2015).

ABSTRACT

Abstract

The aim of this bibliography is to understand the phenomenon of adsorption. To better identify this medium, we have deepened the explanation of the phenomenon and its application. So, this study involves discussing the effects of contact time, pH, adsorbent mass and ionic strength.

The results obtained from the example cited showed that KT3B kaolin is very effective in the oily wastewater treatment area of CEVITAL.

Keywords: Adsorption, kaolin, wastewater, treatment.

RESUME

Résumé

Le but de cette présente bibliographie consiste à comprendre le phénomène d'adsorption. Pour mieux identifier ce support, nous avons approfondi l'explication du phénomène et son application. Donc, cette étude consiste à discuter les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbants et de la force ionique.

Les résultats obtenus d'après l'exemple cité ont montré que le kaolin KT3B est très efficace dans le domaine de traitement des eaux usées huileuse de CEVITAL.

Mot clés : Adsorption, kaolin, eaux usées, traitement.