



République Algérienne Démocratique et
Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de
Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie
Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Industries pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Présentée par : **SAMAR NOUR ELHOUDA**
NOUAD AICHA

Thème

Synthèse et caractérisation d'argile de Tissemsilt modifiée : Application à l'adsorption des polluants organiques

Soutenu le,

Devant le Jury :

Mr Chemrak Mohamed Amin	Président	M.C.B.	CU-Tissemsilt
Mme Mokhtar Djamila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt
Mr Loucif Mohamed	Examineur	M.A.A.	CU-Tissemsilt
Mr Boucheta Abbes	Encadreur	M.C.B.	CU-Tissemsilt

Année universitaire :2019-2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الملخص:

الأعمال المنجزة في هذا العمل تكمن في تجريب صلصال (جبل عين الحجر تيسمسيلت) وهذا لإزالة الملوثات العضوية (الانلين) حيث تم تحديد هذا الصلصال كمادة طينية لها قدرة عالية في تثبيت الملوثات العضوية؛ هذه الدراسة خضعت لتأثير مختلف العوامل التجريبية (سرعة ومدة التحريك، درجة الحموضة ودرجة الحرارة) على قوة امتصاص الصلصال وجها لوجه مع الملوثات المستخدمة؛ أظهرت النتائج المحصل عليها مخبريا أن الصلصال له القدرة على معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية.

Résumé

Les travaux réalisés dans ce travail résident dans l'expérimentation de l'argile (Ain al-Hajar Montagne Tissemsilt) et ceci pour éliminer les polluants organiques (aniline).

Comme cette argile a été déterminée comme un matériau argileux ayant une grande capacité à fixer les polluants organiques, cette étude a subi l'effet de divers facteurs expérimentaux (vitesse et durée d'agitation, pH et température) Sur l'absorption de l'argile face à face avec les contaminants usagés ;

Les résultats obtenus en laboratoire ont montré que l'argile a la capacité de traiter l'eau contaminée par des polluants organiques.

Abstract

The work done in this work in the experimentation of clay (Ain Al-Hajar Mountain Tissemsilt) and this to eliminate organic pollutants (aniline).

As this clay has been determined as a clay material having a great ability to fix organic pollutants, this study has undergone various experimental factors (speed and duration of stirring, pH and temperature) on the absorption of the clay face to face with the contaminants.

The results obtained in the laboratory have shown that clay has the ability to treat water contaminated with organic pollutants.

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns surrounds the text. The border is composed of repeating motifs of leaves, flowers, and scrolls, creating a classic and elegant frame.

Remerciements

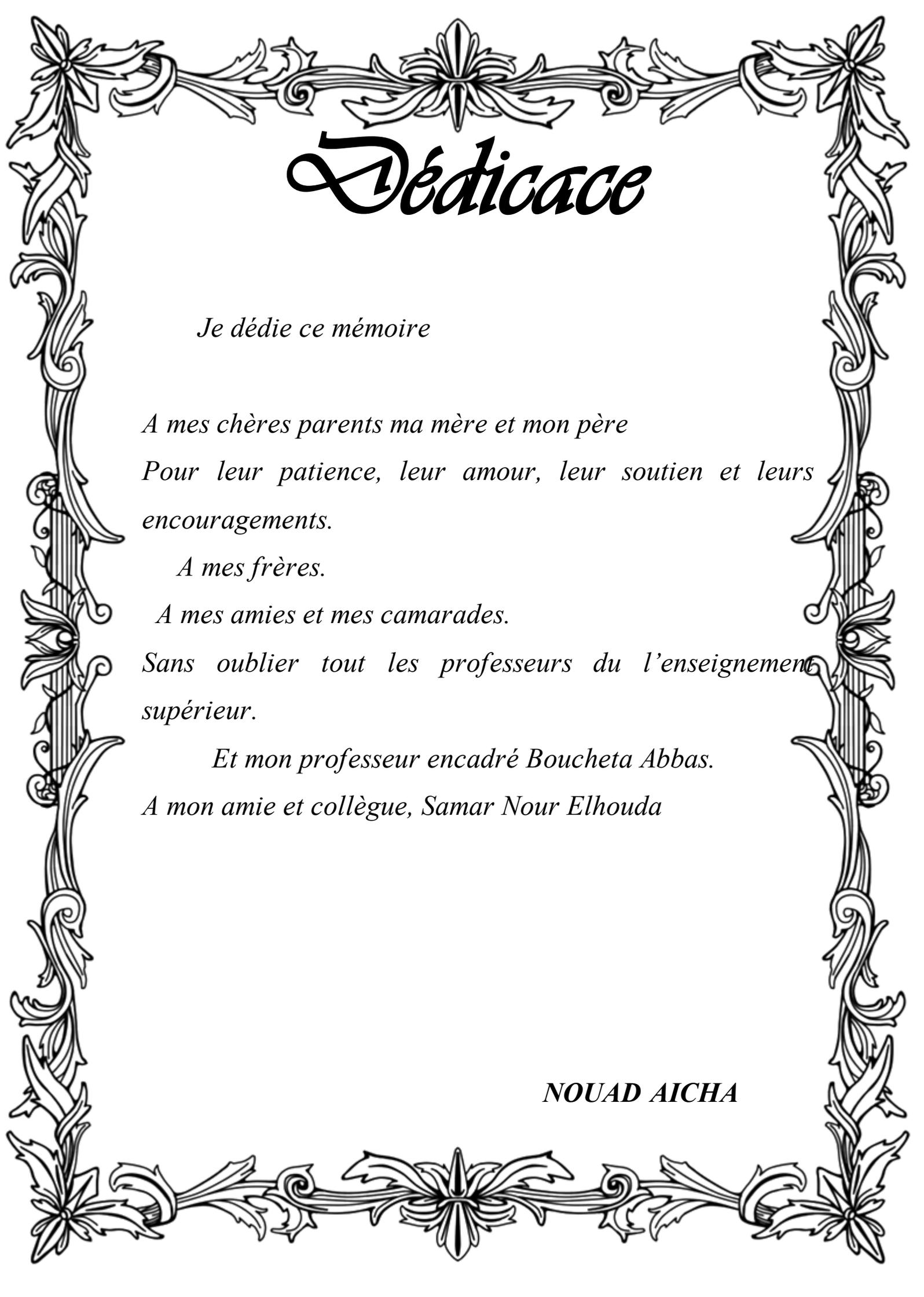
Je me dois remercier Allah le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il m'a donné pour l'achèvement de ce travail.

*Je remercie particulièrement mon encadreur, Dr. **Boucheta Abbes** maître de conférences à l'université, pour m'avoir proposé ce sujet, pour son aide et surtout pour la confiance qu'il m'accorde.*

*Ma profonds remerciements et ma gratitude vont aussi aux membres du jury, pour leur accord de juger mon travail .
Et mes grands remerciements à l'ingénieur détective Madame «Masouda».*

J'exprime enfin ma plus grande reconnaissance à ma famille et mes amies pour leur soutien moral et affectif.

NOUR ELHOUDA _ AICHA

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns, framing the text. The border consists of a top and bottom horizontal section and two vertical sections on the left and right sides, all featuring stylized leaves and flowers.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chères parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mes frères.

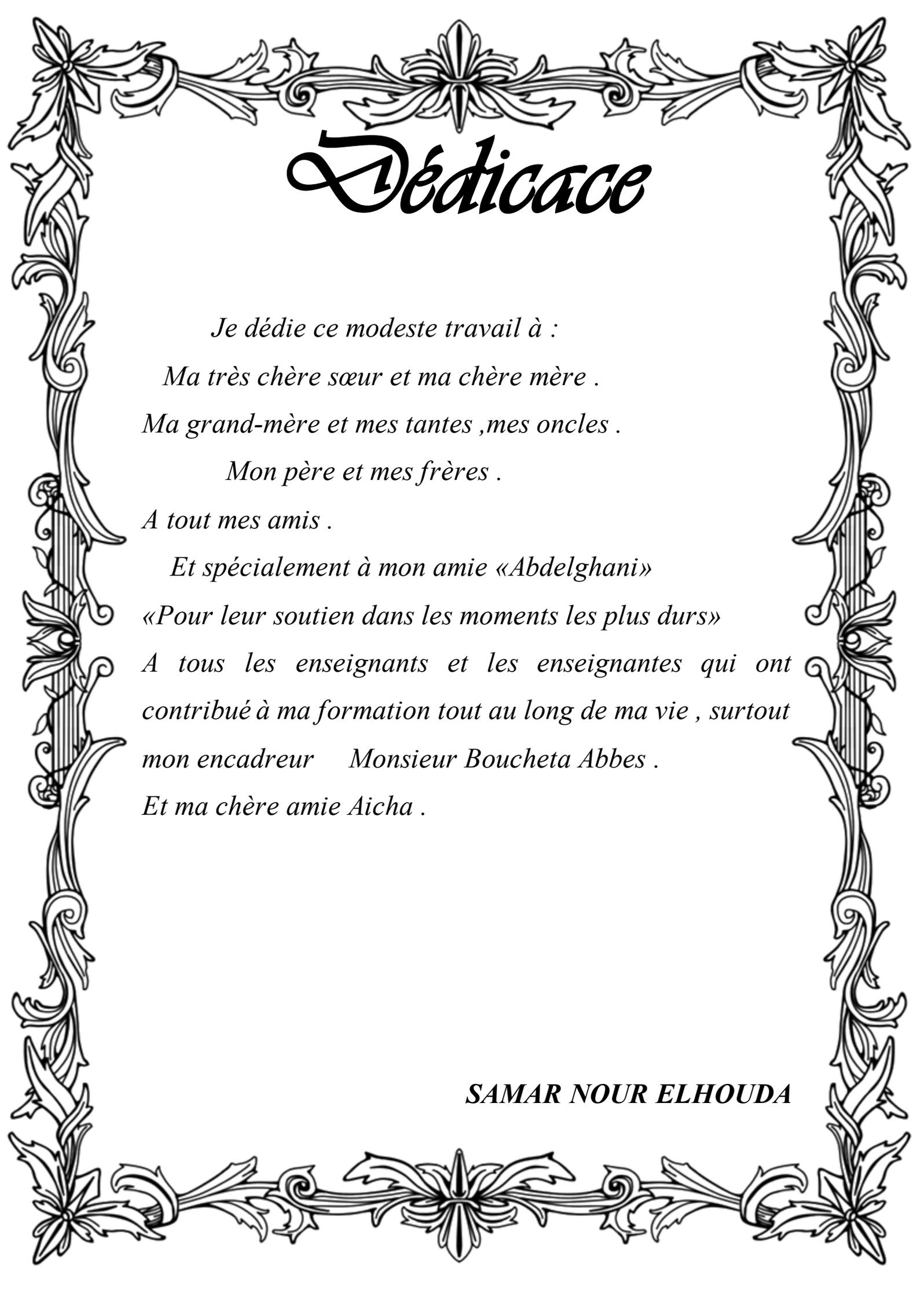
A mes amies et mes camarades.

Sans oublier tout les professeurs du l'enseignement supérieur.

Et mon professeur encadré Boucheta Abbas.

A mon amie et collègue, Samar Nour Elhouda

NOUAD AICHA

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns, framing the text. The border consists of repeating motifs of leaves, flowers, and scrolls, creating a classic and elegant frame.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère sœur et ma chère mère .

Ma grand-mère et mes tantes ,mes oncles .

Mon père et mes frères .

A tout mes amis .

Et spécialement à mon amie «Abdelghani»

«Pour leur soutien dans les moments les plus durs»

*A tous les enseignants et les enseignantes qui ont
contribué à ma formation tout au long de ma vie , surtout
mon encadreur Monsieur Boucheta Abbes .*

Et ma chère amie Aicha .

SAMAR NOUR ELHOUDA



Sommaire

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des Figures

Introduction Générale1

Chapitre 01: Généralité sur les argiles

1. Généralité sur les argiles :.....5

1.1. Définition :5

1.2. Origine :5

1.3. Activation des argiles :.....6

1.3.1. Activation thermique :.....6

1.3.2. Activation alcaline :6

1.3.3. Activation chimique aux acides :.....7

1.4. L'utilisation :8

1.5. Minéralogie des argiles :.....8

1.5.1. Minéraux argileux :9

1.5.2. Structure des argiles :.....9

1.5.2.1. Dispositions des oxygènes :.....9

1.5.2.2. Unité structurale tétraédrique :.....11

1.5.2.3. Unité structurale octaédrique :.....12

1.6. Propriétés des argiles :.....13

1.6.1. Forme et surface spécifique :13

1.6.2. Degré d'hydratation :16

1.6.3. Capacité d'échange cationique :.....17

1.7. Les principaux types des argiles :	17
1.7.1. La kaolinite :	17
1.7.2. Les illites :	17
1.7.3. Les Smectites :	17
1.7.4. Les chlorites :	18
1.7.5. La vermiculite :	18
1.8. Classification des argiles :	19
1.8.1. Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O) :	19
1.8.2. Minéraux de type 2 : 1 ou (T-O-T) :	19
1.8.3. Minéraux de type 2 : 1 : 1 ou (T-O-T-O) :	20
1.8.4. Minéraux inter stratifiés :	20

Chapitre 02 : Généralité sur l'adsorption

2.1. Introduction :	22
2.2. Historique :	23
2.3. Définition de l'adsorption :	23
2.4. Nature de l'adsorption :	23
2.4.1. Physisorption :	24
2.4.2. Chimisorption :	24
2.5. Mécanismes d'adsorption :	25
2.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption :	26
2.7. Isothermes d'adsorption :	26
2.7.1. Classification des isothermes d'adsorption :	26
2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :	28
2.7.2.1. Modèle de Langmuir :	28
2.7.2.2. Modèle de Freundlich :	29
2.7.2.3. Isotherme de Temkin :	30
2.7.2.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller) :	30

2.7.2.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) :	31
2.7.2.6. Isotherme d'Elovich :	32
2.7.2.7. Modèle de Hill et de Boer :	32
2.8. La cinétique d'adsorption :	32
2.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :	33
2.8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :	33
2.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :	34
2.9. Domaine d'application de l'adsorption :	34
2.10. Les adsorbants :	35
2.10. Les argiles :	36
2.11. Conclusion :	36

Chapitre 3 : L'environnement et la Pollution, les polluants

3.1. Introduction :	39
3.2. Notion sur l'environnement :	39
3.2.1. La définition :	39
3.2.2. Les différents problèmes environnementaux :	39
3.2.3. Quelles solutions pour lutter contre les problèmes environnementaux :	40
3.3. Généralité sur la pollution :	40
3.3.1. Notion de polluant :	40
3.3.2. Les types des pollutions :	40
3.3.2.1. La pollution de l'eau :	41
3.3.2.2. Pollution de l'air :	42
3.3.2.4. Les pluies acides :	43
3.4. Généralité sur les polluants :	43
3.4.1. La définition :	43
3.4.2. Les principaux polluants de l'environnement :	43
3.4.2.1. Polluants inorganiques :	43

3.4.2.2. polluants organométalliques :	44
3.4.2.3. Polluants organique :	44
3.4.2.4. Particules microniques ou aérosols :	45
3.4.2.5. Biotoxines :	45
3.4.2.6. Molécules présentes dans les aliments :	45
3.4.2.7. Polluantes émergents :	45
3.4.2.8. Armes chimiques :	45
3.4.2.9. Polluants radioactifs :	46
3.4.3. Les classification des polluants :	46
3.4.3.1. Les différentes pollutions :	46
3.4.3.2. Classifications chimiques :	46
3.4.3.2.1. Classification des polluants inorganiques :	47
3.4.3.2.2. Classification des polluants organiques :	48
3.4.4. Listes des principaux polluants et leurs sources :	48
3.4.4.1. Polluants inorganiques :	48
3.4.4.1.1. Principaux polluants atmosphériques :	49
3.4.4.1.3. Arsenic :	50
3.4.4.1.4. Aluminium :	50
3.4.4.1.5. Cuivre :	50
3.4.4.2. Polluants organiques :	51
3.4.4.2.1. Dioxine :	51
3.4.4.2.2. Pyrène :	51
3.4.4.2.3. PBDE :	51
3.4.4.2.4. HESTAMINE :	51
3.4.4.3. Biotoxines :	52
3.4.5. L'aniline :	52
3.5. Conclusion :	54

L'étude Expérimentale

Chapitre 4: Méthodes et mesures

4.1.Les adsorbants et adsorbats	57
4.1.1.L'argile	57
4.1.1.1.Pontage de la montmorillonite sodée (arg-Na) avec du FER	58
4.1.1.2.L'argile modifié par Fe	59
4.1.2.1.Description des molécules modèles :	60
4.1.2.2.La préparation des solutions mères et les dilutions :.....	61
4.1.2.3.Dosage des composés organiques :	62
4.1.2.4.Cinétique d'adsorption de l'aniline sur les solides :	63
4.1.2.5.Analyses par diffractions des rayons X (DRX) :	64
4.1.2.6.Nomenclature des solides	64
4.1.3. Cinétique de la fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe	64
4.1.3.1.Mode opératoire :.....	65
4.1.3.2.Résultats et interprétations :.....	65
4.1.4.Etude thermodynamique:	67
4.1.4.1.Modélisation de l'adsorption :	67
4.1.4.2.Mode opératoire :.....	67
4.1.4.3.Résultats et Interprétations :	68
Conclusion Générale :.....	73
Référence Bibliographique ;	75

A decorative floral wreath border in a dark brown color, featuring intricate scrollwork and leaf patterns that encircle the central text.

*Liste des
Tableaux*

Tableau 1. 1: Surface spécifique des particules argileuses	15
Tableau 1. 2: classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement.	16
Tableau 1. 3: Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles.....	17
Tableau 2. 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	25
Tableau 4. 1: les propriétés chimique Fe	59
Tableau 4. 2: les propriétés physiques de Fe	59
Tableau 4. 3: propriétés physico – chimiques de l'aniline	60
Tableau 4. 4: Nomenclature des adsorbants	64
Tableau 4. 5: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du l'aniline sur l'argile modifiée par Fe.....	65
Tableau 4. 6: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du L'aniline sur l'argile brut.....	66
Tableau 4. 7: Fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe	68
Tableau 4. 8: Fixation de l'aniline sur argile brut	70



*Liste des
Figures*

Figure 1. 1: Processus de formation de l'argile	6
Figure 1. 2: l'utilisation de l'argile dans le domaine de la cosmétique.	8
Figure 1. 3: Représentation d'un plan compact.	10
Figure 1. 4: Représentation d'un plan hexagonal.	11
Figure 1. 5: Couches tétraédriques et octaédriques.	12
Figure 1. 6: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.	13
Figure 1. 7: Forme des particules argileuses.	14
Figure 1. 8: surface des particules argileuses : interne et externe.	15
Figure 1. 9: kaolin.	19
Figure 2. 1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	22
Figure 2. 2: Les différents types d'isothermes d'adsorption.	28
Figure 3. 1: Les principales sources naturelles et anthropiques des polluants de l'eau.....	41
Figure 3. 2: résume l'ensemble des paramètres et processus qui provoque la pollution de l'air.	42
Figure 3. 3: Les éléments essentiels et non essentiels, et les éléments à l'état de traces et abondants	48
Figure 4. 1: Pontage de l'argile.....	58
Figure 4. 2: La fixation de PH	60
Figure 4. 3: L'aniline utilisée.....	61
Figure 4. 4: Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail	62
Figure 4. 5: Courbe d'étalonnage de l'aniline à $\lambda=280\text{nm}$	63
Figure 4. 6: La centrifugeuse	63
Figure 4. 7: Cinétique de fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe	66
Figure 4. 8: Cinétique de fixation de l'aniline sur l'argile brut	67
Figure 4. 9: Fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe.....	69
Figure 4. 10: Fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe.....	69
Figure 4. 11: Fixation de l'aniline sur argile brut $1/Q_e=f(1/C_e)$, relation de Langmuir.....	70

A decorative floral wreath in a dark brown color, featuring intricate scrollwork and leaf patterns that form a circular frame around the text.

Introduction
Général

Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme[2].

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement.

La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques[3].

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide -liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable [4], mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux polluées par des rejets industriels [5].

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination d'un polluant organique par l'adsorption sur l'argile naturelle Larjem , Tissemsilt.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie est subdivisée en quatre chapitres :

□ Le premier chapitre traite Les différentes caractéristiques des argiles connues sont présentées telles que : la structure, le type, le calcifications ,la surface spécifique, la bentonite etc....

□ Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption ; une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption.

Introduction générale

□ Le troisième chapitre : notion sur les polluants ils présenté en définissant est étude détaillée sur les principaux polluants de l'environnement est les classifications des polluants.

traité l'environnement, la pollution est les eaux superficielles ; une étude détaillée sur les défèrent problème environnementaux est les solutions, les types de pollution.

□ Le quatrième chapitre traité l'environnement, la pollution est les eaux superficielles ; une étude détaillée sur les défèrent problème environnementaux est les solutions, les types de pollution.



Etude
Bibliographique



Chapitre 1:

Généralité sur
Les argiles

1. Généralité sur les argiles :**1.1. Définition :**

le terme argile peut être considéré comme naturel à grain fin minéraux ayant un comportement plastique à des teneurs en eau appropriées qui durcissent lorsqu'ils sont séchés ou mis à la porte [6].

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 et magmatiques (granites et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface [7].

Elle se compose essentiellement de Silice, mais elle est aussi fortement chargée en divers minéraux : aluminium, fer, magnésium, calcium, cuivre, sodium, potassium, manganèse [8].

1.2. Origine :

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit restés sur place, soit être transportés sur de longues distances. Les argiles sont issues d'une érosion naturelle, effectuée pendant des milliers d'années. Les reliefs qui forment la surface de la terre sont composés de différentes roches, pour certaines magmatiques (issues directement du magma) pour d'autres, métamorphiques (seconde cristallisation de sédiments ou de roches magmatiques) (Figure 1.1). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé [9].

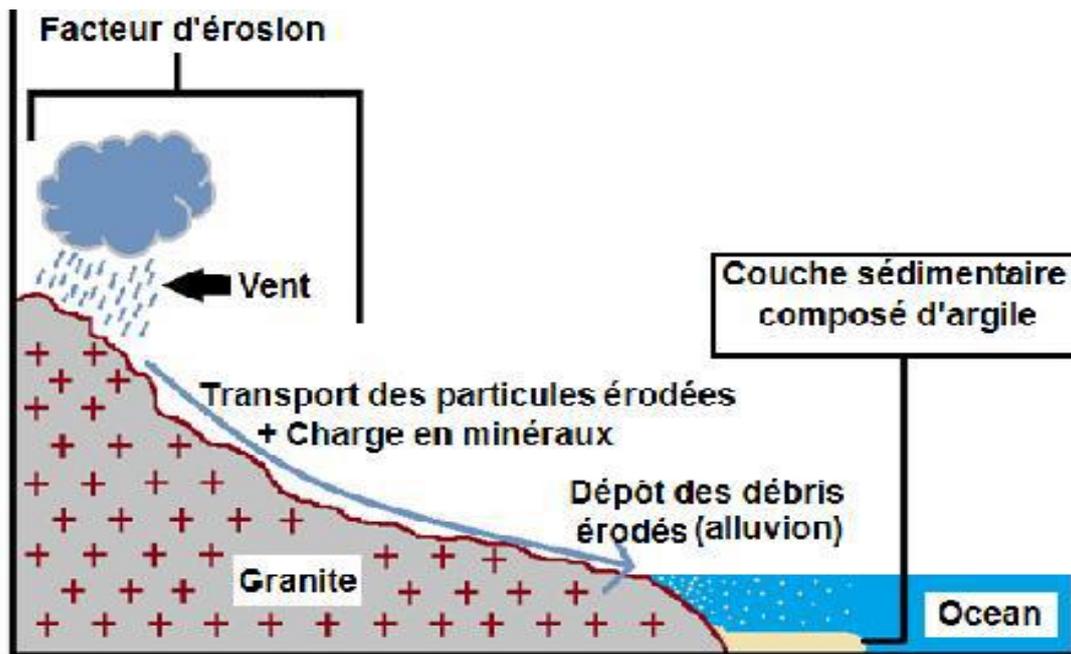


Figure 1. 1: Processus de formation de l'argile [10].

1.3. Activation des argiles :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique).

1.3.1. Activation thermique :

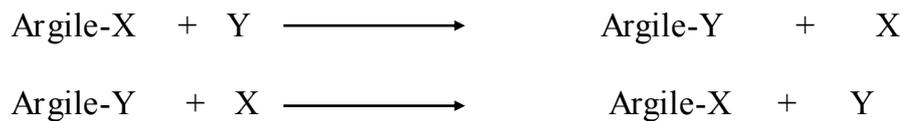
L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps [11].

Ce traitement est limité par la résistance des matériaux à l'élévation de température qui pourraient détruire l'argile (collapse du feuillet et destruction de la structure) [11].

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation est presque totale à 220°C environ tandis que le départ de l'eau constitutionnelle et des hydroxyles se fait à des températures plus élevées, dans le domaine 220 à 350°C, cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, que la capacité d'adsorption des matériaux traités est améliorée [11].

1.3.2. Activation alcaline :

L'activation alcaline est la réaction de l'argile avec une solution saline d'alcaline (sodium ou potassium).



X : Cation échangeable

Y : Na⁺ ou K⁺

1.3.3. Activation chimique aux acides :

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue. Toutefois l'activation à l'acide chlorhydrique est aussi utilisée. L'acide nitrique a rarement suscité un engouement des chercheurs pour étudier une éventuelle activation des matériaux argileux, son coût étant élevé [11].

L'activation chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile, qui sont selon des auteurs est responsable des propriétés d'adsorption [11].

Le maintien sous activation au-delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites [11].

Selon la littérature l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments Na⁺, Ca⁺⁺, ensuite suivront les composés MgO, Al₂O₃ et Fe₂O₃. Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al [11].

En effet l'activation acide des montmorillonites désignées communément par l'appellation K10 a fait l'objet de nombreuses études [11].

L'essor considérable des smectiques acidifié comme catalyseurs apparaît depuis 1936 où elles étaient utilisées dans les réaction de craquage pétrolier avec le procédé d'E.Houdry [11].

En se basant sur la formule structurale proposée par Hoffiman, Endell et Wilm, Thomas et ses collaborateurs ont expliqué l'amélioration de la capacité d'échange des bentonites acidifiées. Cette amélioration est due essentiellement à l'élimination des impuretés, ces dernières seront remplacées par les ions H⁺ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique [11].

D'autres chercheurs ne pensent que l'activité des argiles acidifiées est due à l'augmentation de la surface spécifique selon des conditions opératoires bien déterminées.

Par ailleurs Mekki et Flicoteau ont traité une bentonite par des solutions de H₂SO₄ de normalité comprise entre 0.1 et 10N. Les résultats ont montré une

activation régulière et une croissance du volume mono moléculaire interne lequel passe par un maximum pour une concentration en H₂SO₄ égale 5N, puis ce volume décroît tout en conservant une valeur très supérieur à la valeur initiale de la bentonite naturelle [11].

Komadel et Coll ont traité leur montmorillonite avec de l'acide sulfurique concentré pour des rapports Acide/Argile variant entre 0.25 et 0.60 de sorte que l'argile forme une suspension à 20% l'activation est réalisée à 95°C pendant 16 heures, ils ont obtenu un matériau avec un volume poreux et une acidité nettement supérieurs [11].

1.4. L'utilisation :

Les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets [12].



Figure 1. 2: l'utilisation de l'argile dans le domaine de la cosmétique [13].

1.5. Minéralogie des argiles :

Les minéraux argileux sont de très petites particules très actives sur le plan électrochimique. Lorsque le pourcentage d'argile augmente, l'influence de la portion argileuse sur le comportement global du sol augmente proportionnellement.

1.5. 1.Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leur origine de l'altération chimique de certains minéraux composant les matériaux parents. La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Sur le plan chimique, ce sont des aluminosilicates hydreux ajoutés à d'autres ions métalliques [14]. Ils sont composés des particules de formes aplaties et de dimensions très petites qu'on ne peut voir qu'au microscope électronique, les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formule chimique est de la forme suivante : $(\text{SiO}_2)_m (\text{Al}_2\text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_p$

1.5.2. Structure des argiles :

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium).

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

1.5.2.1. Dispositions des oxygènes :

Il existe deux arrangements, l'un valable pour les ions oxygènes exclusivement, l'autre pour les ions oxygènes et les hydroxyles. Nous commençons par ce dernier qui, d'ailleurs est le plus simple, il s'agit de l'assemblage compact. On peut en première approximation considérer que les atomes ont la forme d'une sphère et sont en contact dans des plans successifs, ils sont disposés de telle façon que les centres de ces sphères se situent sur des droites parallèles entre elles, les sphères appartenant à deux rangs contigus sont décalées d'un rayon, les centres des deux sphères appartenant à une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral (Figure 1.3)

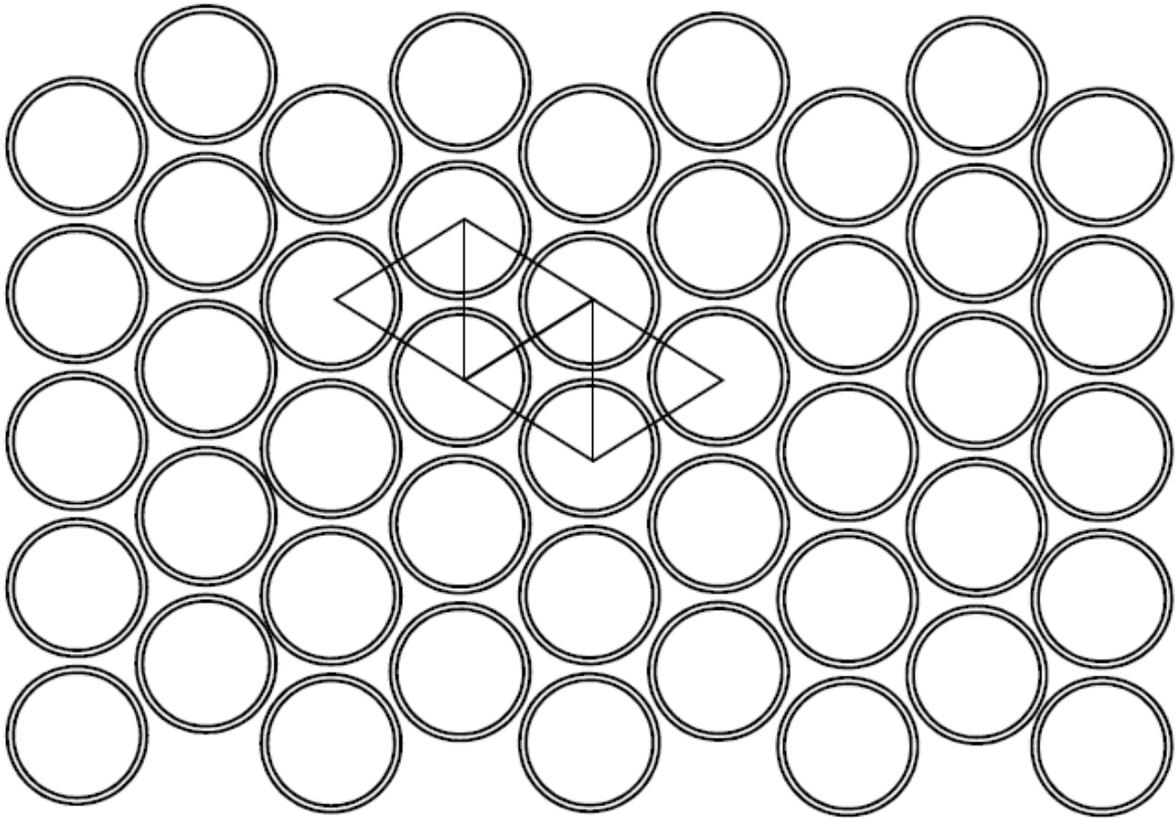


Figure 1. 3: Représentation d'un plan compact [15].

Le 2ème arrangement qui s'applique exclusivement aux ions oxygènes est obtenu à partir du précédent en retirant une sphère sur deux tous les deux rangs, comme on peut le constater, chaque cavité est limitée par 6 sphères, on pourrait y situer un hexagone, on l'appelle parfois un plan hexagonal (Figure 1.4). En superposant un plan hexagonal et un plan compact on obtient des tétraèdres et si on dispose de deux plans compacts on forme un octaèdre

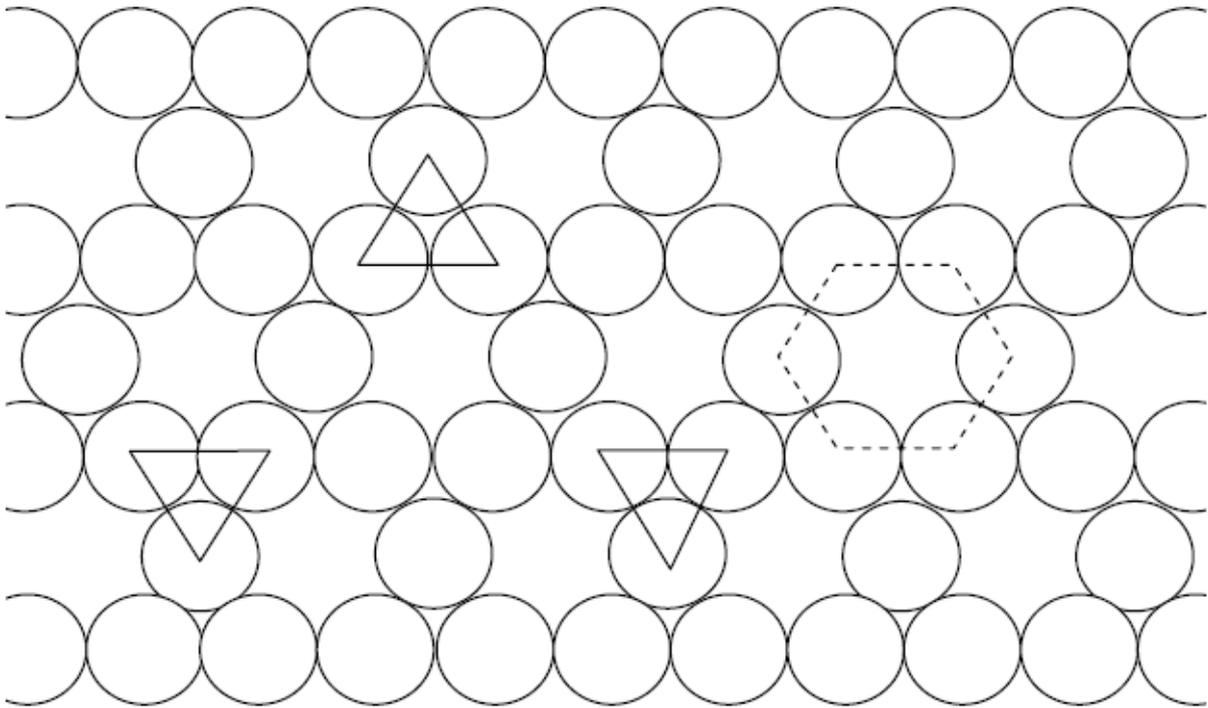


Figure 1. 4: Représentation d'un plan hexagonal [15].

L'empilement des plans hexagonaux et des plans compacts, dont le nombre est constant et qui forme le feuillet est la base de la constitution de la structure des minéraux argileux. Il existe plusieurs grands groupes de minéraux argileux, parmi eux, trois sont définis par l'épaisseur de leurs feuillets, chacun correspondant à l'empilement d'un nombre variable de couches d'oxygènes et d'hydroxyles.

Les types à 7Å sont formés de trois plans, un hexagonal et deux compacts, ils appartiennent à la série 1/1.

Les types à 10Å constitués également par deux plans compacts et deux plans hexagonaux, ils appartiennent à la série 2/1.

Enfin, un groupe de minéraux de 14Å est constitué par un ensemble de quatre plans d'hydroxyles compacts (deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques). Cette classification est couramment utilisée.

1.5.2.2. Unité structurale tétraédrique :

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) enserrant un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène (Figure 1.5.a).

1.5.2.3. Unité structurale octaédrique :

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes (Figure 1.5.b).

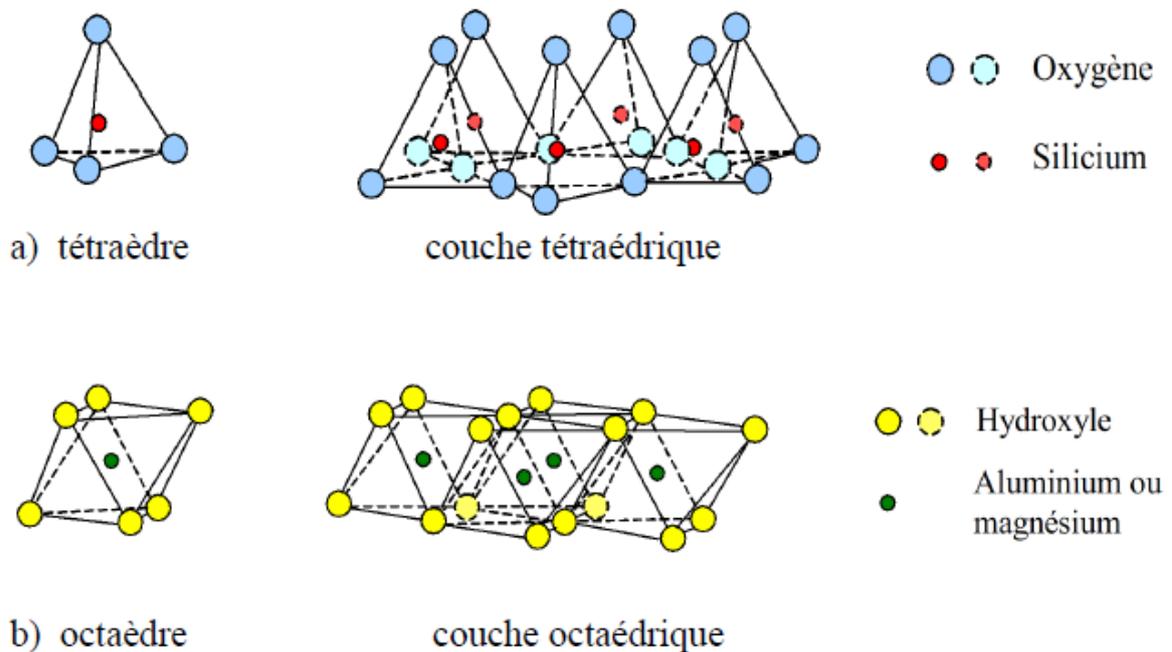


Figure 1. 5: Couches tétraédriques et octaédriques [16].

La représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile est donnée par l'organigramme suivant (Figure1.6).

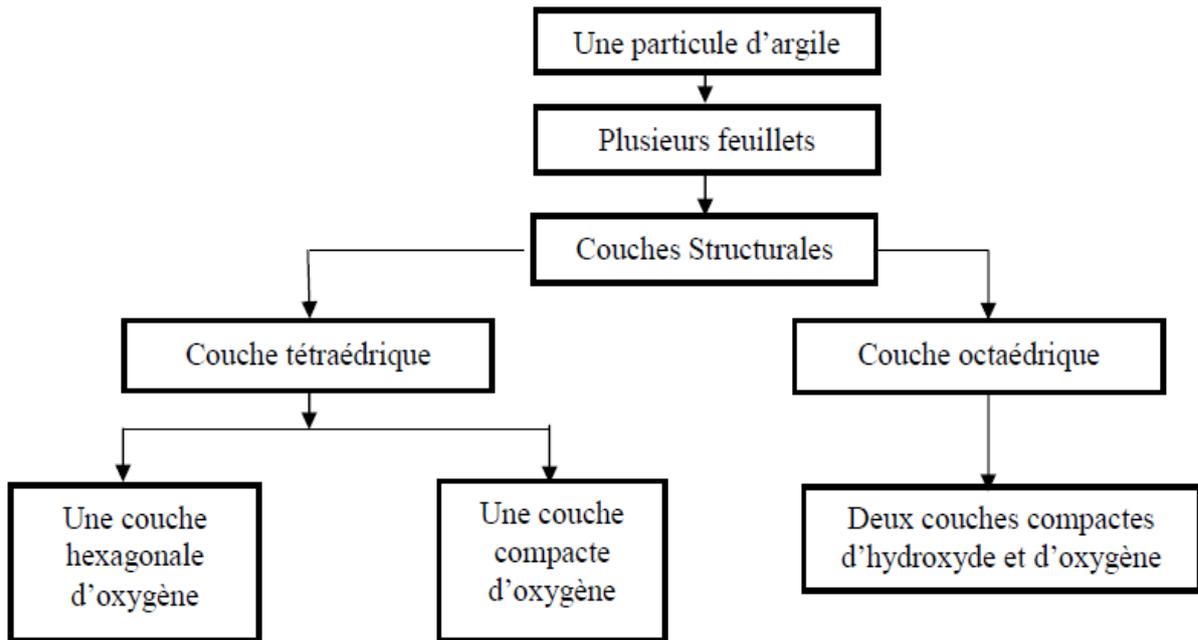


Figure 1. 6: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile [17].

1.6. Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

1. formes et surfaces spécifiques.
2. capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
3. multiples possibilités d'échanges cationiques.
4. activité des argiles.

1.6.1. Forme et surface spécifique :

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure 1.7) :

- 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).

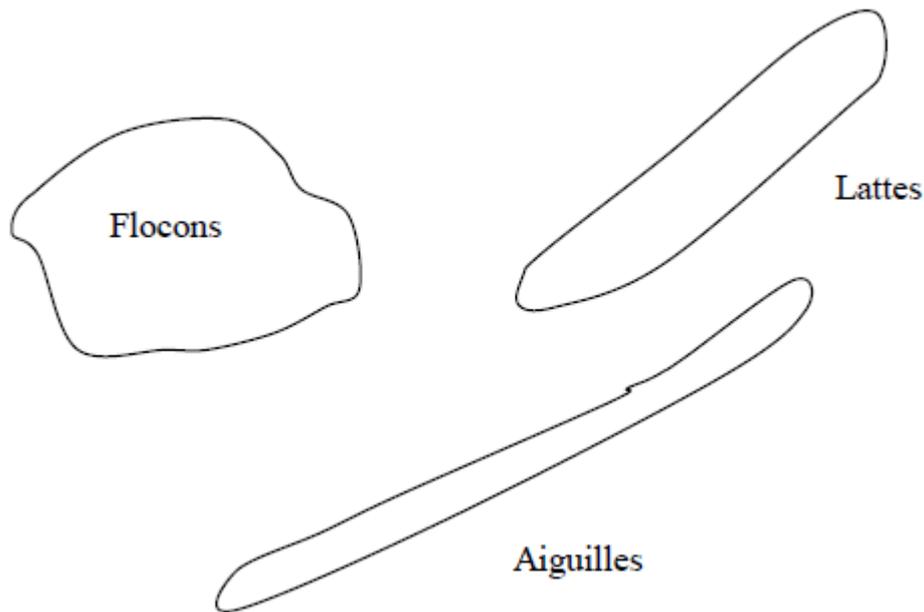


Figure 1. 7: Forme des particules argileuses [18].

La fine taille des argiles leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de formes différentes. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces.

Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, et exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. Ces forces influent amplement sur le comportement mécanique des argiles. L'intensité de la charge électrique est liée à la surface spécifique de la particule. Dans le cas des argiles, cette surface varie entre 10 à 20 m²/g et peut atteindre 800 m²/g dans le cas de la montmorillonite sodique. Warkentin et Bozozuk (1961), ont noté que le gonflement est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande.

Le tableau 1.1 indique les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire (Figure 1.8). Les smectites ont les surfaces totales maximales : surface Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

Tableau 1. 1: Surface spécifique des particules argileuses[18].

Argile	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaoline	0	15	15
Chlorite	0	15	15

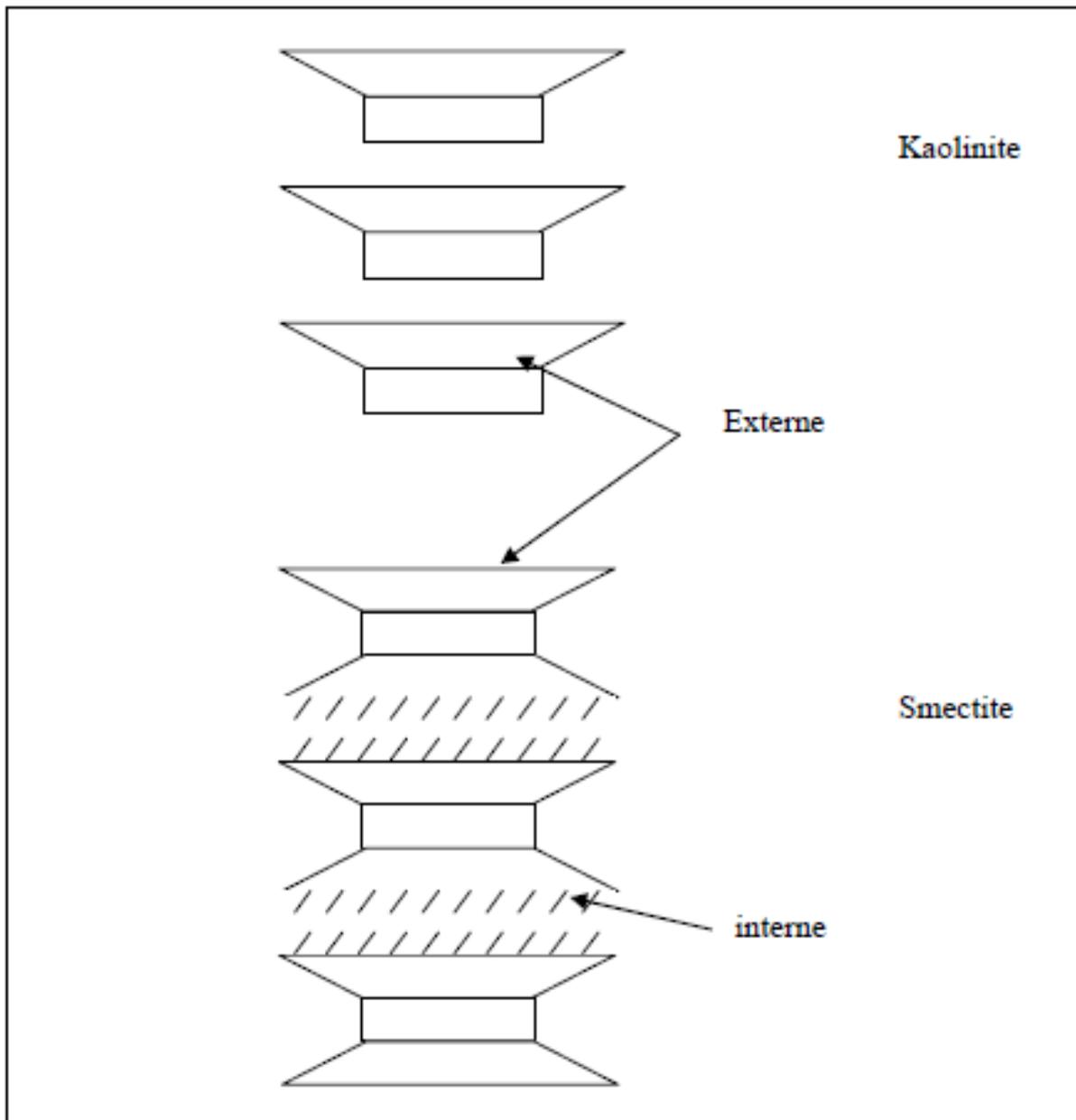


Figure 1. 8: surface des particules argileuses : interne et externe [18].

1.6.2. Degré d'hydratation :

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes (Tableau 1.2). Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau [18].

Tableau 1. 2: classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement [18].

	Éléments dominants	Espacement (Å) Glycol Sec	
TYPES CROISSANTS			
Smectites			
Beidellite	Al	17	10
Montmorillonite	Al (Mg, Fe ²⁺ minor)	17	10
Nontronite	Fe ³⁺	17	10
Saponite	Mg, Al	17	10
Vermiculite	Mg, Fe ²⁺ , Al (Fe ³⁺ minor)	15,5	10-12
Couche minérale composée		10-17	<10
TYPES NON CROISSANTS			
Illite	K, Al (Fe, Mg secondaire)	10	
Glauconite	K, Fe ²⁺ , Fe ³⁺	10	
Celadonite	K, Fe ²⁺ , Mg, Fe ³⁺ , Al ³⁺	10	
Chlorite	Mg, Fe, Al	14	
Berthiérine	Fe ²⁺ , Al ³⁺ (secondaire Mg)	7	
Kaolinite	Al	7	
Halloysite	Al	10,2	
Sepiolite	Mg, Al	12,4	
Palygorskite	Mg, Al	10,5	
Talc	Mg, Fe ²⁺	9,6	

1.6.3. Capacité d'échange cationique :

Les liaisons entre les particules des sols formant les minéraux argileux sont influencés par la magnitude de la charge négative résiduelle des minéraux (dus aux substitutions isomorphiques) dans le réseau cristallin, de la concentration et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge.

La capacité d'échange représente donc, la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule) nécessaire pour l'électro-neutralité. La capacité d'échange cationique est exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile.

Tableau 1. 3: Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles [18].

Argiles	C.E.C (meq /100gr)	Sst (m ² /g)
Montmorillonite Na ⁺	150	800
Montmorillonite Ca ⁺	80	300
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20
Elément non argileux	-	1-3

1.7. Les principaux types des argiles :

1.7.1. La kaolinite :

À une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres, l'épaisseur du feuillet élémentaire est de 0.7nm. Ces feuillets élémentaires adhérents assez fortement entre eux par leurs faces basales, des liaisons hydrogènes existantes entre les hydroxyles de la base d'un feuillet et les oxygènes du haut du feuillet en dessous [19].

1.7.2. Les illites :

Cette argile est pauvre en magnésie, mais fortement calcique. Elle est d'une qualité inférieure à la montmorillonite, mais très efficace du fait de son pouvoir d'absorption. Elle est donc utilisée pour absorber les impuretés diverses en cataplasmes épais [20].

1.7.3. Les Smectites :

Ancienne famille des montmorillonites forment une famille nombreuse, bâtie sur le même modèle que les illites, mais l'empilement des feuillets élémentaires est désordonné : 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 [21].

1.7.4. Les chlorites :

Les chlorites sont connus dans les schistes cristallins, les roches hydrothermales et les altérations de nombreux silicates [22]. Il existe une grande variété, en raison des multiples substitutions homéotypiques possibles dans la structure [23].

1.7.5. La vermiculite :

Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite, mais montre des propriétés gonflantes [21].

Tableau 1. 4: Classification des principaux types de minéraux argileux [24].

Type	groupe	Sous-groupe	Espèces
1 : 1	kaolinite	Kaolinite	Dickite,nacrite,kaolinite Métahalloysite,halloysite
2 : 1	Smectites	Smectites di octaédrique Smectites tri octaédrique	Montmorillonite Saponite
2 : 1	Micas	Micas di octaédrique Micas tri octaédrique	Muscovite Phologofite
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite di octaédrique Chlorite tri octaédrique	Sudoite Espèces différentes



Figure 1. 9:kaolin [19].

1.8. Classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles, on distingue quatre groupes :

1.8.1. Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 \AA . À ce type correspond le groupe de la kaolinite [25].

1.8.2. Minéraux de type 2 : 1 ou (T-O-T) :

La distance inter foliaire est de 10 \AA , tel que le groupe des micas ou de 14 \AA compte tenu des cations inter foliaires dans les smectites tétraédriques-octaédrique — tétraédrique ou 2/1 avec une couche octaédrique inter foliaire (soit 2/1/1 ou (T-O-T-O), le paramètre de feuillets est de 14 \AA , tel que le groupe des chlorites [24].

1.8.3. Minéraux de type 2 : 1 : 1 ou (T-O-T-O) :

L'argile est constituée par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å °.

1.8.4. Minéraux inter stratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents.

Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite montmorillonite, la saponichlorite, montmorillonite-mica, l'illite montmorillonite [25].

Dans notre travail, nous avons utilisé de la boue de la montagne d'Ain al-Hajar, un de mes départements, l'état de Tissemsilt, et elle n'a pas été étudiée auparavant et n'a été ni utilisée auparavant et n'a été ni utilisée ni exploitée par aucune entreprise, que soit au niveau national ou mondial.



Chapitre 2

Généralité sur l'adsorption

2.1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [26].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [27], comme montre la (figure 2.1)

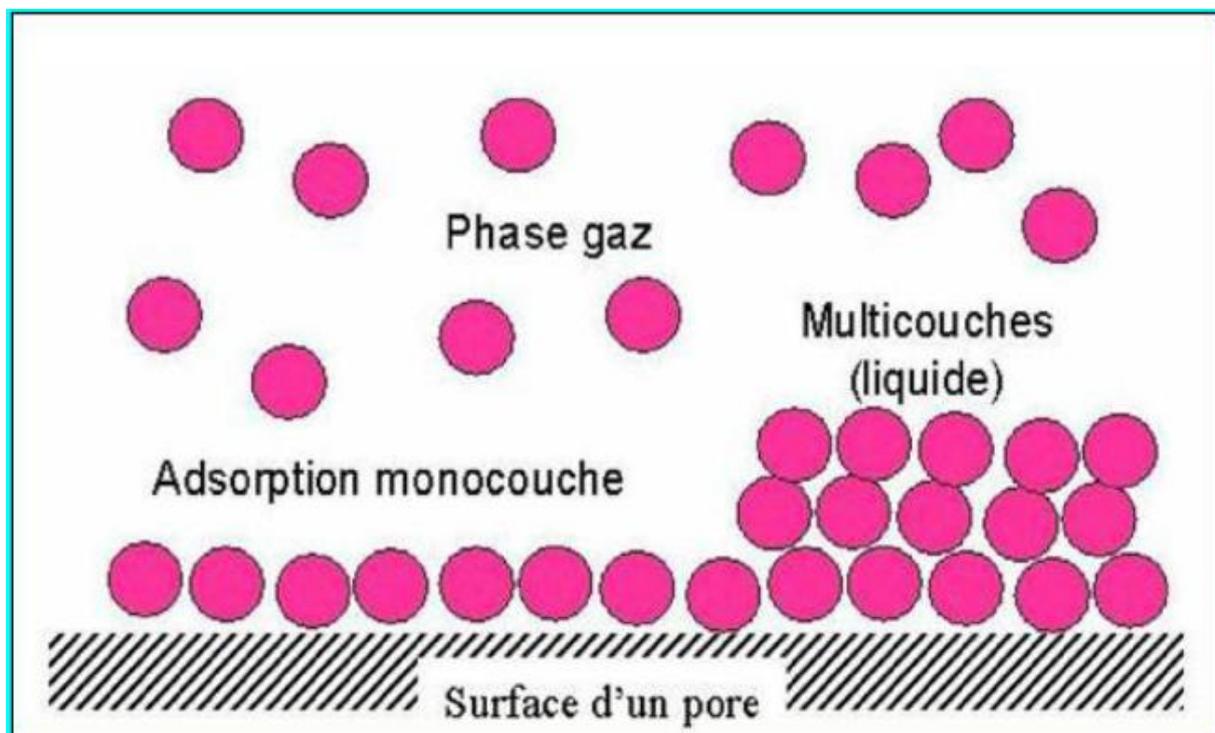


Figure 2. 1:Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [27].

2.2. Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [28].

2.3. Définition de l'adsorption :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant)

❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.

❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [28].

❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [29].

❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [30].

2.4. Nature de l'adsorption :

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

2.4.1. Physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ❖ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ❖ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ❖ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [31].
- ❖ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [32].
- ❖ Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [33].

2.4.2. Chimisorption :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La Chimisorption se caractérise par :

- ❖ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- ❖ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- ❖ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- ❖ La non-réversibilité.
- ❖ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [31].

Enthalpie relative à la Chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [32].

Tableau 2. 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [32].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible Comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

2.5. Mécanismes d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C.-à-d. ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [34].

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [33].

2.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption :

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [33] sont :

- ❖ Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- ❖ Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- ❖ Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

2.7. Isothermes d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

N_a : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [35].

$$N_a = f(P) \quad T, \text{gaz}, \text{solide} \quad (\text{I-2})$$

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. [36].

❖ Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [37].

❖ **Isotherme de type II :**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å.

❖ **Isotherme de type III :**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

❖ **Isotherme de type IV :**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

❖ **Isotherme de type V :**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée.

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [37].

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (2.2).

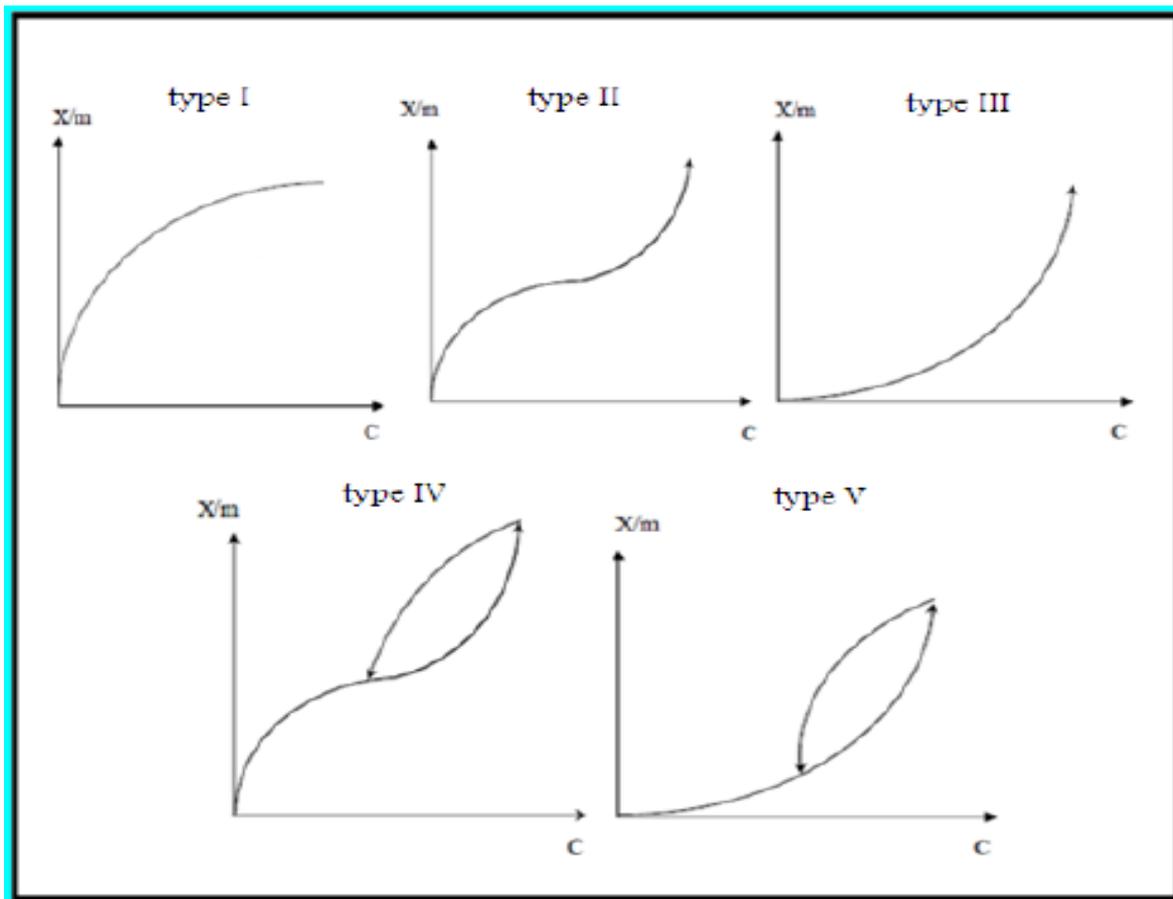


Figure 2. 2:Les différents types d'isothermes d'adsorption [38].

2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

2.7.2.1. Modèle de Langmuir :

Langmuir [21] propose le modèle suivant :

$$q_e = q_m \frac{b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad \text{EQ 1}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [38] donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} c_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad \text{EQ 2}$$

Où:

b : la constante de Langmuir.

qm: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m \cdot b$.

. Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad \text{EQ 3}$$

Où :

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

2.7.2.2. Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [14]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{EQ 4}$$

Où:

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad \text{EQ 5}$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ [39].

2.7.2.3. Isotherme de Temkin :

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [40]:

$$q_e = B \ln (A c_e) \quad \text{EQ 6}$$

Linéarisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad \text{EQ 7}$$

Où :

$$B = RT/B_t \quad \text{EQ 8}$$

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),

R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L),

Bt : fonction de la chaleur d'adsorption.

2.7.2.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller) :

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes.

Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme T est représentée par l'équation suivante [41]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{KB \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (KB-1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad \text{EQ 9}$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

KB : Constante de B.E.T.

2.7.2.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement θ [42].

L'équation : [43]

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad \text{EQ 10}$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad \text{EQ 11}$$

Où:

q_m : La capacité de saturation théorique

ε : Le potentiel de Polanyi

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad \text{EQ 12}$$

K_{DR} : Une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol²/kJ²)

K_{DR} est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne

d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue en appliquant l'équation suivante [58] :

$$E = (2 K DR)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 13}$$

L'énergie (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R donne des informations importantes sur

les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique [45]

$8 < E < 16$ kJ/mol : la chimisorption domine le mécanisme d'adsorption

$E < 8$ kJ/mol : le processus d'adsorption est de nature physique.

$E > 16$ kJ/mol : l'adsorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

2.7.2.6. Isotherme d'Elovich :

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption :

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches qui est représenté comme suit [46] :

$$\frac{qe}{qm} = \theta = KE CE \exp - \frac{qe}{qm} \quad \text{EQ 14}$$

KE : constante d'Elovich exprimée en l.gm⁻¹

Le tracé de $\ln\left(\frac{qe}{ce}\right)$ en fonction de (qe) permet d'atteindre les valeurs de qm et KE

$$\ln\left(\frac{qe}{ce}\right) = \ln(KE qm) - \frac{qe}{qm} \quad \text{EQ 15}$$

2.7.2.7. Modèle de Hill et de Boer :

Ces deux auteurs ont adopté une équation d'état du type VAN DER WAALS pour développer une équation de l'isotherme d'adsorption, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée supposée délocalisée [47].

2.8. La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide.

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [48].

2.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [49] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{EQ 16}$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹) ;

Après intégration, l'équation 16 devient:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{EQ 17}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

2.8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{EQ 18}$$

Avec K_2 constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹).

Après intégration, l'équation 18 devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe}t \quad \text{EQ 19}$$

La quantité adsorbée qe et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

2.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [50]. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [51,52] :

$$qt = k_3 t^{0.5} + C \quad \text{EQ 20}$$

Avec

k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

C : constante.

Les valeurs de k_3 et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de qt en fonction de $t^{0.5}$.

2.9. Domaine d'application de l'adsorption :

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

- La rétention de très petites particules , comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faible concentration ,par exemple des impuretés ou des molécules et ions métallique qui confèrent au produit couleurs ,odeurs, ou saveurs désagréables , voire une toxicité .
- La sélectivité de l'adsorption 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 [53]

2.10. Les adsorbants :

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [54].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

Les facteurs d'adsorbat

Les facteurs liés à l'adsorbant

-La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.

-L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

□□ Les facteurs liés à l'adsorbat

-La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

-L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.

-La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

□□ Les facteurs extérieurs

-Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

-La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macropores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [55].

2.10. Les argile :

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

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [56].

2.11. Conclusion :

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement

d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

A decorative brown floral wreath border with intricate scrollwork and leaf patterns, framing the central text.

Chapitre 3:

**L'environnement et la
Pollution,
les polluants**

3.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les définitions et les caractéristiques de ces trois notions clés pour notre recherche à savoir : l'environnement, la pollution, les polluants .

3.2. Notion sur l'environnement :

3.2.1. La définition :

L'environnement est de toute façon un système complexe, dans le quelle le sol, l'eau, l'air ainsi que le monde des animaux et des plantes, et le climat sont les composants majeurs [57]. La notion d'environnement désigne l'ensemble des facteurs biotiques et abiotiques qui interviennent d'une façon ou d'une autre, instantanément, à court ou à long terme au niveau des êtres vivants (climat, substrat, être vivant ...etc.) [58].

3.2.2. Les différents problèmes environnementaux :

En effet, on peut citer plusieurs problèmes environnementaux qui sont plus ou moins graves comme :

- la pollution de l'eau,
- la pollution des sols,
- la pollution de l'air
- l'épuisement des ressources
- la disparition massive des espèces végétales et animales
- l'épuisement de la biodiversité
- le réchauffement climatique

La principale cause de ces problèmes est l'Homme qui ne cesse de s'accroître chaque année et qui laisse de plus en plus son empreinte sur l'environnement pour satisfaire ses besoins et pour améliorer sa condition de vie. Pour sauver l'environnement, il faudrait donc changer le comportement des individus et du gouvernement.

3.2.3. Quelles solutions pour lutter contre les problèmes environnementaux :

La pollution est l'un des plus graves problèmes environnementaux. Elle peut causer un trou dans la couche d'ozone, entraîner l'effet de serre et le réchauffement climatique... la seule solution? Diminuer les activités polluantes et encourager la production biologique respectant le management environnemental et la protection de l'environnement dans les activités de l'entreprise. En même temps, pour réduire le gaspillage et éviter l'épuisement des ressources, le recyclage et le retraitement des déchets doivent être adoptés par toutes les Nations. Cela entraînera la réduction des besoins en matières et permettra de limiter les déchets et le rejet de carbone dans l'atmosphère. En outre, il faudrait également restreindre la destruction des habitats naturels pour sauvegarder la biodiversité, interdire la chasse massive des animaux en voie de disparition, etc. Et surtout, il est très important de diminuer la consommation de la population dans les pays riches...

L'usage de l'énergie renouvelable est vivement recommandé. Son installation est assez coûteuse mais grâce à ce système, il est possible de consommer moins d'énergie fossile, donc d'économiser sur la facture d'électricité. On peut citer par exemple l'énergie solaire, Éolienne, hydrolienne, photovoltaïque, biomasse, géothermique.

3.3. Généralité sur la pollution :

3.3.1. Notion de polluant :

Le terme « polluant » va quant à lui désigner l'agent responsable d'une pollution.

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'Homme directement ou

Au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [59].

3.3.2. Les type des pollutions :

Il existe quatre types de pollutions, les quelles :

3.3.2.1. La pollution de l'eau :

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et d'eau souterraine [60].

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [61]. La pollution de l'eau douce (par exemple par le biais de l'eutrophisation, l'acidification, et la pollution des eaux souterraines) est celle qui diminue sa pureté [62].

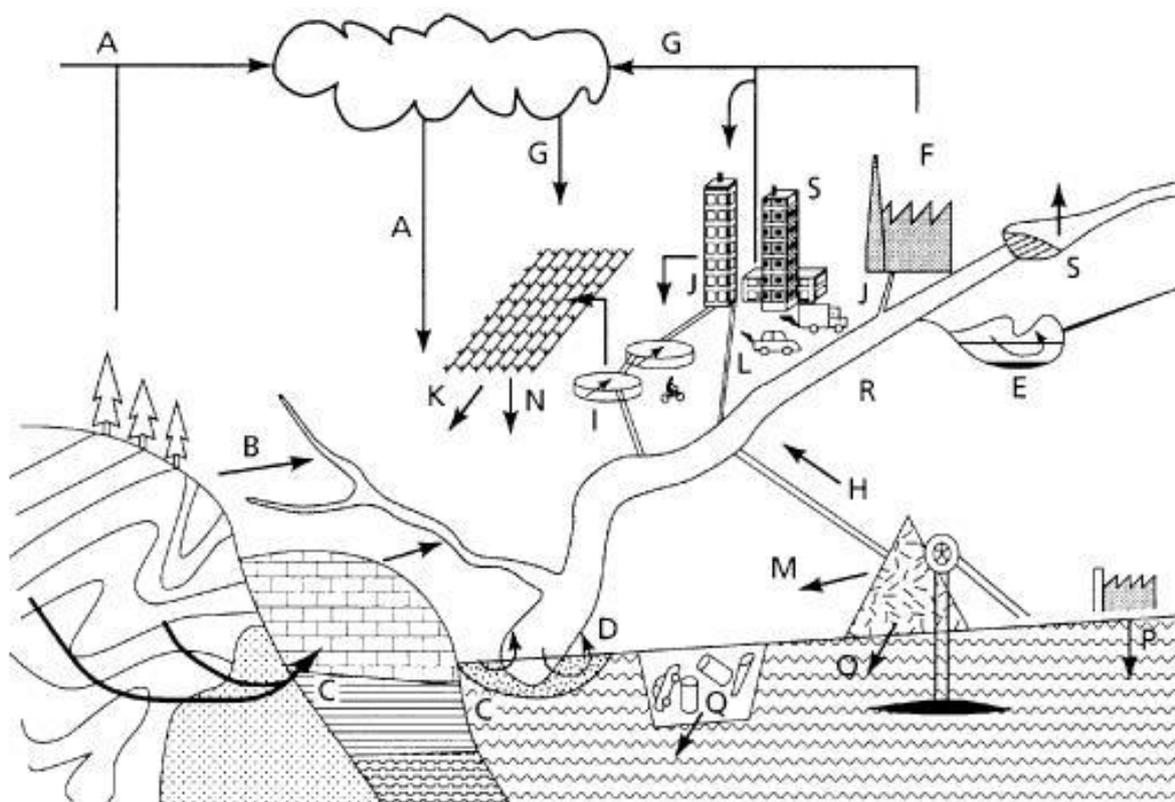


Figure 3. 1: Les principales sources naturelles et anthropiques des polluants de l'eau [63]

Les sources et les voies naturelles : **A.** les retombées océaniques et les sels; **B.** le lessivage des sols et l'érosion; **C.** la dissolution minérale par les eaux souterraines; **D.** les processus biogéochimiques dans les écotones; **E.** les processus au sein des masses d'eaux; **F.** l'évaporation.

Les sources anthropiques et leur voies: **G.** la pollution atmosphérique; **H.** la libération directe des eaux des mines, **I.** la sortie des eaux usées urbaines; **J.** le rejet des déchets industriels dans les eaux; **K.** les eaux de ruissellement provenant des terres agricoles; **L.** les eaux de ruissellement provenant des zones urbaines; **M.** Les eaux de

ruissellement provenant des résidus des mines; **N.** le lessivage des sols contaminés aux eaux souterraines; **O.** la lixiviation de résidus de mines des eaux souterraines, des décharges de polluants **P.** Les fuites; **Q.** les libérations des déchets vers les eaux souterraines. **R.** les canalisations ; **S.** Les barrages.

3.3.2.2. Pollution de l'air :

La pollution de l'air désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui, sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants, exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement.

Ce phénomène de pollution atmosphérique reste donc complexe et cette figure (3.2) résume l'ensemble des paramètres et processus qui y concourent

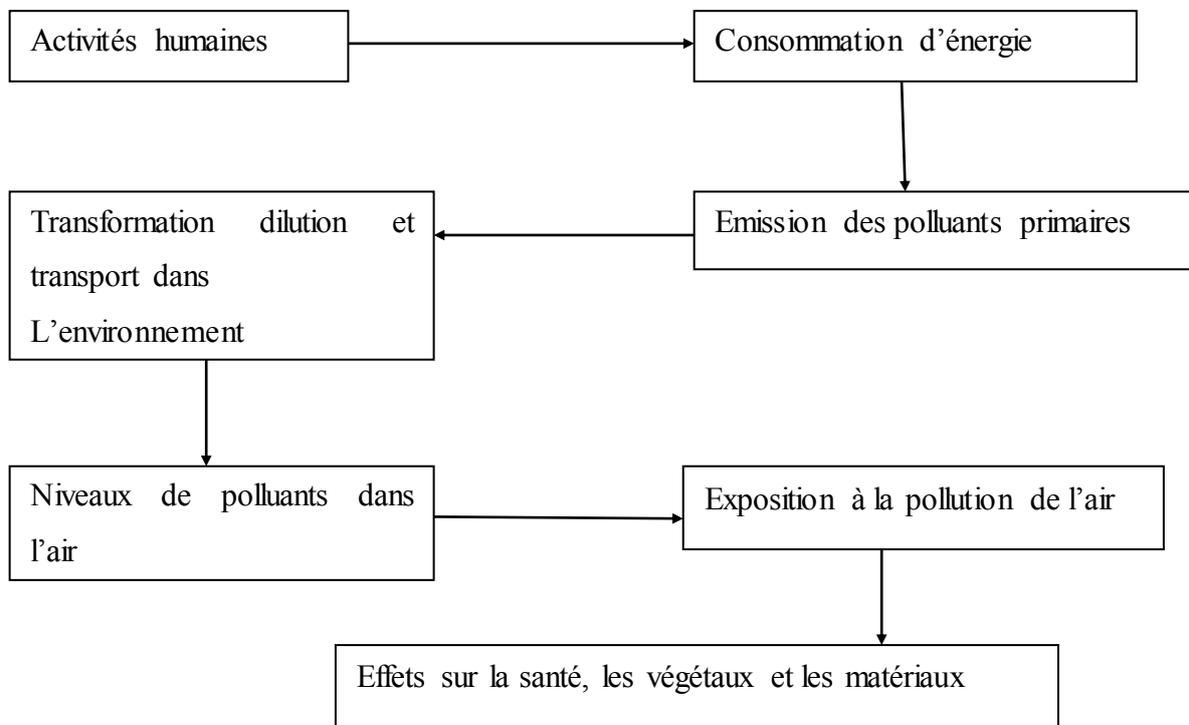


Figure 3. 2: résume l'ensemble des paramètres et processus qui provoque la pollution de l'air [64].

3.3.2.3. La pollution des sols :

La dégradation du sol peut être considérée comme une accumulation de plusieurs effets (quelque fois opposés) provoqués par les polluants anthropologiques sur les diverses transformations physiques, chimiques et biologiques se déroulant dans le sol.

3.3.2.4. Les pluies acides :

Elles sont le résultat de combinaison chimique entre les oxydes sulfurés et l'oxyde nitrique avec l'eau atmosphérique pour former d'acides dangereux. Ces pluies réduisent le PH du sol et des lacs, elles peuvent aussi provoquer la mort des arbres et enfin elles peuvent permettre à des métaux toxiques de faillir des sols comme l'aluminium et le mercure [65].

3.4. Généralité sur les polluants :

3.4.1. La définition :

Polluant désigne un agent physique, chimique ou biologique qui provoque une gêne ou une nuisance dans le milieu liquide ou gazeux. Polluants désignent des facteurs physiques, chimiques ou biologiques, d'origine naturelle ou non, susceptibles d'avoir des effets délétères sur les organismes vivants [66].

3.4.2. les principaux polluants de l'environnement :

Les dangers correspondent à des effets indésirables pour êtres vivants. Ces effets indésirables peuvent être la mort, la baisse de fertilité, les maladies ... Dans le cas substances des polluants chimiques, les dangers potentiels recouvrent la totalité de ces substances [67].

3.4.2.1. Polluants inorganiques :

Trois groupes de substances inorganiques présentent un danger pour l'homme, les métaux, les agents corrosifs et les halogénés. D'autres substances auront des conséquences sur les autres êtres vivants comme les nutriments. Parmi les métaux, certains sont essentiels à la vie car ils ont un rôle physiologique tandis que d'autres seront toxique à très faibles doses comme le cadmium et l'arsenic qui sont cancérigènes ou le mercure et le plomb qui sont neurotoxiques [68].

- a- Nitrates et phosphates
- b- Métaux (mercure ,cadmium ,plomb ,zinc ,cuivre ,nickel ,vanadium ,argent ,chrome ,cobalt ,arsenic ,aluminium ,antimoine ,manganèse , platine)
- c- Halogénés (bore, fluor)
- d- Agents corrosifs
- e- Amiante

3.4.2.2. polluants organométalliques :

Tous les métaux ont des formes organiques .Pour beaucoup de métaux, les formes organiques sont considérées comme moins toxiques que les formes métalliques. C'est en particulier le cas du cadmium ,du cuivre ,du zinc et de l'arsenic .Pour ce dernier toutefois, les recherches les plus récentes ont tendance à nuancer ce constat .Pour d'autres métaux au contraire ,les formes organiques sont nettement plus nocives que les formes métalliques. C'est le cas notamment pour le mercure, le plomb et l'étain .

- a- étain et tributyléain (TBT)
- b- Dérivés organiques du mercure
- c- Plomb tétra éthyle
- d- Organo-arsénieux
- e- Les formes organiques de l'antimoine

3.4.2.3. Polluants organique :

Les polluants organiques sont très nombreux .Ils peuvent être subdivisés en plusieurs grandes familles comme les pesticides ou biocides, les polychlorobiphényles, les bioxines et les furannes, les hydrocarbures, les chlorofluocarbures, les retardateurs de flamme bromés, les phtalates, les mycotoxines, les phycotoxines.

- a- Biocides (pesticides ou biocides à usage agricole, biocides à usage non agricole)
- b- Les polychlorobiphényles (PCB)
- c- Dioxines et furannes
- d- Hydrocarbures (aliphatiques, aromatiques, aromatiques polycycliques « HAP », le benzo(a)pyrène(BaP)
- e- Chlorofluocarbures (CFC)
- f- 1,4-dichlorobenzène
- g- Phtalates

3.4.2.4. Particules microniques ou aérosols :

Les trois milliards de particules microniques émises chaque année dans l'atmosphère sont nombreuses et variées. Ce sont en effet des poussières désertiques, des cendres minérales, des carbones imbrulés, de l'ammoniac ou des composés organiques. Les particules primaires proviennent des sources naturelles et anthropiques. Les sources anthropiques comprennent les installations de combustions industrielles, l'agriculture, le chauffage domestique et la circulation routière. Leur taille est voisine du micron. Les particules secondaires sont formées dans l'air par des processus chimiques complexes. Les aérosols organiques secondaires (AOS) ont généralement une taille submicronique[67].

3.4.2.5. Biotoxines :

- a- Mycotoxines
- b- Phycotoxines
- c- Cyanobactéries et leurs toxines dans les eaux
- d- Toxines de poissons
- e- Toxines des bactéries

3.4.2.6. Molécules présentes dans les aliments :

- a- Arômes et additifs de l'aliment
- b- Matériaux de contact
- c- Produits néoformés dans les aliments
- d- Histamine
- e- Prions

3.4.2.7. Polluantes émergents :

- a- Retardateurs de flamme bromés (BFR)
- b- Composés organiques perfluorés
- c- Médicaments
- d- Cosmétiques
- e- Drogues ou stupéfiants
- f- Peptibols
- g- Nanoparticules

3.4.2.8. Armes chimiques :

Les agressifs chimiques de guerre peuvent être divisés en trois groupes :

- a- Les agents létaux avec les neurotoxiques organophosphorés (NOP), les vésicants, les suffocants et les toxiques cellulaires.
- b- Les incapacitants psychiques (LSD 25, benzilate de quinuclidinyle).
- c- Les agents neutralisants avec les lacrymogènes, les sternutatoires et les irritants [69].

3.4.2.9. Polluants radioactifs :

- a- Radionucléides naturels (radium 226, radon, polonium 210)
- b- Radionucléides artificiels (strontium 90, césium 137, iode 129, transuraniens).

3.4.3. Les classification des polluants :

3.4.3.1. Les différentes pollutions :

Les pollutions sont classiquement réparties en trois classes : les pollutions physiques, chimiques et biologiques. Dans cet ouvrage, seuls les polluants chimiques seront examinés.

Les contaminants sont préoccupants en raison de leur toxicité à l'égard de l'homme, de leur toxicité à l'égard des êtres vivants non humains ou de leurs effets environnementaux, indépendamment de leur toxicité [67].

3.4.3.2. Classifications chimiques :

Les polluants chimiques peuvent être classés en deux grandes catégories : les polluants inorganiques (les éléments métalliques et non métalliques) et les polluants organiques (incluant les polluants organiques persistant ou POP). Les métaux sont généralement hydrophiles. Les polluants organiques sont plutôt lipophiles. Ceci explique des devenir très différents dans l'environnement et surtout chez les êtres vivants [67].

Une autre classification est importante, celle qui distingue les polluants naturellement présents dans l'environnement comme les métaux et les hydro-carbures et celle des polluants créés artificiellement par l'homme. Dans le premier cas, les organismes ont pu développer des mécanismes de détoxification plus ou moins efficaces, dans le second cas ces mécanismes peuvent être absents comme pour les composés chlorés [67].

3.4.3.2.1. Classification des polluants inorganiques :

Pour les éléments, le classement le plus classique est celui du tableau périodique de Mendeleïev qui répartit ces derniers en 9 classes. L'hydrogène constitue à lui seul le premier groupe. Le second groupe rassemble les métaux alcalins. Le troisième groupe est constitué des métaux alcalino-terreux. Le quatrième groupe comprend les nombreux éléments de transition. Le cinquième groupe comprend les autres métaux. Le sixième groupe est constitué par les non-métaux. Le gaz rares constitue le septième groupe. Le huitième groupe rassemble les lanthanides. Le dernier groupe est constitué des actinides.

Les éléments peuvent être classés en fonction de leur abondance (macroéléments, éléments à l'état de traces et d'ultra traces) ou en fonction de leur essentialité (figure 3.1).

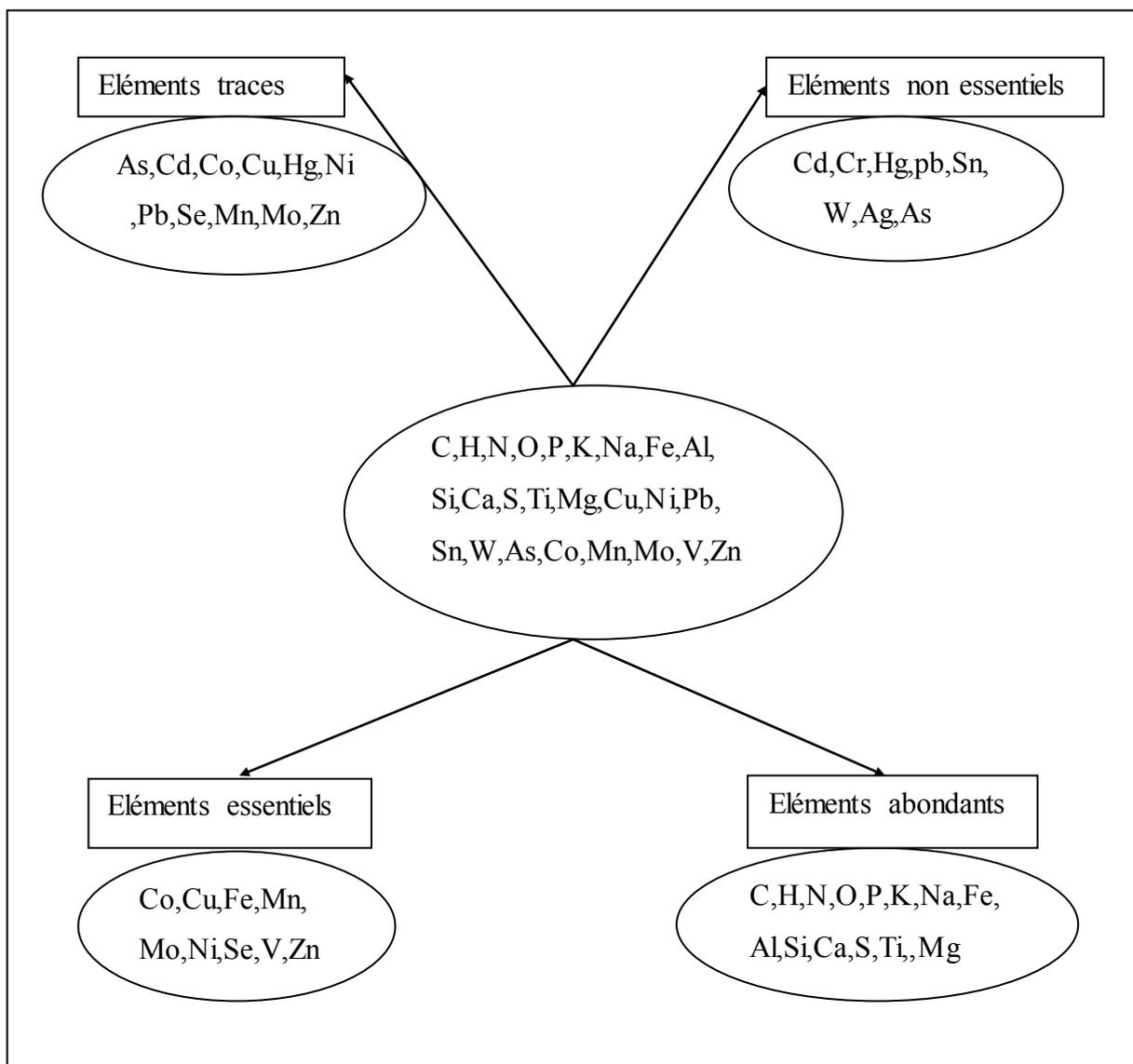


Figure 3. 3: Les éléments essentiels et non essentiels, et les éléments à l'état de traces et abondants [67]

Certains éléments à l'état de traces sont essentiels car ils ont un rôle physiologique important. Ce sont notamment V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Mo. Ainsi chez l'homme certains métaux sont indispensables au fonctionnement des enzymes, jouant le rôle de catalyseur. Ce sont en particulier le zinc, le cuivre, le chrome, le manganèse

L'essentialité est une caractéristique qui évolue en fonction de nos connaissances et selon la sensibilité des auteurs qui auront une propension plus ou moins forte à classer un élément parmi les essentiels ou non ; ceci explique les discordances entre les listes. Ainsi des éléments comme Ti, Cr, As, Sn et Sb sont considérés par certains auteurs comme des éléments essentiels [67] .

3.4.3.2.2. Classification des polluants organiques :

Certains polluants ont une origine naturelle et sont présents avant l'homme impacte son environnement. Ce sont notamment les biotoxines mais dont les usages (HAP) ou les pressions anthropiques (biotoxines) ont accru le danger. A l'opposé, certaines substances artificielles appartenant à une classe chimique relativement homogène (PCB) ou relevant d'un mélange hétéroclite de substances actives et d'adjuvants (pesticides) ont des origines essentiellement anthropiques [67].

- A- Les HAP
- B- Les PCB
- C- Les PBDE
- D- Les pesticides
- E- Les gaz fluorés
- F- Les biotoxines
- G- Les mycotoxines

3.4.4. Listes des principaux polluants et leurs sources :

3.4.4.1. Polluants inorganiques :

Les sources des métaux dans l'environnement sont les sources industrielles qui sont variées et ponctuelles. Les métaux dans les effluents domestiques et urbains sont principalement dans les ordures ménagères et les boues de stations d'épuration, résidus des eaux usées. Les apports diffus de métaux dus aux usages agricoles sont essentiellement le Cd dans les engrais phosphatés, les métaux contenus dans les pesticides et traitements phytosanitaires (As, Zn, Organo-mercuriels, Cu dans la

bouillie bordelaise...) et les additifs dans les aliments pour les animaux d'élevage (Al pour les volailles, Cu et As pour les porcs). Il existe aussi des utilisations spécifiques comme Ag dans la photographie, Pb (sous forme tétra éthyle) dans les essences, TBT et Cu dans les peintures anti-salissures ou Hg utilisé par les orpailleurs (Guyane) [67].

3.4.4.1.1. Principaux polluants atmosphériques :

Les principaux polluants de l'air ambiant proviennent généralement des transports routiers, du chauffage domestique et de l'activité industrielle. Il existe aussi des sources naturelles de pollution en particulier les éruptions volcaniques.

Le dioxyde de soufre (SO₂) provient des installations de combustion (70 %), le combustible contenant plus ou moins de soufre, et du chauffage urbain résidentiel et tertiaire (15 %). Le monoxyde de carbone provient pour 60 % du transport routier, 20 % du chauffage urbain (résidentiel et tertiaire) et 15 % de l'industrie. Les oxydes d'azote (NO, NO₂) proviennent également des véhicules (65%), des installations de combustion (20 %) et du chauffage urbain (5 %). Les particules fines en suspension proviennent principalement des véhicules diesel mais aussi de la combustion et de l'incinération des déchets. Les composés organiques volatiles (COV), notamment le benzène, proviennent de l'industrie chimique, de la pétrochimie et de l'usage des solvants ainsi que des véhicules.

Les métaux (Pb, As, Ni, Hg, Cd...) ont pour origine principale la sidérurgie, les combustions et l'incinération des déchets. L'ozone nait des réactions photochimiques dans l'air entre les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et composés organiques volatils.

Les sources de pollution atmosphérique varient saisonnièrement. Ainsi, l'ozone troposphérique est une pollution estivale due à la conjonction de trois facteurs : un trafic routier élevé, beaucoup de soleil et peu de vent. En revanche, les oxydes d'azote et de soufre sont des pollutions hivernales dues au trafic routier, à l'activité industrielle et au chauffage. Ces pollutions seront aggravées lors des épisodes d'inversion thermique (plus fréquente en automne et en hiver) et en situation anticyclonique [67].

3.4.4.1.2. Cadmium :

Au cadmium provenant de sources naturelles s'ajoute le cadmium rejeté dans l'environnement par les activités humaines, notamment les industries, les automobiles, les rejets ou incinérations de batteries et accumulateurs, emplois de peintures ou de pigments, les combustions de combustibles fossiles et les épandages d'engrais phosphatés et de boues des stations d'épuration. Les sources « intentionnelles » de cadmium pour l'environnement humain sont les accumulateurs Ni-Cd et batteries, les

pigments (encres, émaux, verres, peintures...), les stabilisants (matières plastiques), les revêtements anticorrosion, les alliages (roulements à billes, câbles électriques...), les bâtons de soudure et les fusibles, cellules photoélectriques, semi-conducteurs.. Parmi les sources « non intentionnelles », nous relèverons les activités minières et raffinage des minerais de Zn. Cu et Pb, l'acide phosphorique et engrais phosphatés, et les cimenteries et aciéries.

Le cadmium dans l'environnement n'est presque jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est-à-dire +2. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium et le sulfure de cadmium [67].

3.4.4.1.3. Arsenic :

Les principales sources de contamination de l'environnement par l'arsenic, présent par ailleurs comme impureté dans certains minerais, sont ou ont été les industries, les emplois de peintures ou de pigments et les utilisations en agriculture. Les sources d'arsenic varient considérablement en fonction des formes physico-chimiques. Ainsi pour l'arsenic métalloïdique ce sont les alliages pour fabrication de semi-conducteurs et pour les arsénites ce sont les herbicides et fongicides. De même pour l'anhydride arsénieux, la verrerie, l'emballage des animaux et les raticides, pour l'anhydride arsénique, la préservation des bois, pour les arséniates, les fongicides, pour les sulfures, les pigments (peintures, porcelaine, verre, pyrotechnie) et le tannage des peaux, pour le diméthylarsinate de sodium, les fourmicides, pour le chlorovinylchlorarsine (lewisite) et le diphénylaminochlorarsine (adamsite), les agressifs de combats. $1,435 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $15 \text{ }^\circ\text{C}$

3.4.4.1.4. Aluminium :

La présence d'aluminium dans l'environnement est à la fois naturelle et anthropique. L'aluminium est l'élément métallique naturel le plus abondant de l'écorce terrestre dont il représente environ 8. %. La production d'aluminium et de ses composés ainsi que les industries liées aux multiples utilisations sont les principales sources anthropiques de pollution pour ce métal. L'industrie minière, l'agriculture, la combustion du charbon, les fonderies et les échappements des automobiles contribuent également à la contamination de l'environnement par l'aluminium[67].

3.4.4.1.5. Cuivre :

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg/kg (30 à 100 mg/kg) Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les

décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence et la fabrication de fertilisants (phosphate). Le sol est le milieu environnemental le plus exposé au cuivre où se retrouve 97 % du cuivre libéré dans l'environnement contre seulement environ 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air [67].

3.4.4.2. Polluants organiques :

3.4.4.2.1. Dioxine :

Les dioxines n'ont jamais été produites intentionnellement, Elles sont émises au cours de processus thermiques, accidentels (incendies) ou non (incinération de déchets industriels d'ordures ménagères, de bois ou de carburants fossiles), au cours de processus chimiques (traitement de la pâte à papier d'origine végétale, impuretés de l'herbicide 2, 4,5-T), par les transports motorisés, la combustion mal maîtrisée de charbon, fioul, bois... Les sources de dioxines dans l'environnement sont principalement les usines d'incinération (61 %) ; la sidérurgie et la métallurgie (15 %) ; les usines de recyclage (poussières d'acier) (11 %) ; la combustion résidentielle du bois (5 %) [67].

3.4.4.2.2. Pyrène :

Le pyrène est présent dans les combustibles fossiles. Il est libéré dans l'atmosphère lors de la combustion incomplète de charbon et de produits pétroliers (huile, essence, fioul). Le pyrène est également présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 4,2 %). La production d'aluminium, de fer et d'acier, les fonderies, la combustion de déchets et la fumée de tabac constituent également des sources d'exposition de l'environnement au pyrène [67].

3.4.4.2.3. PBDE :

Les polybromodiphényléthers (PBDE) sont des molécules utilisées pour empêcher les départs de feu dans divers matériaux. Leur structure est similaire à celle des PCB. Leurs principales propriétés sont d'être très stables, lipophiles, d'avoir des effets toxicologiques (immun toxicité, neurotoxicose, génotoxicité, embryotoxicité) et d'être des perturbateurs endocriniens.

3.4.4.2.4. HESTAMINE :

Les poissons, et particulièrement les Scombridés et les Clupéidés, sont riches en histidine, (acide aminé). La décarboxylation de l'histidine produit de l'histamine

Chapitre 3 : l'environnement et la pollution, les polluants

(appelé aussi scombrottoxine). Cette réaction est réalisée par des enzymes bactériennes ; les bactéries se développant préférentiellement à une température élevée dans les ouïes et les viscères des poissons. Cette toxine est à l'origine d'intoxication alimentaire sporadique faisant suite à la consommation des poissons « avariés » [67].

3.4.4.3. Biotoxines :

Les biotoxines synthétisées par les algues sont fort nombreuses [70]. En eaux douces et saumâtres, les cyanobactéries sont à l'origine de cyanotoxines. En milieu marin, les phycotoxines sont aussi très variées avec notamment des effets diarrhéique, neurologique, paralysant ou amnésiant.

3.4.5. L'aniline :

un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5-NH_2$, c'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. Parmi ses dérivés, on compte les chloroanilines, dichloroanilines, trichloroanilines...

L'aniline a été, au XIX^e siècle, à la base du développement de l'industrie des colorants de synthèse, regroupés au début sous le nom de Teerfarben (en français « colorants de goudron ». Ces dérivés de l'aniline ont servi pour produire une grande quantité de bleus, violets, mauves et rouges, et quelques noirs, bruns et verts.

3.4.5.1. Les propriétés chimiques :

Tableau 3. 1: les propriétés chimiques de l'aniline .

Formule brute	C_6H_7N [Isomères]
Masse molaire	93,1265 ± 0,0055 g/mol C 77,38 %, H 7,58 %, N 15,04 %
pKa	4,6 à 25 °C
Moment dipolaire	1,13 ± 0,02 D
Diamètre moléculaire	0,562 nm

3.4.5.2. Les propriétés physiques :

Tableau 3. 2: les propriétés physiques de l'aniline .

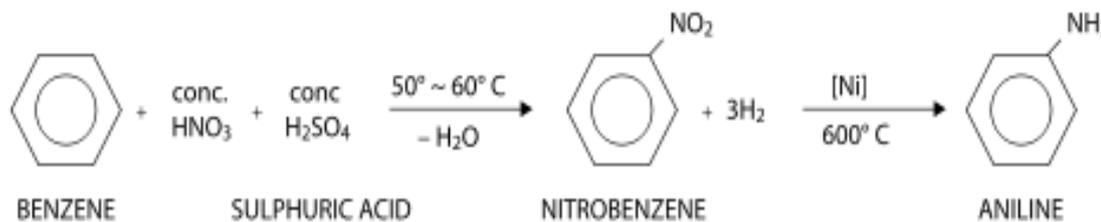
T° fusion	-6,0 °C
T° ébullition	184,1 °C
Solubilité	34 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C) ¹ ; 3,5 parts/100 parts (eau, 25 °C); 6,4 parts/100 parts (eau, 90 °C); miscible avec le chloroforme, l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène, l'acétone, les lipides; sol. dans HCl dilué
Paramètre de solubilité	21,1 MPa ^{1/2} (25 °C)
δ	24,1 J ^{1/2} ·cm ^{-3/2} (25 °C)
Masse volumique	1,02 g·cm ⁻³ , Densité du gaz : 3,2 (air=1)
T° d'auto-inflammation	615 °C
Point d'éclair	70 °C (coupelle fermée)
Limites d'explosivité dans l'air	1,2–11 %vol
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 40 Pa
Viscosité dynamique	3,71 cP à 25 °C
Point critique	53,1 bar, 425,85 °C

3.4.5.3. Fabrication :

L'aniline peut être fabriquée à partir du benzène en deux étapes. Au cours de la première étape, le benzène subit une nitration (substitution électrophile aromatique utilisant de l'acide nitrique) pour former du nitrobenzène. Au cours de la seconde étape, le nitrobenzène est réduit pour former l'aniline. Une grande variété de

Chapitre 3 : *l'environnement et la pollution, les polluants*

réactifs réducteurs peuvent être employés au cours de cette seconde étape, dont notamment du dihydrogène (en présence d'un catalyseur), du sulfure d'hydrogène, ou des métaux comme le fer, le zinc ou l'étain.



3.4.5.4. La toxicité :

L'aniline, très toxique, doit être manipulée avec précaution. La classification CEE (étiquetage réglementaire des substances et préparations dangereuses) l'a classée comme « très toxique pour les organismes aquatiques, et dangereuse pour l'environnement ».

3.5. Conclusion :

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. La santé humaine, la qualité des écosystèmes et de la biodiversité aquatique ou terrestre peuvent être affectés et modifiés de façon durable par la pollution.

L'impact des polluants sur le milieu souterrain dépend en outre de ses caractéristiques spécifiques à l'échelle locale (perméabilité, porosité, teneur en eau, etc.), ainsi que des variations spatiales de ces grandeurs. La connaissance de ces caractéristiques locales nécessite des études de terrains relativement détaillées ; c'est l'objet du diagnostic approfondi préalable à l'évaluation détaillée des risques sur les ressources en eau [71].



L'études
Expérimentale



Chapitre 4:

Méthodes

et mesures

4.1. Les adsorbants et adsorbats**4.1.1. L'argile**

La bentonite utilisée provient du gisement de Roussel, djebel Ain el hadjar (Tissemsilt situé à l'ouest d'Algérie). Cette argile naturelle est bien caractérisée dans la littérature.

Cette argile est prétraitée selon un protocole, classique, utilisé dans notre laboratoire. Ce prétraitement physico-chimique, de l'argile a pour but de la débarrasser de toutes les impuretés organiques et minérales (quartz, calcite, mica, carbonates, matières organiques, etc. ...) et d'obtenir une argile sodée par substitution des tous les cations échangeables (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) par cations sodium.

Le prétraitement ou purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes successives :

- Elimination par tamisage des grosses particules solides (organiques et minérales)
- Broyage de l'argile en poudre fine
- Lavage à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux, ... car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles.
- Séparation des particules argileuses (fines $< 2 \mu m$) par sédimentation.
- Séchage
- Traitement chimique à l'aide de plusieurs réactifs dont chacun a un rôle précis.
- Séchage dans une étuve à $110^\circ C$
- Modification de l'argile avec l'acide sulfurique

Dans un réacteur de $500 cm^3$, on introduit l'argile, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé, sous agitation, jusqu'à environ $100^\circ C$, la température maintenue constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain thermostat. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint $100^\circ C$. L'argile activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. L'argile, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à $110^\circ C$, puis broyée et tamisée. [72] [73].

La saturation de la montmorillonite par des ions Na^+ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépasse pas 9. La montmorillonite récupérée est séchée à température $110\text{ }^\circ\text{C}$, dans une étuve, puis broyée est gardée dans un dessiccateur.

4.1.1.1. Pontage de la montmorillonite sodée (arg-Na) avec du FER

L'intercalation de la montmorillonite sodée (MMT-Na) par différentes espèces ou composés chimiques (métaux, polymères minéraux ou organiques, complexes, ...) a pour but d'augmenter sa surface et sa porosité. En effet, cette procédure permet :

- d'augmenter d'avantage les distances basales ($d_{(001)}$) et l'espace entre les feuillets
- de créer des pores dans les plans perpendiculaires des feuillets de l'argile.

Le pontage est obtenu par calcination sous atmosphère oxydante (air, oxygène) de l'argile intercalée par des espèces minérales.

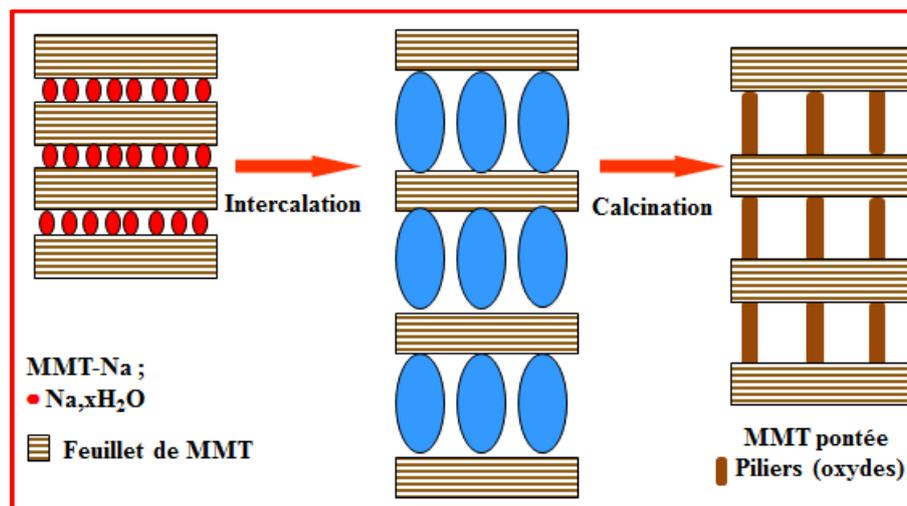


Figure 4. 1: Pontage de l'argile

Des suspensions, dans l'eau bi-distillée et déminéralisée, de 36 g.L^{-1} de arg-Na, bien homogénéisée pendant une heure sont préparées. A ces suspensions on ajoute lentement, sous agitation mécanique rapide et permanente, goutte à goutte ($\sim 2\text{ ml/min}$) 250 ml de la solution pontant d'acétate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99,9% ; $M = 278.01\text{ g/mol}$.

Tableau 4. 1: les propriétés chimique Fe

Formule brute	FeSO ₄ FeSO ₄ •H ₂ O FeSO ₄ •4H ₂ O FeSO ₄ •7H ₂ O
Masse molaire	151,908 ± 0,008 g/mol Fe 36,76 %, O 42,13 %, S 21,11 %, monohydrate 169,924 heptahydrate 278,015

Tableau 4. 2: les propriétés physiques de Fe

T° Fusion	H ₂ O décomposition à 300 °C 4H ₂ O décomposition à 65 °C 7H ₂ O décomposition à 56,6 °C
Solubilité	295 g.L ⁻¹ eau à 25 °C insol dans l'alcool
Masse volumique	anhydre 3,65 g·cm ⁻³ monohydrate 3,0 g·cm ⁻³ heptahydrate 1,895 g·cm ⁻³

Le rapport Fe³⁺/arg.-Na choisi étant de 5,85%.

La suspension est ensuite maintenue en agitation pendant 24 h pour une insertion maximale. Après filtration et centrifugation (500 tours.mn⁻¹) le résidu argileux est séché pendant une nuit à 10 °C dans une étuve, puis broyé. La calcination est menée dans un four à moufle pendant 4 h à 300°C, lors de cette opération les composés organiques sont éliminés. Les conditions de calcination sont : une montée de température de 10°C et maintien à l'isotherme pendant 2 heures. Les échantillons sont notés MMT-Fe.

4.1.1.2.L'argile modifié par Fe :

Dans ce travail de laboratoire, après le traitement physique et chimique nous avons activé l'argile avec une solution de Na Cl de concentration 1g/L, après cela nous

l'avons lavée plusieurs fois et filtrée dans un papier filtre, après quoi nous avons ajouté la solution de S_2HO_4 de concentration 0,1g/L et l'avons agitée pendant 10 min avec un agitateur, après quoi nous avons ajoutée du sulfate de fer agité pendant 20 min , puis nous l'avons mise dans un étuve pendant 24 heures à une température de 180°C.

Le résultat : en conséquence nous avons obtenu de l'argile de fer modifiée avec une couleur de rouille de fer en plus de l'odeur du fer.

Notre expérience travaillait dans une température ambient 25°C et pression de 1 atm et le PH de notre solution de 9,02.



Figure 4. 2: La fixation de PH

4.1.2.Les adsorbats :

4.1.2.1.Description des molécules modèles :

Tableau 4. 3: propriétés physico – chimiques de l'aniline

Composé organique	%	Origine
ANILINE	99.43	China origine



Figure 4. 3: L'aniline utilisée

4.1.2.2. La préparation des solutions mères et les dilutions :

Étant donnée la solubilité des trois produits dans l'eau distillé, les essais de contact effectués en phase aqueuse pure nécessitent d'utiliser une méthode de préparation de la solution de départ. Pour ce faire, on solubilise le polluant dans l'eau en ajoutant une quantité nettement supérieure à la limite de solubilité (soit environ 1L d'eau distillé). La suspension 2 mg est agitée pendant 1h à 20°C.. La solution est conservée à température ambiante à l'obscurité.

4.1.2.3. Dosage des composés organiques :

Le dosage des composés de l'aniline sont suivi par photométrie à l'aide d'un spectrophotomètre de type JENWAY 7305 SPECTROPHOTOMETER UV-Visible. La densité optique (absorbance) de L'aniline est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale λ ; pour l'aniline :

- L'aniline 280 nm, (pour ce polluant on observe deux maximas, selon le solvant, d'absorption vers 230 et 280 nm)

Pour vérifier la linéarité de la loi de Beer – Lambert, dans le domaine des concentrations utilisées, des courbes d'étalonnages (Figure 4.4) on été faites pour aniline en solution aqueuse (eau distillée) [74].



Figure 4. 4: Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail

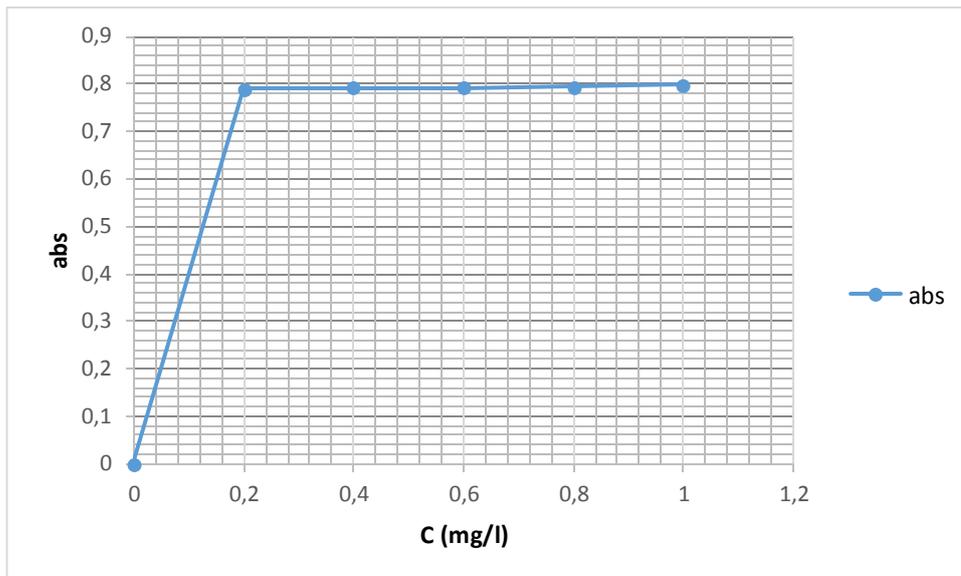


Figure 4. 5: Courbe d'étalonnage de l'aniline à $\lambda=280\text{nm}$

4.1.2.4. Cinétique d'adsorption de l'aniline sur les solides :

Les cinétiques d'adsorption de l'aniline a été suivies à 30°C sous agitation mécanique. Un litre de solution aniline de concentration 100 mg.L^{-1} est mise en contact avec 1 gramme d'adsorbant. La vitesse d'agitation est fixée à 350 tours par min. Au bout d'un temps t une prise de 10 ml de la suspension est centrifugée pendant 5 min ; le surnageant est immédiatement dosé par le spectrophotomètre UV-visible vu plus haut [75]. La concentration de l'aniline à l'équilibre (C_e) est déduite de la courbe d'étalonnage correspondante est par suite la quantité adsorbée (mg/g) est déterminée.



Figure 4. 6: La centrifugeuse

4.1.2.5. Analyses par diffractions des rayons X (DRX) :

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips (PW 1729), avec une source au cobalt ($K_{\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$) sans monochromateur arrière et avec un filtre en fer pour supprimer l'émission K_{β} . Le pas de mesure 2θ varie entre 2° et 14° avec un temps d'accumulation de 3 à 20 secondes par pour la bentonite modifiée et de 2 à 80 pour la bentonite brute et purifiée. La tension d'accélération est de 35 Kv, l'intensité de 30 m.A. Les diffractogrammes obtenus sont indexés selon le fichier JCPDS (Joint Commette On Powder Diffraction Standards) en particulier les raies d_{001} .

La préparation des échantillons est selon la méthode des agrégats orientés pour analyser ce type des minéraux argileux $< 2\mu\text{m}$; des suspensions diluées à 1 % dans l'eau déminéralisée sont déposées sur des lames de verre (30 mm - 45 mm) et isolées. Après 24h de séchage à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

4.1.2.6. Nomenclature des solides

Le tableau 6ci-dessous sont reportés la caractéristique principale de chaque échantillon utilisé dans ce travail ainsi que la nomenclature adoptée.

Tableau 4. 4: Nomenclature des adsorbants

Adsorbant	Caractéristique principale	Nomenclature
Bentonite naturelle	---	B
Bentonite purifiée et sodée	Montmorillonite sodée	MMT-Na
Bentonite purifiée, sodée et pontée	Montmorillonite sodée et pontée au fer	MMT-Fe

4.1.3. Cinétique de la fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption.

4.1.3.1.Mode opératoire :

Le taux d'adsorption de l'aniline est déterminé par addition d'une quantité de 1g de l'argile (brut ou l'argile modifiée par Fe), a un volume de 500 ml d'une solution de l'aniline de concentration initiale de 50mg /L.

Le mélange liquide est versé dans des flacons en verre fermés hermétiquement. L'homogénéisation de la solution est faite par agitation magnétique (1500tr /min) a 293K.

4.1.3.2.Résultats et interprétations :

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans les (tableaux(4.5),(4.6)), et les courbe est représenté sur les (figures(4.7),(4.8))

Tableau 4. 5: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du l'aniline sur l'argile modifiée par Fe

C _i (mg/l)	50					
Masse d'argile (g)	01					
Volume solution (ml)	500					
abs	0,790	0,816	0,821	0,808	0,819	0,804
Temps (mn)	0	05	10	15	20	25
C _e (mg/l)	50	4,5	5,33	3,16	5	2,5
C _{ads} (mg/l)	0	45,5	44,67	46,84	45	47,5
X (mg)	0	91	89,34	93,68	90	95
X/m (mg/g)	0	91	89,34	93,68	90	95
% ads	0	91	89,34	93,68	90	95

Tableau 4. 6: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du L'aniline sur l'argile brut

C _i (mg/l)	50							
Masse du argile (g)	01							
Volume(ml)	500							
abs	0.790	0.175	0.169	0.165	0.159	0.147	0.141	0.138
Temps(mn)	0	05	10	15	20	25	30	35
C _{eq} (mg/l)	0,16	-102,3	-103,3	-104	-105	-107	-108	-108,5
C _{ads} (mg/l)	49,84	152,3	153,3	154	155	157	158	158,5
X(mg)	99,68	304,6	306,6	308	310	314	316	317
X /m(mg/g)	99,68	304,6	306,6	308	310	314	316	317
% ads	99,68	-	-	-	-	-	-	-

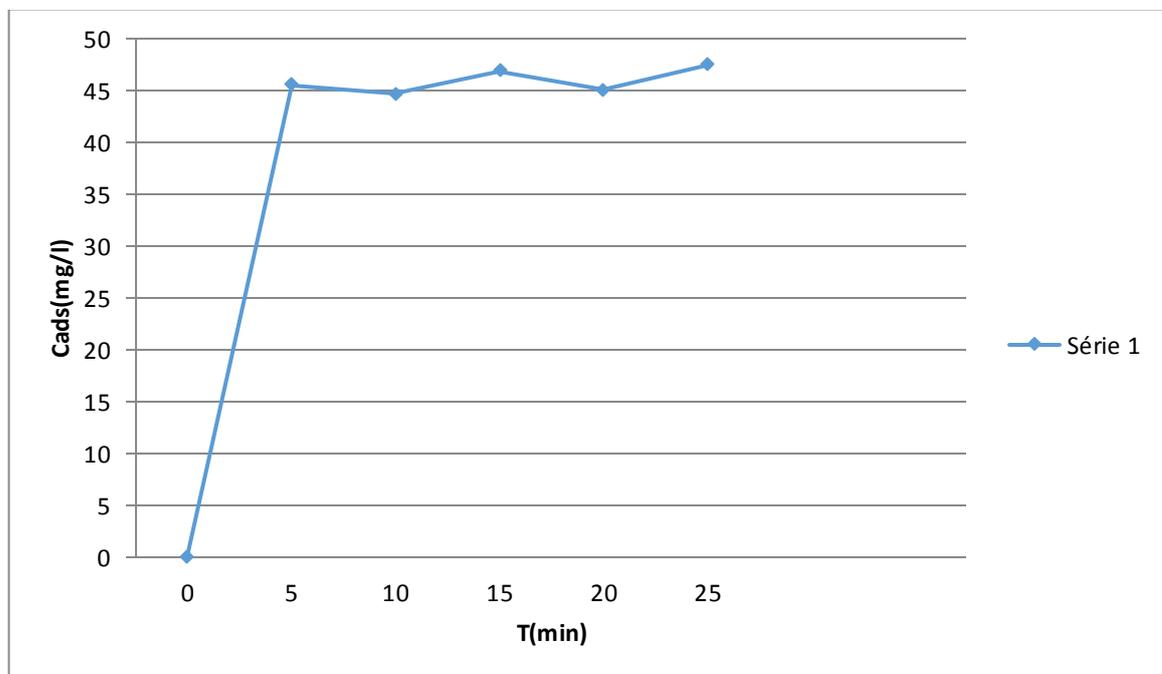


Figure 4. 7: Cinétique de fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe

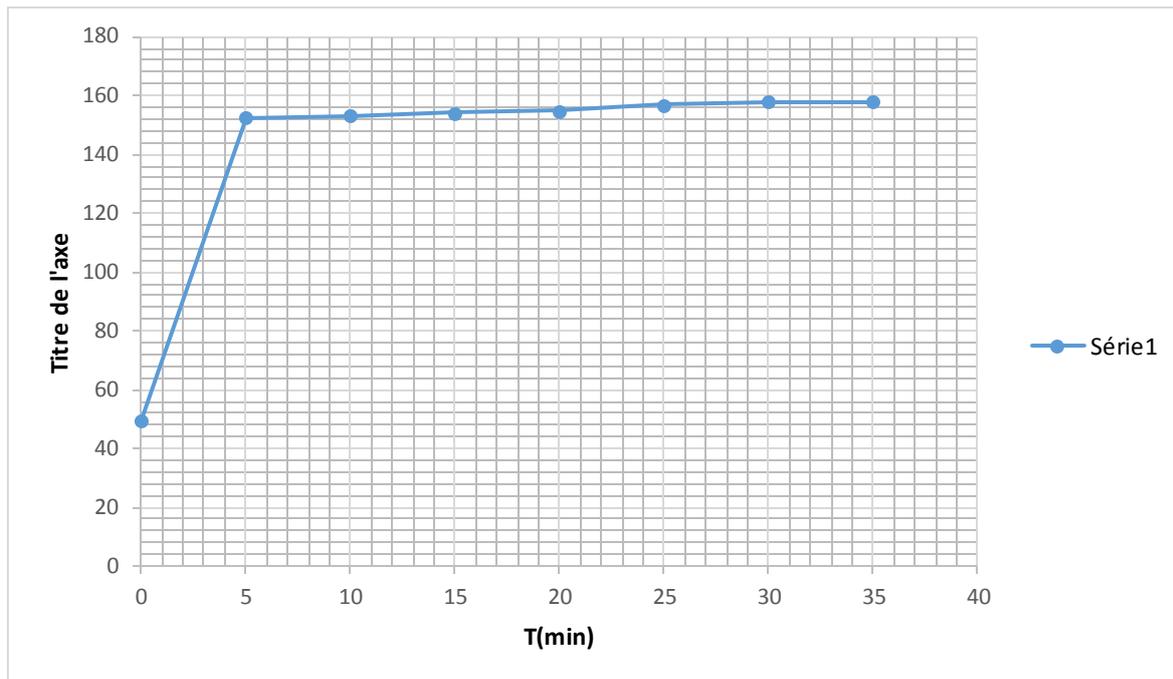


Figure 4. 8: Cinétique de fixation de l'aniline sur l'argile brut

L'absorbance en fonction de temps pour obtenir l'influence du temps de contact sur l'adsorption .

Le rendement d'adsorption $R=1$

Nous remarquons qu'au bout de 05 min de contacte (solution aniline avec du argile modifiée par Fe), nous avons 91%; 89,34% respectivement de rétention de l'aniline, et au bout de 20 min, nous avons 90% .

Nous constatons également que l'efficacité de l'argile est importante; car son rendement de rétention de l'aniline à l'équilibre est de 95% par contre l'équilibre du argile brut et atteint au bout de 25 min de contact avec un rendement de 99,68% qui nettement inférieur au argile modifiée.

La concentration C_{eq} et mesurée par spectrophotomètre UV visible.

4.1.4. Etude thermodynamique:

4.1.4.1. Modélisation de l'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont tracées par la méthode dite de simple équilibre (méthode Freundlich et Langmuir).

4.1.4.2. Mode opératoire :

La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre C_{eq} pour différentes concentrations de l'aniline. Pour cela, après avoir déterminé les conditions

optimales de fixation (temps de contact, paramètres cinétiques), 200 ml d'une solution de l'aniline à une concentration initiale fixée est agitée en présence de 0.2g de l'argile modifiée par Fe, à pH= 9 et température 293K.

Le surnageant est dosé par méthode spectrométrique à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption UV-visible, après centrifugation à 400 tr/min.

4.1.4.3. Résultats et Interprétations :

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans les tableaux ((4.7), (4.8)) et les courbes sont représentées sur les figures ((4.9), (4.10), (4.11)).

Tableau 4. 7: Fixation de l'aniline sur l'argile modifiée par Fe

M (g)	0.1						
V (ml)	200						
Ci(mg /L)	50						
C(mg/L)	50	100	150	200	250	300	350
C _{eq} (mg/L)	9,66	8	5,71	5,16	5,833	8,5	8,83
C _{ads} (mg/L)	40,34	42	44,29	44,84	44,167	41,5	41 ,17
abs	0,847	0,837	0,8233	0,820	0,824	0,840	0,842
X/m(mg/g)	2017	2100	2214,5	2243,5	2208,35	2075	2058,5
Log C _{eq}	0,98	0,90	0,75	0,71	0,76	0,9	0,94
Log X/m	3,30	3,32	3,34	2,3	3,34	3,31	3,31
1 /C _{eq}	0,10	0,125	0,175	0,193	0,171	0,117	0,113
1 / (X/m) × 10 ⁻⁴	4,95	4,76	4 ,51	4,45	4,52	4,81	4,85
% ads	80,68	84	88,58	89,68	88,33	83	82,34

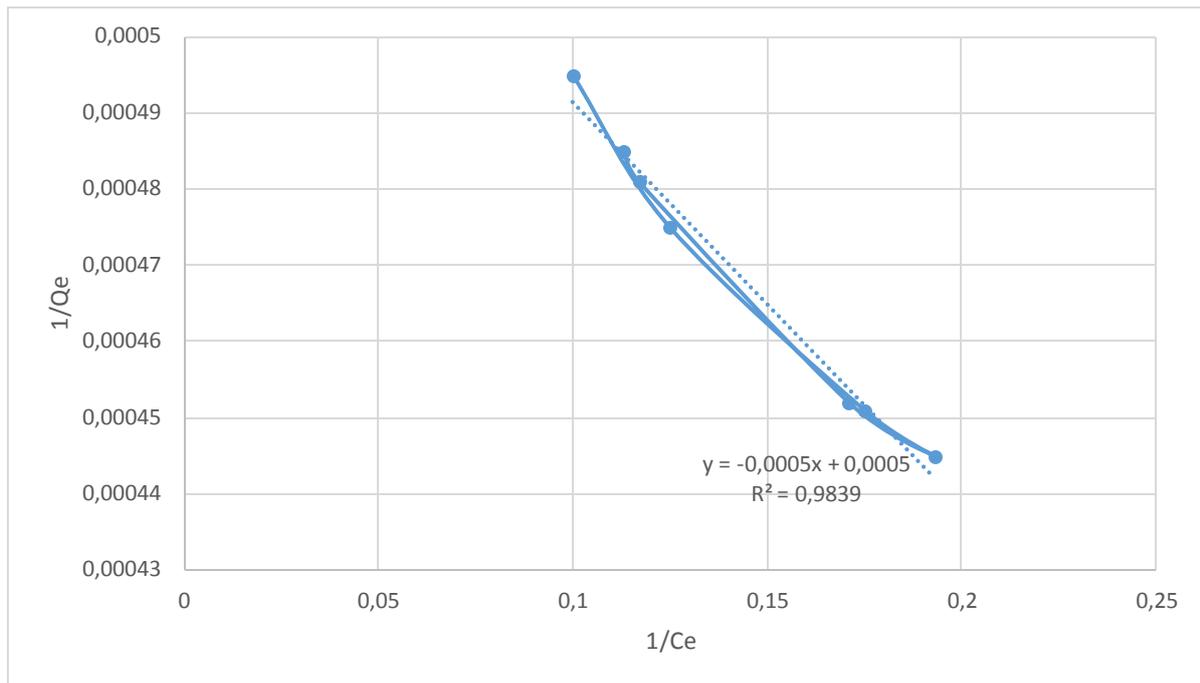


Figure 4. 9: Fixation de l’aniline sur l’argile modifiée par Fe

1/ Qe=f (1/ Ce), relation de Langmuir.

La relation :

$$1/Qe=1/Qmax+(1 /KL Qmax *1/Ce)$$

Dans ce cas le pseudo de premier ordre .

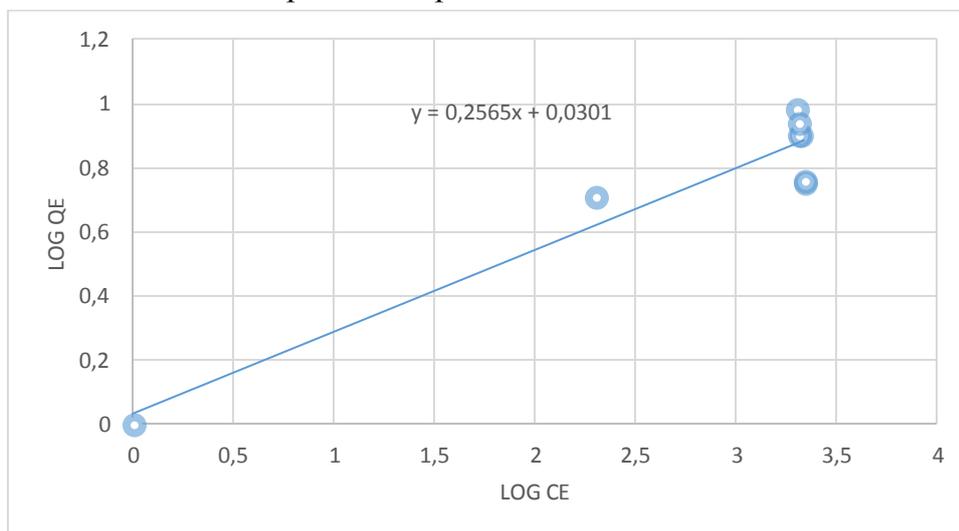


Figure 4. 10: Fixation de l’aniline sur l’argile modifiée par Fe

Log Qe=f (log Ce), relation de Freundlich.

Tableau 4. 8: Fixation de l’aniline sur argile brut

M (g)	0.1					
V (ml)	200					
Ci (mg/L)	50					
C (mg/L)	50	100	150	200	250	300
C _{eq} (mg/L)	-108	-104,1	-100,3	-97,6	-97,5	-90,83
C _{ads} (mg/L)	158	154,1	150,3	147,6	147,5	140,83
abs	0.141	0.164	0.187	0.203	0.204	0.244
X/m(mg/g)	7900	7705	7515	7380	7375	7041,5
Log C _{eq}	-	-	-	-	-	-
Log X/m	3,9	3,88	3,87	3,86	3,86	3,84
1 /C _{eq}	-0,0092	-0 ,0096	-0,0099	-0,010	-0,010	-0,011
1/(X/m)× 10 ⁻⁴	1 ,26	1,29	1,33	1,35	1,35	1,42
% ads	-	-	-	-	-	-

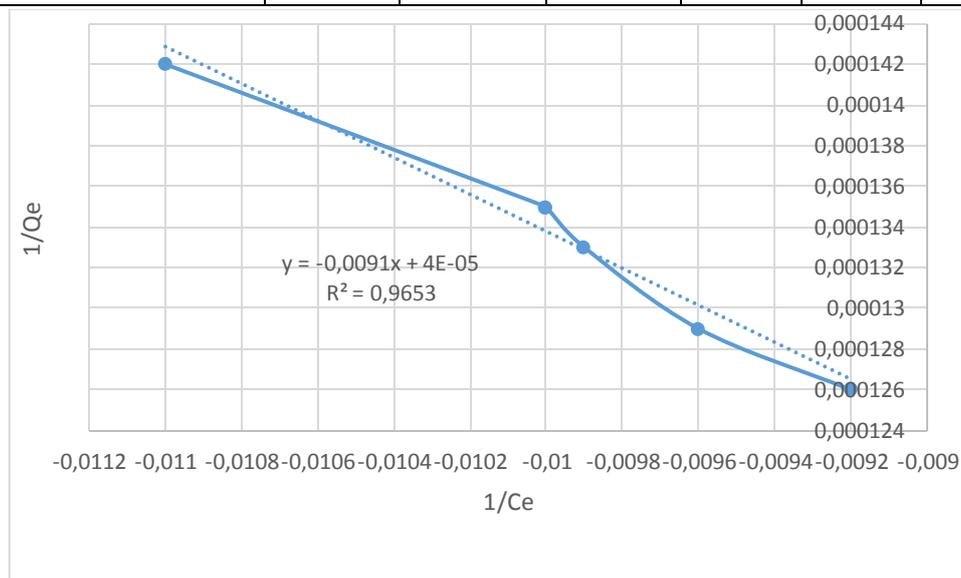


Figure 4. 11: Fixation de l’aniline sur argile brut 1/ Qe=f (1/Ce), relation de Langmuir

Les isothermes d'adsorption de l’aniline sur l'adsorbant l’argile de Tissemsilt modifiée par Fe et l’argile brut linéarité à partir de la relation de Langmuir :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + 1/N * \ln C_e$$

$$\frac{x}{m} = k_F \cdot (C_{eq})^{1/n}$$

Dans ce cas le pseudo-second ordre .

- d'adsorption de l'aniline sur l'adsorbant l'argile de Tissemsilt modifiée par Fe obéit bien au modèle de Freundlich avec un coefficient de régression $R^2 = 0.98$

La constante caractéristique $K_F=1.01$; $n= 1.59$ et l'isotherme suit l'équation $X/m=1.01(Ce)^{0.62}$

- La fixation de l'aniline sur l'argile de Tissemsilt brut, le modèle de Freundlich avec le coefficient de régression $R^2 = 0.98$

La constante $K_F= 0.0033$; $n= 0.53 \implies X/m = 0.0033 (Ce)^{1.8}$

La valeur de la constante $1/n$ indique l'intensité de l'adsorption

$n < 1$: adsorbant faible

$n > 1$: bon adsorbant

a) Argile-Fe bon adsorbant

b) Argile brut bon adsorbant

Les capacités d'adsorption de l'aniline sur ces échantillons de l'argile peuvent être classées de la façon suivante :

$n_{\text{Argile-Fe}} > n_{\text{Argile-brut}}$

L'argile résiduelle traitée avec de chlorure de Fer donne des meilleurs résultats parmi les adsorbants étudiés.

Le tracé graphique de figure II.9 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont respectivement de $K_F=1.01$; $n= 1.59$ argile modifiée par Fe et $K_F= 0.23$; $n=0.91$ argile brut,

Les figures II.10, II.11 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/Q_e=f(1/C_e)$ là aussi la valeur de 98% obtenue pour le facteur ce qui caractérise la linéarité du tracé est estimée suffisamment acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Dans le cas de l'argile brut l'isotherme de Langmuir ne fonctionne pas.

A decorative floral wreath border in a dark brown color, featuring intricate scrollwork and leaf patterns that encircle the central text.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique de l'utilisation d'argile dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le polluant (aniline).

La cinétique d'adsorption de l'aniline sur l'argile montre que ce support est un bon adsorbant de polluant.

Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : le temps, la masse, la température et la nature de l'adsorbant.

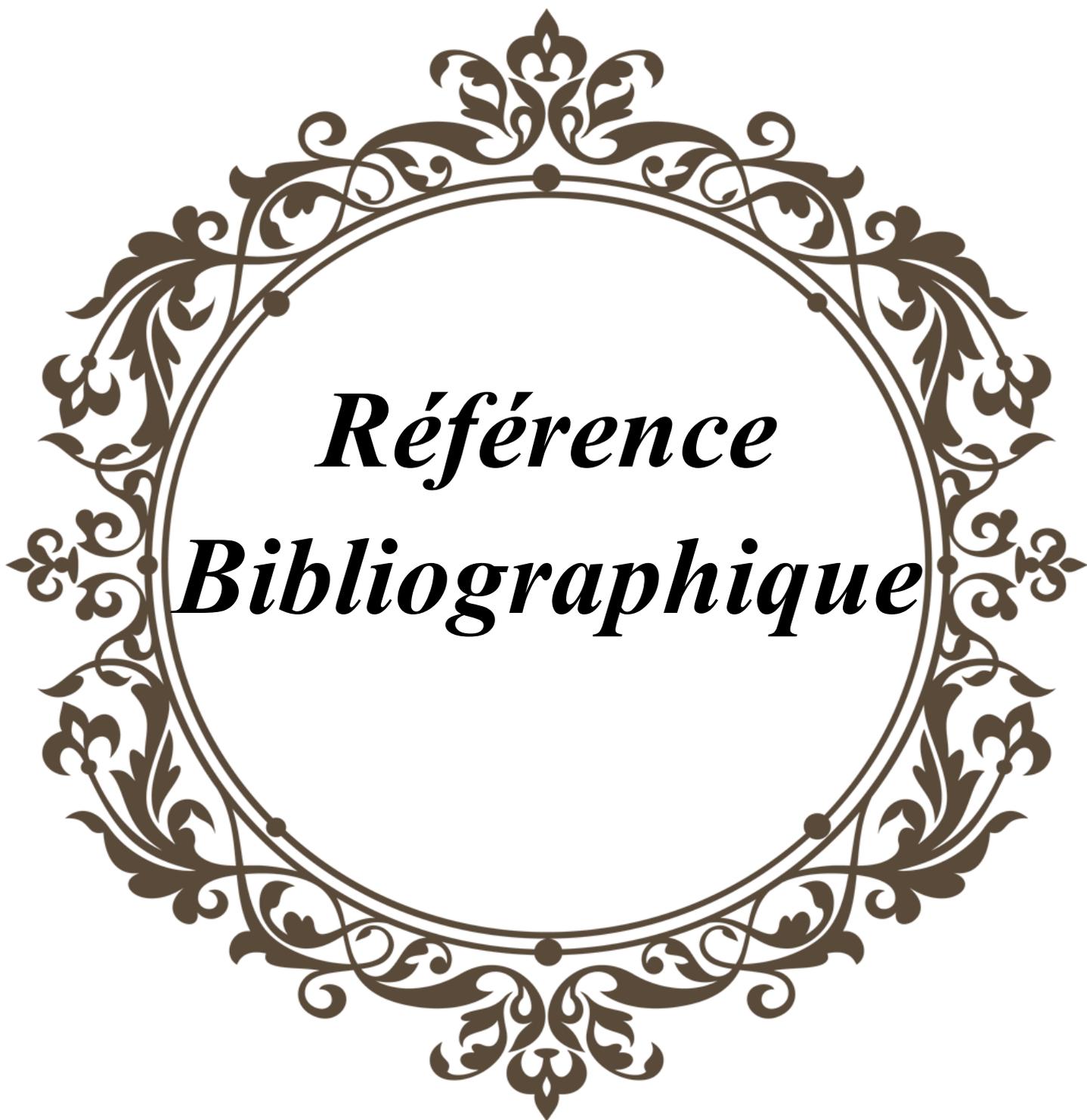
La capacité d'adsorption diminue en fonction de la dose d'adsorbant dans la gamme 0,2 ml à 1,6 ml, la masse de l'argile qui été prise en compte dans les études ultérieures est ,01g.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption du l'anilin sur l'argile brute de Ain elhjere (tisemssilet) est rapide et l'efficacité maximale atteint après 1 heures (60minutes) d'adsorption.

Nous avons pu constater que l'élimination du l'aniline par l'argile est meilleure au pH base (pH=9) .

L'efficacité d'adsorption de l'aniline augmenté avec l'augmentation du temps.

La modélisation par le modèle de Langmuir et Freundlich où le modèle de Langmuir est plus descriptif pour l'adsorption étudiée sur l'argile d'Ain El_hajer argile locale d'Ain'Après cette étude, nous pouvons juger que l'El_hjer » Tisemssilet « est un bon adsorbant à faible coûts et qui possède une grande capacité pour éliminer du aniline à partir des solutions aqueuses.



***Référence
Bibliographique***

Référence Bibliographique

- [1] HAMDJ N, « caractérisation des argiles provenant des sites potentiels de charge d'effluents acides » mémoire de mastère matériaux et surfaces Université de Sfax Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax Tunisie , 3 mars 2014.
- [2] Alain M , les argiles par la pratique , Cristalochimie , minéralogie , géologie Vuibert, Paris. 2013. page 55 .
- [3] Mme Bouacherine S, «Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée» MEMOIRE En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras 2012.
- [4] BOULKRAH H , « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants» Mémoire de Magister à l'université du 20 août 1955 SKIKDA , 2008 .
- [5] S.J Kim , «sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite : Bringing to the internal and external surface» . Journzl of Radioanalytical and Nuclear Chemistry . Vol . 250 (1) , 55-62. 9 2009.
- [6] Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals Edited by Gustavo Morari do Nascimento Published by ExLi4EvA Copyright © 2016.
- [7] Bouaziz Ala-Eddine. "Contribution A L'étude Géologique Des Argiles Maestrichtiennes Le Long De La Limite Nord Ouest De l'Oued Bou Sellem, Sétif, Algérie". Mémoire de magister de l'université de Badji Mokhtar Annaba 2-10-11.2012.
- [8] <https://www.lavieepanouie.com/les-bienfaits-de-largile-partie-1/> 11 avril 2015.
- [9] CHABANE HADJER . Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile .Mémoire de Master . Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem. 2015 / 2016
- [10] Dananaj, I., Frankovská, J., Janotka, I., The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. *Applied Clay Sciences*, **28**, 223–232, 2005.
- [11] Mme Bekkouche Benziane Zohra née Mahi, Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb, mémoire de Magister, Université d'Oran, 2006.

Référence Bibliographique

- [12] Harrat Mohamed . "contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique .Etude sur site :unité Maghreb céramique de Touggourt ".Mémoire de magister de l'université de Kasdi Merbah Ourgla 31/01/2007.
- [13]<https://www.google.com/search?tbm=isch&hl=en&q=1%27argile#imgrc=TJNiWHWasFvqkM>.
- [14] Djedid, A. Bekkouche, A., et Aissa Mamoune, S. M. " Identification et prévision du gonflement de quelques sols de la région de Tlemcen (Algérie) ".Bulletin .LCPC, N° 233, Réf 4375, Juillet – Août 2001, pp. 67-75, Paris, France,2001.
- [15] Chaillers, S. Hennin, S. Rautuream, M." Minéralogie des argiles:structure et propriétés Physico-chimique, T1 " P.184. Edition Masson et INRA, Paris, 1982..
- [16] Cuisinier, O. " Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés ".Thèse de Docteur de l'IN.P.L, France, soutenue le 31.10.2002. 172p.
- [17] Holtz, W. G et Gibbs, H.J. " Introduction à la géotechnique ".Traduit par Lafleur,J, édition de l'école de polytechnique de Montréal, Canada, 794p, 1991..
- [18] Fagel, N. " Cours Géologie des argiles ", Département Géologie, Université de Liège. Belgique,2005.
- [19] Harrat Mohamed. "Contribution A l'amélioration Du Procédé De Fabrication De La Céramique Etude Sur Site : Unité Maghreb Céramique De Touggourt ".Thèse de magister de l'université de Kasdi Merbah Ouargla. P 5,9.
- [20] Ihadjadene virginie. "Utilisation de l'argile Dans un service de soins Hospitalier". Formation Hippocratus Phyto- aromathérapie. p5-6 2012.
- [21] Bouaziz Ala-Eddine. "Contribution A L'étude Géologique Des Argiles Maestrichtiennes Le Long De La Limite Nord Ouest De l'Oued Bou Sellem, Sétif, Algérie". Mémoire de magister de l'université de Badji Mokhtar Annaba 2-10-11.2012.
- [22] Brindley G.W., Tetsuya Suzuki, Thiry M., Interstratified kaolinite-smectites from the Paris Basin ; correlations of layer proportions, chemical compositions, and other data. Bull. Mineral., 106, p. 403-410,1983.
- [23] Souiki Souheila. " Les argiles du bassin de Mila – constantine: Composition minérale, chimique, caractéristiques géotechniques Et répartition des gisements". Mémoire de magister de l'université de Mentouri Constantine 42.2007.

Référence Bibliographique

- [24] Nedjima Bouzidi. Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson .Thèse de doctorat entre l'université de Bejaia, Algérie et l'École Supérieure des Mines de Saint. P4-5-6-, 2012
- [25] Amirouche Laila. "Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc(II)et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiation micro-ondes". Mémoire de magister de l'université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.p 5-, 2011
- [26] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants Bibliographier la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007
- [27] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [28] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, El-Harrach -Alger, juin, 2007.
- [29] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [30] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [31] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [32] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [33] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [34] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, bentonite.
- [35] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.

Référence Bibliographique

- [36] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumer dès, 2009-2010.
- [37] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide-solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [38] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumer des, 2012/2013.
- [39] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [40] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [41] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.
- [42] Tan ,I.A.W.,Ahmed,A.L.,Hameed,B.H.Adsorption Isotherms , Kinetics,Thermodynamics And Desorption Studies Of 2,4,6-Trichlorophenol On Oil Plam Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon, Journal Of Hazardous Materials 164,pp. 473-482;2009.
- [43](Kennedy L.J ; Vijaya. J.J ; Kayalvizhi. K; Sekaran. G, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*,132 279-287,2007)
- [44] (Saha .P; Chowdhury. S; Gupta. S.I. Kumar, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite green onto clayey soil of Indian origin, *Chemical Engineering Journal*, 165 874-882 ,2010):
- [45] Tuzen. M; Sari. A, Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J Chem. Eng.*, 158 200-206 (2010).
- [46] (Koppenol W.H, Thermodynamics of reactions involving nitrogen-oxygen compounds. *Meth.Enzymol*, 268, 7-12, 1996)

Référence Bibliographique

- [47] Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, M. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue Des Sciences De L'eau*, 8, pp.183-200 ;1995.
- [48] BENTAHAR Yassine. Etude de la caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, le 28 octobre 2016
- [49] Lagergren S: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 1-39, 1898.
- [50] Weber WJ, Morris JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 1963;89:31-60.
- [51] Jain CK, Sharma MK: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. *Water, Air, and Soil Pollution* 2002;137:1-19.
- [52] Basibuyuk M, Forster CF: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry* 2003;38:1311-1316.
- [53] Slasli, M. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Université De Neuchatel ;2002.
- [54] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [55] Schrotter J-C. Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [56] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2014.
- [57] (BLIEFERT et PERRAUD, Chimie de l'environnement Air, eau, sols, déchets, France, Editeur : De Boeck Supérieur), 2001.
- [58] (M.K. Loudjani, A.M. Huntz, R. Cortès, "Influence of yttrium on microstructure and point defects in α -Al₂O₃ in relation to oxidation", *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 6466-6473).

Référence Bibliographique

- [59] Samuel Péan, Effets des polluants organiques persistants sur le comportement des poissons, Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE Français, 13 mars 2012 .
- [60] (Jeng H . Encyclopedia of Cancer and Society. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc. **2**: 695-697),2007.
- [61] (Nsikak Benson. Encyclopedia of Global Warming and Climate Change. Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. CA: Sage Publications Inc .**3** :813-817),2008.
- [62] (Park Chris. A Dictionary of Environment and Conservation : water pollution. Oxford University Press. Oxford Reference Online www.oxfordreference.com.edlis.ied.edu.hk/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t244.e8816)2007.
- [63] (Meybeck Michel H . Encyclopedia of Global Change : Water Quality . Ed. Andrew S. Goudie. Oxford University Press : www.oxfordreference.com.edlis.ied.edu.hk/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t178.e0459),2001.
- [64] (Thibaut G, « La pollution atmosphérique en milieu urbain (l'exemple de la région parisienne) ». Mairie de paris : Direction de la Protection de l'Environnement, Service des Pollutions Atmosphériques - Air et Silence,1998.
- [65]MAHDJOUB Farah . Les instruments financiers de protection de l'environnement contre les pollutions en Algérie :cas de la pollution marine par les hydrocarbures .Mémoire de magister en management . Université d'Oran . 2011/2012
- [66]RecyConsult /2010-Enregistré à la CNIL n°893989, le site gratuit pour la création des sites Internet des association françaises. Disponible sur <https://www.dictionnaire-environnement.com/polluant_ID3919.html>.
- [67] Jean-Claude Amiard . Les risques chimiques environnementaux « Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes . France .Edition TEC & DOC, 5/2011.
- [68] (Merian et al .,(2004).Elements and their Compounds in the environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Miley-VCH Verlag GmbH & Co, Weiheim. ;Luoma S et Rainbow PS ,(2008).Metal Contamination in Aquatic Environment. Cambridge University Press, Cambridge, 555 p .
- [69] Mylonas ., Le risque chimique en 2007 : attentat ou accident industriel. Thèse Doctorat d'état de pharmacie, université de Nantes ,2007.

Référence Bibliographique

[70]Frémy JM, Lassus P. Toxines d'algues dans l'alimentation. Edition Ifremer, Plouzané,2001.

[71] B.Lemière,J.J.Seguin,C.Le Guern, D.Guyonnet,Ph.Baranger avec la collaborationde D.Darmendrail,P .Conil . Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes . Application dans un contexte d'évaluation Détaillée des Risque pour les ressources en eau . Fr,2010.

[72] N. SEGHAIRI, S. ACHOUR.influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline.Courrier du Savoir– N°04, Juin 2003, pp. 35-39.

[73]Nabila BOUALLA et al. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science 07(2) (2011) 56 – 73 ISSN 1813-548X.

[74]khelili h., achour s. effet de la coagulation-floculation / post- chloration sur la réactivité de l'acide pyromellitique et l'acide salicylique en eau distillée. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°23, Septembre 2015, pp. 287-304.

[75]Belkacem Benguella , Aicha Yacouta-Nour. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. C. R. Chimie 12 (2009) 762-771.