الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: Dr. Tahar Moulay SAIDA — *جامعة د. الطاهر مولاي سعيدة*

Faculté : Technologie — *كلية التكنولوجيا*

Département : Génie des Procédés — قسم هندسة الطرائق



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

***Option:* Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par

Mr CHADLI Bachir **&** **Mr ALQARHAMI Helal Mohammed**

THEME

ETUDE DE L'ELIMINATION DU CHROME (VI) PAR ADSORPTION SUR UN ORGANO-ARGILE

Devant le jury :

Mme F. BELARBI	**Maître Assistante A**	**Université de Saida**	**Présidente**
Mr M. OUEZENE	**Maître de Conférences B**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr M. ADJDIR	**Maître de Conférences A**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr B. GUEZZEN	**Maître de Conférences B**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Année Universitaire : 2018-2019

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qui nous avoir donné pour faire ce travail.

Nous tenons à adresser notre sincères remerciements à notre encadreur le Mr GUEZZEN BRAHIM de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, Son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et Qui nous ont amené à réaliser ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements et gratitude au membres de «jury» Mme BELARBI FATIHA, Mr OUEZENE MOKHTAR et Mr ADJDIR MAHDI pour nous avoir consacré son précieux temps.

Nous voudrions aussi remercier notre famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle nous apporte chaque jour.

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à touts ceux qui nous ont aidés de prés ou de loin à accomplir ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail a mon très cher père.

A ma chère mère.

A mon frère et mes sœurs.

A toute ma famille

A tout mes chères amies et mes collèges

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.

Bachir

Dédicace

A mes sœurs et mes frères

Mes chères sœurs le joie de ma vie, les belles de la maison,

Je vois la vie dans vos beaux yeux, je vous dédie ce travail

avec tous mes Vœux de bonheur, de santé et de réussite

A toute la famille Alqarhami

Mon binôme Bachir

Tous mes amis (es) que j'ai côtoyé durant ma vie

Alqarhami helal med

ABREVIATIONS

B-Na: Bentonite sodique

B-HDTMA: Bentonite intercalé

HDTMA: Hexadécyltriméthylammonium

ENOF : Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux & Des Substances Utiles

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ATG: Analyse thermogravimétrique

PZC : Point de Zéro Charges

CEC: Capacité d'échange cationique

$\mathbf{q_e}$: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$\mathbf{q_t}$: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

$\mathbf{K_1}$: Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

$\mathbf{K_2}$: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

$\mathbf{K_d}$: Coefficient de distribution pour l'adsorption

ΔH° : Variation de l'Enthalpie (J/mole)

ΔS° : Variation de l'Entropie (J/mole. K)

ΔG°: L'enthalpie libre (J/mol)

$\mathbf{C_0}$: Concentration initiale de l'adsorbât

$\mathbf{C_e}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

$\mathbf{R^2}$: Coefficient de corrélation

R: Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole),

λ : Longueur d'onde (nm)

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX		
N°	**Titres**	**Pages**
Tableau.01	*Divers propriétés physiques du chrome*	08
Tableau.02	*Comparaison entre des adsorptions physique et chimique*	23
Tableau.03	*Nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB*	33
Tableau.04	*Récapitulatif des réactifs utilisés*	36
Tableau.05	*Mode opératoire du dosage par DPC.*	41
Tableau.06	*Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*	43
Tableau.07	*Etalonnage du chrome (VI)*	48
Tableau.08	*Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différents matériaux*	49
Tableau.09	*Paramètres cinétiques de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants*	51
Tableau.10	*Nature et taux des espèces chimiques adsorbés pour différentes pH initial*	54
Tableau.11	*Constantes du Freundlich & Langmuir*	57
Tableau.12	*Paramètres thermodynamiques*	60
Tableau.13	*Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du Cr (VI)*	62
Tableau.14	*Les coefficients du modèle et leurs effets correspondants*	63
Tableau.15	*Equations des réponses aux centres pour les quatres facteurs*	65

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES		
N°	**Titres**	**pages**
Fig. 01	*Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH*	09
Fig. 02	*Eléments structuraux : les tétraèdres*	11
Fig. 03	*Eléments structuraux : les octaèdres*	11
Fig. 04	*a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets). b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.*	13
Fig. 05	*Argile gonflante*	14
Fig. 06	*structure simplifiée d'un tensioactif*	19
Fig. 07	*Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux*	23
Fig. 08	*Les quatre types d'isothermes*	26
Fig. 09	*Domaine du facteur*	30
Fig. 10	*Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points Expérimentaux*	30
Fig. 11	*Domaine d'étude*	31
Fig. 12	*La surface de réponse*	31
Fig. 13	*Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs*	32
Fig. 14	*Spectre IR des échantillons argileux*	45
Fig. 15	*ATG des échantillons argileux*	46
Fig. 16	*Détermination de λ_{max} du chrome (VI)*	47
Fig. 17	*Courbe d'étalonnage*	48
Fig. 18	*Cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les matériaux argileux*	49
Fig. 19	*Cinétique du premier ordre de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants*	50
Fig. 20	*Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants*	51
Fig. 21	*Effet du pH_i sur le rendement d'élimination du Cr(VI)- Point de charge nulle*	52
Fig. 22	*Distribution des espèces aqueuses de chrome (VI) (10mM) en fonction du pH initiale*	53
Fig. 23	*Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA à différents pH_i. C_0 = 10 mg/L, t_e = 30min, T=20°C*	53
Fig. 24	*Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse et du rendement d'adsorption du Cr(VI) par le B-HDTMA en fonction de pH_i. m/v = 4 g/L, C_0 = 10 mg/L, T= 20°C*	54
Fig. 25	*Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA en présence de différents sels. C_0 = 10 mg/L, m/v=1g/L, pH_i=4,9*	55
Fig. 26	*Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et l capacité d'adsorption du Cr (VI) par le B-HDTMA. m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C*	56

LISTE DES FIGURES

Fig. 27	*Isotherme d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA.* *m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C*	57
Fig. 28	*Ajustement à la loi de Freundlich*	58
Fig. 29	*Ajustement à la loi de Langmuir*	58
Fig. 30	*Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du Cr (VI) par le B-HDTMA* *C_0=10 mg/L, m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C*	59
Fig. 31	*Évolution de Ln K_d en fonction de 1/T*	60
Fig. 32	*Diagramme de Pareto*	64
Fig. 33	*Surfaces des réponses*	67

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES METAUX LOURDS **3**
I.1 Introduction **3**
I.2 Définition des métaux lourds **3**
I.3 Le Chrome (VI) **3**
I.3.1 Généralités **3**
I.3.2 Abondance du chrome (VI) dans la nature **4**
I.3.3 Domaines d'application du chrome **4**
I.3.4 Problèmes posés par le chrome (VI) **5**
I.3.5 Chimie du chrome (VI) **7**
I.3.6 Propriétés **7**
I.3.7 L'acide chromique **8**
I.3.8 Les procédés d'élimination du chrome (VI) **9**
II. LES ARGILES **9**
II.1 Introduction **9**
II.2 Minéralogie et cristallochimie des argiles **10**
II.2.1 Couche tétraédrique **10**
II.2.2 Couche Octaédrique **11**
II.2.3 espace interfoliaire **11**
II.3 Classification des minéraux argileux **12**
a. Minéraux à 7 Å **12**
- Kaolinite **12**

b. Minéraux à 10 Å **12**
- Illite **12**
- Montmorillonite **12**
- Smectites **12**

c. Minéraux à 14 Å **13**
- Les chlorites **13**

II.4 Propriétés et caractéristiques **13**
II.4.1 Charges des surfaces argileuses **13**
- La charge permanente **14**
- La charge variable **14**

II.4.2 Capacité d'échange cationique **14**
II.4.3 Degré d'hydratation **14**
II.4.4 Réactivité **15**
II.5 La Bentonite **15**
II.5.1 Origine de la bentonite **15**
II.5.2 Propriété de la bentonite **15**

II.5.3 Types de bentonites **16**
- ❖ Bentonites naturelles **16**
- ❖ Bentonites activées **16**

II.5.4 Utilisations **16**
II.6 Argile modifiée **17**
II.6.1 Généralités **17**
II.6.2 Famille des complexes organo-argile **17**
II.6.3 Méthode de modification des argiles **18**
II.6.4 Propriétés des complexes organo-argileux **18**
II.6.5 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux intercalés **18**
III. LES TONSIOACTIFS **19**
III.1 Généralités **19**
III.2 Propriétés des tensioactifs **19**
III.2.1 Propriétés superficielles **19**
III.2.2 Propriétés micellaires **19**
III.3 Les différentes classes de tensioactifs **20**
III.3.1 Les tensioactifs anioniques **20**
III.3.2 Les tensioactifs cationiques (tête hydrophile chargée positivement) **20**
III.3.3 Les tensioactifs amphotères **20**
III.3.4 Les tensioactifs non ioniques **21**
IV. GENERALITES SUR L'ADSORPTION **21**
IV.1 Introduction **21**
IV.2 Définition **21**
IV.3 Types d'adsorption **22**
IV.3.1 L'adsorption physique **22**
IV.3.2 L'adsorption chimique **22**
IV.4 Description du mécanisme d'adsorption **23**
IV.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption **24**
- ❖L'adsorbant **24**
- ❖Dimension des pores **24**
- ❖Nature de l'adsorbant **24**
- ❖Influence de l'adsorbat **24**

IV.6 Calcul des quantités adsorbées **25**
IV.7 Cinétique d'adsorption **25**
IV.8 Isotherme d'adsorption **26**
IV.8.1 Classification des Isothermes **26**
IV.8.2 Modélisation de l'adsorption **27**
- ❖Modèle de Freundlich **27**
- ❖Modèle de Langmuir **28**

V. INITIATION AU PLAN D'EXPERIENCE **29**
V.1 Généralités **29**
V.2 Notion d'espace expérimental **29**

V.3 Espace expérimental **30**
V.4 Domaine d'étude **31**
V.5 Notion de surface de réponse **31**
V.6 Matrice de Box- Behnken (BB) **32**
V.6.1 Introduction **32**
V.6.2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs **32**
V.6.3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs **33**
V.6.4 Avantage du modèle de Box-Behnken **34**
V.7 Notion de modélisation mathématique **34**

CHAPIRE II : ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

I.REACTIFS ET APPAREILS UTILISES **36**
I.1 Réactifs utilisés **36**
I.2Appareils et instruments utilisés **36**
II.PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE **37**
II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique **37**
II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux **37**
II.1.2 Purification de l'argile **37**
a) a) Préparation des échantillons d'argile **37**
b) b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation) **37**
c) c) Lavage avec HCl **38**
d) d) Lavage avec H_2O_2 **38**
e) e) Saturation avec NaCl **38**
III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE **38**
IV.CARACTERISATIONS **39**
IV.1 Analyse chimique **39**
IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge **39**
IV.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) **39**
IV.4 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC}) **39**
V. ETUDE DE L'ADSORPTION DU CHROME (VI) PAR LES MATERIAUX PREPAREES **40**
V.1 Réalisation de l'adsorption **40**
V.2 Procédure de dosage **40**
V.2.1 Détermination de λ_{max} **40**
V.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage **40**
a) a) Principe **40**
b) b) Préparations des solutions **40**
- Solution acide de diphénylcarbazide **40**
- Solution mère étalon de chrome (VI) à 1000 mg/L **41**

c) Mode opératoire **41**
V.3 Etude paramétrique d'adsorption **41**
V.3.1 Etude cinétique **41**

V.3.2 Effet de pH initial **42**
V.3.3 Effet du rapport solide /solution (m/v) **42**
V.3.4 Effet de la force ionique **42**
V.3.5 Effet de la concentration initiale du Cr (VI) **42**
V.3.6 Effet de la température **42**
V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du chrome VI par l'organo-bentonite (B-HDTMA) utilisant la méthodologie des plans d'expériences **42**
V.5 Evaluation **43**

CHAPITRE III : RÉSULTATS & DISCUSSIONS

I. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX **44**
I.1 Analyse chimique **44**
I.2 Analyse par IR **44**
I.3 Analyse par ATG **45**
II. ETUDE DE LA SORPTION DU CHROME (VI) **46**
II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage **46**
- Principe de la colorimétrie **46**
- Détermination de λ_{max} du Cr (VI) **47**
- Courbe d'étalonnage **47**

II.2 Etude cinétique comparative entre le B-Na & B-HDTMA **48**
- Modalisation de la cinétique d'adsorption du chrome (VI) **50**

II.3 Etude paramétriques **51**
a) Effet du pH initial de la phase aqueus **51**
b) Effet du rapport solide/solution **53**
- Quantification des espèces chimiques dans la phase aqueuse par le programme CHEAQS **54**

c) Effet de la force ionique **55**
d) Effet de la concentration initiale du chrome (VI) **56**
e) Isotherme d'adsorption **56**
f) Effet de la température **58**

II.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Cr(VI) par l'organo-bentonite (B-HDTMA) utilisant la méthodologie des plans d'expériences **61**
II.4.1 Conception des expériences **61**
II.4.2 Optimisation des variables **67**
CONCLUSION GENERALE **68**

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de métaux lourds, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Les éléments métalliques sont présents normalement à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments et les eaux de surfaces. Ils peuvent être répartis selon deux grandes catégories. La première réunit tous les éléments indispensables à la vie des organismes. Ils sont rassemblés sous le terme d'oligo-éléments (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn). La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants dans les milieux aquatiques. Ils entraînent des nuisances même s'ils sont rejetés en quantités très faibles, à cause de l'existence du phénomène de bioaccumulation **[1]**. Ils ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Du point de vue éco-toxicologique, les métaux les plus dangereux sont: le mercure, le plomb, le cadmium et le chrome (VI) **[2]** .

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux. Le chrome VI est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau.

Diverses techniques de purification sont utilisées: Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane, la coagulation-floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, et l'adsorption **[3]**.

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements **[4]**, mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande

surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel **[5]**.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques.

Dans ce contexte, l'étude a porté sur la modification chimique d'une argile naturelle de type bentonite par un tensioactif cationique (le bromure d'hexadécyltriméthylammonium). Le matériau obtenu est caractérisée puis l'efficacité d'adsorption a été examinée sur un métal lourd (le chrome VI).

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier est une synthèse bibliographique sur les métaux lourds, les argiles, les tensions actives et l'adsorption. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une initiation au plan d'expérience.

Le deuxième chapitre, présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre porte sur la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation des différents échantillons argileux préparés.
- Une étude cinétique comparative sur l'élimination du chrome (VI) par l'organo-argile et l'argile sodée.
- Une étude paramétrique sur l'élimination du Cr (VI) par l'organo-argile en faisant varier différentes paramètres physico-chimique.
- Optimisation des paramètres d'adsorption selon la méthodologie des plans d'expériences utilisant la matrice de Box Behnken.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I. LES METAUX LOURDS

I.1 Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, ces dernières années se sont les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds **[6]** Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable. En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement **[7]**.

I.2 Définition des métaux lourds

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 **[8]**. D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques **[9]**. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil, c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli- molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides **[10]**.
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

I.3 Le Chrome (VI)

I.3.1 Généralités

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoite) à la fin du XVIIème siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et du l'émeraude par

exemple sont dues à la présence du Cr (III). Le chrome fut utilisé au début du XIXème siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes **[11]**.

I.3.2 Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature **[12],** il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ($FeCr_2O_4$) et la crocitite ($PbCrO_4$) **[13]**. Le chrome (VI) utilisé dans différentes d'applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(NH_4)Cr_2O_7$, chromate de calcium ($CaCrO_4$), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium ($SrCrO_4$) et le chromate de zinc ($ZnCrO_4$).

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert **[14]**.

I.3.3 Domaines d'application du chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans le monde, l'Afrique du Sud est l'un des grands producteurs de chrome puisqu'il produisait jusqu'à 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995. La France produisait environ 60,103 tonnes jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement

exporté vers la Chine et le Japon, ces mines sont fermés depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaises, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaises. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production de pigments Cr (VI) et Cr (III) **[15]**.

I.3.4 Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé **[16, 17]**. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques **[18]**. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessite d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L^{-1} selon U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) **[19]**.

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus

toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline **[20]**. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au coeur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées **[21]**. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné **[22]**. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux **[23]**. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme **[24]**.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome **[25]**.

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Germanie en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement chez des ouvriers dans les industries de production de dichromate et de fabrication de pigments **[26]**.

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeurs.

I.3.5 Chimie du chrome (VI)

Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates); l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

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

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part **[11]**.

I.3.6 Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis **[20]**.

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le **Tableau 01.**

Tableau 01 : *Divers propriétés physiques du chrome* **[11].**

Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 °A
Configuration électronique	[Ar] $3d^5$ $4s^1$
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1875 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Energie de fusion	16,9 KJ/mol
Energie de vaporisation	344,3 KJ/mol
Volume molaire	$7,23\times10^{-6}$ m^3/mol
Pression de vapeur	900 Pa à 1856,85 °C

I.3.7 L'acide chromique

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique ($HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes :

$$H_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCrO_4^- \qquad pK_{a1} = 1,14 \qquad \textbf{(01)}$$

$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-} \qquad pK_{a2} = 6,34 \qquad \textbf{(02)}$$

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la **Figure 01**.

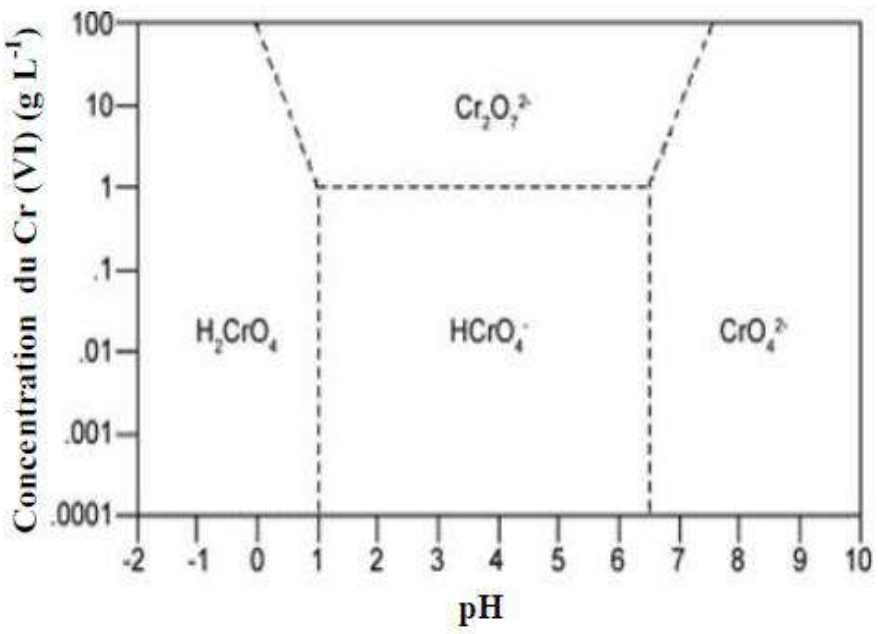


Figure 01: *Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH* **[11]**.

I.3.8 Les procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique) **[11]**.

II. LES ARGILES

II.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom **[27]**. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme et généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits: argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la

silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des, carbonatés **[28]**.

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2µm environ **[29]**. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme: la grande superficie et la réactivité chimique à la surface **[30]**.

II.2 Minéralogie et cristallochimie des argiles

Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme Brindley et Brown (1980), Grim (1953), Caillère et Hénin (1982) **[31]** ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux de la famille des phyllosilicates se présentent sous forme de plans parallèles nommés feuillets:

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes (tétraèdres ou octaèdres) ;
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

II.2.1 Couche tétraédrique

Couches tétraédriques principalement siliceuses, l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par un atome de silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{3+} **[32]**.

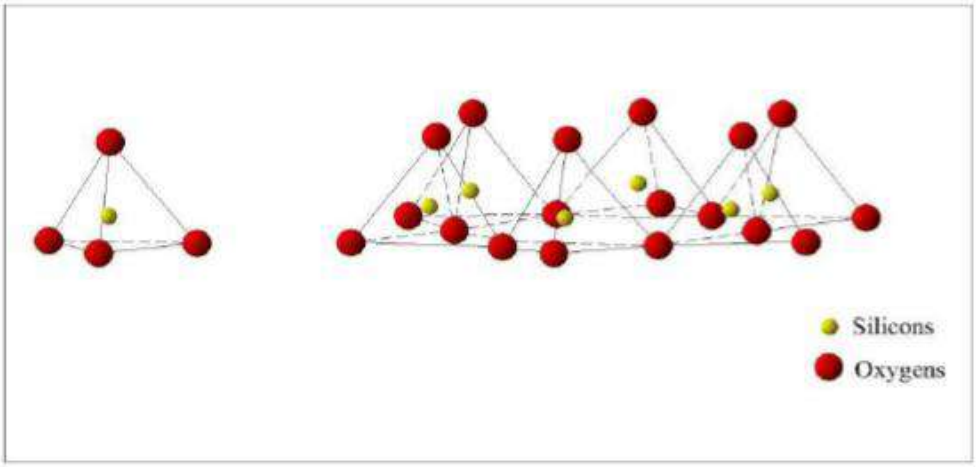


Figure 02 : *Eléments structuraux : les tétraèdres* **[33]**.

II.2.2 Couche Octaédrique

Couches octaédriques principalement alumineuses de 4Å, Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

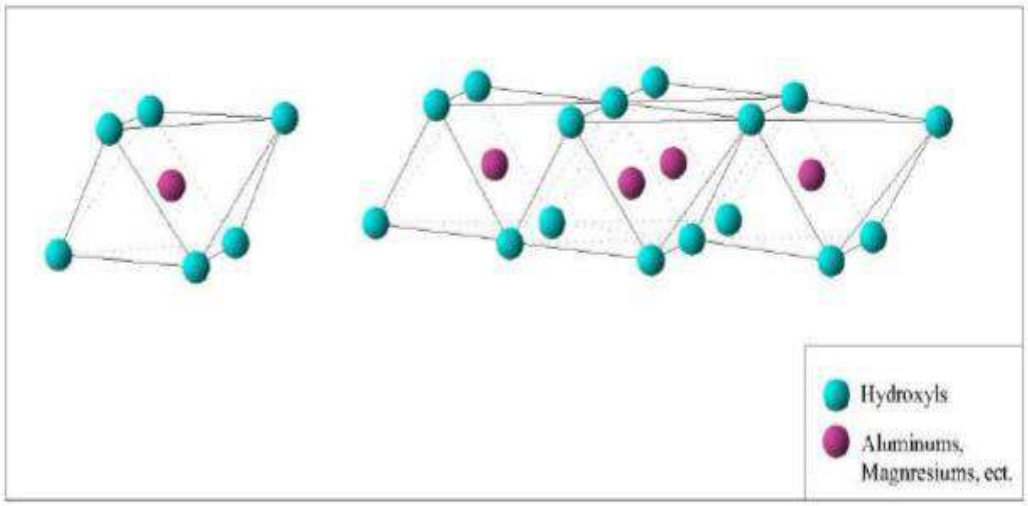


Figure 03 : *Eléments structuraux : les octaèdres* **[33]**.

II.2.3 espace interfoliaire

Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations et molécules d'eau, il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques (Si^{4+}, Al^{3+}) et dans les couches octaédriques (Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}), ces substitutions entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs **[34]**.

II.3 Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates.

a. Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

- **Kaolinite**

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires.
Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1μm. Le feuillet élémentaire est 1/1.

b. Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å, l'illite, la montmorillonite et les smectites, par exemples appartiennent à cette famille.

- **Illite**

Le feuillet élémentaire est 2/1.
Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation AL^{3+}. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^{+} anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire. La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de 0,3 μm et une épaisseur de 10 nm.

- **Montmorillonite**

Le feuillet élémentaire est 2/1.
Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+}. Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

- **Smectites**

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux les plus importants de cette famille

sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Ils sont composés de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans la (**Figure 04**), qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

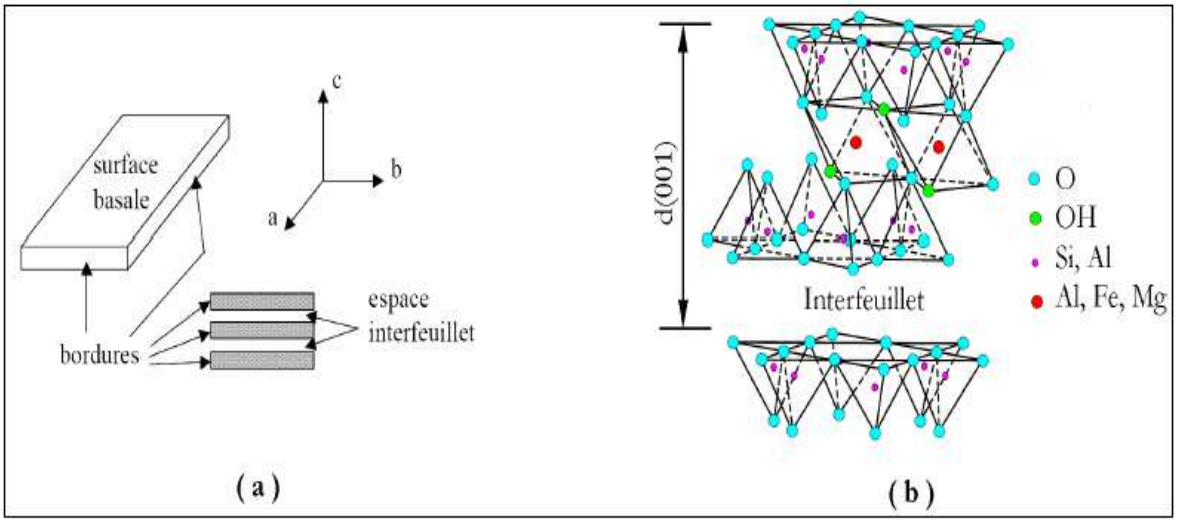


***Figure 04** : a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets). b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.*

c. Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å, les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

- **Les chlorites**

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température **[35]**.

II.4 Propriétés et caractéristiques

II.4.1 Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charges **[36]** :

- **La charge permanente**

Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.

- **La charge variable**

Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

II.4.2 Capacité d'échange cationique

La propriété essentielle des argiles est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate. Chaque type d'argile est caractérisé par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g de minéral **[37]** .

II.4.3 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 l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement (voir **Figure 05**). Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses **[38]**.

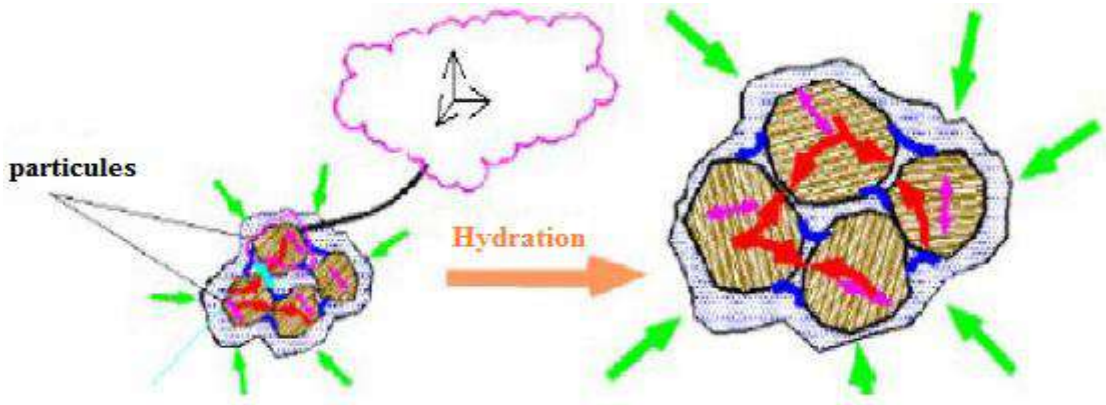


Figure 05: *Argile gonflante.*

II.4.4 Réactivité

La petite taille de certaine minéraux argileux et les particules de leur structure explique leur forte réactivité liée à une surface spécifique élevée et à une capacité variable à échanger de nombreux cation et anions, présente dans le réseau cristallin ou adsorbés à la surface. Les nombreuses interactions eau-argile varient avec les paramètres du milieu environnement : composition chimique, concentration, température, pH… **[39]**.

II.5 La Bentonite

II.5.1 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien).
On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes **[40]**.

II.5.2 Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (une grande dispersion). Lorsqu'il n y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.
- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^-.
- Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
- Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux

sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) **[41]**.

II.5.3 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée.

❖ **Bentonites naturelles**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de Bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement Broyés avant leur commercialisation.

❖ **Bentonites activées**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

II.5.4 Utilisations

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup d'industries, essentiellement **[42]**:

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- Comme dégraissant et terre décolorante pour l'élimination des composés organiques;

- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment (liant) et comme additif aux amendements des sols ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme catalyseur et échangeur d'ion ;
- Pour la fabrication du savon ;
- Pour l'industrie du papier, de peinture et de textile etc.…

II.6 Argile modifiée

II.6.1 Généralités

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées (modifiées) ainsi que les différentes méthodes de préparation et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles réside dans l"intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire **[43]**.

Dans le domaine de l"adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, …

II.6.2 Famille des complexes organo-argile

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums **[44]** Ces surfactants (Molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable ; elles incluent des cations ammoniums ou des cations phosphoniums. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates ou bentones. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles accroît la distance basale d_{001}. Cette distance basale de la montmorillonite organophile

dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption de polluants organiques le développement de nanocomposites polymères **[44]** ou de matériaux électriques **[45]**. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles.

II.6.3 Méthode de modification des argiles

La méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste a substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaines organiques, le plus souvent des chaines alkyles. Les substituants les plus utilises sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums disperses dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire **[46, 47]**.

II.6.4 Propriétés des complexes organo-argileux

L'aptitude de la montmorillonite à adsorber les molécules organiques est très dépendante des interactions électrostatiques développées entre la charge négative de l'argile et la molécule organique adsorbée. L'adsorption sur la surface de l'argile est importante pour les molécules organiques cationiques, faibles pour les molécules neutres, et inexistantes pour les anions **[48]**. Plusieurs travaux de recherche montrent que la montmorillonite peut être modifiée par des tensioactifs cationiques dans le but de produire des matériaux adsorbant qui présentent de fortes interactions électrostatiques pour les molécules organiques non ioniques et anioniques tels que le benzène, le toluène**,** les pesticides et les chlorophénols **[49]**. Les propriétés de ces matériaux organo-argileux résultent de la réduction du degré d'hydratation des cations organiques en comparaison avec les cations échangeables inorganiques.

II.6.5 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux intercalés

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent la modification chimique des argiles avec l'application dans le domaine de l'élimination des polluants en solution aqueuse :

Ramesh C. et coll **[50]** ont réalisé la modification de la montmorillonite avec le chlorure d'hexadécylpyridinium et l'application dans l'élimination des ions perchlorate. Gammoudi S. et coll **[51]** ont étudiés l'adsorption des ions nitrate par les organosmectites. D'autres chercheurs **[52, 53]**, ont travaillés sur l'élimination de Se (II) et Cr (VI) avec des matériaux modifiés chimiquement par le bromure de d'hexadécylpyridinium.

III. LES TONSIOACTIFS

III.1 Généralités

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules synthétiques ou naturelles possédant une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) liée à un groupement à caractère hydrophile (appelée tête polaire) comme illustré sur la **Figure 06**. Ces molécules constituées de deux parties d'affinité opposée sont dites amphiphiles

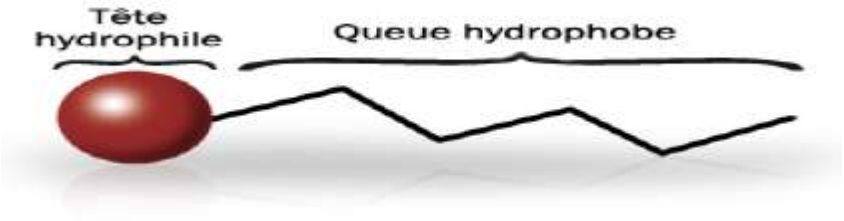


***Figure 06**: structure simplifiée d'un tensioactif.*

III.2 Propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température**.**

III.2.1 Propriétés superficielles

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface eau/air et abaissent fortement la tension de surface.

III.2.2 Propriétés micellaires

A faible concentration (< 1mg/L), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles. On distingue différents types de micelles: Les sphériques qui existent en solution

diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation **[54]**.

III.3 Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles **[55]** :

Les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, les cationiques chargés positivement, les amphotères possédants à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques.

III.3.1 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, Ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure.

III.3.2 Les tensioactifs cationiques (tête hydrophile chargée positivement)

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques.

Le tensioactif que nous avons utilisé dans notre réalisation est le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium: $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$ noté ($HDTMA^+$ Br^-). Il se présente sous forme de poudre, de couleur blanche, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone et insoluble dans l'éther. Le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est un produit stable dans les conditions normales, sa masse molaire est de 346,5 g/mole et son point de fusion est 243°C.

L'utilisation du Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est liée à ses propriétés tensioactives comme assouplissant des fibres synthétiques, coton, laine et fibre cellulosiques ou additif adoucissant pour produit capillaires de l'industrie cosmétique.

Le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est très utilisé dans l'intercalation des montmorillonites **[56, 57]**.

III.3.3 Les tensioactifs amphotères

Connus aussi sous le nom de tensioactifs zwittérioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut

alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

III.3.4 Les tensioactifs non ioniques

Ils constituent la classe la plus récente de tensioactifs. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, d'un groupement polaire de type éther, alcool ou même amine **[58]**.

IV. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

IV.1 Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées **[59]**. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible **[60]**.

IV.2 Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il à son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquide ou solide). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi absorbées constituent l'adsorbat **[61]**.

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat **[62]**.

IV.3 Types d'adsorption

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types :

- ✓ L'adsorption physique ou physisorption.
- ✓ L'adsorption chimique ou chimisorption.

IV.3.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 10 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals **[63]**.

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide.

IV.3.2 L'adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption **[63]**. On regroupé les caractères de deux types d'adsorption dans le **Tableau02**.

Tableau 02: *Comparaison entre des adsorptions physique et chimique* **[61]**.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

IV.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbat termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (**Figure 07**) **[64]**:

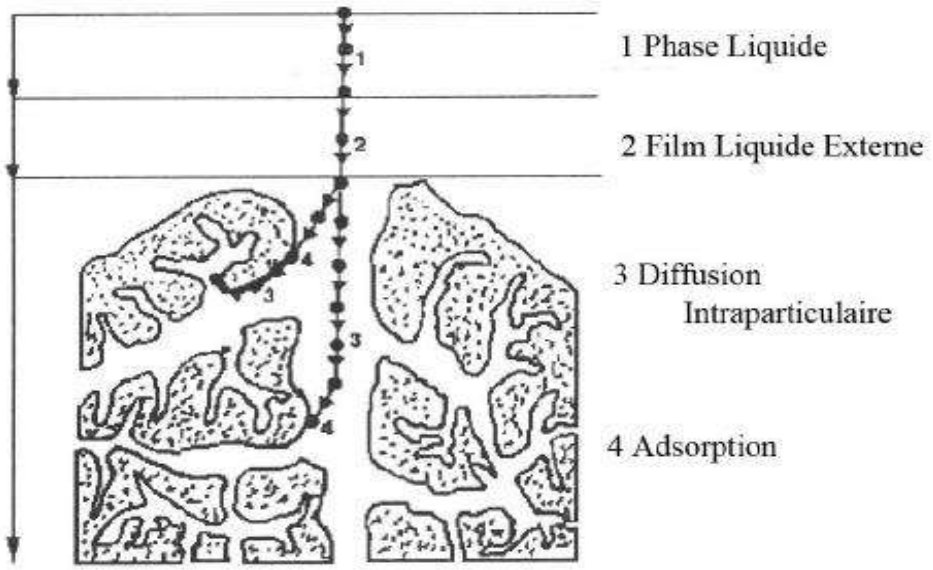


Figure 07 : *Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux* **[61]**.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes **[63]** :

1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2) Diffusion extragranulaire de la matière (diffution du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

- **L'adsorbant**

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique **[65]**.

- **Dimension des pores**

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

- **Nature de l'adsorbant**

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbat polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les argiles diverses.

- **Influence de l'adsorbat**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption **[66]**.

IV.6 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (µmoles, µg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \qquad (3)$$

Avec ;

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

IV.7 Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen **[67]**. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Log\ (q_e - q_t) = Log\ q_e - \left(\frac{K_1}{2{,}303}\right) t} \qquad (4)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q_t}} = \frac{\mathbf{1}}{K_2 q_e^{\,2}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_e}}\mathbf{t} \qquad (5)$$

Avec ;

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K_1: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t : temps de contact (min).

IV.8 Isotherme d'adsorption

On représente le phénomène d'adsorption quantitative par la courbe isotherme qui relie la quantité (q) de substance adsorbée (en moles, en poids ou en volume) par unité de poids d'adsorbant à la concentration d'équilibre.

IV.8.1 Classification des Isothermes

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gille et coll **[68]**. En quatre principales classes (**Figure 08**). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation.

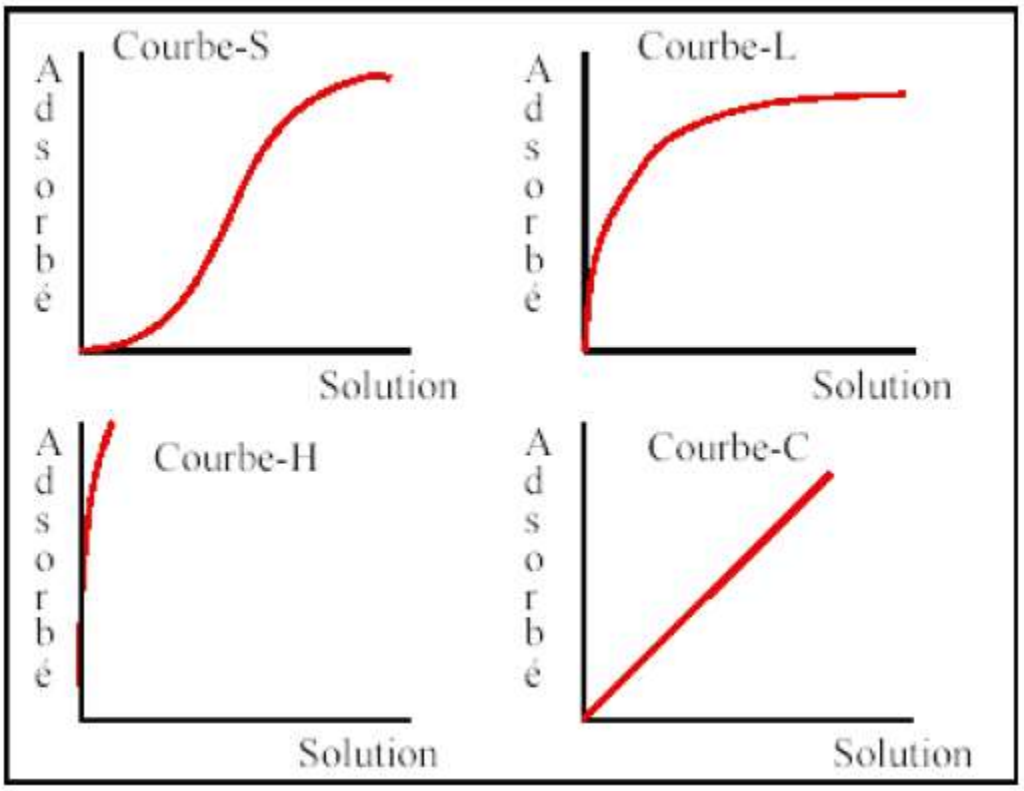


Figure 08 : *Les quatre types d'isothermes.*

Courbes du type (S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel

arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Courbes du type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant et faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Courbes du type (H) : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ».Elles sont caractéristiques d'une chimie-sorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré en micelles.

Courbes du type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions «amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

IV.8.2 Modélisation de l'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

- **Modèle de Freundlich**

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption **[69]**. Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de 1/n, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- 1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C;
- 1/n> 1 l'isotherme concave de type S;
- 1/n< 1 l'isotherme convexe de type L;
- 1/n<< 1 l'isotherme de type H.

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

❖ **Modèle de Langmuir**

L'équation du modèle de Langmuir **[70]** initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'a ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante: la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$\mathbf{q_e} = \frac{q_m\, b\, C_e}{1 + b\, C_e} \quad (7)$$

Avec:

q_m: la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

b:Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

V. INITIATION AU PLAN D'EXPERIENCE

V.1 Généralités

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres.
- les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum **[71]**.

V.2 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (**Figure 09**). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

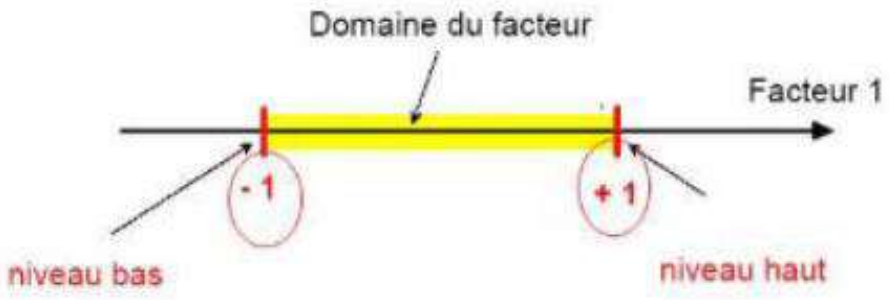


Figure 09: *Domaine du facteur.*

V.3 Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Cet espace est appelé l'espace expérimental. L'espace expérimental comprend tous les points du plan « Facteur 1 × Facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience.

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considéré comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (**Figure 10**). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

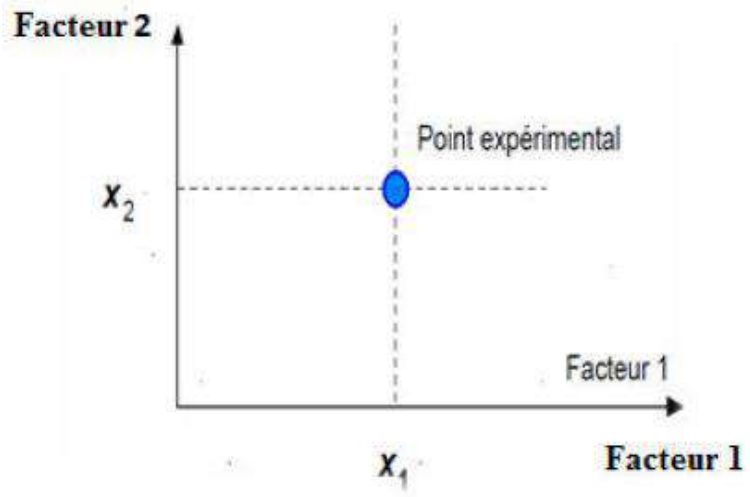


Figure 10 *: Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points Expérimentaux.*

V.4 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (**Figure 11**).

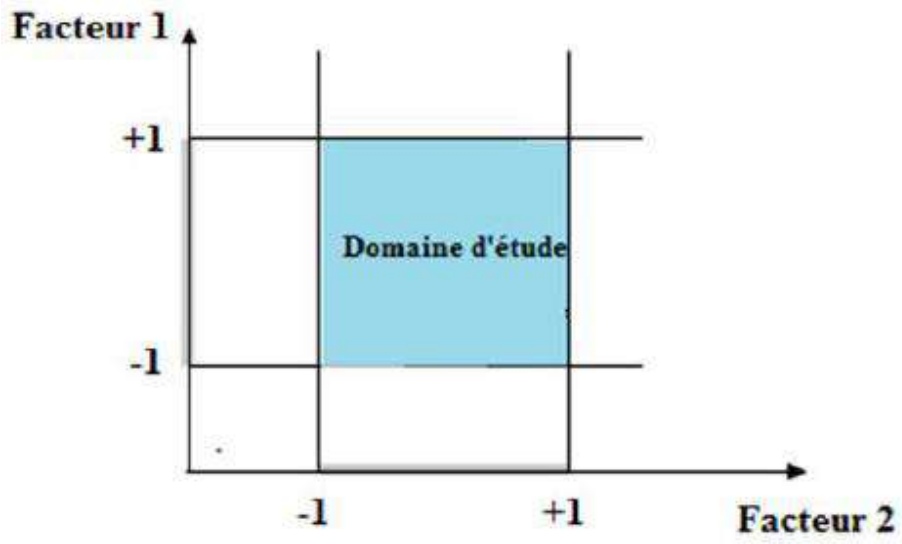


Figure 11 *: Domaine d'étude*

V.5 Notion de surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (**Figure 12**).

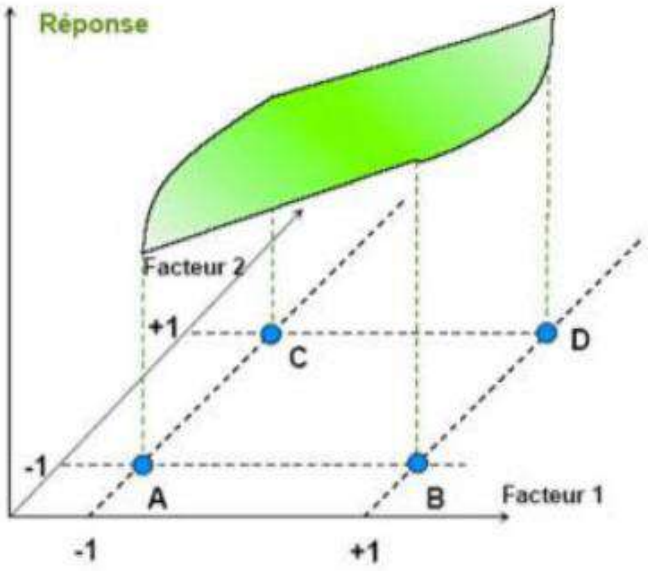


Figure 12 *: La surface de réponse*

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expérience s'assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.

V.6 Matrice de Box- Behnken (BB)

V.6.1 Introduction

Box et Behnken ont proposé en 1960 **[71]**, ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : -1 ; 0 ; +1. Ces matrices sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

V.6.2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (**Figure 13**). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc : 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique **[72, 73]**.

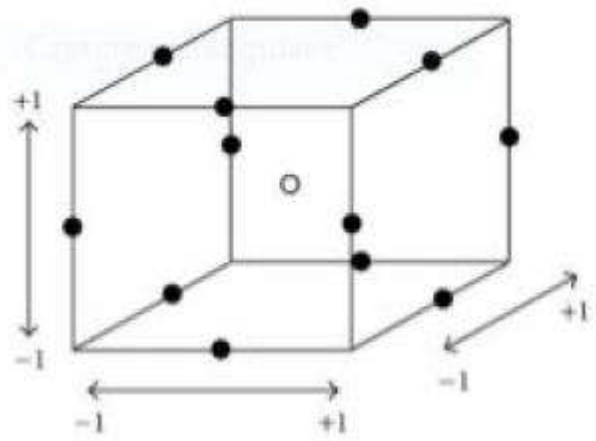


***Figure 13**: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.*

Le tableau suivant indique le nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB.

Tableau 03 *: Nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB*

m	Nombre de facteurs dans chaque bloc	Nombre de blocs	n_f dans le bloc	n avec un point au centre	n avec les points au centre
3	2	3	4	13	15
4	2	6	4	25	27
5	2	10	4	41	46
6	3	6	8	49	54
7	3	7	8	57	62
8	4	14	8	113	120
9	3	15	8	121	130
10	4	10	16	161	170
11	5	11	16	177	188
12	4	12	16	193	204
16	4	24	16	385	396

V.6.3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près
- l'erreur sur les réponses prédites
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R^2 tel que :

$$\boldsymbol{R^2} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\grave{y}_i - \tilde{y})}{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \tilde{y})^2}^2 \qquad \textbf{(8)}$$

Avec,

$\grave{y}_i$: réponse calculée

y_i : réponse mesurée

$\tilde{y}$: réponse moyenne

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales).

V.6.4 Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas.

La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus **[74, 75]**.

V.7 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$\mathbf{Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \ldots + \sum a_{ii} X_i^2 + \ldots\ldots + \sum a_{ij\ldots z} X_i X_j \ldots X_z} \qquad \mathbf{(9)}$$

Où :

Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

a_0, a_i , a_{ii} , a_{ij} Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou modèle a priori **[76]**.

Chapitre II :
Etude expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à la préparation et la caractérisation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium (Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA)). L'application à l'élimination d'un métal lourd en milieu aqueux (chrome VI) a été aussi examinée.

I.REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau 04**.

Tableau 04: *Récapitulatif des réactifs utilisés*

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Panreac	99
Diphénylcarbazide	$C(NH)_4O(C_6H_6)_2$	Merck	100
Ethanol	C_2H_5OH	Merck	95
Acide sulfurique	H_2SO_4	BIOCHEM CHEMOPHARMA	95-97
Bentonite	-	ENOF	-
Le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	$C_{19}H_{42}BrN$	Biochem	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Hean	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean	35
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem	30
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Riedel-de Hean	100
Chlorure de sodium	NaCl	Riedel-de Hean	100
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	VWR CHEMICALS	99,99
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Biochem	99,5
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	Cheminova	100

I.2Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »,
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036),

- Analyse thermogravimétrique (ATG) type Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer,
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetiquestirer),
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT,
- pH-mètre Type HANNA HI 83141,
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.

II.PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 Km au nord de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

II.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite,…), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres **[77]**.

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, faible par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après

décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké. Ce matériau est désigné par la suite par la bentonite brute (B).

c) Lavage avec HCl

60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0,5 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite séparée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent $AgNO_3$. L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisé et stockée.

d) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 (0.1 M) sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Saturation avec NaCl

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 250 mL d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. l'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par nitrates d'argent $AgNO_3$, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite sodique (B-Na).

III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE

L'échantillon d'argile intercalée ou modifiée par le tensioactif, est obtenu en dispersant une masse de 5 g de la bentonite sodée dans une solution de 100 mL contenant le surfactant HDTMA à une masse équivalent de 100% de la capacité d'échange cationique (CEC). La solution est agitée pendant 24 h à température ambiante (20°C). L'échantillon argileux modifié est récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif des ions bromures avec $AgNO_3$) et séché à 60°C pendant 48 h. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite intercalée (B-HDTMA).

IV.CARACTERISATIONS

Plusieurs techniques expérimentales telles que la fluorescence X, la spectroscopie infra-rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les matériaux préparées.

IV.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. L'échantillon de la bentonite est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

IV.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer. Les bentonites que nous avons préparées ont été soumises à une rampe de température de 20°C à 1000°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 mL/min.

IV.4 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charges nulles pH_{PZC} est correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une facon simple est rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 mL de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH_f = f(pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

V. ETUDE DE L'ADSORPTION DU CHROME (VI) PAR LES MATERIAUX PREPAREES

V.1 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 mL de la solution aqueuse du chrome hexavalent et une masse bien déterminé de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du chrome (VI) après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

V.2 Procédure de dosage

V.2.1 Détermination de λ_{max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du chrome (VI), on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 5 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de Cr(VI) à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du chrome (VI).

V.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

a) Principe

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazide (DPC) de formule brute ($C(NH)_4O(C_6H_6)_2$), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr(II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotomètre au visible, à de très faibles teneurs.

b) Préparations des solutions

- **Solution acide de diphénylcarbazide**

  On dissout 0,2 g de 1,5- diphénylcarbazide chimiquement pure dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. En suite, on rajoute 400 mL de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g /L. On conserve cette solution dans le réfrigérateur dans un flacon teinté (cette solution reste stable pendant un mois environ).

- **Solution mère étalon de chrome (VI) à 1000 mg/L**

  On dissout 2,829 g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans 1000 mL d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5mg/L est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon.

c) Mode opératoire

Dans une série des flacons numérotés propre et sec on introduit successivement les solutions indiquées dans le tableau suivant:

***Tableau 05** : Mode opératoire du dosage par DPC*

Numéro du flacon	T	1	2	3	4	5
Solution étalon de Cr (VI) à 5 mg/L (mL)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Eau distillée (mL)	10	9,8	9,6	9,4	9,2	9
Correspondance en mg/L de Cr (VI)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Solution acide de diphénylcarbazide (mL)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

On homogénéise puis on laisse au repos pendant 10 min pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. On effectue les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde bien déterminée.

V.3 Etude paramétrique d'adsorption

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du chrome (VI) par l'adsorbant, notre étude a porté sur la variation de plusieurs paramètres telle que:
Le temps d'agitation, le pH initial, le rapport solide/solution, la force ionique, la concentration initiale du chrome (VI) et la température.

V.3.1 Etude cinétique

Les expériences de la cinétique d'adsorption avec les matériaux (B-Na & B-HDTMA) sont réalisées dans des Erlens de 50 mL. Une masse de 0,025 g de chaque adsorbant est ajoutée à 25 mL de la solution (m/v = 1g/L) contenant le chrome (VI) (C_0 = 10 mg/L, pH_i= 4,9). Les mélanges obtenus sont agitées avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

V.3.2 Effet de pH initial

Les expériences des réactions sont suivies pour une concentration initiale constante du chrome (VI) avec une concentration initiale C_0=10 mg/L et une masse de 0,025 g de chaque adsorbant (m/v =1g/L) et ce pour un domaine de pH_i variant [2 à 10] tout en maintenant la température constante est égale à 20 °C. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M), sous agitation pendant 30 min.

V.3.3 Effet du rapport solide /solution (m/v)

Les expériences des réactions sont suivies à (20 °C) pour une concentration initiale constante du chrome VI (C_0 = 10 mg/L, pH_i=4.9) et pour des rapports (m/v) variables des adsorbants compris entre 0,1 et 4 g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 30 min. le paramètre m/v a été étudié aussi à différents pH_i (2,44; 7,07 et 9,24) pour le matériau intercalé.

V.3.4 Effet de la force ionique

Pour vérifier cet effet, les expériences d'adsorption ont été réalisées en équilibrant 0,025 g d'adsorbant (m/v =1g/L) avec 10 mg/L du Cr (VI) en présence de différentes concentrations allant de (0,01 à 10 g/L) en sels: NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 et $NaHCO_3$. L'agitation est maintenue pendant 30 min.

V.3.5 Effet de la concentration initiale du Cr (VI)

Des volumes de 25 mL de concentrations différentes de chrome (VI) allant de (0,5 à 100 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,025g de l'adsorbant (m/v =1g/L) à 20°C. L'agitation est maintenue pendant 30 min.

V.3.6 Effet de la température

L'effet de la température sur le procédé d'élimination du chrome (VI) par l'échantillon argileux (B-HDTMA) a été examiné à 20, 40 et 60°C pour une concentration initiale et rapport m/v fixés prisent égale 10mg/L et 1g/L, respectivement.

V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du chrome VI par l'organo-bentonite (B-HDTMA) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du chrome (VI) par le procédé d'extraction liquide-solide est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du chrome (VI) est pris comme réponse. Les paramètres étudiés sont: la concentration initiale du chrome (VI) C_0, le rapport

m/v, le pH initial et la concentration du sel (NaCl). Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 06**.

Tableau 06 : *Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*

Paramètres	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	**Valeur moyenne (0)**	**Valeur maximum (+1)**
C_0 (mg/L)	**0,5**	**50**	**100**
m/v (g/L)	**0,2**	**2,1**	**4**
pH_i	**2**	**6**	**10**
[NaCl](g/L)	**0**	**5**	**10**

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Le nombre d'expériences a été optimisé par la matrice de Box-Behnken afin de vérifier l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du chrome (VI).

V.5 Evaluation

L'efficacité du procédé d'élimination du chrome (VI) est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption q_t (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$\mathbf{R(\%) = (1-\frac{C_t}{C_0})\ 100} \qquad \mathbf{(10)}$$

La quantité du chrome (VI) fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{q_t = (C_0 - C_t)\ \frac{V}{m}} \qquad \mathbf{(11)}$$

Où

q_t: La quantité fixée du Cr (VI) en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

Chapitre III :

Résultats & discussions

Cette étude est consacrée à la caractérisation des échantillons argileux préparés dans le laboratoire et leurs applications à l'élimination du chrome (VI) en milieux aqueux.

L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques: le temps d'agitation, le pH initial, le rapport solide/solution, la force ionique, la concentration initiale du Cr (VI) et la température. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

I. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX

I.1 Analyse chimique

La bentonite utilisée dans cette étude provenait de Maghnia (nord-ouest de l'Algérie) avec une composition minéralogique d'environ 80% en poids de montmorillonite, 10% de quartz, 3,0% de cristobalite et moins de 1% de beidellite. Sa composition chimique était la suivante: 62,48% de SiO_2, 17,53% de Al_2O_3, 1,23% de Fe_2O_3, 3,59% de MgO, 0,82% de K_2O, 0,87% de CaO, 0,22% de TiO_2, 0,39% de Na_2O, 0,04% d'As, 13,0% de perte au feu à 950 °C **[78]**.

I.2 Analyse par IR

Nous reproduisons par la **Figure 14** le spectre IR des matériaux B-Na et B-HDTMA. Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse sont des bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M = Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH **[79]**.

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

Le spectre enregistré des échantillons argileux présentent une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1}. Elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Habituellement, dans les montmorillonites.

On constate aussi l'apparition des bandes provenant du tensioactif pour l'argile intercalée. La plage du nombre d'onde 2849-2921 cm^{-1}, permet d'enregistrer les bandes d'absorption des vibrations d'élongation des liaisons C-H dans un environnement CH_2 ou CH_3, les vibrations de déformation de la liaison C-H à 1468 cm^{-1}.

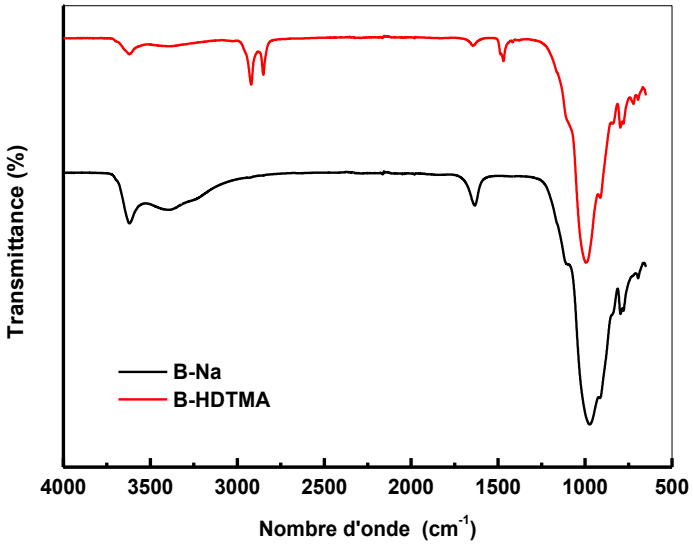


Figure 14: *Spectre IR des échantillons argileux*

I.3 Analyse par ATG

La **Figure 15** représente l'ATG des échantillons argileux. Pour le B-Na la figure montre la présence de deux pertes de masse, l'une de 11% pour une température inferieur à 200°C et l'autre de 5% dans le domaine de température compris entre 400 à 670 °C. Ils sont dus respectivement, à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite et le départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques). Ces deux pertes de masse ont été aussi observées pour l'échantillon d'organo-bentonite. L'eau de désorption dans la surface de bentonite modifiée présente une perte de 9,42% pour (B-HDTMA), elle est inferieur à celle observé pour l'argile sodique. Cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par le surfactant. L'examen de l'ATG du matériau modifié a indiqué que l'augmentation de la température de 200 jusqu'à 550 °C a entraîné une dégradation et une élimination du composé organique (surfactant) dans l'argile. La perte en masse est attribuée à la décomposition de l'agent tensio-actif cationique intercalé dans les couches d'argile. Des résultats similaires ont été donnés dans la littérature pour les bentonites modifiée organiquement comme dans les études de Tabak et coll **[80],** Xie et coll **[81]**.

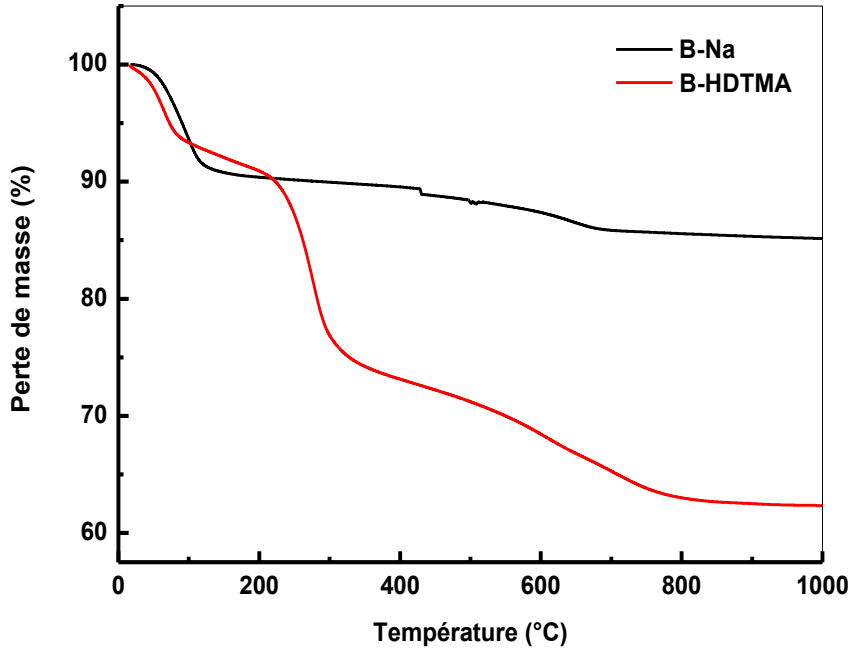


Figure 15: *ATG des échantillons argileux*

II. ETUDE DE LA SORPTION DU CHROME (VI)

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du Cr (VI) sur le les matériaux préparés. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- Etude cinétique à température ambiante (20°C) pour les adsorbants (B-Na & B-HDTMA).
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le pH initial, le rapport solide/solution, la force ionique, la concentration initiale et la température sur l'efficacité d'élimination du Chrome (VI) par les adsorbants.
- Modélisation du procédé d'élimination du Cr (VI) par le B-HDTMA en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

- **Principe de la colorimétrie**

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de la lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité I transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Cette dépendance est exprimée par la loi de Beer-Lembert donnée par la relation suivant:

$$A = Log (I_0-I) = \varepsilon.l.C \quad (12)$$

A : absorbance ou densité optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergeant de la solution

Ɛ : coefficient d'extinction molaire

l : longueur de parcours optique

- **Détermination de λ_{max} du Cr (VI)**

Une concentration de 5 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du Cr (VI).

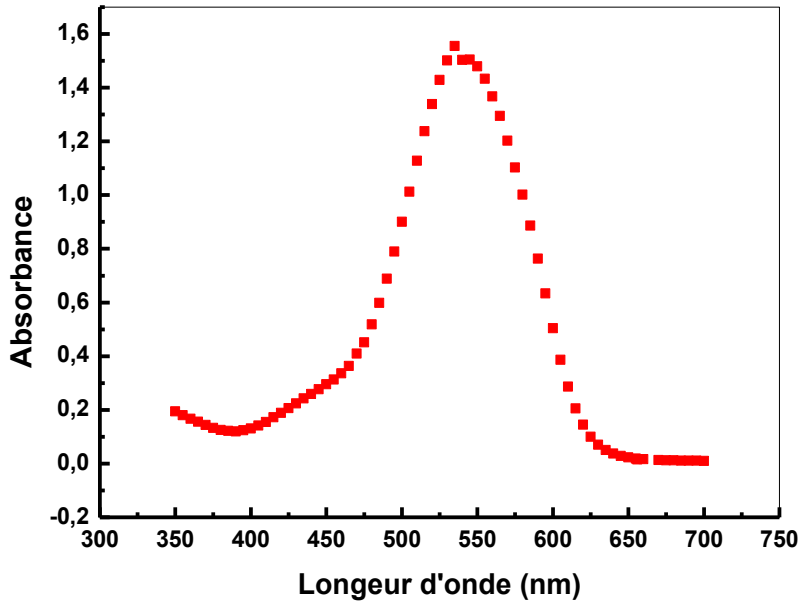


Figure 16 : *Détermination de λ_{max} du chrome (VI)*

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 540 nm, cette dernière est celui de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

- **Courbe d'étalonnage**

Tableau 07: *Etalonnage du chrome (VI)*

[Cr(VI)] (mg/L)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Absorbance	**0,000**	**0,105**	**0,158**	**0,229**	**0,3**	**0,364**

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 0,5 mg/L, la courbe d'étalonnage du Cr (VI) est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcule de régression nous donne la droite optimale d'équation : Y = 0,75 X.

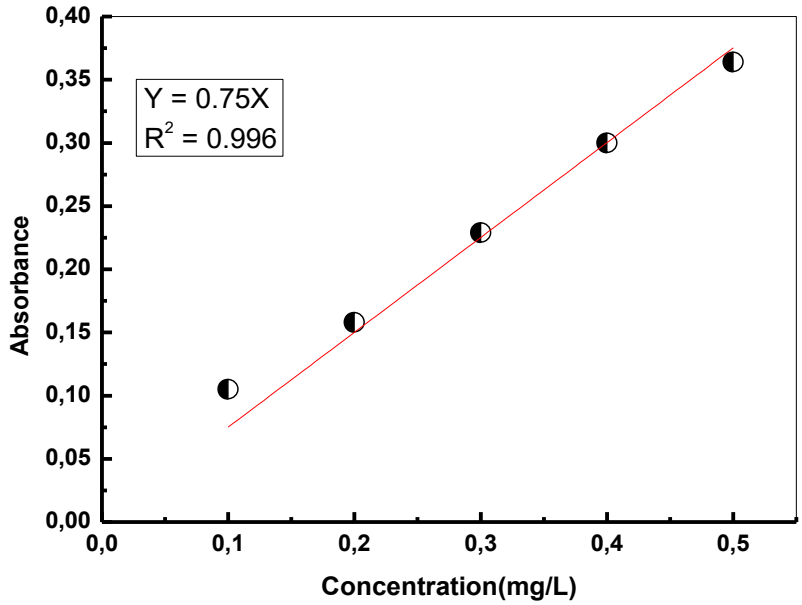


Figure 17 : *Courbe d'étalonnage*

II.2 Etude cinétique comparative entre le B-Na & B-HDTMA

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés pour les deux matériaux à 20°C à des temps allant de 1 à 180 min. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 18.**

De la **Figure 18**, les courbes de la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les différents échantillons d'argile utilisées nous montrent que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation du temps d'agitation suivi par une stabilisation à partir de 30 minutes qui est le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Le matériau B-HDTMA présente une grande affinité d'adsorption par rapport à le matériau B-Na. Dès la première minute 76,19 % du Cr (VI) a été eliminé. Des rendements de

4,91 et 81,97% ont été atteint à l'équilibre pour les échantillons B-Na, B-HDTMA respectivement.

L'argile sodique a des faibles rendements d'adsorption par apport à l'argile intercalée. Cela est dû au fait que le Cr (VI) en milieu aqueux donne des espèces anioniques (voir **Figure 22**) et la surface de la bentonite sodique est chargé négativement. Donc, la fixation du chrome (VI) sur la surface n'est pas possible et la rétention du chrome (VI) se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

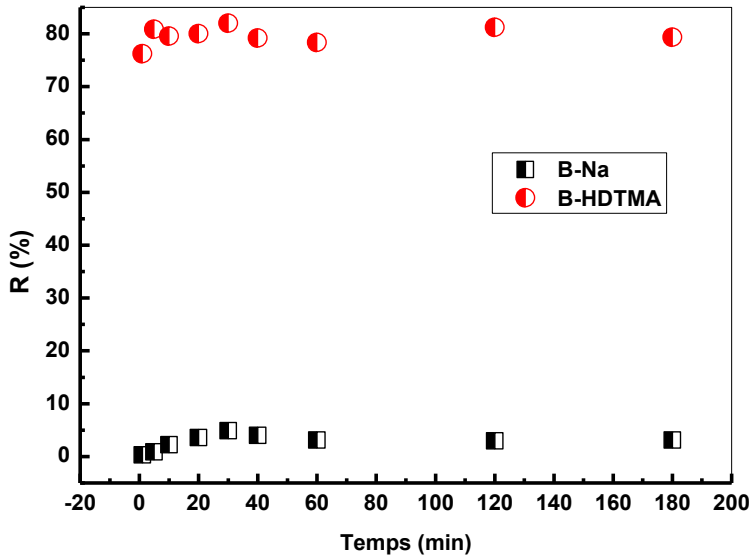


***Figure 18**: Cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les matériaux argileux*

Les résultats du tableau ci-dessous, confirment bien que le pouvoir d'adsorption de bentonite modifiée par le sel d'ammonium (Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA)) est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique.

***Tableau 08**: Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différents matériaux*

Type d'adsorbant	R%	qe (mg/g)
B-Na	**4,91**	**0,49**
B-HDTMA	**81,97**	**8,19**

- **Modalisation de la cinétique d'adsorption du chrome (VI)**

Pour modaliser la cinétique de sorption du Cr (VI) par les différents adsorbants, on a utilisé les lois cinétiques du premier et du pseudo seconde ordre (voir Eq. 4 & 5).

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (K_1 et K_2), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans le **Tableau 09**. Les constantes de vitesse d'adsorption du Cr (VI) pour les deux modèles sont déterminées graphiquement. Nous avons aussi calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues (**Figures 19 & 20**).

D'après les résultats obtenus indiqués sur le **Tableau 09**, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du chrome (VI) et qui représente un bon coefficient de corrélation (R^2). De même les valeurs de (q_e) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

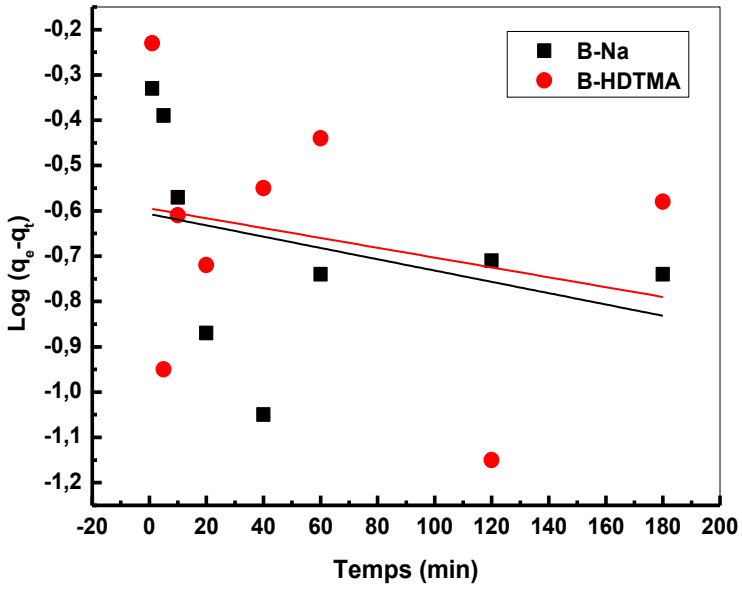


***Figure 19**: Cinétique du premier ordre de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants.*

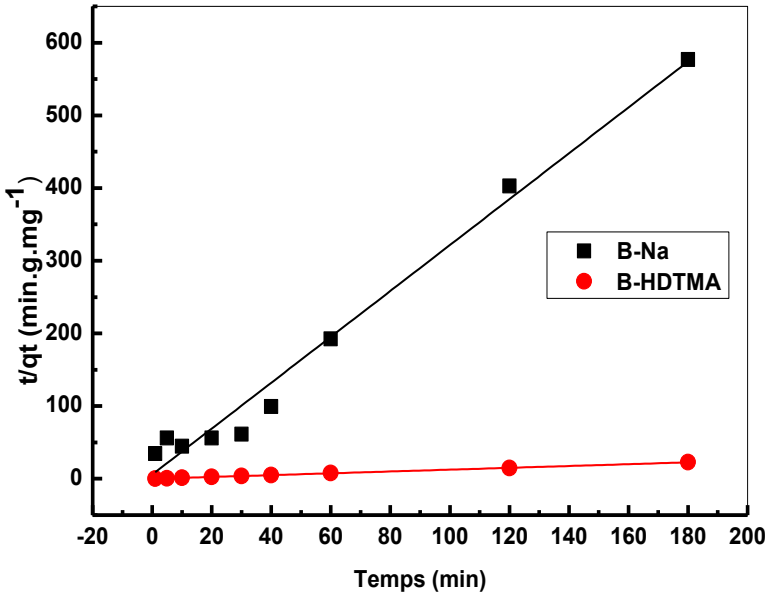


***Figure 20**: Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants*

***Tableau 09**: Paramètres cinétiques de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants*

	Premier ordre			Pseudo second ordre			
Type d'argile	qe,cal (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	qe,cal (mg/g)	R^2	qe,exp (mg/g)
B-Na	0,251	0,0028	-0,036	1,7727	0,31	0,98	0,49
B-HDTMA	0,485	0,0069	0,008	1,5625	8,00	0,99	8,19

II.3 Etude paramétriques

a) Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'adsorption. Le domaine du pH initial étudié est de 2,63 à 10,67.

D'après la **Figure 21**, on observe que l'élimination du Cr (VI) par l'organo-argile en milieu acide est plus favorable par apport au milieu basique. Le meilleur rendement est obtenu à pH égal 3,9. Cette figure nous montre aussi que le pH où la charge globale du matériau est nulle égale 8,4 (point de charge nulle (PZC)). Ce paramètre est plus important

pour décrire la variation de la charge de surface. Suivant le pH de la solution, la charge de surface sera positive si pH<PZC, nulle pour pH=PZC et négative si pH> PZC.

Dans le but de montrer sous quelle forme se trouve le Cr (VI) en milieu aqueux aux différentes valeurs de pH_i, nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA **[82]** (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'adsorption (**Figure 22**). D'après la **Figure 22**, on observe que le Cr (VI) en milieu aqueux est distribué en plusieurs espèces ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2CrO_4). L'augmentation du rendement d'adsorption avec le pH initial est liée fortement à la présence des espèces de $HCrO_4^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide. Le pourcentage de ces derniers espèces diminue progressivement au fur à mesure que le pH initial augmente, jusqu'au pH 8 où leurs pourcentages devient nulle. A partir de ce point le procédé d'élimination est défavorisé avec l'augmentation de pH.

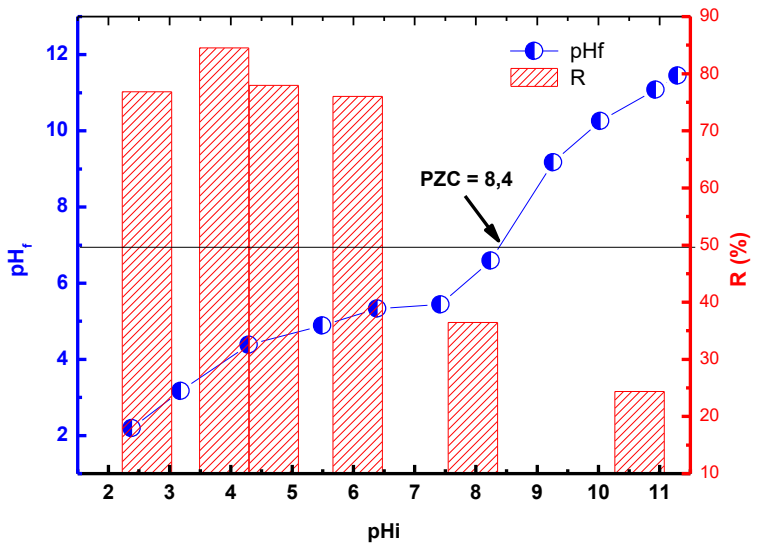


***Figure 21** : Effet du pH_i sur le rendement d'élimination du Cr(VI) - Point de charge nulle*

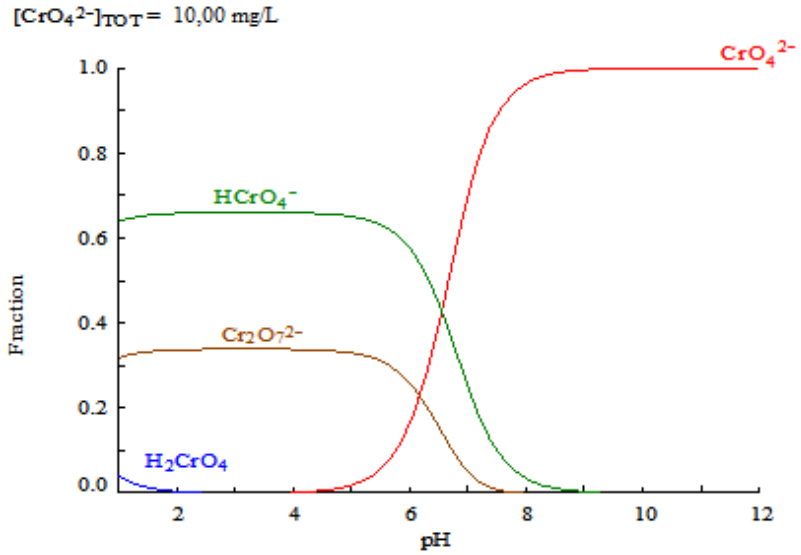


Figure 22 *: Distribution des espèces aqueuses de chrome (VI) (10mg/L) en fonction du pH initiale.*

b) Effet du rapport solide/solution

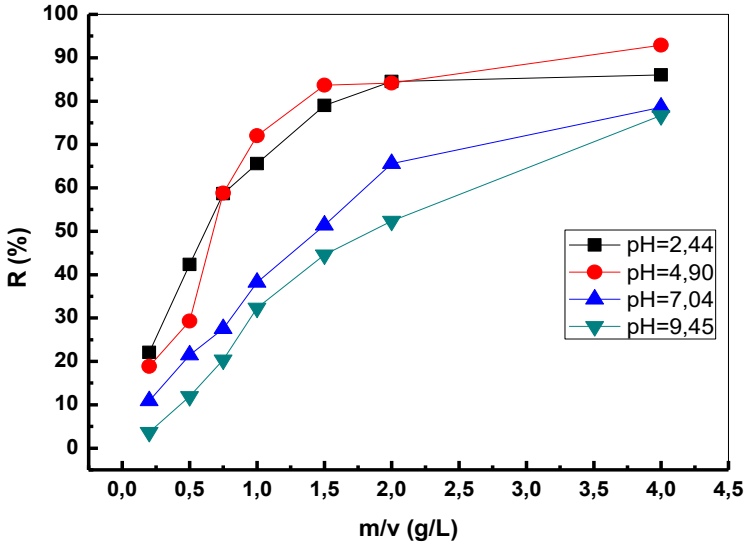


Figure 23*: Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA à différents* pH_i *.* C_0 *= 10 mg/L,* t_e *= 30min, T=20°C.*

L'effet du rapport solide /solution (m/v) a été examiné pour l'échantillon (B-HDTMA) dans l'intervalle qui varie entre 0,1 et 4 g/L.

La **Figure 23**, montre que l'élévation du rapport (m/v) fait augmenter le rendement d'élimination du chrome (VI) par le matériau. L'efficacité d'élimination du soluté est important dans le milieu acide (pH : 2,4 & 4,9).

- **Quantification des espèces chimiques dans la phase aqueuse par le programme CHEAQS**

Les résultats trouvés, après avoir utilisé un logiciel d'identification et de quantification des espèces chimiques CHEAQS V. L20.1 (Chemical Equilibrium in Aquatic System) **[83]**, sont récapitulés dans le **Tableau 10**. Ce dernier présente les données expérimentales du rendement d'adsorption et des taux d'espèces du Cr (VI) en fonction du pHi (à m/v = 4 g/L).

***Tableau 10**: Nature et taux des espèces chimiques adsorbés pour différentes pH initial*

pH_i	R (%) à m/v= 4g/L	Espèces (%)			
		CrO_4^{2-}	$HCrO_4^-$	H_2CrO_{4aq}	$Cr_2O_7^{2-}$
2,4	**86,02**	**0,00**	**96,47**	**0,28**	**3,25**
4,9	**92,90**	**0,32**	**96,79**	**0,00**	**2,89**
7,0	**78,56**	**77,05**	**22,78**	**0,00**	**0,16**
9,4	**76,72**	**99,71**	**0,29**	**0,00**	**0,00**

A partir de ce tableau, on peut voir que la diminution du rendement d'adsorption du Cr (VI) à des pH > 4,9 , est liée à la diminution progressive des taux d'espèces de $H(CrO_4)^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ de 96,79 à 0,29 % et de 2,89 à 0 % respectivement. D'autre part, le pourcentage d'espèce de CrO_4^{2-} continue d'augmenter (voir **Figure 24**). De plus la diminution du rendement en milieu basique est liée principalement à la nature de la charge de surface de notre adsorbant qui est négative.

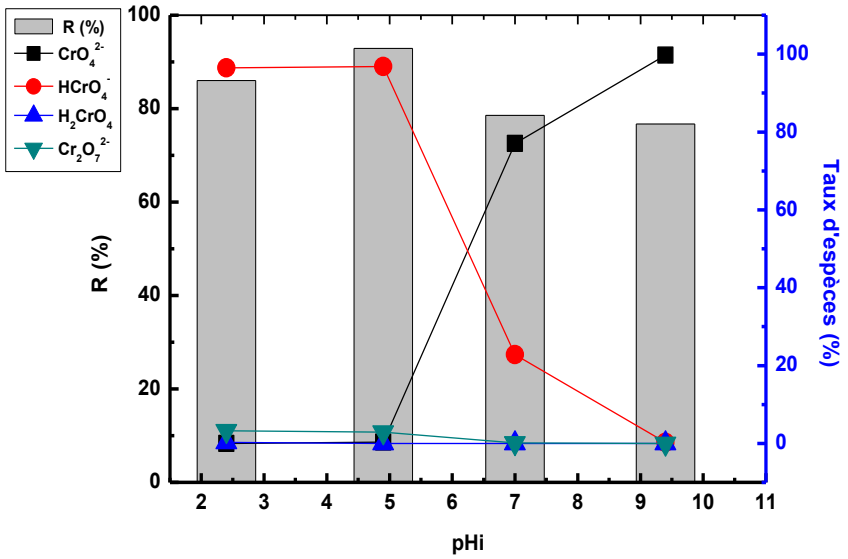


***Figure 24:** Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse et du rendement d'adsorption du Cr(VI) par le B-HDTMA en fonction de pH_i.*
m/v = 4 g/L, C_0 = 10 mg/L, T= 20°C

c) Effet de la force ionique

Afin d'étudier l'effet de la force ionique sur l'efficacité d'adsorption, nous avons ajouté à la phase aqueuse contenant Cr (VI) (10 mg/L, pHi = 4,9) du NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 et $NaHCO_3$ à différentes concentrations (0,01, 0,1, 1 et 10 g/L) ; on procède à l'élimination du Cr (VI) par l'organo-argile à m/v pris égale 1g/L.

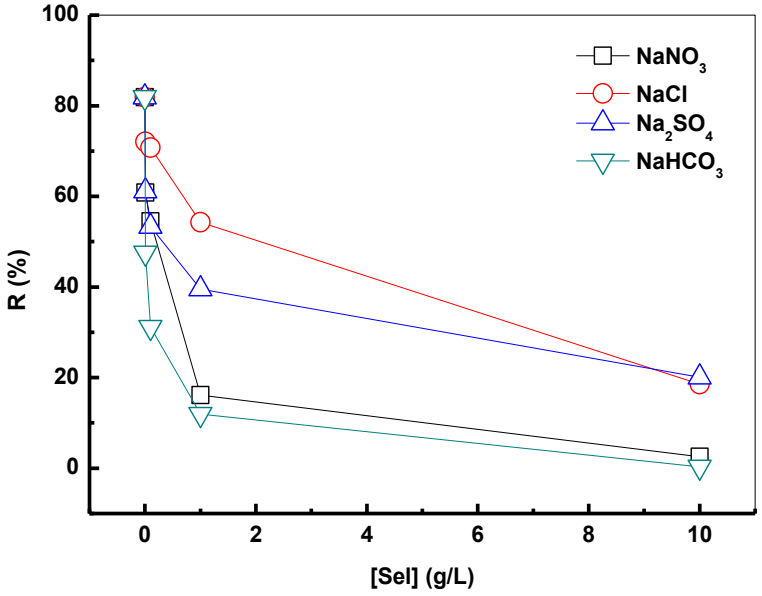


Figure 25 : *Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA en présence de différents sels. C_0 = 10 mg/L, m/v=1g/L, pH_i=4,9.*

De la **figure 25**, on observe que l'ajout de sel dans la phase aqueuse influe d'une manière négative sur le rendement d'adsorption du Cr (VI). L'efficacité diminue avec l'augmentation de la concentration du sel. Par exemple, dans le cas d'ajout de $NaNO_3$ à une concentration de 10 g/L, le rendement diminue de 81,9 % (sans ajout) à 2,55 %. Cet effet de la force ionique sur l'adsorption de Cr (VI) est souvent attribué à la compétition entre les anions des électrolytes et le Cr (VI) pour les sites de surface. Dans le cas de $NaNO_3$, la présence de NO_3^- sera en compétition avec les espèces anioniques du chrome pour les sites de sorption.

L'adsorption de Cr (VI) avec une force ionique croissante implique que l'augmentation de la force ionique rend le potentiel de la surface de l'absorbant moins négatif, et donc diminue l'adsorption du Cr (VI) **[84]**.

Toutefois, la diminution de l'efficacité d'adsorption est liée à la nature du sel et elle suit le classement suivant: $NaHCO_3$ > $NaNO_3$> Na_2SO_4 > NaCl.

d) Effet de la concentration initiale du chrome (VI)

La figure 26 montre que toute augmentation de la concentration initiale de soluté de 0,5 à 100 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de 0,34 à 16,05 mg/g, respectivement. En revanche, on observe que l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI) augmente l'efficacité de l'ad sorption pour atteindre un maximum (81,9 %) à 10 mg /L; au-delà de cette concentration, l'efficacité d'élimination diminue progressivement.

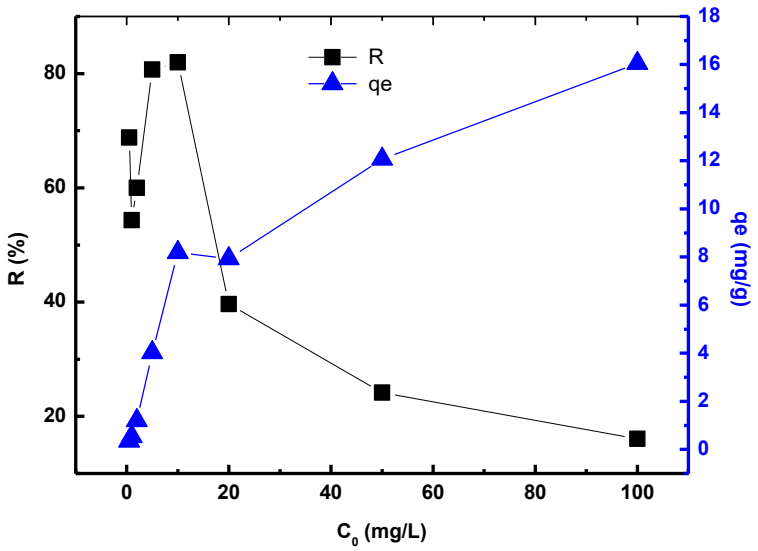


Figure 26: *Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et l capacité d'adsorption du Cr (VI) par le B-HDTMA. m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C.*

e) Isotherme d'adsorption

Des isothermes d'adsorption ont été utilisées pour comprendre l'interaction d'adsorption et concevoir des systèmes d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est représentée dans la Figure 27, nous observons que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Selon la classification de Giles **[85]**, la bentonite modifiée par HDTMA présente un isotherme de type L, correspondant à la formation d'une monocouche de chrome (VI) sur la surface de l'adsorbant.

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche. L'équation linéaire de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m}\frac{1}{C_e} \qquad (13)$$

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est :

$$\mathbf{Ln\ q_e = LnK + \frac{1}{n}\ Ln\ C_e} \qquad \mathbf{(14)}$$

Les courbes ajustées des modèles de Freundlich et de Langmuir sont illustrées dans les **Figures 28 & 29**. Les paramètres prédits par les deux modèles sont résumés dans le **Tableau 11.**

***Tableau 11** : Constantes du Freundlich & Langmuir*

Freundlich			Langmuir		
n	**K (L/g)**	**R^2**	**q_m (mg/g)**	**b (L/g)**	**R^2**
1,712	1,757	0,74	11,06	0,186	0,90

D'après le Tableau ci-dessus nous déduisons que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du Cr (VI) par le B-HDTMA, dans le domaine des concentrations étudiées. Ce résultat suggère que la surface de la bentonite organo-modifiée est recouverte d'une couche monomoléculaire du Cr (VI). D'après le modèle de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption à 20°C est de 11,06 mg/g.

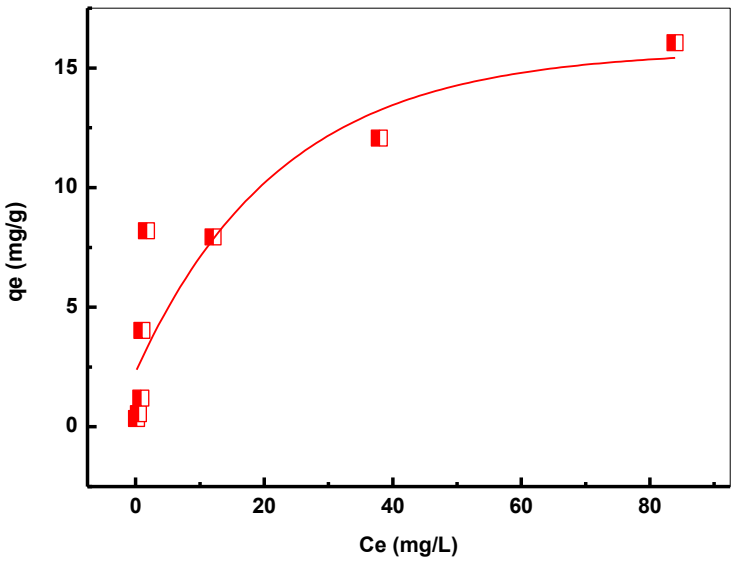


***Figure 27**: Isotherme d'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA.*
m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C

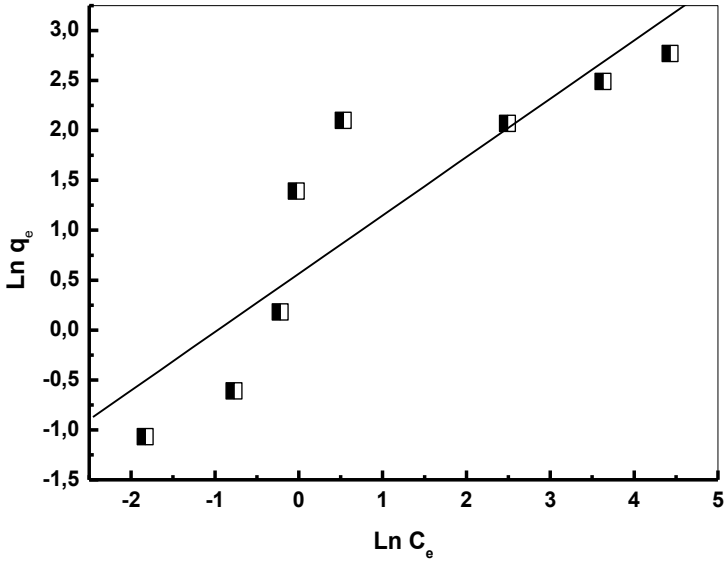


***Figure 28**: Ajustement à la loi de Freundlich*

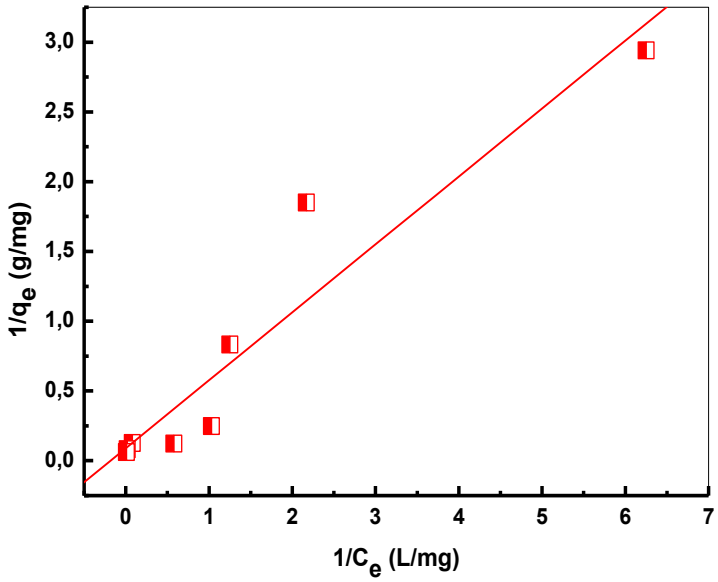


***Figure 29**: Ajustement à la loi de Langmuir*

f) Effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination du Cr (VI) par le B-HDTMA a été étudié à trois différentes températures (20, 40 et 60°C).

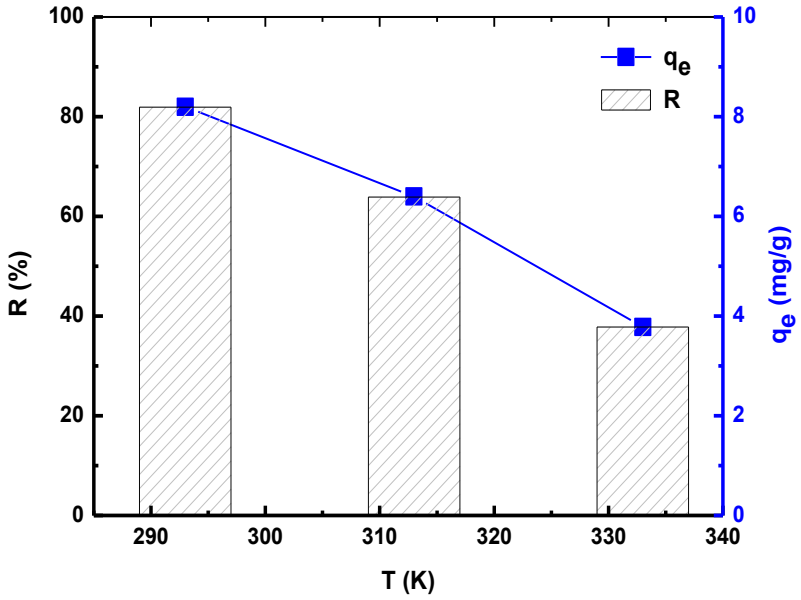


Figure 30 *: Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du Cr (VI) par le B-HDTMA C_0=10 mg/L, m/v = 1g/L, pH_i=4,9; T =20°C*

De la **Figure 30**, on observe que l'élévation de la température fait diminuer le rendement d'adsorption. Le rendement passe de 81,9 à 37,8% lorsque la température augmente de 20 à 60°C.

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH°, l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du Cr (VI) par le matériau B-HDTMA sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G° = - RT \, Ln \, K_d \qquad (15)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad (16)$$

$$Ln \, K_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad (17)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \qquad (18)$$

Où :

K_d: Coefficient de distribution pour l'adsorption,

T: Température absolue (K),

C_0: Concentration initiale du chrome (VI),

C_e: Concentration à l'équilibre du chrome (VI),

R: Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole).

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant Ln K_d en fonction de l'inverse de la température de milieu.

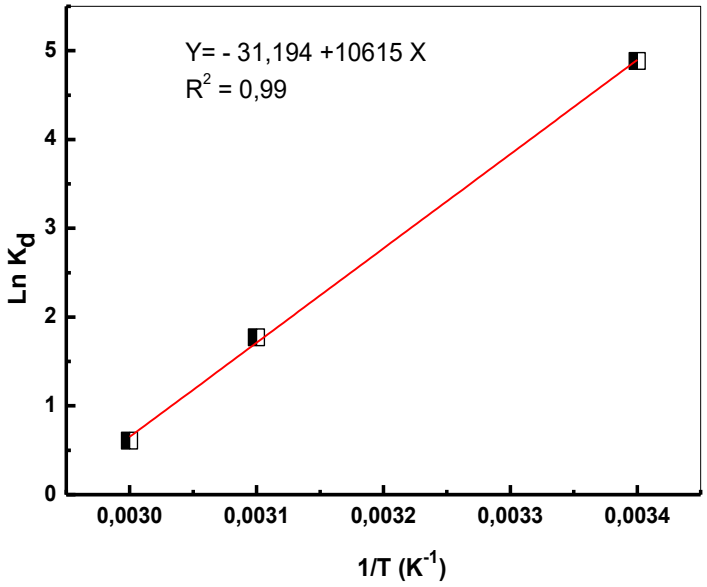


***Figure 31**: Évolution de Ln K_d en fonction de 1/T*

D'après la **Figures 31**, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH°, ΔS° et ΔG° sont portées dans le **Tableau 12**.

***Tableau 12**: Paramètres thermodynamiques*

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)		
- 88,25	**-259,34**	**293°K**	**313°K**	**333°K**
		-12,26	**-7,07**	**-1,89**

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du Cr (VI) par la bentonite intercalée suit un processus exothermique. La valeur de ΔS° (ΔS° < 0) indique une diminution du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'adsorption est spontané. L'augmentation de ΔG°, indique que le processus d'adsorption du chrome (VI) par le matériau est défavorisé par le chauffage.

II.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Cr(VI) par l'organo-bentonite (B-HDTMA) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

L'effet de variables de processus telles que la concentration initiale, le rapport solide / solution, le pH_i et la concentration du NaCl sur la sorption du Cr (VI) utilisant l'adsorbant B-HDTMA a été étudié à l'aide de la méthodologie de la surface de réponse selon le modèle de Box-Behnken. Les valeurs codées de quatre facteurs importants (X1, X2, X3 et X4) ainsi que les valeurs de réponse correspondantes ont été répertoriées dans le **Tableau 13**.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^{n} \beta_{ij} X_i X_j \qquad \textbf{(19)}$$

Où Y est la réponse prédite, β_0 est une constante, $ß_i$, β_{ii} et β_{ij} sont des coefficients estimés de régression, ils représentent linéaires, quadratiques et des produits croisés des variables sur la réponse.

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

II.4.1 Conception des expériences

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$\mathbf{R = 28{,}73 + 8{,}56\,X_1 + 17{,}59\,X_2 - 15{,}23\,X_3 - 4{,}49\,X_4 - 9{,}40\,X_1^2 - 10{,}55\,X_1X_2 + 11{,}43\,X_1X_3 - 0{,}68\,X_1X_4 + 0{,}17X_2^2 - 11{,}77X_2X_3 - 15{,}94X_2X_4 - 3{,}16X_3^2 - 1{,}13X_3X_4 + 2{,}45X_4^2} \qquad \textbf{(20)}$$

La valeur du coefficient de détermination (R^2 = 94,27%) a été montrée par l'analyse de variance du modèle de régression quadratique, indiquant que seulement 5,73 % des variations totales ne pouvaient pas être expliquées par le modèle.

Tableau 13: *Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du Cr (VI)*

N°	Facteurs				Rendement d'adsorption, Y (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	Valeurs actuelles	Valeurs prévues
1	-1	0	-1	0	31,15	34,04
2	1	0	1	0	27,57	21,06
3	0	1	1	0	12,73	13,88
4	0	1	-1	0	64,04	73,81
5	-1	1	0	0	0	0
6	0	-1	0	-1	2,26	5,11
7	-1	0	0	1	0	0
8	1	0	-1	0	32,07	28,45
9	-1	0	0	-1	21,51	18,61
10	0	0	1	1	7,15	12,47
11	1	0	0	-1	27,86	32,31
12	0	1	0	-1	72,94	69,32
13	1	0	0	1	17,12	24,46
14	1	1	0	0	37,88	37,04
15	0	-1	-1	0	8,9	12,19
16	-1	0	1	0	0	0
17	0	1	0	1	32,11	25,63
18	0	0	-1	-1	49,39	43,23
19	0	-1	1	0	0	0
20	-1	-1	0	0	0	0
21	1	-1	0	0	23,8	22,96
22	0	0	1	-1	15,35	20,70
23	0	-1	0	1	0	0
24	0	0	-1	1	45,72	39,53
25*	0	0	0	0	28,09	28,73
26*	0	0	0	0	28,79	28,73
27*	0	0	0	0	29,31	28,73

**Trois points au centre du modèle ; R^2 = 94,27 %*

Tableau 14 : *Les coefficients du modèle et leurs effets correspondants*

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	28,73	Rendement au centre
X_1	β_1	+8,56	(+) Effet important de X_1 (favorable)
X_2	β_2	+17,59	(++) Effet Très important de X_2 (favorable)
X_3	β_3	- 15,23	(- -) Effet très important de X_3 (défavorable)
X_4	β_4	- 4,49	(- - -) Effet très important de X_4 (défavorable)
X_1X_2	β_{12}	- 10,55	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	β_{13}	+11,43	(+) Interaction favorable entre X_1 et X_3
X_1X_4	β_{14}	-0,68	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_4
X_2X_3	B_{23}	-11,77	(- -) Interaction défavorable entre X_2 et X_3
X_2X_4	B_{24}	-15,94	(- -) Interaction défavorable entre X_2 et X_4
X_3X_4	B_{34}	-1,13	(-) Interaction défavorable entre X_3 et X_4
X_1^2	β_{11}	-9,40	Interaction défavorable quadratique de X_1
X_2^2	β_{22}	+0,17	Interaction favorable quadratique de X_2
X_3^2	β_{33}	-3,16	Interaction défavorable quadratique de X_3
X_4^2	β_{44}	+2,45	Interaction favorable quadratique de X_4

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des différents coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'élimination du chrome (VI).

D'après le **Tableau 14** on constate que:

L'effet du rapport m/v sur le rendement d'élimination du Cr (VI) est le plus élevé suivi du pH_i puis la concentration initiale et en fin la concentration du NaCl. Les signes négatifs des coefficients, signifient que le rendement diminue avec l'augmentation du facteur ou avec le

produit des paramètres. Les coefficients des facteurs X_3 et X_4 sont négatifs. Donc on peut dire que le rendement d'élimination du Cr (VI) diminue avec l'augmentation du pH initial de la phase aqueuse (pH_i) et la concentration du sel. Par contre les coefficients des facteurs X_2 et X_1 sont positif, donc on peut confirmer que ces paramètres (rapport solide /solution (m/v) et la concentration initiale du Chrome (C_0)) influe positivement sur le rendement d'adsorption. L'interaction entre le rapport solide/solution et la concentration du sel a un effet très important selon la valeur du coefficient (β_{24}), l'effet combiné de ces deux paramètres influe d'une manière négative sur le rendement d'élimination du Cr (VI). Pour les effets quadratiques, le plus important est celui de la concentration initiale (β_{11}).

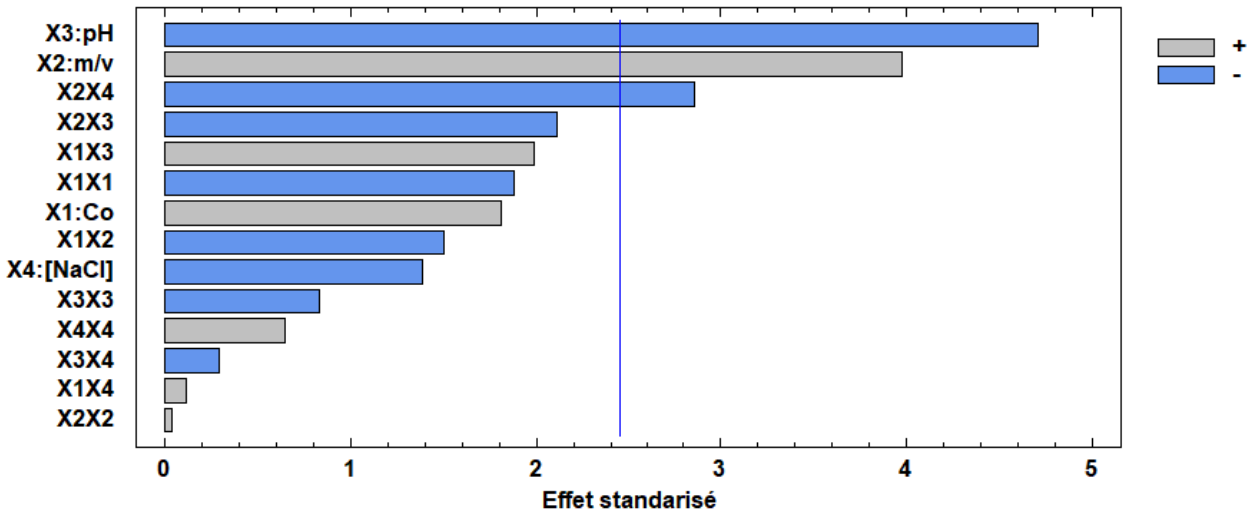


***Figure 32** : Diagramme de Pareto.*

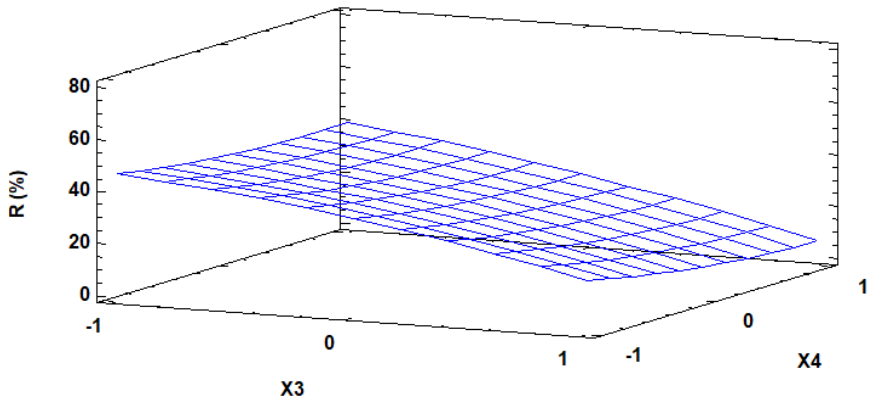
Suite à cette étude statistique, un diagramme de Pareto (**Figure 32**) représentant les différents effets de manière standardisée, a pu être dressé afin de mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d'importance pour chaque variable (effets linéaires, interactions entre facteurs et effets quadratiques). La barre transversale représente l'amplitude minimale à partir de laquelle les effets seront considérés comme étant statistiquement significatifs pour la réponse étudiée, considérant un niveau de confiance de 95%. Il peut être remarqué sur ce diagramme que l'effet du pH_i est la variable présentant l'influence la plus importante. Pour les effets combinés, on observe que l'interaction entre le rapport m/v et la concentration du sel est la plus remarquable.

Des courbes de réponse **Figure 33** sont tracées en fixant successivement les quatres facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le **Tableau 15**.

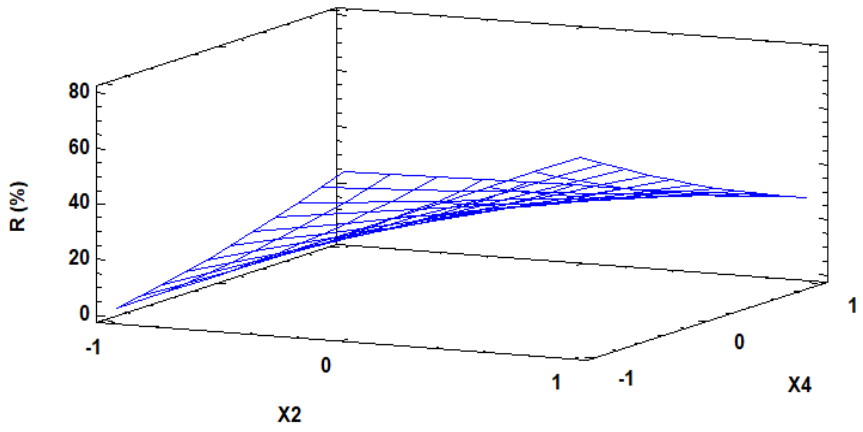
Tableau 15: *Equations des réponses aux centres pour les quatres facteurs*

Variable fixée	Equation polynomiale
$X_1 = X_2 = 0$	$R = 28,73 - 15,23X_3 - 4,49X_4 - 3,16X_3^2 - 1,13X_3X_4 + 2,45X_4^2$
$X_1 = X_3 = 0$	$R = 28,73 + 17,59X_2 - 4,49X_4 + 0,17X_2^2 - 15,94X_2X_4 + 2,45X_4^2$
$X_1 = X_4 = 0$	$R = 28,73 + 17,59X_2 - 15,23X_3 + 0,17X_2^2 - 11,77X_2X_3 - 3,16X_3^2$
$X_2 = X_3 = 0$	$R = 28,73 + 8,56X_1 - 4,49X_4 - 9,40X_1^2 - 0,68X_1X_4 + 2,45X_4^2$
$X_2 = X_4 = 0$	$R = 28,73 + 8,56X_1 - 15,23X_3 - 9,40X_1^2 + 11,43X_1X_3 - 3,16X_3^2$
$X_3 = X_4 = 0$	$R = 28,73 + 8,56X_1 + 17,59X_2 - 9,40X_1^2 - 10,55X_1X_2 + 0,17X_2^2$

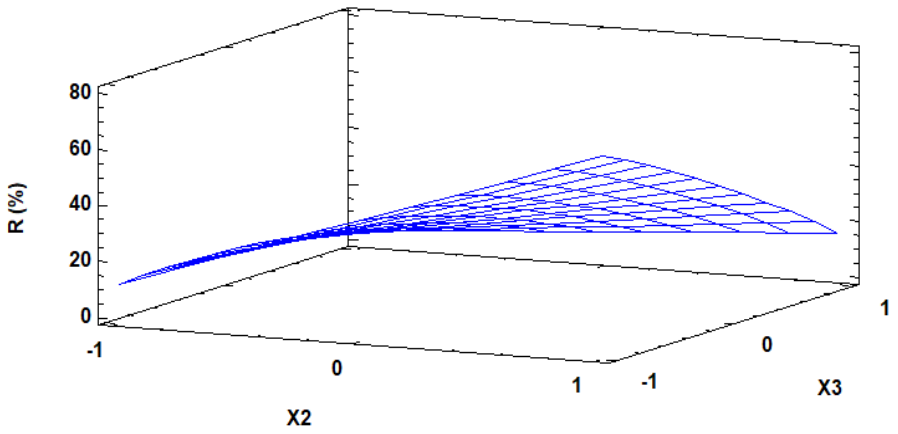
a)



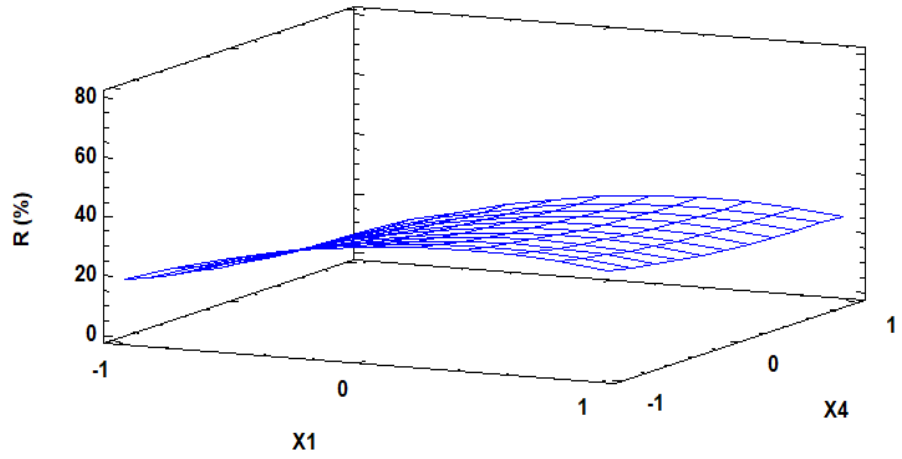
b)



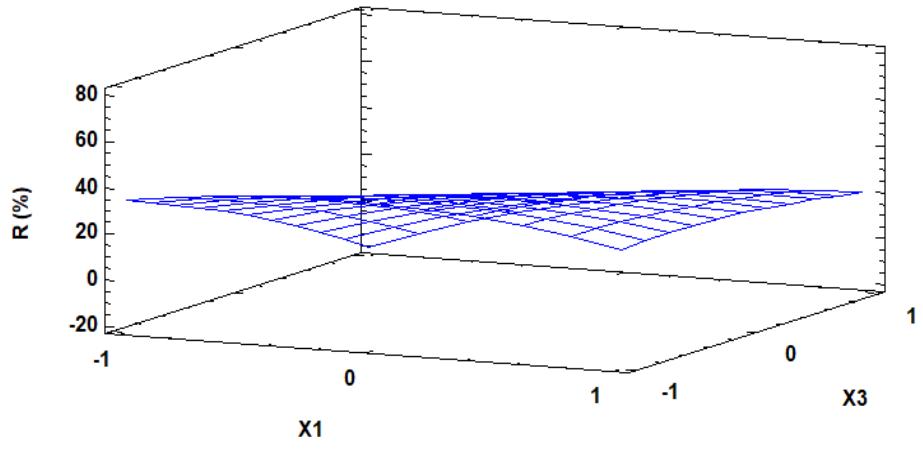
c)


R (%)
80
60
40
20
0
-1
0
1
X2
-1
0
1
X3

d)


R (%)
80
60
40
20
0
-1
0
1
X1
-1
0
1
X4

e)


R (%)
80
60
40
20
0
-20
-1
0
1
X1
-1
0
1
X3

f)

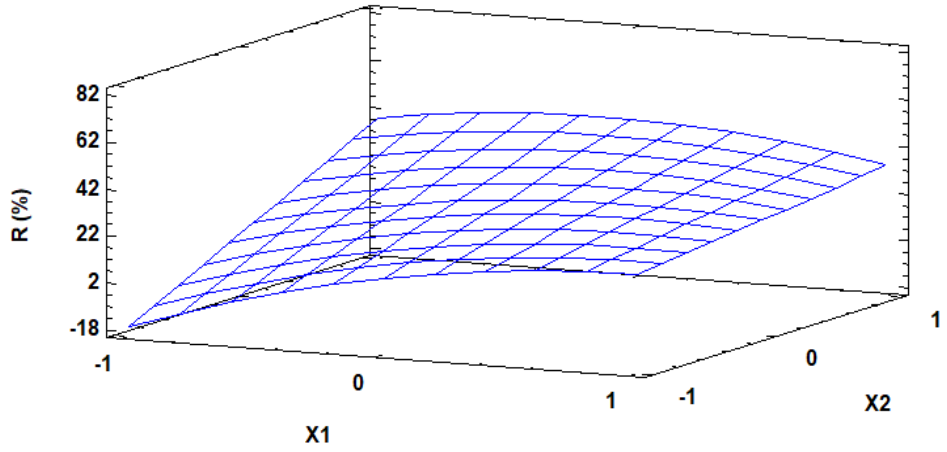


***Figure 33**: Surfaces des réponses*

(a) X_1=X_2 = 0, (b) X_1=X_3 =0, (c) X_1=X_4 = 0, (d) X_2=X_3=0, (e) X_2=X_4=0, (f) X_3=X_4=0

II.4.2 Optimisation des variables

L'optimisation statistique de l'ensemble des quatre paramètres (à T=20°C) a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs codées de la concentration initiale, du rapport m/v, du pH initial et la concentration du NaCl sont respectivement 0.13, 1, -1 et - 1. Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative (R = 90 %) du Cr (VI) sont respectivement: 56,7 mg/L; 4 g/L ; 2 et 0 g/L.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des échantillons argileux dans l'adsorption du chrome (VI) en milieu aqueux.

Les résultats obtenue ont montré que:

La modification organique de la bentonite sodique par le surfactant cationique (Bromure d'hexadécyltriméthylammonium $HDTMA^+Br^-$) a une quantité correspondant à 100 % de la valeur de CEC, est bien confirmé par spectrophotométrie IR.

La stabilité thermique de la bentonite modifiée est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique (ATG) même pour des températures très élevées allant jusqu'à 900 °C.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les différents matériaux préparés (B-Na & B-HDTMA), a montrée que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. L'argile sodique a des faibles rendements d'adsorption par rapport à l'argile intercalée.

L'étude paramétriques sur l'élimination du Cr(VI) par la bentonite modifiée (B-HDTMA) a montré que:

- Le pH initial de la phase aqueuse a un effet déterminant sur l'élimination du Cr (VI). Les meilleurs rendements ont été obtenus en milieu acide.
- L'efficacité d'adsorption du Cr(VI) augmente d'autant plus que le rapport solide/solution augmente.
- L'étude de l'effet de la force ionique par l'ajout de NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 et $NaHCO_3$, a montré que l'adsorption du Cr (VI) par B-HDTMA est évidemment affectée par la force ionique et le rendement d'adsorption diminue fortement avec l'augmentation de la concentration des sels.
- L'élévation de la concentration initiale du Cr(VI) augmente l'efficacité de l'absorption pour atteindre un maximum (81,9 %) à 10 mg/L; au-delà de cette concentration, l'efficacité d'élimination diminue progressivement.
- L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir et le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudié. La capacité maximale d'adsorption à 20°C est de 11,06 mg/g.

- L'étude thermodynamique sur l'élimination du Cr (VI) a montré que le processus d'adsorption est exothermique ($\Delta H° < 0$).

Les paramètres qui influent sur l'adsorption ont été optimisés par la méthodologie des plans l'expérience selon la conception de Box-Behnken. Les manipulations nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres (réelle, codé) étudiés à savoir: la concentration initiale du Cr (VI) (C_0, X_1), le rapport solide/solution (m/v, X_2), le pH initial (pH_i, X_3) et la concentration du NaCl ([NaCl], X_4).

La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination (R^2 =0,9427). L'analyse statistique a confirmé que la sorption du Cr(VI) était augmentée par une augmentation du rapport m/v et une diminution de pH initiale.

Les paramètres étudiés exercent également une interaction binaire négative entre le rapport m/v et la concentration du NaCl (X_2X_4) qui défavorise l'élimination du Cr (VI).

A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par le modèle mathématique suivant:

$$\mathbf{R = 28{,}73 + 8{,}56\,X_1 + 17{,}59\,X_2 - 15{,}23\,X_3 - 4{,}49\,X_4 - 9{,}40\,X_1^2 - 10{,}55\,X_1X_2 + 11{,}43\,X_1X_3 - 0{,}68\,X_1X_4 + 0{,}17X_2^2 - 11{,}77X_2X_3 - 15{,}94X_2X_4 - 3{,}16X_3^2 - 1{,}13X_3X_4 + 2{,}45X_4^2}$$

Le modèle quadratique nous a permis de prévoir une élimination maximale du chrome (VI) (R = 90 %) avec des valeurs réelles qui sont: C_0 = 56,7 mg/L; m/v = 4 g/L ; pH_i = 2 et [NaCl] = 0 g/L.

.

Références bibliographiques

REFERENCES

[1] Nicolau, R., Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières Méditerranéennes, 2005.

[2] Ahluwalia, S.S. and D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. Bioresource technology, 2007. 98(12): p. 2243-2257.

[3] Moura, M.C.P.d.A., Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. 2001.

[4] Elder, J.F., Metal biogeochemistry in surface-water systems: A review of principles and concepts. Vol. 1013. 1988: Department of the Interior, US Geological Survey.

[5] Ferhat, M., Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique, 2012, ummto.

[6] MAHAMMEDI, F., adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen, 13-03-2018.

[7] Adriano, D., Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Trace Elements in the Terrestrial Environment:(2nd Edition), Springer-Verlag, New York, NY, USA, 2001.

[8] Kabata-Pendias, A. and H. Pendias, Trace elements in soils and plants–CRC Press. Boca Raton, 2001.

[9] BENSAHA, S., La decontamination des eaux usees sur un support naturel. 2010.

[10] Robert, M. and C. Juste, Enjeux environnementaux et industriels-Dynamique des éléments traces dans l'écosytème sol. Spéciation des métaux dans le sol., Les Cahiers du Club Crin, Paris, 1999: p. 15-37.

[11] Marzouk Trifi, I., Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, 2012, Paris Est.

[12] Shupack, S.I., The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. Environmental health perspectives, 1991. 92: p. 7-11.

[13] Kelstrup, M. and M. Williams, International relations theory and the politics of European integration: power, security and community2006: Routledge.

[14] Stellman, J.M., Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Vol. 2. 2000: International Labour Organization.

[15] Gode, F. and E. Pehlivan, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, 2005. 119(1-3): p. 175-182.

[16] Khatoon, S., et al., Removal of chromium (VI) by biosorption of eucalyptus bark. World Applied Science Journal, 2009. 6(12): p. 1638-1643.

[17] Karthikeyan, T., S. Rajgopal, and L.R. Miranda, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 2005. 124(1-3): p. 192-199.

[18] Gao, H., et al., Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—rice straw. Journal of Hazardous Materials, 2008. 150(2): p. 446-452.

[19] Törnqvist, R., J. Jarsjö, and B. Karimov, Health risks from large-scale water pollution: trends in Central Asia. Environment international, 2011. 37(2): p. 435-442.

[20] Sterckeman, T., et al., Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental Pollution, 2000. 107(3): p. 377-389.

[21] Otabbong, E., Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Communications in soil science and plant analysis, 1990. 21(9-10): p. 687-703.

[22] KHELLAFI, I., Etude de la sorption du Chrome (VI) par une résine faiblement basique.

[23] DJAMAA, Z., Etude physico-chimique du poly (4-vinylpyridine) de différentes tailles modifiés par des chaînes alkyles. Application à la rétention du chrome hexavalent.

[24] Richard, F.C. and A.C. Bourg, Aqueous geochemistry of chromium: a review. Water research, 1991. 25(7): p. 807-816.

[25] Mohanty, K., et al., Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. Chemical Engineering Science, 2005. 60(11): p. 3049-3059.

[26] Leonard, A. and R. Lauwerys, Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 1980. 76(3): p. 227-239.

[27] TIZAOUI, K., Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes, 2013.

[28] Hénin, S. and S. Caillère, Simonne Caillère,... Stéphane Hénin,... Minéralogie des argiles1963: Masson et Cie.

[29] Boulangé, B. and G. Millot, La distribution des bauxites sur le craton ouest-africain. Distribution of bauxites on the West African Craton. Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, 1988. 41(1): p. 113-123.

[30] Montes-Hernandez, G., Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, 2002, Strasbourg 1.

[31] White, R.E., Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource2013: John Wiley & Sons.

[32] Jozja, N., Etude de matériaux argileux albanais: caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne: impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, 2003, Orléans.

[33] Luckham, P.F. and S. Rossi, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in colloid and interface science, 1999. 82(1-3): p. 43-92.

[34] Caillère, S., S. Hénin, and M. Rautureau, Minéralogie des argiles: Structure et propriétés physico chimiques, Tome II, p 184. Edition Masson. Paris, 1982.

[35] Lipatov, I.U.r.S., Colloid chemistry of polymers1988: Elsevier.

[36] Fripiat, J.J. and L. Gatineau, Interactions eau-argiles/Clay-water Interactions. Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, 1984. 37(4): p. 283-296.

[37] YAHIAOUI, Y. and F. IDIR, Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée.

[38] Calvet, R. Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. in Annales Agronomiques. 1973.

[39] Reichardt, F., Ingestion spontanée d'argiles chez le rat: Rôle dans la physiologie intestinale, 2008, Strasbourg 1.

[40] Bardon, C., Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. Revue de l'Institut français du pétrole, 1983. 38(5): p. 621-626.

[41] Brindley, G. and S. Ray, Complexes of ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols (clay-organic studies—VIII). American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1964. 49(1-2): p. 106-115.

[42] Bouras, O., Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, 2003, Limoges.

[43] Stockmeyer, M., Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites. Applied Clay Science, 1991. 6(1): p. 39-57.

[44] Jordan, J.W., Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. The Journal of Physical Chemistry, 1949. 53(2): p. 294-306.

[45] Wu, J. and M.M. Lerner, Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. Chemistry of Materials, 1993. 5(6): p. 835-838.

[46] Xi, Y., et al., Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. Journal of colloid and interface science, 2004. 277(1): p. 116-120.

[47] Boucard, S., Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, 2004, Lyon, INSA.

[48] Cadena, F., Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants. Journal of Environmental engineering, 1989. 115(4): p. 756-767.

[49] Lagaly, G., Pesticide–clay interactions and formulations. Applied Clay Science, 2001. 18(5-6): p. 205-209.

[50] Chitrakar, R., et al., Montmorillonite modified with hexadecylpyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate ion. Chemical engineering journal, 2012. 191: p. 141-146.

[51] Gammoudi, S., N. Frini-Srasra, and E. Srasra, Nitrate sorption by organosmectites. Engineering geology, 2012. 124: p. 119-129.

[52] Orucoglu, E. and S. Haciyakupoglu, Bentonite modification with hexadecylpyridinium and aluminum polyoxy cations and its effectiveness in Se (IV) removal. Journal of environmental management, 2015. 160: p. 30-38.

[53] Zeng, Y., et al., Adsorption of Cr (VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. 130(1-3): p. 83-91.

[54] Goto, M., et al., Effect of synthesized surfactants in the separation of rare earth metals by liquid surfactant membranes. Industrial & engineering chemistry research, 1993. 32(8): p. 1681-1685.

[55] Yangxin, Y., Z. Jin, and A.E. Bayly, Development of surfactants and builders in detergent formulations. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. 16(4): p. 517-527.

[56] Yang, L., et al., The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites. Chemosphere, 2002. 48(4): p. 461-466.

[57] Yilmaz, N. and S. Yapar, Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites. Applied Clay Science, 2004. 27(3-4): p. 223-228.

[58] Giardi, C., et al., Nonionic polyoxazoline surfactants based on renewable source: Synthesis, surface and bulk properties. Reactive and Functional Polymers, 2009. 69(9): p. 643-649.

[59] Barka, N., et al., Dégradation Photocatalytique de Deux Colorants Séparés et en Mélange Binaire par TiO2-Supporté. Sciences & Technologie. A, sciences exactes, 2008(27): p. 9-16.

[60] Jarrige, F., La contamination du monde. Une histoire des pollutions à l'âge industriel2017: Le Seuil.

[61] Hamouche, A., Etude cinetique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, 2013, Université de Boumerdes.

[62] Ainane, T., Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseira tamariscifolia et Bifurcaria bifurcata, 2011.

[63] Barka, N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc, 2008.

[64] Kislenko, V., Adsorption Theory, Modelling, and Analysis, 2002, New York: Marcel Dekker.

[65] Ruthven, D., Fundamentals of Adsorption and Adsorption Processes, 1984, Wiley, New York.

[66] ROUACHED, D. and L. Adassen, Traitement est caractérisation de l'argile et adsorption des produits polluants pharmaceutique. 2016.

[67] ABID, O., Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses, 1987, Thèse Institut National polytechnique de Toulouse.

[68] Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 1974. 47(3): p. 755-765.

[69] DiVincenzo, J.P. and S.K. Dentel, Sorption-desorption of 1, 2, 4-trichlorobenzene on soil: anionic surfactant and cationic polyelectrolyte effects. Journal of environmental quality, 1996. 25(6): p. 1193-1202.

[70] Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Journal of the American chemical society, 1916. 38(11): p. 2221-2295.

[71] Karam, S., Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. University of Limoges, 2004.

[72] Goupy, J. and L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences. Paris (France), 2001.

[73] Mason, R.L., R.F. Gunst, and J.L. Hess, Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science. Vol. 474. 2003: John Wiley & Sons.

[74] Analytiques, M., Mr. Abderrahim Bouabidi, Université Hassan II Mohammedia Casablanca.

[75] Feinberg, M., La validation des méthodes d'analyse: une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire1996: Masson.

[76] Nosrati, S., N. Jayakumar, and M. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. Desalination, 2011. 266(1-3): p. 286-290.

[77] Amirouche, L., Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, 2011, UMMTO.

[78] Makhoukhi, B., M.A. Didi, and D. Villemin, Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. Materials letters, 2008. 62(16): p. 2493-2496.

[79] Makhoukhi, B., M. Djab, and M.A. Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. 3(2): p. 1384-1392.

[80] Tabak, A., et al., Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). Journal of colloid and interface science, 2007. 313(1): p. 5-11.

[81] Xi, Y., M. Mallavarapu, and R. Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. Applied Clay Science, 2010. 48(1-2): p. 92-96.

[82] Puigdomenech, I., HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs. Royal Institute of Technology, Stockholm. Royal Institute of Technology, Sweden. http://www. kemi. kth. se/medusa, 2006.

[83] Verweij, W., CHEAQS, a Program for Calculating CHemical Equilibria in AQuatic Systems. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM): Bilthoven, The Netherlands, 1999. 2003.

[84] Zeng, Y., et al., Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite. Desalination, 2010. 257(1-3): p. 102-109.

[85] Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 1974. 47(3): p. 755-765.

Résumé

Dans ce travail, un organo-bentonite (B-HDTMA) a été synthétisé à partir de la bentonite sodée (B-Na). Le matériau de départ a été modifié en utilisant l'ion hexadecyltriméthylammonium ($HDTMA^+$) à une quantité correspondant à 100 % de la valeur de CEC. L'échantillon a été caractérisé par FTIR et ATG. Des expériences en batch ont été réalisées afin de modéliser et d'optimiser la sorption du Chrome (VI) à partir d'une solution aqueuse. L'effet des paramètres du procédé tels que: le pH initial, la dose d'adsorbant, la force ionique, la concentration d'adsorbat, et la température sont rapportés. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. La modélisation des lois de Freundlich et Langmuir a montré que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 11,06 mg du Cr (VI) par g d'organo-bentonite. L'optimisation du procédé d'adsorption par la méthodologie des plans d'expériences selon la matrice de Box Behnken a été aussi examinée.

***Mots-Clés**: Organo-bentonite, Hexadecyltriméthylammonium, Chrome (VI), Adsorption, Plan d'expérience.*

Abstract

In this work, an organo-bentonite (B-HDTMA) was synthesized from sodium bentonite (B-Na). The starting material was modified using hexadecyltrimethylammonium ion (HDTMA+) in an amount corresponding to 100% of the CEC value. The sample was characterized by FTIR and ATG. Batch experiments were performed in order to model and optimize the sorption of Chromium (VI) from aqueous solution. The effect of process parameters such as: initial pH, adsorbent dose, ionic strength, adsorbate concentration, and temperature are reported. The results showed that the adsorption process is controlled by the kinetic model of the pseudo second order. Freundlich and Langmuir law modeling showed that the most suitable model is Langmuir with a maximum adsorption capacity of 11,06 mg Cr (VI) per g organo-bentonite.The optimization of the adsorption process by the experimental design methodology according to the Box Behnken matrix was also examined.

***Keywords**: Organo-bentonite, Hexadecyltrimethylammonium, Chromium (VI), Adsorption, Experimental design.*

ملخص

في هذا العمل ، تم تصنيع البنتونيت العضوي (B-HDTMA) انطلاقا من البنتونيت الصودي (B-Na). تم تعديل هذا الأخير باستخدام أيون هيكساديسيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم ($HDTMA^+$) بكمية توافق 100٪ من قيمة CEC. تمت المعاينة بـ FTIR و ATG. أجريت تجارب الدُفعات لنمذجة وتحسين امتزاز الكروم السداسي من المحلول المائي. تم الإبلاغ عن تأثير عوامل العملية مثل: درجة حموضة المحلول ، الجرعة المازة ، القوة الأيونية ،التركيز الإبتدائي للكروم السداسي ، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز يتم التحكم فيها عن طريق النموذج الحركي للترتيب الثاني. أظهرت نماذج قانون Freundlich و Langmuir أن النموذج الأنسب هو Langmuir مع قدرة امتزاز قصوى تصل إلى 11.06 ملغ من الكروم السداسي لكل غرام من مادة البنتونيت العضوية. تم فحص تحسين عملية الامتزاز بواسطة منهجية التصميم التجريبي وفقًا لمصفوفة Box Behnken .

***الكلمات المفتاحية**: البنتونيت العضوي ، هيكساديسيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم ، الامتزاز ، الكروم السداسي ، التصاميم التجريبية .*