



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**



Département Sciences de la matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Chimie analytique

Option : chimie analytique et environnement

Etude comparative de l'élimination de Fer par adsorption sur Argile activée en mode dynamique et statique

Réalisé par : - M^{elle} Khoucha Souhila

Dirigé par : Dr.Hezil Naouel

- M^{elle} Maameria Manel

Membres de jury :

Hammadi Fouzia
Allouche Fatima

MAA Université Khenchela
MCB Université Khenchela

Présenté le 16/09/2020

Année Universitaire 2019-2020

Remerciements

Avant toute chose je remercie الله tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

Nous tenons a remercions notre encadreur **Dr HEZIL NAOUEL** pour son encadrement, son soutien tout au long de notre travail ainsi que son aide et ses encouragements.

Nous tenons aussi a remercier le président de jury **Mme HAMMADI FOUZIA** et pour l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance de mon mémoire ainsi que l'examineur **M^{elle} ALLOUCHE FATIMA** de jury pour l'honneur qu'il nous faisons d'accepter la tache d'examiner notre travail.



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon très cher père qu'il est avec moi pendant toutes ces années.

Ma très chère mère qu'elle toujours m'en courage et me donne un espoir.

Mes trois frères : Ilyas, Khaled, Sif el islam.

A toute mes amies particulièrement : Badra , Hafidha , Sara Rayen , Sif el islem.

A notre professeur qui est absent mais nous n'oublier pas Dr Bekha Abd Elhani رحمه الله .

Souhila



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon très cher père qu'il est avec moi pendant toutes ces années.

Ma très chère mère qu'elle toujours m'en courage et me donne un espoir.

Mes deux Frères.

Mes deus Sœurs et mes chères MILINA et MILISSA.

A toute mes amies particulièrement : Meriem, Badra, Nariman, Hafidha, Sara Manel et Karim.

A toute ma famille et mon prof de français Bourabha Abd Elhamid **الله رحمه.**

A notre professeur qui est absent mais nous n'oublier pas Dr Bekha Abd Elhani **الله رحمه.**

Manel

Liste des figures

Partie Théorique

Chapitre I: Généralistes sur le phénomène d'adsorption

N°	Figure	Page
Figure I.1	Phénomène d'adsorption	02
Figure I.2	Schéma de l'adsorption physique	03
Figure I.3	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	05
Figure I.4	Allures des isothermes d'adsorption selon Gille	08
Figure I.5	Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches	09
Figure I.6	Schéma d'un concentrateur à roue	13

Chapitre II: la pollution des eaux par le fer

N°	Figures	Pages
Figure II.1	Les phases solides du fer en fonction de la pression et de la température	16

Chapitre III: Généralité sur l'Argile

N°	Figures	Pages
Figure III.1	Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile	23
Figure III.2	Structure générale des phyllo silicates	24
Figure III.3	Schéma de la structure de la kaolinite	25
Figure III.4	Structure de la kaolinite	25

Liste des figures

Figure III.5	Schéma de la structure de la montmorillonite	25
Figure III.6	Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite »	26
Figure III.7	Schéma de la structure de l'illite	26
Figure III.8	Forme des particules argileuses	27
Figure III.9	Structure d'une plaquette de kaolinite	31
Figure III.10	Rôle des argiles dans l'environnement	31

Partie Pratique

Chapitre I : L'Adsorption de Fer en mode dynamique

N°	Figures	Pages
Figure I.1	Spectre de FTIR de l'argile modifiée.	34
Figure I.2	Dispositif expérimental d'adsorption en mode dynamique.	35
Figure I.3	Point isoélectrique d'argile utilisée.	35
Figure I.4	Courbe de percée pour Fe (III); Concentration 0,05 mol/L, hauteur: 3,5 cm, débits: 5, 10 et 20 ml / min.	36
Figure I.5	Effet de la concentration de Fe (III) influent sur la courbe de percée de l'adsorption de Fe (III) sur argile. Conditions: profondeur du lit 3,5 cm; débit 5 ml/min.	37

Chapitre II : L'Adsorption de Fer en mode statique

N°	Figures	Pages
Figure II.1	Isotherme d'adsorption de Fe (III) sur argile.	38
Figure II.2	Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fe(III) sur argile.	39
Figure II.3	Isotherme de Freundlich de l'adsorption de Fe(III) sur argile.	41

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	Propriétés physique de fer	17
Tableau II.2	Propriétés physico-chimiques du Fer	19
Tableau III.1	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces Minéralogiques	28

Liste des équations

N°	Equation	Page
Eq.I.1	$Q_t = \left((C_0 - C_t) / m_{\text{adsorbant}} \right)^* v$	06
Eq.I.2	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$	08
Eq.I.3	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e}$	09
Eq.I.4	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	09
Eq.I.5	$\text{Log } q_e = 1/n \text{ Log } C_e + \text{Log } K_F$	09
Eq.I.6	$q = \frac{Q_m A C_e}{[(C_s - C_e) \left[1 + (A - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]]}$	10
Eq.I.7	$\text{Log } K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	10
Eq.I.8	$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)}$	10
Eq II.1	$y = 1.656 x + 6.93$	39
Eq II.2	$y = 1.017x - 0.389$	40

Liste des abréviations et symboles

Abréviation	Signification
Ph	Potentiel d'Hydrogène.
Q_t	Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).
C_0	Concentration initiale (mg/L) à $t = 0$.
C_t	Concentration du colorant (mg/g) à l'instant du processus d'adsorption.
$m_{\text{adsorbant}}$	Masse d'adsorbant.
V	Volume de la solution (litre).
P/P_0	Pression relative.
C_e	Concentration à l'équilibre.
q_e	quantité adsorbée à l'équilibre.
q_m	Capacité maximale d'adsorption.
B	Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.
K_f et $1/n$	Constantes de Freundlich.
BET	Brunauer, Emmett, Teller.
q	quantité de soluté adsorbée (mg).
C_s	concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l).
A	constant de l'énergie d'interaction avec la surface.
Q_m	quantité ultime de adsorbé (mg).
K_s	Constante d'équilibre.
ΔH	variation de l'Enthalpie (cal/mole).
ΔS	variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1}).
T	Température.
$^{\circ}C$	Degré Celcius.
Fe	le Fer.
FeO	Oxyde Ferreux.
Fe ₂ O ₃	Oxyde Ferrique.
Fe ₃ O ₄	Oxyde magnétique.
Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O	Hoxyhydroxide Ferrique Hydraté.
FeO(OH).nH ₂ O	Oxyde Ferreux Hydraté.
Fe ⁺²	l'ion Fer (II).
Fe(OH) ₂	l'Hydroxyde de Fer (II).
Fe ⁺³	l'ion Fer(III).
Fe(OH) ₃	l'Hydroxyde de Fer(III).
HO ⁻	l'ion Hydroxyde.
S ⁻²	l'ion Sulfure.
FeS	Le Sulfure de Fer (II).
Fe ₂ S ₃	Le Sulfure de Fer (III).
H ₂ S	le Sulfure d'Hydrogène.
E ^o	Les potentiels de référence.
O ₂	l'oxygène.
H ₂ O	L'eau.

Liste des abréviations et symboles

Ce^{+3}	Cérium(III).
Ce^{+4}	Cérium(IV).
MnO^{-4}	ion Permanganate.
Mn^{+2}	Le Manganèse.
CN^{-}	Ion cyanure.
F^{-}	Ion Fluorure.
SCN^{-}	Ions thiocyanate.
$FeCO_3$	La Sidérite.
FeS_2	La pyrite.
OMS	l'Organisation Mondiale de la Santé.
T_2O_5	T : tétraédrique ; O : octaédrique.
Al^{+3}	Ion Aluminium.
Si^{4+}	Ion Silicium.
$^{\circ}A$	Degrés Angström.
K^{+}	Ion Potassium.
CEC	Capacité d'Echange Cationique.
Li^{+}	Lithium.
Na^{+}	Ion Sodium.
Ca^{+2}	Ion Calcium.
Mg^{+2}	Le Magnésium.
L	Longueur.
H	Hauteur.
Meq	Milliéquivalent.
pH_{Pzc}	Potentiel d'Hydrogène de point zéro charge.

REMERCIEMENT	I
DEDICACE	II
LISTE DES FIGURES	III
LISTE DES TABLEAUX	IV
LISTE DES EQUATIONS	V
LISTE DES ABREVIATIONS	VI
INTRODUCTION GENERALE	1

Partie bibliographique

CHAPITRE I: GENERALISTES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.1.INTRODUCTION	2
I.2.DEFINITION DE L'ADSORPTION	2
I.3.LES TYPES D'ADSORPTION.....	2
I.3.1.L'ADSORPTION PHYSIQUE OU ADSORPTION DE VAN DER WAALS	2
I.3.2.L'ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMIE-SORPTION	3
I.4.FORCES D'ADSORPTION	3
I.5.FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION	4
I.5.1.LA CONCENTRATION	4
I.5.2.VITESSE D'ADSORPTION.....	4
I.5.3.LA TEMPERATURE	4
I.5.4.INFLUENCE DU PARAMETRE PH	4
I.5.5.SURFACE SPECIFIQUE	4
I.5.6.NATURE DE L'ADSORBANT	5
I.5.7.NATURE D'ADSORBAT	5
I.6.EQUILIBRES D'ADSORPTION.....	5

I.6.1.CINETIQUE D’ADSORPTION.....	5
I.6.2.DESCRPTION DU MECANISME D'ADSORPTION.....	5
I.6.3.CAPACITE D’ADSORPTION	6
I.7.ISOTHERMES D’ADSORPTION	7
I.7.1.CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	7
I.7.1.1.Isotherme de type S	7
I.7.1.2.Isotherme de type L	7
I.7.1.3.Isotherme de type H.....	7
I.7.1.4.Isotherme de type C	7
I.7.2.MODELISATION DES ISOTHERMES D’ADSORPTION	8
I.7.2.1.Modèle de Langmuir.....	8
I.7.2.2.Modèle de Freundlich.....	9
I.7.2.3. Modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	9
I.8.THERMODYNAMIQUE D’ADSORPTION	10
I.9.L’ADSORPTION EN MODE STATIQUE.....	11
I.10.L’ADSORPTION EN MODE DYNAMIQUE.....	11
I.10.1.LES PROCEDES D’ADSORPTION.....	11
I.10.1.1.Adsorption en lit fixe	12
I.10.1.2.Adsorption en lit fluidisé	12
I.10.1.3.Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé.....	12
I.10.1.4.Adsorption avec un concentrateur à roue	13
I.11.UTILISATION INDUSTRIELLE DE L’ADSORPTION	13
I.11.1.APPLICATION DE L’ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE	14
I.11.2.APPLICATION DE L’ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE.....	15
I.12.CONCLUSION	15

CHAPITRE II: LA POLLUTION DES EAUX PAR LE FER

II.1.DEFINITION	16
-----------------------	----

II.2.LES PROPRIETES PHYSIQUE DU FER.....	16
II.3.PROPRIETES CHIMIQUES DE FER.....	17
II.3.1.OXYDATION DU METAL.....	17
II.3.2.LES IONS DU FER EN SOLUTION AQUEUSE.....	17
II.3.3.PRECIPITATION	18
II.3.4.OXYDOREDUCTION DES IONS DU FER	18
II.3.5.COMPLEXATION DES IONS FER	19
II.4.SOURCES DU FER DANS L'ENVIRONNEMENT.....	19
II.4.1.SOURCES NATURELLES	19
II.4.2.SOURCES ANTHROPIQUES.....	20
II.5.UTILISATION	20
II.6.EFFETS BIOLOGIQUES ET TOXICITE.....	21
II.7.LE FER DANS LES EAUX SOUTERRAINES.....	21
II.8.LES NORMES A NE PAS DEPASSER.....	22
II.9.CONCLUSION.....	22

CHAPITRE III: GENERALITE SUR L'ARGILE

III.1.INTRODUCTION.....	23
III.1.1.DEFINITION	23
III.2.STRUCTURE CRISTALLINE DES ARGILES	23
III.3.TYPES D'ARGILES.....	24
III.3.1.ARGILES SEDIMENTAIRES	24
III.3.2.ARGILES RESIDUELLES	24
III.4.FAMILLES DES ARGILES	24
III.4.1.LA KAOLINITE	24
III.4.2.LA MONTMORILLONITE.....	25

III.4.3.L'ILLITE	26
III.5.PROPRIETES DE L'ARGILE.....	27
III.5.1.SURFACE SPECIFIQUE.....	27
III.5.2.DEGRE D'HYDRATATION	27
III.5.3.CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE	28
III.6.MECANISME D'ADSORPTION DES CATIONS MINERAUX SUR LES ARGILES	28
III.7.ACTIVATION DES ARGILES.....	30
III.7.1.ACTIVATION PHYSIQUE	30
III.7.2.ACTIVATION CHIMIQUE	30
III.8.DESCRPTION DE L'ADSORPTION DE SURFACE D'ARGILE.....	30
III.9.UTILISATION DES ARGILES	31
III.10.CONCLUSION	32

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE I : L'ADSORPTION DE FER EN MODE DYNAMIQUE

I.1.PREPARATION DE L'ARGILE MODIFIEE.....	33
I.2.SPECTROSCOPIE IR POUR ARGILE MODIFIEE.....	33
I.3.PREPARATION DE LA SOLUTION DE FE(III).....	34
I.4.LE PH DU POINT DE CHARGE ZERO (PH_{PZC})	34
I.5.ADSORPTION DE FER EN MODE DYNAMIQUE.....	34
I.6.RÉSULTATS ET DISCUSSION	35
I.6.1.LE PH DU POINT DE CHARGE ZERO.....	35
I.6.2.EFFET DU DEBIT SUR LES COURBES DE PERCEE	36
I.6.3.EFFET DE LA CONCENTRATION DE FE (III) INFLUENT SUR LA COURBE DE PERCEE	37

CHAPITRE II: L'ADSORPTION DE FER EN MODE STATIQUE

II.1.ISOTHERMES D'ADSORPTION DE FE(III) SUR ARGILE EN MODE
STATIQUE..... 38

II.2.MODELISATION DES ISOTHERMES 38

 II.2.1.MODELISATION DE LANGMUIR 38

 II.2.2.ISOTHERME DE FREUNDLICH..... 39

CONCLUSION GENERALE 23

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux [1].

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions.

Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la catalyse. Les argiles sont caractérisées par leur abondance et leur capacité de rétention de polluants qui font d'eux des objectifs de plusieurs études [2].

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude expérimentale de l'élimination de fer ferrique par Argile modifiée.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

✓ la première partie :

Chapitre I : Notions théoriques sur l'adsorption, principe et isothermes d'adsorption.

Chapitre II : présente les propriétés physiques et chimiques de fer et les normes qu'il ne faut pas le dépassé.

Chapitre III : consacré à la description des propriétés générales du Argiles activées.

✓ La deuxième partie :

Chapitre I : adsorption de Fer en mode dynamique.

Chapitre II : adsorption de Fer en mode statique.

Enfin une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

Partie bibliographique

Chapitre I
Généralités sur le phénomène
d'adsorption

I.1.Introduction

L'adsorption occupe une place importante dans les procédés de séparation, donc il est important de bien connaître ce phénomène pour pouvoir l'utiliser et le développer. Dans ce chapitre, on va commencer par donner des généralités sur l'adsorption, puis essayer de connaître l'importance de la cinétique d'adsorption rapide dans ce genre de réaction et enfin parler du déroulement du phénomène dans deux régimes différents: le régime statique et le régime dynamique tout en exposant quelques équations des modèles d'isothermes d'adsorption pour les deux régimes [3].

I.2.Définition de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [4].

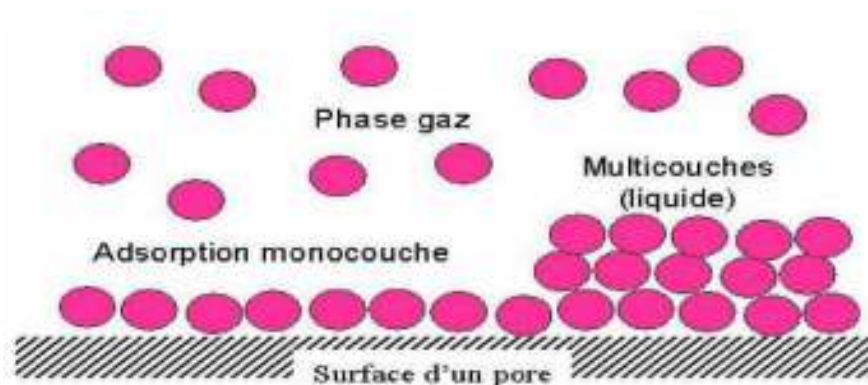


Figure I.1: Phénomène d'adsorption [5].

I.3.Les types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption:

- La physisorption qui est due principalement à des forces physiques;
- La chimie-sorption qui est due surtout à des forces chimiques [6].

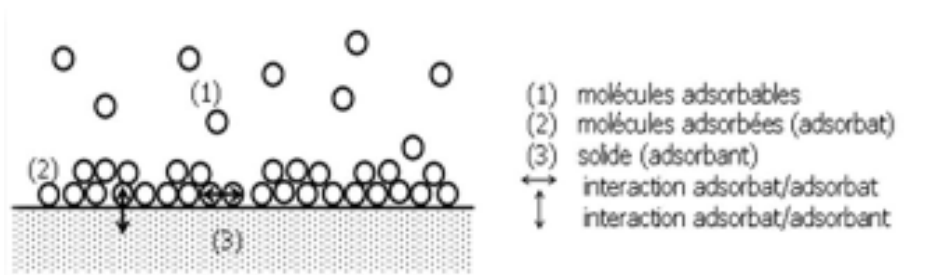
I.3.1.L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals

Est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [7], où les molécules restent entièrement sur

la surface de l'adsorbant. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole [8,9].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [10,11].



La figure I.2: Schéma de l'adsorption physique [12].

I.3.2.L'adsorption chimique ou chimie-sorption

L'adsorption chimique (ou encore adsorption activée) résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbât. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [7]. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 20 et 100 kcal/mole [13].

La chimie-sorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats [10,11].

I.4.Forces d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. Ce champ représente une

énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles (un gaz ou un solide) se fixent à la surface, on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [14].

I.5.Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces facteurs sont:[15]

I.5.1.La concentration

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [16].

I.5.2.Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solide [15].

I.5.3.La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [17].

I.5.4.Influence du paramètre pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [18].

I.5.5.Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [19].

I.5.6. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [20].

I.5.7. Nature d'adsorbant

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [21].

I.6. Equilibres d'adsorption

I.6.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise optimale à un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécialité des interactions physico-chimique entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption [22].

I.6.2. Description du mécanisme d'adsorption

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

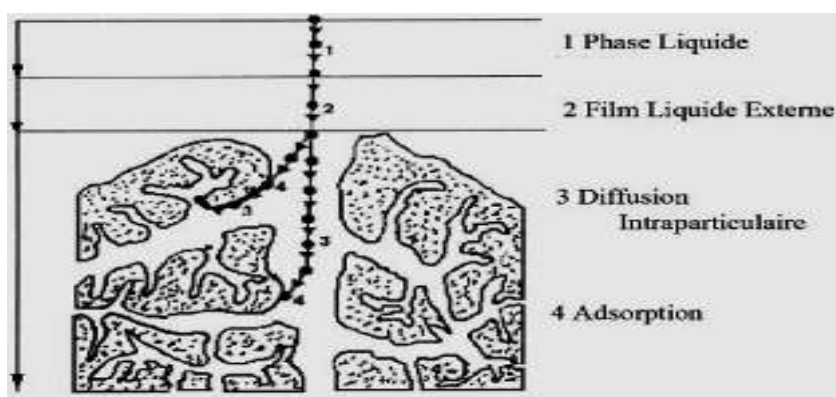


Figure I.3: Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant [23].

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

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 (transfert 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 [24].

I.6.3.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un bio-sorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec [25].

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption [22].

La capacité d'adsorption d'un solide dépend: [26]

- De la surface développée ou surface spécifique du matériau;
- De la nature des liaisons adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction;
- Du temps de contact entre le solide et les solutés.

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente;
- Le poids moléculaire du soluté augmente;
- Le pH diminue pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une augmentation de la solubilité des solutés.

$$Q_t = \left((C_0 - C_t) / m_{\text{adsorbant}} \right)^* v \quad \text{Eq.I.1}$$

Q_t : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant du processus d'adsorption.

$m_{\text{adsorbant}}$: masse d'adsorbant (g).

v : Volume de la solution (litre).

I.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorptions, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative (P/P_0) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [27].

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

I.7.1.1. Isotherme de type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [22].

I.7.1.2. Isotherme de type L

Langmuir normal, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles, dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche [22].

I.7.1.3. Isotherme de type H

Ne commence pas par zéro mais a une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [22].

I.7.1.4. Isotherme de type C

Ligne droite croissante avec le zéro comme d'origine, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [22].

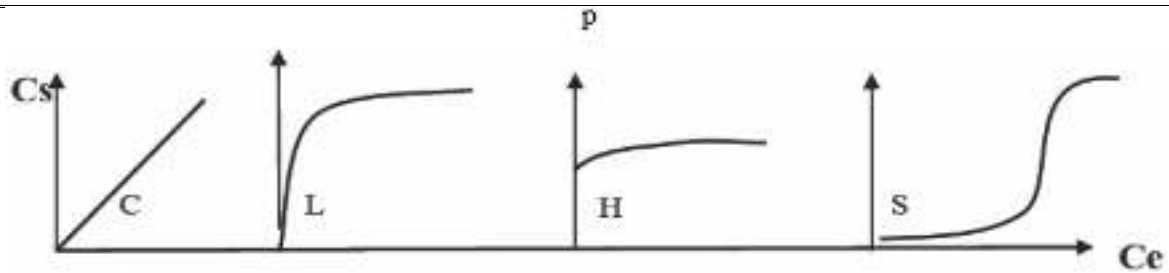


Figure I.4: Allures des isothermes d'adsorption selon Gille [28].

I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.2.1. Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir la théorie de Langmuir permet de vérifier d'isotherme de l'isotherme d'adsorption de type I, ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté a la surface monocouche d'un adsorbant, elle repose sur les hypothèses suivantes [29,30] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- Absence d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [31] :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad \text{Eq.I.2}$$

c_e : Concentration du soluté à l'équilibre.

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

q_m : Capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de monocouche de molécules adsorbées).

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

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en $1/q_m$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e} \quad \text{Eq.I.3}$$

I.7.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation I.4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq.I.4}$$

Où :

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

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre;

C_e : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

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

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad \text{Eq.I.5}$$

En traçant $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_F$ [23].

I.7.2.3. Modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs des molécules adsorbées, représentée sur la figure 5 :

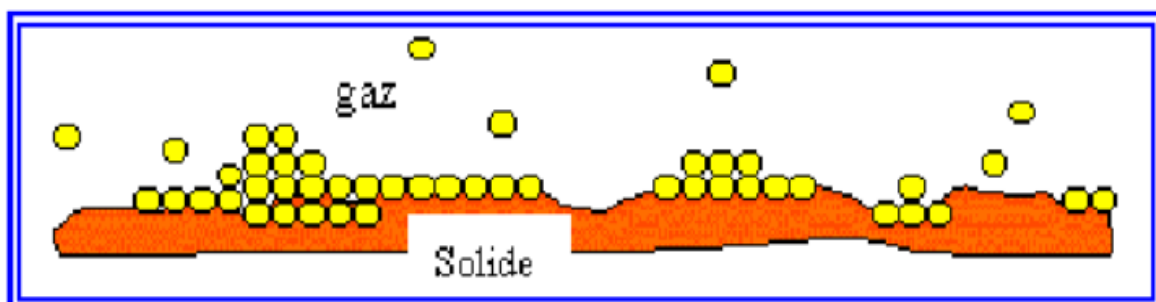


Figure I.5: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [20]

L'isotherme de BET est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur l'hypothèse suivantes :

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- La chaleur d'adsorption à partir de deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{Q_m \cdot A \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (A-1) \frac{C_0}{C_s} \right]} \quad \text{Eq.I.6}$$

Ou :

q: quantité de soluté adsorbée (mg).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l).

A : constant de l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : quantité ultime de adsorbé (mg) [32].

I.8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus Thermique. Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimie-sorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff.

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

Avec

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

K_c : constante d'équilibre,

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole),

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K⁻¹),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât,

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K) [33].

I.9.L'adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être dans un premier temps approché par des essais discontinus (batch test). ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, ou le liquide est mis au contact de l'adsorbant.

Ces essais permettant, en particulier, de juger l'efficacité de différents adsorbants, de déterminer leur temps d'équilibre et d'estimer les concentrations résiduelles que l'on pourra atteindre en polluant.

Le tracé des isothermes d'adsorption est utile pour juger de l'efficacité d'un traitement ; les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques [3].

I.10.L'adsorption en mode dynamique

Les procédés de séparation par adsorption sont conduits au moyen de colonnes remplies d'adsorbant appelées adsorbants. Comme dans la majorité des cas, l'adsorbant n'est pas mis en mouvement, on parle de lit fixe. Le flux gazeux ou liquide à traiter s'écoule dans le lit sous certaines conditions de température, pression et vitesse.

La connaissance des équations d'équilibre d'adsorption est donc insuffisante pour déterminer le comportement de l'adsorbant et en conséquence pour contrôler et/ou prédire les résultats de la séparation [34].

L'hydrodynamique de la colonne est liée aux fluides et à la colonne utilisée, Les principaux paramètres qui interviennent sont :

- La nature des fluides (état, viscosité, densité),
- Le débit des fluides,
- Les grandeurs géométriques de la colonne (hauteur, diamètre),
- Les caractéristiques du garnissage (type, taille, densité, etc.) [35].

I.10.1.Les Procédés d'adsorption

Il existe plusieurs d'adsorbants, la nature et la configuration d'un adsorbant dépend avant tout de son application [34].

L'adsorption se fait en lit fixe, en lit fluidisé, sur concentrateur à roue encore par injection directe dans les effluents gazeux [16].

I.10.1.1. Adsorption en lit fixe

L'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus ancienne et la plus répandue, le procédé comporte deux colonnes, l'une étant l'adsorption et l'autre en désorption. Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticale et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant lorsque la masse de l'adsorbant est très importante, les colonnes d'adsorption peuvent être placées horizontalement, l'adsorbant est alors sous forme de couche parallélépipédique horizontales [34].

Le flux de gaz à traiter traverse le lit, la longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé visé et appelée longueur critique, elle définit la zone d'adsorption. À son extrémité le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant.

Lorsque le front d'adsorption arrive à l'extrémité du lit, on retrouve en aval le composé que l'on veut adsorber. On atteint le seuil de claquage, ou la rupture ou encore la percée. Le ratio de masse adsorbée sur la masse d'adsorbant définit la capacité dynamique d'adsorption inférieure à la capacité statistique [16].

I.10.1.2. Adsorption en lit fluidisé

Cette technique repose sur le maintien de bas en état de fluidisation au moyen de l'effluent à traiter. La phase solide est maintenue en suspension par le flux gazeux, l'adsorbant se doit de présenter une bonne résistance à l'abrasion [16].

Le procédé peut fonctionner en contenu. Les particules d'adsorbant qui sont saturées s'écoulent par gravité dans une zone de régénération où l'adsorbant entre en contact avec un échangeur thermique parcouru par un fluide chaud (120 à 250 °C). L'adsorbant et régénéré est envoyé mécaniquement en haut de la colonne [34].

I.10.1.3. Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé

Pour le lit mobile, l'adsorbant se déplace dans la colonne d'adsorption à contre-courant de l'effluent à traiter. Ainsi, l'adsorption et la régénération peuvent avoir lieu dans la même colonne. Un procédé d'adsorption en lit mobile existe pour l'élimination des dioxines dans les fumées d'un incinérateur d'ordures ménagères.

Un coke active, n'est pas régénéré. Il est soit détruit, soit stocké. Contrairement au lit mobile avec le lit mobile simulé l'adsorbant n'est pas déplacé. C'est le déplacement des points

d'alimentation et de soutirage entre plusieurs lits fixes d'adsorbant qui simule le déplacement de l'adsorbant. Les lits mobiles simulés sont utilisés depuis longtemps pour la séparation des xylènes ainsi pour la séparation de glucose-fructose. Ils connaissent actuellement de nouveaux développements à plus petite échelle pour des séparations à haute valeur ajoutée, notamment des séparations chirales [34].

I.10.1.4. Adsorption avec un concentrateur à roue

Il s'agit d'un véritable lit mobile qui réalise l'adsorption et la désorption en continu. Le procédé comprend un lit fixe tournant sur son axe à très faible vitesse (de l'ordre de 2 tours/heure) et dont le rapport diamètre (de l'ordre de quelques mètres) sur épaisseur est élevé. L'adsorbant se présente, parfois, sous la forme d'un monolithe (type nid d'abeille) sur lequel est déposé l'adsorbant (charbon ou zéolite). Une grande partie du lit tournant est en adsorption, tandis qu'un petit secteur, protégé du flux de gaz à traiter par un captage, est en régénération au moyen d'un gaz chaud. Ainsi au cours d'une rotation, le lit est successivement en étape de régénération. Un schéma d'un concentrateur à roue donné par la figure suivante :

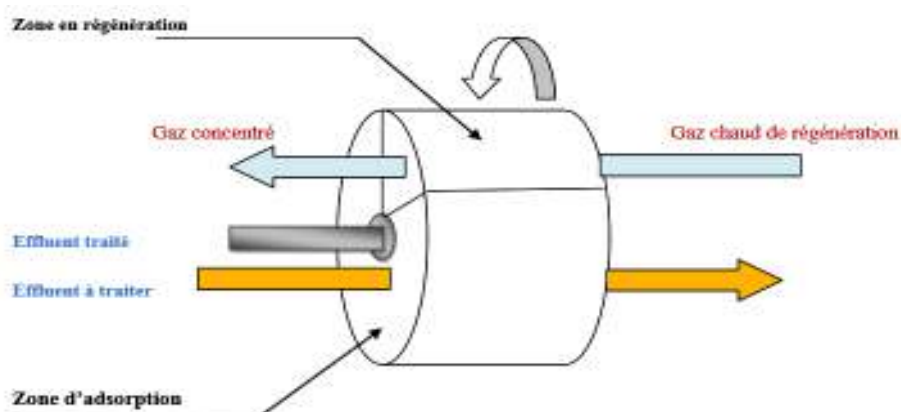


Figure I.6: Schéma d'un concentrateur à roue [33].

Ce type de procédé est particulièrement bien adapté pour des flux de faibles concentrations et de grand car débits car il n'y a pas besoin de vannes pour diriger le gaz (au contraire des colonnes, ou il faut basculer les flux périodiquement) [34].

I.11. Utilisation industrielle de l'adsorption

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

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes.

- La rétention des composants à très faibles concentrations, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
 - Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
 - Le raffinage des produits pétroliers.
 - La catalyse de contact.
 - La déshumidification et la désodorisation de l'air.
 - La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
 - La décoloration des liquides.
 - La chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basées sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné).

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique [4].

I.11.1. Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbant est par nature intermittent et doit comporter deux phases :

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne: point de rupture ou point de fuite.
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbant.

A titre d'exemple, on peut citer:

- Le stockage des gaz permanents;
- Fractionnement des mélanges gazeux;
- La récupération des solvants;
- Dessiccation des gaz;
- La purification de l'hydrogène [4].

I.11.2. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses.

Les traitements les plus importants concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination : des métaux lourds, des odeurs);
- La dessiccation des produits organiques industriels [4].

I.12. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de connaître des données du phénomène d'adsorption, de comprendre les phénomènes qui se déroulent lors d'une adsorption en régime statique et lors d'une adsorption en régime dynamique.

Les modèles d'isothermes d'adsorption les plus utilisés ont été exposés pour les deux modes afin d'être appliqués ultérieurement [3].

Chapitre II

La pollution des eaux par le Fer

II.1. Définition

Le Fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le Fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques [36]. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau [37].

II.2. Les propriétés physique du Fer

Le Fer un métal qui, en fonction de la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques:

- Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (Fer α ou Ferrite);
- À partir de 912°C, il devient cubique à faces centrées (Fer γ ou austénite);
- Au-delà de 1394°C, il redevient cubique centré (Fer δ);
- La transformation en Fer ϵ (structure hexagonale compacte) se produit à température ambiante à 130 kilobars [38].

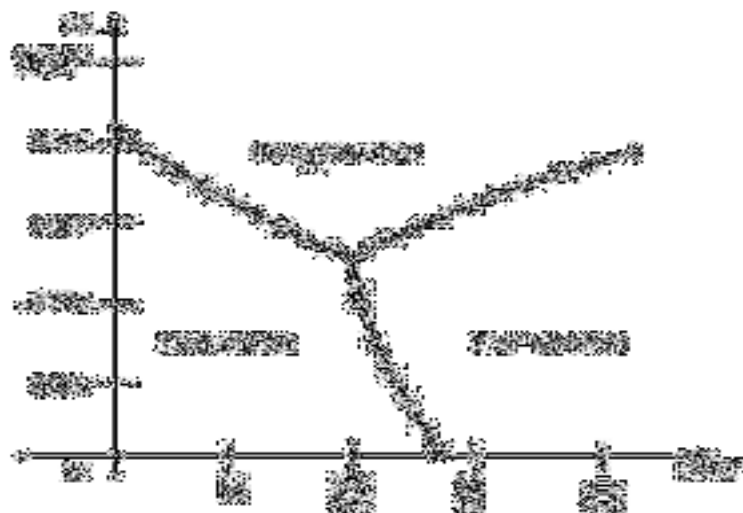


Figure II.1: Les phases solides du Fer en fonction de la pression et de la température [39].

- Le Fer est ferromagnétique: les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce

champ. Des courants de convection dans la couche externe du noyau terrestre (noyau externe), de «l'alliage» liquide principalement Fer-nickel, sont supposés être à l'origine du champ magnétique terrestre [40].

- Il a une dureté entre 4 et 5 sur l'échelle de Mohs.

Tableau II.1: Propriétés physique de Fer [41].

Etat ordinaire	Solide ferromagnétique
Point de fusion	1538°C
Point d'ébullition	2861°C
Energie de vaporisation	349.6 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7.09 10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	7.05 pa
Vitesse de son	4910 ms ⁻¹ à 20° C

II.3. Propriétés chimiques de Fer

II.3.1. Oxydation du métal

Le Fer combiné à l'oxygène, s'oxyde, suivant les conditions en trois oxydes de Fer :

- L'oxyde de Fer(II) FeO « oxyde ferreux ».
- L'oxyde de Fer(III) Fe₂O₃ « oxyde ferrique ».
- L'oxyde de Fer (II, III) Fe₃O₄ « oxyde magnétique ».

À l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille, constitué d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, qu'on peut écrire Fe₂O₃.nH₂O et FeO(OH).nH₂O respectivement. La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement [42].

II.3.2. Les ions du Fer en solution aqueuse

En solution aqueuse, l'élément chimique Fer est présent sous forme ionique avec deux valences principales :

- Fe²⁺ (l'ion Fer(II), anciennement appelé ferreux). Suivant l'environnement chimique en solution, il peut prendre différentes couleurs. La solution obtenue par dissolution de sel de Mohr, par exemple,

présente une couleur vert pale. Une telle solution est stable pour les pH inférieurs à 6. Pour un pH supérieur à cette valeur, l'hydroxyde de Fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite.

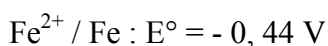
• Fe^{3+} (l'ion Fer (III), anciennement appelé ferrique). Les solutions de chlorure de Fer (III) sont oranges, et celle de nitrate de Fer (III) sont incolores. Ces solutions doivent avoir un pH inférieur à 2 car l'hydroxyde de Fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est peu soluble [42].

II.3.3.Précipitation

Un certain nombre d'ions conduise à la précipitation des ions du Fer en solution. L'ion hydroxyde HO^- est de ceux-là (voir ci-dessus). L'ion sulfure S^{2-} permet de former le sulfure de fer(II) FeS , le sulfure de Fer (III) et Fe_2S_3 pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H_2S [42].

II.3.4.Oxydoréduction des ions du Fer

Les potentiels de référence des couples du Fer sont :



Cela indique que le Fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. Il s'oxyde d'autant plus vite que le pH est bas.

Cela indique également qu'en présence de dioxygène dissous ($E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,3 \text{ V}$, les ions Fer(II) ne sont pas stables non plus.

Ces potentiels de référence changent en fonction des ions présents en solution, surtout si les constantes de stabilité des complexes correspondant en Fe(II) et Fe(III) sont notablement différentes.

L'oxydoréduction est une manière de titrer les ions Fer(II), par exemple par les ions cérium(IV) (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) ou par les ions permanganate MnO_4^- (couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide sulfurique).

Bien que la réduction en Fer métallique des ions du Fer soit possible, elle est rarement pratiquée à partir de solution aqueuse [42].

II.3.5.Complexation des ions Fer

De nombreux complexes du Fer en solution aqueuse se forment facilement, par simple addition du ligand (au bon pH). Parmi les complexes les plus courants se trouvent ceux impliquant les ligands :

- Ion cyanure CN^-
- Ion fluorure F^-
- Ions thiocyanate SCN^- [42].

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du Fer [43].

Nom	Fer
Symbole	Fe
Numéro atomique	26
Poids atomique	55.845
Valences	II, III
Point de fusion	1538°C
Point d'ébullition	2861°C
Densité	7.87
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pression de vapeur	7.05Pa
Classification	Métal de transition

II.4.Sources du Fer dans l'environnement

II.4.1.Sources naturelles

Le Fer (Fe) est le quatrième élément de la croûte terrestre par ordre d'abondance. Les minerais de Fer les plus répandus sont: l'hématite ou minerai rouge (Fe_2O_3), qui comprend 70% de Fer; la limonite ou minerai brun ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), contenant 42% de Fer; la magnétite ou minerai magnétique (Fe_3O_4), particulièrement riche en Fer; la sidérite ou minerai spathique (FeCO_3); la pyrite (FeS_2), le plus répandu des sulfures minéraux; et la pyrrhotite ou pyrite magnétique (FeS). La contamination des eaux résulte du dépôt des particules atmosphériques provenant de différentes sources et le lessivage produit par les eaux de pluie lorsqu'elles traversent les sols ou les roches contenant du Fer est également responsable de la contamination des eaux [44].

II.4.2.Sources anthropiques

Les principales sources anthropiques sont [45] :

- Les rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques).
- Corrosion des canalisations métalliques ou existence de dépôts antérieurs.
- Les fumées incluant du trioxyde de fer peuvent être émises lors de certains procédés industriels. Par exemple : en fonderie et dans le soudage à arc électrique.

II.5.Utilisation

Le Fer est largement utilisé dans la technologie et l'industrie généralement sous forme d'acier.

On le trouve [46] :

- Dans la construction métallique.
- Dans la construction automobile (carrosserie de voiture).
- Dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes) et il est aussi utilisé en électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique ,cassette audio).
- En pharmacie: le Fer est utilisé en tant que médicament, Il est utilisé dans les cas de carences en Fer (dites «carence martiale») pouvant provoquer une asthénie, voire une anémie ferriprive. Il peut être donné par voie orale ou en injection.
- En chimie: comme catalyseur (procédées d'oxydation avancée) traitement des eaux usées (coagulation /floculation).
- Dans l'industrie il est utilisé:

Traitement de l'eau: chlorure ferrique/manganèseo

Traitement par liqueur dense

- Engrais/pesticides: manganèse/magnétite.
- Catalyse: magnétite/hématite/manganèse.
- Peinture: oxyde de Fer , baryte.
- Agent oxydant: manganèse.

Le Fer est un oligo-élément et fait partie des sels minéraux indispensables qu'on retrouve dans les aliments, mais peut être toxique sous certaines formes (saturnisme par exemple) [37].

L'utilisation du Fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, le Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de Fer métallique et d'oxydes depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes) [43].

II.6.Effets biologiques et toxicité

Le Fer dans les eaux semble avoir un effet de stimulation sur la croissance algale vis à vis des poissons, la toxicité du Fer dépend du pH et est reliée au dépôt d'hydroxyde ferrique sur les branchies.

Vis à vis des organismes inférieurs et microorganismes, la limite de toxicité est considérablement plus élevée et dans le plus défavorable des cas est de l'ordre de 80 mg/L. Le Fer à une concentration de 0.52 mg/L cause la mort d'œufs de poissons incubés. Celle-ci résulterait d'une précipitation du Fer sous forme d'oxydes sur la membrane de l'œuf [47].

Le Fer est un oligo-élément indispensable à la vie et, de ce fait, il est indispensable dans le régime alimentaire de l'homme et des mammifères, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0.3 g/l, parce que ce n'est pas bon pour le système digestif [48]. La présence de Fer à de trop fortes concentrations dans l'eau, si elle ne présente pas de problèmes de toxicité entraîne divers inconvénients : goût et odeur désagréables et plus particulièrement dans les systèmes de distribution d'eau, des dépôts dans les canalisations favorisant le développement de bactéries filamenteuses dont la présence peut être gênante dans certaines eaux à usage industriel.

L'exposition chronique au Fer d'où l'inhalation des poussières risque une atteinte pulmonaire (sidérose). La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'œil touché, elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact [47, 49].

II.7.Le Fer dans les eaux souterraines

Le Fer dans les approvisionnements ruraux d'eaux souterraines est un problème courant: ses concentrations s'étendent de 0 à 50 mg/L, alors que l'OMS recommandent un niveau de Fer inférieur à 0.3 mg/l. Le Fer se trouve naturellement dans la couche aquifère mais les concentrations, dans les eaux souterraines, peuvent augmenter du fait de l'activité des hommes (forage, ...). Les

eaux souterraines infester de Fer ont souvent une coloration orange. Ces eaux entraînent des problèmes de décolorations et ont un goût désagréable qui se ressent dans l'eau du robinet ou dans la préparation de nourriture.

Le Fer dissous dans les eaux souterraines est sous la forme réduite du Fer II. Cette forme est soluble et, normalement, ne pose aucun problème par elle-même. Le Fer II est oxydé en Fer III par le contact avec l'oxygène de l'air ou par l'action de bactérie. Le Fer III précipitent ensuite sous forme d'hydroxydes insolubles dans l'eau. Ils sont de couleur rouge rouille et causent la souillure et le colmatage des écrans, des pompes, des tuyaux, etc. Si les dépôts d'hydroxyde de Fer sont produits par des bactéries alors ils sont collants et les problèmes de taches et de colmatages deviennent encore pire. La présence de bactéries de Fer peut être indiquée par la présence de boue rouillé sur le lieu de travail, par une diminution du débit d'eau et une odeur nauséabonde, des dépôts gluants pouvant provoquer des problèmes de blocages [50].

II.8.les normes à ne pas dépasser

La législation en vigueur impose une norme maximale à 200 microgrammes de Fer par litre d'eau ($\mu\text{g/l}$). Au-delà de cette norme, le Fer n'est pas nécessairement nocif pour la santé [51]

Ce niveau de 0,2 mg/L, s'il est respecté, semble trop faible pour présenter un risque pour la santé. Des taux plus élevés de Fer, en revanche, pourraient augmenter les risques de maladies cardiovasculaires et de cancers. Par exemple on sait que le métal non absorbé favorise la production dans le côlon de radicaux libres, ces agents du vieillissement cellulaire. En réagissant avec la flore colique, le Fer pourrait se comporter comme un facteur de risque du cancer [52].

Le Fer, en trop grande quantité, est également impliqué dans plusieurs maladies neurodégénératives comme Alzheimer et la Chorée de Huntington. La réduction de la quantité de Fer à l'intérieur des neurones permet de diminuer les symptômes chez les malades souffrant d'une de ces deux maladies [53].

II.9.Conclusion

Dans ce chapitre nous représente les caractérisations de Fer et lors effets biologiques et toxicité sur la santé et l'environnement, et les normes qu'il ne faut pas dépassé.

Le Fer présenté dans l'eau souterrains naturellement mais la concentration peuvent augmenter du fait de l'activité humains.

Chapitre III
Généralité sur l'Argile

III.1.INTRODUCTION

III.1.1.Définition

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [54].

Les argiles : sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est 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 [55].

III.2.Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllo silicates plus ou moins hydratés et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 (T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) [56].

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et d'hydroxyle, constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou des plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante.

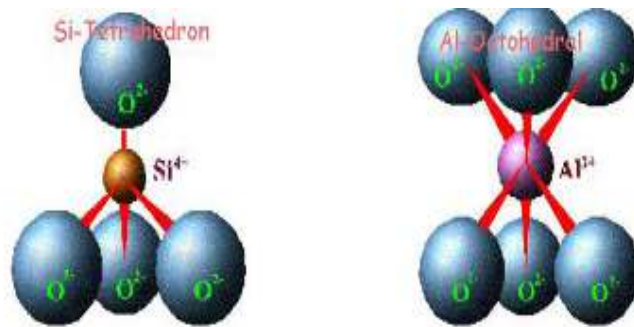


Figure III.1 : Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile [57].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [58].

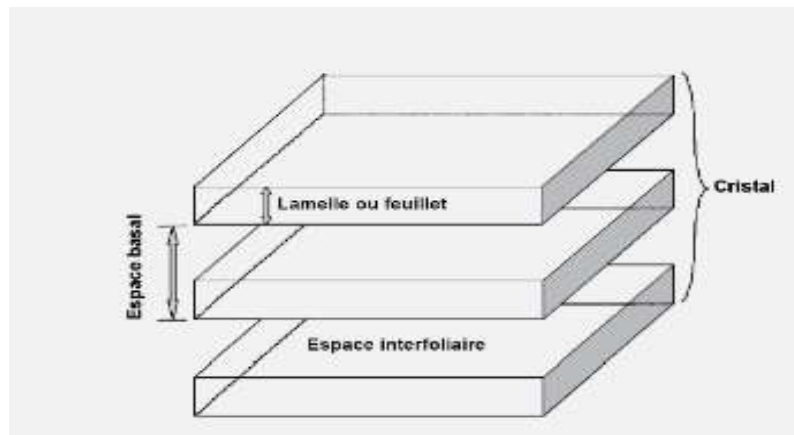


Figure III.2 : Structure générale des phyllosilicates [58].

III.3.Types d'argiles

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [59].

III.3.1.Argiles sédimentaires

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur [60].

III.3.2.Argiles résiduelles

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique [60].

III.4.Familles des argiles

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer trois grandes familles [61].

III.4.1.La kaolinite

La kaolinite est considérée comme étant un minéral argileux 1 :1 car les feuillets sont empilés en alternance [62] ; n'offre aucune substitution elle ne présente de charges négatives qu'en bordure des feuillets sa capacité de fixation est faible [63].

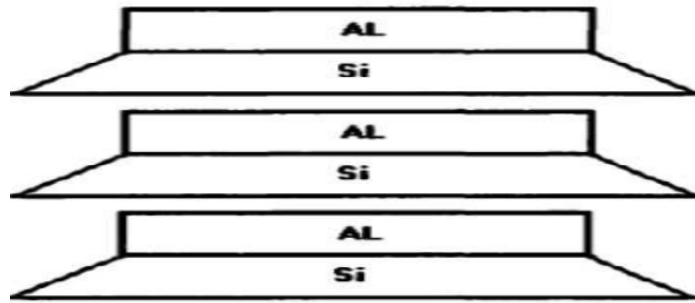


Figure III.3 : Schéma de la structure de la kaolinite [64].

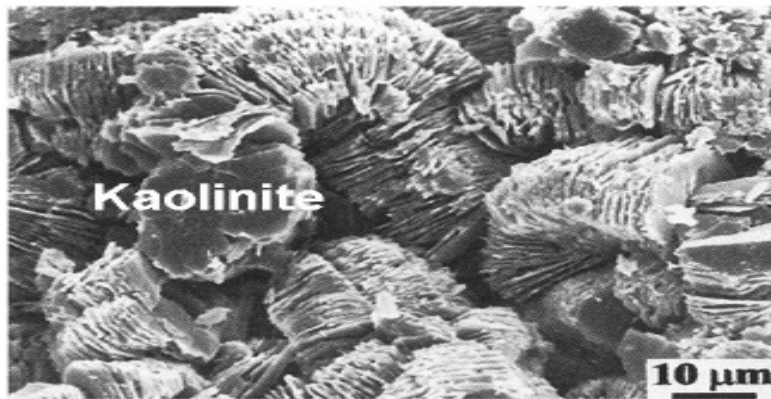


Figure III.4 : structure de la kaolinite [65].

III.4.2.La montmorillonite

Au contraire a des substitutions dans la couche d'alumine, et ses feuillets, faiblement liés, peuvent s'écarter de 14 à 20Å ; sa capacité de fixation et d'échange est élevée (10 à15 fois plus forte que celle de la kaolinite), les ions pouvant se fixer, et s'échange, sur les surfaces extérieures mais aussi intérieures des feuillets. Ce sont donc des argiles possédant trois feuillets par couche qui sont reconnues comme ayant une structure 2:1. Cependant, contrairement à la montmorillonite, les espaces entre les couches de l'illite sont reliés par un atome de potassium [64].

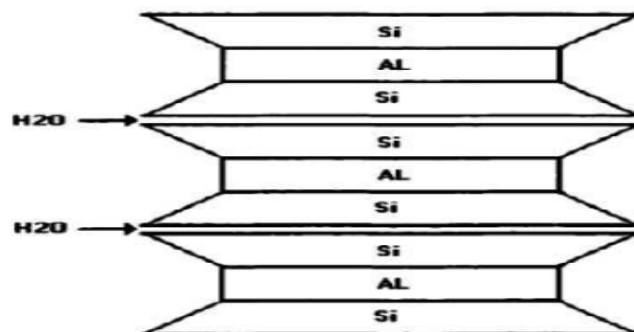


Figure III.5 : Schéma de la structure de la montmorillonite [64].

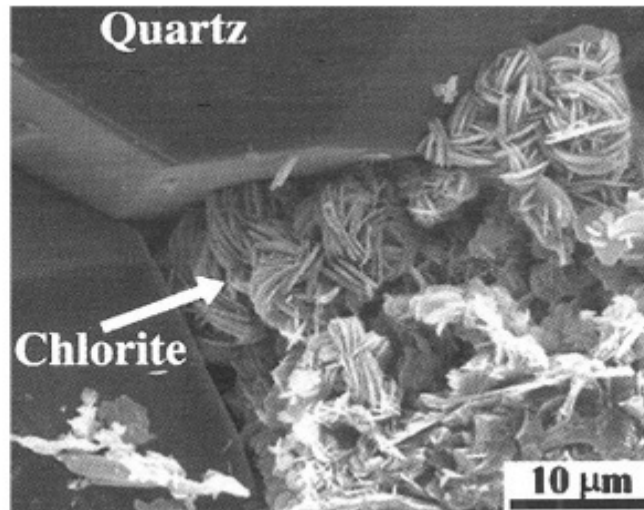


Figure III.6 : Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite » [65].

III.4.3.L'illite

Enfin présente la même structure que la kaolinite, mais du fait de substitutions dans les couches de silice, à des feuillets plus énergiquement serrés entre lesquels certains ions peuvent se fixer mais sans pouvoir s'échanger (ion K « rétrogradés »). Sa capacité de fixation n'est que le double de celle de la kaolinite [64].

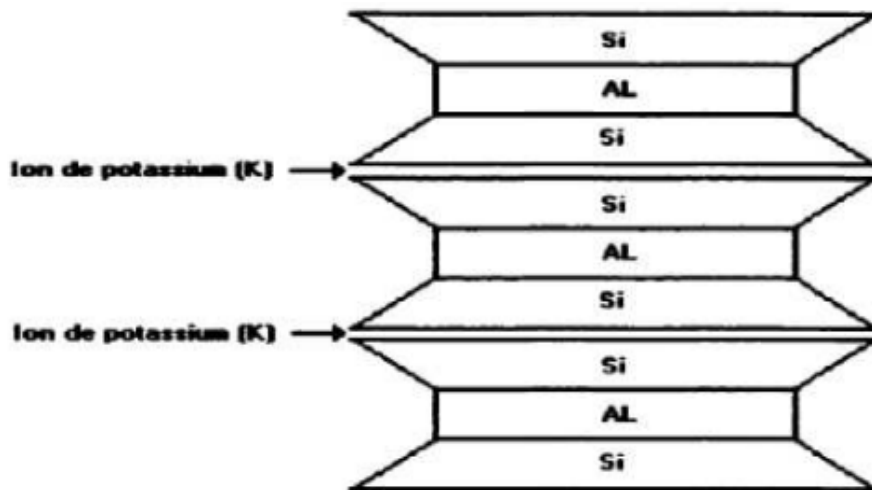


Figure III.7 : Schéma de la structure de l'illite [64].

On la reconnaît donc comme ayant une structure 2:1:1. Étant donné que l'eau peut pénétrer entre les couches, le chlorite peut être gonflant. Or, elle n'est pas aussi active que la montmorillonite [66].

III.5. Propriétés de l'Argile

III.5.1. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.

- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité [67].

Les argiles se présentent sous trois formes :

- En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ième}}$ de la longueur.

- En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à $1/20^{\text{ième}}$ de la longueur.

- En aiguilles, deux dimensions identiques et la $3^{\text{ième}}$ beaucoup plus grande (assez rare) [68].

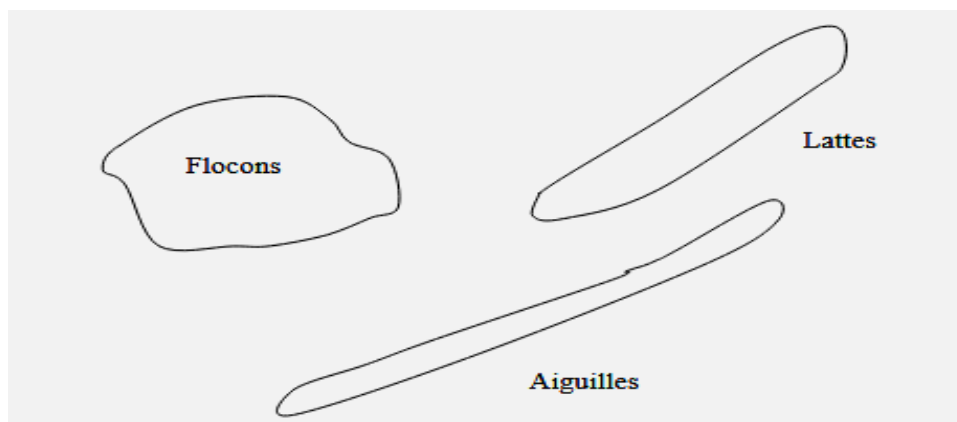


Figure III.8 : Forme des particules argileuses [68].

III.5.2. Degré d'hydratation

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

pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau [68].

III.5.3.Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charge négatives susceptible de fixe des cations de cette manière. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre des cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [32,69].

Tableau III.1 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces Minéralogiques [69].

Echantillons	CEC (meq/100)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

III.6.Mécanisme d'adsorption des cations minéraux sur les argiles

Trois mécanismes différents ont été proposés chacun d'entre eux à lui seul ne suffit à expliquer les différents phénomènes d'adsorption rencontrés. Selon l'élément considéré, un ou plusieurs de ces mécanismes peuvent être mis en jeu [70].

- **Premier cas**

Il peut y avoir rupture de liaisons au bord des feuillets d'alumino-silicates : ces ruptures de liaisons créent des charges non compensées au sein de la structure. Ce défi électrique peut alors être comblé par l'adsorption de cations. Ces liaisons rompues se trouvent toujours sur des plans de l'argile qui ne correspondent pas à des surfaces de clivage.

Plus les particules argileuses ne sont petites et plus le nombre de liaisons rompues augmente, la capacité d'échange qui en résulte augmente également.

Les distorsions pouvant survenir sur les feuillets tendent également à accroître le nombre de liaisons rompues. On peut donc s'attendre à ce que la capacité d'échange croisse quand le degré de cristallinité décroît.

Dans le cas des minéraux de type kaolinite et halloysite, les liaisons rompues sont la raison majeure expliquant les phénomènes d'échange d'ion.

Pour ceux de type illite, chlorite et attapulgite, c'est également une cause importante bien que des substitutions à l'intérieur des feuillets puissent intervenir également, dans les argiles peu cristallines.

Dans les sméctites, montmorillonites et vermiculites, les liaisons rompues n'ont que peu de responsabilité (20 % environ) dans les phénomènes d'échange de cations.

- **Deuxième cas**

Il peut y avoir substitution à l'intérieur de la structure en feuillets certains Si^{4+} peuvent être remplacés par des Al^{3+} dans les feuillets silicate, et certains Al^{3+} remplacés par des Mg^{2+} dans le feuillet gibbsite, il en résulte l'apparition de charges négatives à l'intérieur de la structure de l'argile. Cet excès de charge négative pourra être compensé par l'adsorption de cations. Les cations échangeables qui résultent de substitution dans le feuillet, se trouvent principalement dans les plans de clivage des argiles. Les charges négatives résultant de substitutions dans les feuillets, octaédrique exercent leur attraction à plus grande distance que celles résultant de substitutions dans le feuillet tétraédrique.

En conséquence, les cations retenus par des forces résultant de substitutions dans le feuillet tétraédrique seront plus retenus que les autres. Dans certains cas, les cations retenus par des forces créées par la substitution d'un silicium par un aluminium pourront être pratiquement non échangeables.

Dans les smectites, montmorillonites et vermiculites, les substitutions à l'intérieur des feuillets sont à l'origine d'environ 80% de la capacité totale d'échange de cations.

- **Troisième cas**

Il peut y avoir rupture des liaisons O-H des groupements hydroxydes se trouvant à la surface des feuillets : l'hydrogène des groupements hydroxyles peut être remplacé par un cation; ce cation à son tour pourrait être échangé, bien qu'à priori sa liaison avec l'hydrogène de l'hydroxyle soit relativement forte.

Dans les kaolinites et halloysites, ce phénomène intervient pour une part importante en raison de la présence d'un feuillet d'ion hydroxyle sur un des côtés du plan de clivage de base [71].

III.7.Activation des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide) [72].

III.7.1.Activation physique

L'activation physique (thermique) est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau inter foliaire est presque total à 220 °C environ tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000 °C. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [73, 74].

III.7.2.Activation chimique

Dans une activation chimique (acide), on utilise généralement des acides forts, tel que l'acide sulfurique l'acide chlorhydrique l'acide phosphorique ou l'acide nitrique L'activation aux acides forts provoque la digestion de la partie cristalline la plus vulnérable aux acides, se traduisant par la formation d'espaces vides dans le matériau argileux, appelés pores [27].

III.8.Description de l'adsorption de surface d'Argile

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces : les faces basales (plans (00l)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

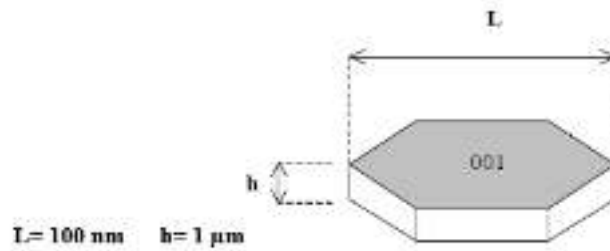


Figure III.9 : Structure d'une plaquette de kaolinite [75].

A charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption [76].

III.9.Utilisation des Argiles

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important face aux divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure 11):

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exp. rétention du ¹³⁷Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- Rôle dans la santé [60 ,77] .



Figure III.10 : Rôle des argiles dans l'environnement [78].

III.10.Conclusion

Dans ce chapitre on a donné des informations générales sur l'argile, sa structure cristalline, ses types et comment on peut l'activer.

L'argile a un rôle très important pour l'environnement, est un dépolluant de la matière organique et utilisable dans les sols contaminés par les radioactifs.

PARTIE PRATIQUE

Chapitre I :
**L'adsorption de Fer en mode
dynamique**

I.1.Préparation de l'argile modifiée

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot d'argile provenant du gisement de Ain M'lila (Om Bouaghi-Algérie).

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par argile-Na.

La modification de l'argile a été faite par insertion d'un tensioactif cationique dans l'espace interfoliaire de l'argile dans le but d'augmenter sa surface spécifique.

I.2.Spectroscopie IR pour argile modifiée

Les spectres ont été réalisés entre 4000 et 400 cm^{-1} . La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr). Le spectre de notre échantillon est donné par la figure (1).

- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Dans notre cas, ce pic apparaît à 914 cm^{-1} .
- Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} , correspondant au quartz, demeurent observables pour les deux argiles.
- L'existence d'un pic intense centré à 3618 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des OH dans Al_2OH . Ce pic est particulièrement caractéristique de la palygorskite et dénote clairement sa nature dioctaédrique.
- Les bandes à 3622 et 912 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques [79] et elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [80].

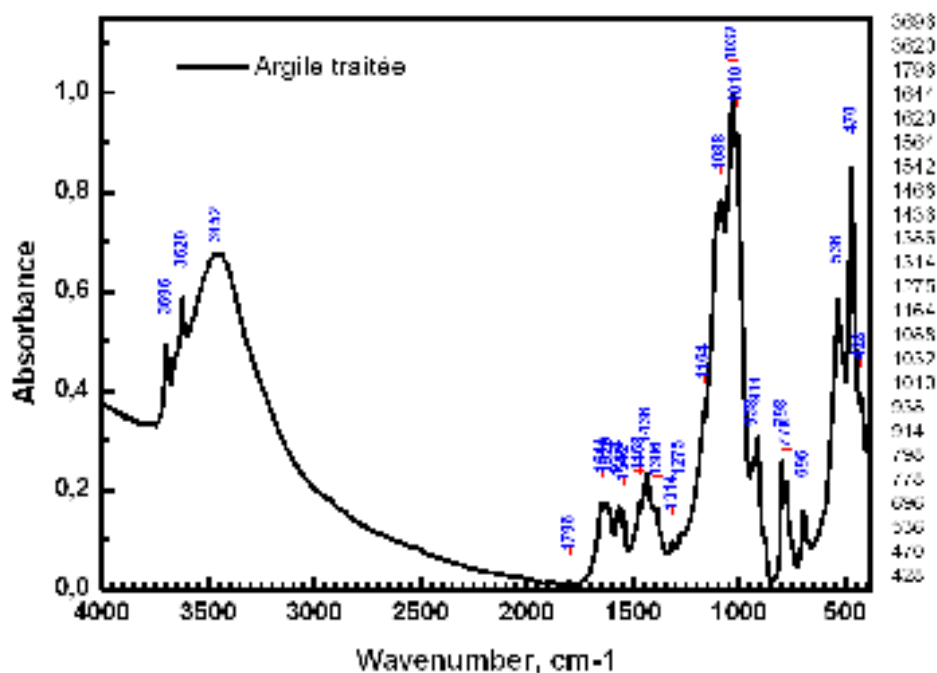


Figure I.1 : Spectre de FTIR de l'argile modifiée.

I.3. Préparation de la solution de Fe(III)

Une solution mère de Fe(III) a été préparée (1000 mg/L) en dissolvant la quantité requise de chlorure ferrique (FeCl_3) dans de l'eau bidistillée.

I.4. Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est crucial dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [1,2]. Un moyen rapide et facile de déterminer le pH_{pzc} est de placer 10 ml d'eau distillée dans des flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun d'eux (valeurs entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou de HCl (0,1 M). Ensuite, 0,5 g de l'argile a été ajouté à chaque ballon. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h, puis le pH final est déterminé. Les valeurs de pH initiales (pH_i) sont tracées en fonction des valeurs de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$, l'intersection de la courbe avec l'axe passant par le zéro étant donné le point isoélectrique [81].

I.5. Adsorption de fer en mode dynamique

L'utilisation de colonnes dans l'étude d'adsorption dynamique est une méthode analytique relativement rapide et reproductible. Dans ce système, une étude d'adsorption à flux continu a été menée dans une colonne en tube de verre Pyrex comme le montre la figure 2, avec un diamètre intérieur de 2,5 cm et une hauteur de 20 cm, alimentée par une pompe péristaltique avec une

solution de Fer (III) . La solution traitée est collectée pour analyse et testée à température ambiante de 25 °C, la profondeur du lit d'argile est 3,5 cm, les débits de la solution sont 5, 10 et 20 ml/min et les concentrations de Fe(III) sont 0,01, 0,03, et 0,05 mol/L.

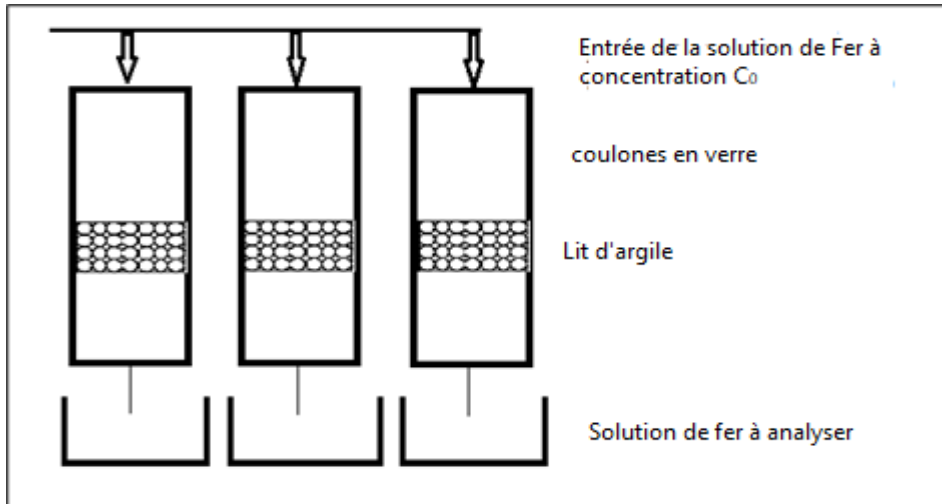


Figure I.2 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode dynamique.

I.6.RÉSULTATS ET DISCUSSION

I.6.1.Le pH du point de charge zéro

La figure 3 montre que la valeur pH_{pzc} est d'environ 5,6. Le pH de la solution (6,49) est supérieur à pH_{pzc} (5,6). Par conséquent, la surface du argile est chargée négativement, ce qui implique l'attraction d'adsorbats chargés positivement et l'augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant [82].

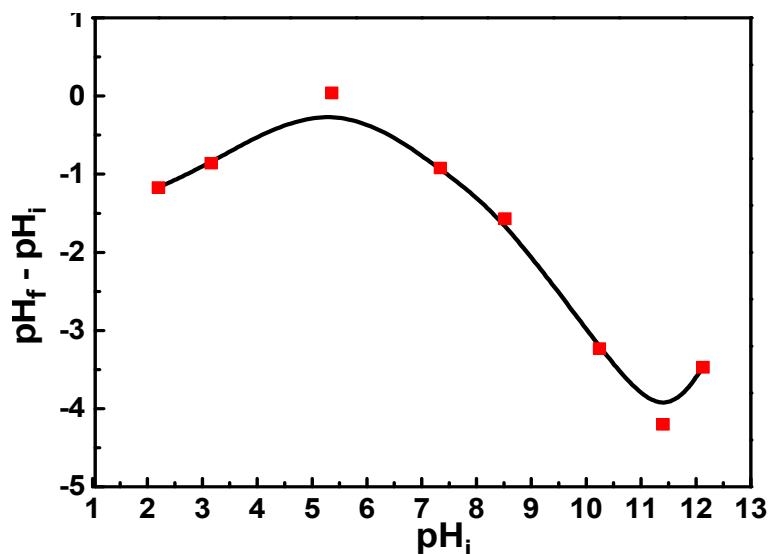


Figure I.3 : Point isoélectrique d'argile utilisée.

I.6.2. Effet du débit sur les courbes de percée

Les courbes de percée ont été obtenues pour l'adsorption de Fe (III). La concentration normalisée de Fer ferrique (C_t/C_0) en fonction du temps à différents débits est représentée sur la Figure 4. La forme des courbes de percée est identique pour les trois débits (5, 10 et 20 ml/min). On a constaté que la percée se produisait plus rapidement avec un débit plus élevé, les courbes comportent deux parties, la première caractérise la rétention, où l'efficacité est maximale, donc la concentration en sortie de colonne en soluté est faible; la deuxième partie caractérise la diminution de l'efficacité du lit de l'argile, qui indique le début de la saturation de l'adsorbant. Cependant, on constate que les conditions opératoires ont une influence sur la capacité d'adsorption. En fait, le temps de saturation de l'argile diminue avec l'augmentation du débit. La saturation du lit fixe est rapidement atteinte pour le flux le plus rapide, et le temps de saturation diminue de 330 min à 140 min avec une augmentation du débit de 5 ml/min à 20 ml/min. L'adsorption était rapide à un débit plus faible en raison de la disponibilité de sites de réaction près de la surface de particules capables de capturer le Fe (III) [83].

Par conséquent, il n'y a pas assez de temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ce qui se traduit par une utilisation du lit plus faible, et la solution d'adsorbat quitte la colonne jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

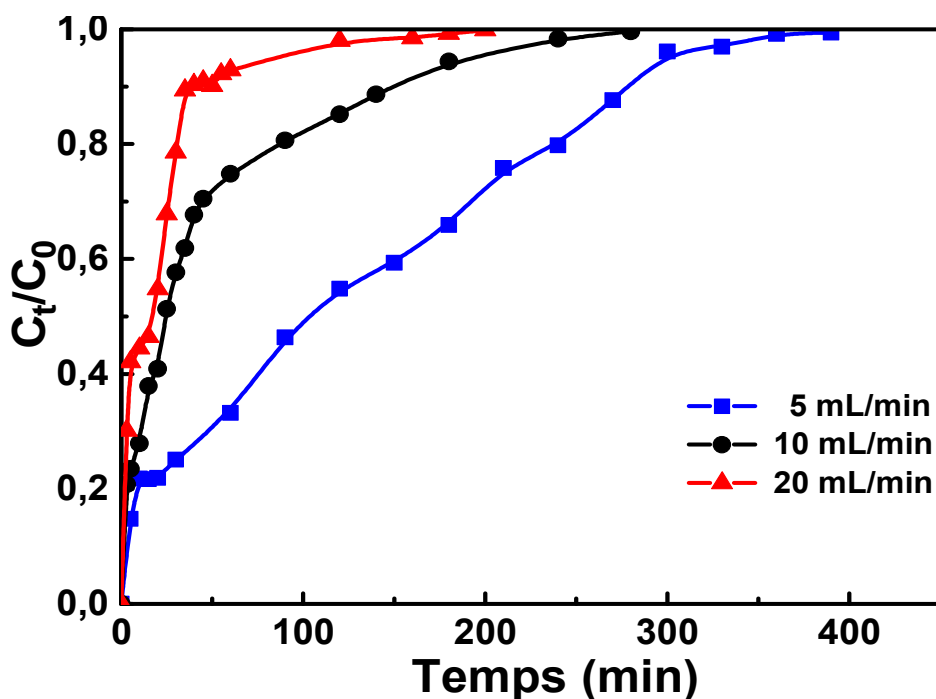


Figure I.4 : Courbe de percée pour Fe (III); Concentration 0,05 mol/L, hauteur: 3,5 cm, débits: 5, 10 et 20 ml / min

I.6.3. Effet de la concentration de Fe (III) influent sur la courbe de percée

L'effet de la concentration de Fe (III) influent sur les courbes de percée est présenté sur la figure 5. On a observé que des solutions d'alimentation plus concentrées permettaient une saturation plus précoce du lit. Il est illustré que le temps de percée diminuait avec l'augmentation de la concentration de Fe (III) affluent. À une concentration plus faible, la courbe de percée a été dispersée et la percée s'est produite plus lentement, le taux d'élimination totale de Fe (III) s'est avéré être de 99% après 460 min, 430 min et 330 min, à une concentration de Fe (III) de 0,01 mol/L, 0,03 mol/L et 20 ml/min, respectivement. Ces résultats ont démontré que des concentrations d'influent initiales plus élevées conduisaient à une force motrice plus élevée pour le transfert de masse, donc l'adsorbant atteignait une saturation plus rapidement, ce qui entraînait une diminution du temps d'échappement et de la longueur de la zone d'adsorption .

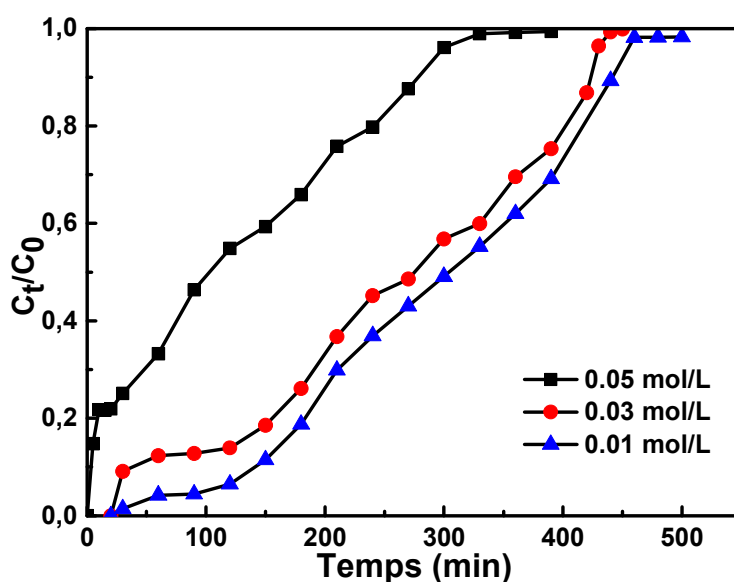


Figure I.5 : Effet de la concentration de Fe (III) influent sur la courbe de percée de l'adsorption de Fe (III) sur argile. Conditions: profondeur du lit 3,5 cm; débit 5 ml/min.

Chapitre

L'adsorption de Fer en mode statique

II.1. Isothermes d'adsorption de Fe(III) sur argile en mode statique

L'isotherme d'adsorption de Fer sur argile est tracée en portant les valeurs de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

La quantité adsorbée est calculé par la méthode des restes :

$$q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq I.1}$$

q_{ads} : Quantité adsorbée en mol/g.

C_i : Concentration initiale de soluté mol/l.

C_e : Concentration à l'équilibre de soluté mol/l.

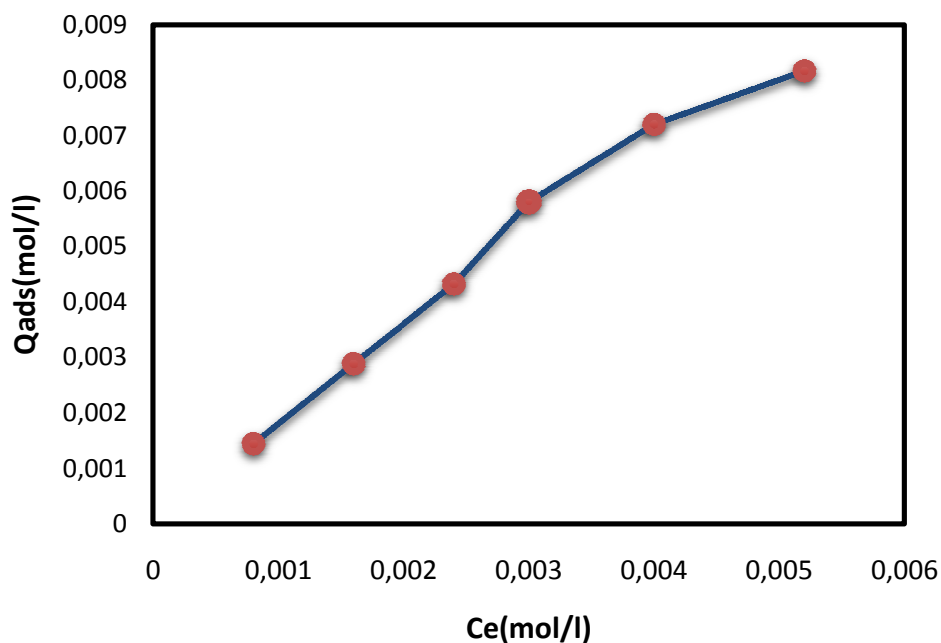


Figure II.1: Isotherme d'adsorption de Fe (III) sur argile.

II.2. Modélisation des isothermes

II.2.1. Modélisation de Langmuir

$$Q = \frac{Q_m \cdot C_e}{1 + kC_e} \quad \text{Eq I.2}$$

La linéarisation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m \cdot k \cdot C_e} + \frac{1}{Q_m} \tag{Eq I.3}$$

D'après le graphe de l'isotherme de Langmuir on trouve l'équation de la droite

$$y = 1.656 x + 6.93 \tag{Eq II.1}$$

(Eq 3) = (Eq 1) donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{1}{Q} b = \frac{1}{Q_m} = 6.93 Q_m = 0.1443 \\ \text{et} \\ x = \frac{1}{C_e} a = \frac{1}{Q_m k} = 1.656 k = 4.1847 \end{array} \right. \Rightarrow$$

Les constantes de Langmuir sont :

$$K = 4.1847$$

$$Q_m = 0.1443$$

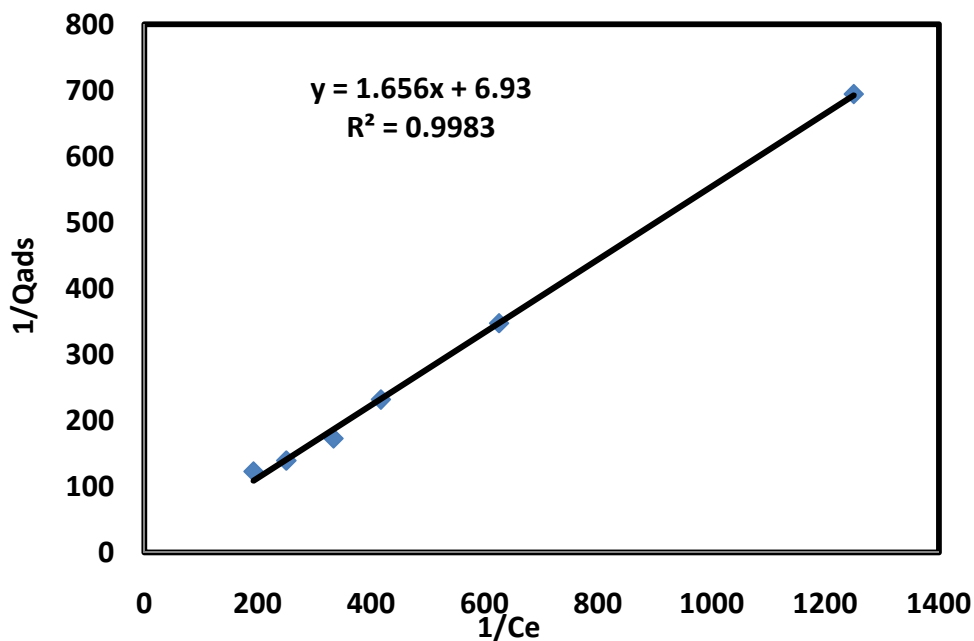


Figure II.2 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fe(III) sur argile.

II.2.2. Isotherme de Freundlich

On a :

$$Q = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{Eq I.4}$$

La linéarisation de Freundlich donne :

$$\ln Q = \left[\frac{1}{n} \cdot \ln C_e \right] + \ln k_f \tag{Eq I.5}$$

D'après le graphe de l'isotherme de Freundlich l'équation de la droite :

$$y = 1.017x - 0.389 \tag{Eq II.2}$$

(Eq 5) = (Eq 2) donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \ln Q b = \ln k_f = -0.38 \\ \text{et} \\ x = \ln C_e a = \frac{1}{n} = 1.017n = 0.9832 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} k_f = 0.6777 \\ \\ \end{array} \right. \Rightarrow$$

Les constants de Freundlich sont :

$$n_f = 0.9832$$

$$K_f = 0.6777$$

La valeur de n est inférieure à 1 ceci indique que l'adsorption est physique ; elle se fait par des liaisons de Van der Waals.

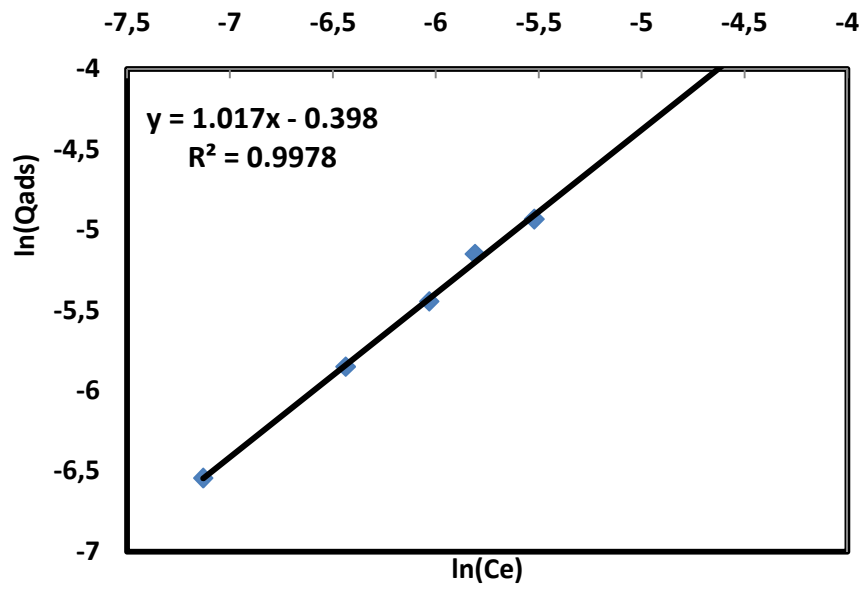


Figure II.3: Isotherme de Freundlich de l'adsorption de Fe(III) sur argile.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux). Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation d'argile dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le Fer.

Nous avons étudié l'élimination de Fer par adsorption sur Argile activé en mode dynamique et en mode statique.

Les résultats en mode dynamique sont présentés par des courbes de percées et on a deux facteurs influences les résultats qui sont :

Le débit telle que :

- L'adsorption se produisait plus rapidement avec un débit plus élevé.
- Le temps de saturation de l'argile diminue avec l'augmentation du débit.
- La saturation du lit fixe est rapidement atteinte pour le flux le plus rapide.

La concentration de Fe (III) dans la solution telle que :

- La solution la plus concentrée permettait une saturation plus précoce du lit.
- Le temps de l'adsorption diminuait avec l'augmentation de la concentration de Fe (III) affluent.

Les isothermes en mode statique étaient linéarisées selon deux modèles, Langmuir et Freundlich les résultats ont montrés que ces isothermes obéissent aux deux modèles.

Enfin, ces résultats montrent la possibilité d'utiliser l'Argile de Ain-M'lila (Om Bouaghi-Algérie) comme adsorbant, dans des conditions économiquement acceptables.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Boussahel « Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination », Thèse de l'Université de Limoges, n°17, (2001).
- [2] R.Naseem , M.Ikram. and S.S.Tahir .Adsorption Sci. Technol. 17(5), (1999).
- [3]Ch. Bouchelta, « Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain. Modélisation » .Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba- p 03,04, 16, (2003).
- [4] M. Hamzaoui, «Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants». Mémoire de Magister, Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem p 15, 17,18 (2012).
- [5]H. Ziani et F.Z. Ouazzani , « Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida ». Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida , p 12 (2016).
- [6]N. Boukhalfa , « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac ». Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-1UFAS (Algerie), p 11 (2014).
- [7] M. Hemati, « L'adsorption Industrielle» ,InpEnciacetA7.
- [8] A. Shahid , «Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression - Formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010)
- [9] N. Glinka, «Chimie générale, traduit du Russe, tome 1», édition MIR, Moscou, (1981).
- [10] S.U.Khan, fundamentalaspect of pollution control and environnement science 5(1980), Elsevier, New York.
- [11] W.J.Weber, B.M.Vanvliet, in: activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed.I.H.Suffet, M.J.Mc.Guire1.
- [12] N. Sedira, «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux».
- [13] Th. Wolkestein, «Physico- chimie de la surface des semi – conducteurs», édition MIR Moscou, (1977).

Références bibliographiques

- [14] Ming-qin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen, *Hazardous Materials*, 170, 332-339 (2009).
- [15] C.C hitour, «physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz -solide et liquide – liquide». OPU (2004).
- [16] S. Marsteau, « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail », Institut national de recherche et de sécurité ED4263 (2005).
- [17] H. Boulkrah , « Etude comparative d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants ». Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda p 35, 43, 44,45(2008).
- [18] W.J Masschelein , M. Denis et R, J. Ledent R. *Water and Sewage Works*, 8, 69-72 (1977).
- [19]R.J. Newcornbe, R.M. Wrickett, J. Mwilson, A. Ardenaro, «Manipulation de chimie physique», traduction française par S. Courbet, (1964).
- [20] N. Bougdah , « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite ». Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [21] N. Naib, « étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience » .Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes (2006).
- [22] Ch.Y. Guesmia, «Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant a base de grain de citrouille ». Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, p 28, 29, 30 (2017).
- [23] N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté».Thèse de Doctorat, Agadir, (2008).
- [24] I. Brossard «Technologie des textiles » ,4^{ème} Edition Dunod. Paris, p254 (1970).
- [25] Kh. Guechi , « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût ».Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [26] L. Nouri , « Elimination des ions métalliques à partir de solution aqueuse par le son de blé: influence de l'irradiation ultrasonore ». Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba (2007).

- [27] C. Meziti, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane A. MIRA de -Bejaïa (2009).
- [28] N. Boualla et A. Benziane, « Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkhia d'Oran », *Afrique science* 07(2) , 56 – 73 (2011).
- [29] M. Bouvet , « Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets ». Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia (2005).
- [30] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water. Research.* 25, 499-528 (1991).
- [31] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P. *African journal of science and technology* (2001).
- [32] L. Amirouch , épouse Outoua, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II) du Zinc 5(II) et des polyphénols par bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes ». Mémoire Magister, Université Mouloud Maamri Tizi-Ouzou, (2011).
- [33] R. Bounif , « Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène » . Mémoire de master, Université Akli Mohand oulhadj –Brouira p 12,15 (2016).
- [34] M. Clause, « Etude d'un procédé d'adsorption TSA (température swing adsorption) a chauffage et refroidissement indirects ». Thèse de Doctorat, INSA-Lyon, (2013).
- [35] Manuel-adsorption Fiva, « Absorption Gaz-Liquide », *InpEnciacetA7*, (2015).
- [36] R. David. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90^e éd, Relié, 2804p. (ISBN978-1-420-09084-0) (2009).
- [37] Base de données Chemical Abstracts interrogée via SCI Finder Web le 15 décembre 2009 (résultats de la recherche).
- [38] B. Cordero, V. Gómez, Ana E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragán et S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Transactions*, p.2832 -2838 (DOI10.1039/b801115j) (2008).
- [39] *Metals handbook*, vol.10: Materials characterisation, ASM International , 1310p. (ISBN0-87170-007-7), p.343 (1986).

- [40] Th.R. Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, vol.25, ASTM International, 251p. (ISBN0803120664, lire en ligne [archive]), p.71 (1996).
- [41] R. David. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, TF-CRC , 87eéd, (ISBN0849304873), p.10-20 (2006).
- [42] F. Touri , « Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes » .Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, p 12,13, 14 (2012).
- [43] M. Aranguren, «Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers » .Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [44] L. Hamani et H. Sidi , «Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées ».Mémoire de master, Université A. Mira –Bejaia p 25 (2016).
- [45] B. Khiereddine, « Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds ». Mémoire de master, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, (2011).
- [46] R .Colin J. Carter, L .Jacobson« , pharmacie (fer médicament) IRON deficiency anemia and cognitive function ing infrancy » (2010).
- [47] H. Augier, R. Desmerger, M. Egea, E. Imbert, W. K. Park, G. Ramonda, M. Santimone, « Study of heavy metal contamination in harbour-industrial zone of the gulf of Fos-sur-Mer (Mediterranean, France), using biological indicators (mussels and sea urchins)». Mar. Life 4,59-67 (1994).
- [48] MM. Salvarredy Aranguran, « Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique» .Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [49] ATSDR-Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services (1990).
- [50] <https://www.lenntech.fr/eaux-souterraines/fer.htm>
- [51] <https://www.inbw.be/parametres-et-normes#fer>

Références bibliographiques

- [52] EK. Lund , SG. Wharf , SJ .Fair weather-Tait , IT. Johnson « Oral ferrous sulfate supplements increase the free radical-generating capacity of feces from healthy volunteers». Am J Clin Nutr Feb; 69(2):250-5 (1999).
- [53]G. Bartzokis , TA. Tishler , « MRI evaluation of basal ganglia ferritin iron and neurotoxicity in Alzheimer's and Huntington's disease». Cell Mol Biol (Noisy-le-grand) Jun;46(4):821-3 (2000).
- [54]M. Harrat , « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ».Mémoire de magistère, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007).
- [55] S. Caillere, S. Henin. « Minéralogie des argiles », MassonetCie (1963).
- [56] U.M. Pagga, K. Taeger, Water Res. 28 ,1051–1057(1994).
- [57] V.C. Farmer, «The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society». Monograph 4, London, p.539, (1974).
- [56] I.Belbachir, «Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds». Thèse De Doctorat, Université ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM.
- [59] Dictionnaire encyclopédique quillet. Édition (1981).
- [60] L. Djeflal , «Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba».Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba (2008).
- [61] Kh. Batouche, «intercalation de liquides ioniques dans les argiles», Université Mentouri Cotentine; (2010).
- [62] Phytotechnie générale les bases de la production végétale Tome i le sol17 édition (1989).
- [63] R.D. Holtz, W.C Kovacs, J. Lafleur, « Introduction à la géotechnique. Edition de l'École Polytechnique de Montréal». Montréal, Québec. p 808 ,(1991).
- [64] R.F. Craig, Soi/mechanics. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., FourthEdition. Berkshire, England. p 410 ,19.

Références bibliographiques

- [65] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture » .Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara Bumerdes.
- [66] O.K. Chegaar et W. Djeribai, «Elimination de polluant organique (phénol) par adsorption sur argile naturelle». Mémoire de Master Académique.
- [67] K.S. Sing and J. Gregg , Adsorption, surface area and porosity, Edition Academy Press, New York, (1982).
- [68] N. Fagel , «Cours Géologie des argiles», Département Géologie, Université de Liège. Belgique(2005).
- [69] K. Flogeac, « étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols, Influence de la présence des cations métalliques ».Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).
- [70] S. Cousin, «Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'élimination humaine par l'utilisation d'argile au cours des traitements de floculation-décantation. Etude de l'élimination des métaux toxiques et des micropolluants organiques». Thèse de doctorat en hydrologie (1980).
- [71] M. Larkab, «Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation appliquée à l'eau».Thèse de Doctorat, université de Paris V, p54-64.
- [72] M. Djebbar, «Argile de Meghnia : purification et adsorption de polluants».Thèse de Doctorat, Université d'Oran.
- [73]Y. Sarikaya, M. Onal, B. Baran, T. Alemdar Oglu, «The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite», Clays and Clay Minerals 18(2000).
- [74]E. Bojemueller, A. Nennemann, G.Lagaly, «Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites», Applied Clay Science 18(2001).
- [75] Y. Deng, G.N. White et J.B. Dixon. «Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite », Journal of Colloid and Interface Science Vol. 250, pp. 379-393 (2002).
- [76]A. Decarreau (Ouvrage collectif sous la direction de), « Matériaux argileux : structure, propriétés et applications», Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8-21, Paris (1990).

- [77] F. Bouazza , «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications Université Boubakr Belkaid–Tlemcen; (2012).
- [78] M. Ibn Ghazala, « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds», Thèse de Doctorat, Université Mohammed V–Agdal Faculté des Sciences Rabat, (2009).
- [79] P B. Tchounwou, C G .Yedjou, A K .Patlolla, D J. Sutton Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical. Environ. Toxicol.* 133–164 (2012).
- [80] J. Leonhauser, J .Pawar, U .Birkenbeul Novel ,Technologies for the Elimination of Pollutants and Hazardous Substances in the Chemical and Pharmaceutical Industries. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, 215–234 (2014).
- [81] N .Fiol, I. Villaescusa Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7(1): 79-84 (2009).
- [82] M .Fellah, N .Hezil, R .Djellabi, Abdul Samad -+M, M Z .Touhami, A .Montagne, A. Iost, A .Obosrov, S. Weiß ,Rapid and enhanced recovery of poly-dispersed nonionic surfactant (TX-100) from organic mediums using dehydrated and rehydrated kaolin. *Appl. Clay. Sci*, 177:43–50 (2019) .
- [83] S. Rouf, M .Nagapadma Modelling of Fixed Bed Column Studies for Adsorption of Azo Dye on Chitosan Impregnated with a Cationic Surfactant. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 6(2): 2229-5518 (2015).

Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de Fe(III) par une argile locale en mode statique et en mode dynamique, en ce dernier le suivi de la concentration à la sortie de la colonne permet de constater une bonne rétention du cation métallique par notre solide. Cette rétention est influencée par la hauteur du lit d'argile et par le débit de la solution percolée. L'adsorption en mode statique a révélé une bonne adsorption de fer sur argile. Les isothermes obtenues obéissent aux modèles de Langmuir et Freundlich.

Mots clés : Adsorption ; Fer ferrique ; argile ; Isotherme.

Abstract

This work aims to study the reach of Fe (III) by local clay in static mode and in dynamic mode, in the latter the monitoring of the concentration at the outlet of the column makes it possible to observe a good retention of the metal cation by our solid. This retention is influenced by the height of the clay bed and by the flow rate of the percolated solution. The adsorption in static mode reveals a good adsorption of iron on clay. The isotherms obtained obey the models of Langmuir and Freundlich.

Keywords: Adsorption; Ferric iron; clay; Isothermal.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مدى وصول الحديد (III) بواسطة الطين المحلي في الوضع الثابت وفي الوضع الديناميكي ، وفي الأخير يتيح رصد التركيز عند مخرج العمود إمكانية ملاحظة الاحتفاظ الجيد للعمود. الكاتيون المعدني من صلبتنا. يتأثر هذا الاستبقاء بارتفاع طبقة الطين ومعدل تدفق المحلول الراشح. يكشف الامتزاز في الوضع الثابت عن امتصاص جيد للحديد على الصلصال. تخضع متساوي الحرارة التي تم الحصول عليها لنماذج Langmuir و Freundlich.

الكلمات المفتاحية: امتزاز؛ حديد الحديد؛ طين؛ متحاور.