REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté *des Sciences et de la technologie*

Département Génie de l'Environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

- **Boussadia Faiza**
- **Ben Rabah Lynda**

Intitulé

Adsorption de Manganèse d'une solution aqueuse par bentonite sodique

Soutenu le : 30/06 2025

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	*Grade*	*Qualité*	*Etablissement*
Mme. AbdouneYamina	*MCB*	*Président*	*Univ-BBA*
Mr. Bahah Salah	*MCB*	*Encadreur*	*Univ-BBA*
Mme. Banou Meriem	*MCB*	*Examinateur*	*Univ-BBA*

Année Universitaire 2024/2025

REMERCIEMMENT

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à notre encadrant ***M. Bahah Saleh*** *pour ses orientations scientifiques, ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail.*

Nous remercions également l'ensemble des enseignants du département pour les connaissances transmises durant toutes les années de formation, ainsi que pour leur encadrement et leur accompagnement pédagogique.

Nos remerciements s'adressent aussi à tout le personnel du laboratoire pour leur collaboration et leur aide précieuse durant la partie expérimentale de ce mémoire.

*Enfin, nous tenons à souligner les efforts considérables que nous avons fournis ensemble****, Ben Rabah Lynda*** *et* ***Bousaadia Faïza****, en travaillant dans un esprit d'équipe, avec sérieux et responsabilité, afin de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions.*

DÉDICACE

*Je dédie ce travail à ma chère mère **Fatiha,** source inépuisable d'amour, de soutien et de prières. Que Dieu te protège et t'accorde une vie pleine de bonheur.*

*À mon père bien-aimé **Amar,** pour ses sacrifices, ses encouragements et sa confiance en moi tout au long de mon parcours.*

*À mon époux adoré **Tarek,** pour sa patience, sa compréhension et son soutien indéfectible. Merci d'avoir toujours cru en moi.*

*À mon frère **Sami**, pour sa présence et ses paroles réconfortantes.*

*À mes chères sœurs **Yasmina, Asma et Meriem**, pour leur amour sincère et leur encouragement constant.*

À toute ma famille, proches et lointains, qui m'ont entourée d'affection, de fierté et de prières.

Sinda

DÉDICACE

Je dédie ce travail à ma chère mère ***El-Rebh.***

À mes chères sœurs ***Aicha, Fatima.***

À mon mari ***Sofiane.***

À tus ceux qui m'ont aidé.

faiza

Résumé

Ce travail étudie l'efficacité de la bentonite sodique pour l'adsorption du manganèse (Mn^{2+}) en solution aqueuse, dans le cadre de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Les résultats montrent que la bentonite, caractérisée par sa grande surface spécifique et sa capacité d'échange cationique, élimine jusqu'à 99,7 % du Mn^{2+} à un pH optimal légèrement acide. Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption hétérogène. Les paramètres thermodynamiques révèlent un processus spontané, exothermique et de nature physique. Cette étude valorise un matériau naturel et économique pour le traitement des eaux polluées.

Mots clés: Bentonite sodique, Adsorption, Manganèse (Mn^{2+}), Eaux polluées ,Métaux lourds

Abstract

This work investigates the efficiency of sodium bentonite for the adsorption of manganese (Mn^{2+}) in aqueous solution, as part of water décontamination from heavy metals. The results show that bentonite, characterized by its high specific surface area and cation exchange capacity, removes up to 99.7% of Mn^{2+} at a slightly acidic optimal pH. The adsorption isotherms follow the Freundlich model, indicating a heterogeneous adsorption process. Thermodynamic parameters reveal a spontaneous, exothermic, and physical process. This study highlights the value of a natural and cost-effective material for the treatment of polluted water.

Keywords: Sodium bentonite, Adsorption, Manganese (Mn^{2+}), Polluted water, Heavy metals

ملخص

تدرس هذه العمل فعالية البنتونيت الصودي في امتزاز أيونات المنغنيز،في محلول مائي ،في اطار معالجة تلوث المياه المياه بالمعادن الثقيلة. تظهر النتائج أن البنتونيت، الذي يتميز بمساحة سطحية كبيرة وقدرة عالية على التبادل الكاتيوني، يزيل ما يصل إلى 99.7٪ من عند رقم هيدروجيني مثالي قليل الحموضة .تتبع منحنيات الامتزاز نموذج فريندليش ، (Mn^{2+})، مما يدل على عملية امتزاز غير متجانسة. تكشف المعايير الثرموديناميكية عن عملية تلقائية وطاردة للحرارة وذات طبيعة فيزيائية. تسلط هذه الدراسة الضوء على قيمة هذا المكون الطبيعي والاقتصادي في معالجة المياه الملوث.

الكلمات المفتاحية : البنتونيت الصودي، الامتزاز ، المنغنيز (Mn^{2+}) المياه الملوثة، المعادن الثقيلة

Table des matières

Remerciemment ..... **I**

Dédicace ..... **II**

Dédicace ..... **III**

Résumé ..... **IV**

Abstract ..... **IV**

ملخص ..... **IV**

Liste des fugures ..... **V**

Liste des tableaux ..... **VII**

Liste des abréviations et symboles ..... **VIII**

Introduction génénrale **1**

Chapitre I Généralités sur les argiles

I.1 Argiles 4

I.1.1 Définition des argiles 4

I.1.2 Classifications des argiles 4

I.1.3 Structure cristalline des minéraux argileux 5

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des argiles 6

I.1.5 Applications des argiles 6

I.2 Le Bentonite 7

I.2.1 Définition du bentonite 7

I.2.2 Structure et composition de la bentonite 7

I.2.3 Propriétés du bentonite 8

I.2.4 Types de bentonites 8

I.2.5 Utilisations 8

I.2.5 La bentonite dans l'environnement 9

I.3 Le Kaolin 9

I.3.1 Définition du kaolin 9

I.3.2 kaolinite 10

I.3.3 Structure et composition chimique 10

I.3.4 Utilisations principales de la kaolinite 12

Chapitre II Les métaux lourds

II.1 Définition 14
II.1.1 Toxicité des ions métalliques 15
II.1.2 Effet des métaux lourds sur l'environnement 15
II.2 Manganèse 15
II.2.1 Définition 15
II.2.2 Propriétés 16
II.2.3 Effet sur la santé 16
II.2.4 Effet sur l'environnement 16
II.3 Législation sur les teneurs en composés d'éléments traces métalliques 17
II.4 Procédés d'élimination des ions métalliques (Cadmium et Manganèse) 18
II.4.1 Précipitation chimique 18
II.4.2 Adsorption 19
II.4.3 Coagulation 19
II.4.4 Autres techniques 19
II.4.5 Osmose inverse 19
II.5 Adsorption 20
II.5.1 Principe 20
II.6 Equilibre et cinétique d'adsorption 20
II.6.1 Les équilibres d'adsorption 20
II.6.2 La cinétique d'adsorption 21
II.7 Paramètres influençant sur l'adsorption 23
II.7.1 La température 23
II.7.2 La concentration 23
II.7.3 L'adsorption multi composée 24
II.7.4 La charge de l'adsorbant 24

Chapitre III Les méthodes expérimentales et résultats et discussions

III.1 Les méthodes expérimentales 26
III.1.1 Produits, Matériel et méthodes 26
III.2 Résultats et discussions 33
III.2.1 Effet de pH de solution 33
III.2.2 Résultatas d'adsorption de Mn2+ 34
III.2.3 Effet de la concentration initiale de Mn^{2+} sur l'adsorption 35
III.2.4 Isotherme d'adsorption de Mn^{2+} 36

III.2.4 Modèles d'isotherme d'adsorption 37
III.2.5 Comparaison entre les modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Mn^{2+} 38
III.3. Effet de temps de contact à différents 38
III.4 Modèles cinétiques d'adsorption de Manganèse par bentonite sodique 43
III.4.2 Modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren) 43
III.4.2 Modèle de pseudo second ordre 44
III.5. Effet de températures d'adsorption 46
III.6 Paramètres thermodynamique de l'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique 47
Conclusion générale 49
Références 50

Liste des figures

Figure I.1: Echantillons d'argile **4**

Figure I.2: Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate **5**

Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans **6**

Figure I.4: Structure de la bentonite **8**

Figure I.5: Kaolin blanc **10**

Figure I.6: Feuillet élémentaire de la kaolinite **11**

Figure II.7 : Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine ..... Erreur ! Signet non défini.

Figure III.8: Centrifugeuse réglée à 3000 tours par minute, compatible avec des tubes de 50 mL. **26**

Figure III.9 : Étuve **27**

Figure III.10: Balance analytique **27**

Figure III.11: Broyeur **28**

Figure III.12: Spectrophotomètre d'absorption Atomique **28**

Figure III.13: Spectre infrarouge de la Bentonite brute **32**

Figure III.14: Effet de pH de solution sur l'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique **33**

Figure III.15: Effet de pH de solution sur le pourcentage d'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique **33**

Figure III.16: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de Mn^{2+} par la bentonite sodique **34**

Figure III.17: Effet de la masse d'adsorbant sur le pourcentage de Mn^{2+} par la bentonite sodique. **34**

Figure III.18: Effet de la concentration initiale de Mn^{2+} sur la capacité d'adsorption de bentonite **35**

Figure III.19: Effet de la concentration initiale de Mn^{2+} sur le pourcentage d'adsorption de bentonite sodique. **35**

Figure III.20: Isotherme d'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique. **36**

Figure III.21: Modèle de Langmuir pour l'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique. **37**

Figure III.22: Modèle de Freundlich pour l'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique. **37**

Figure III.23.a: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique à 25 °C **39**

Figure III.24.b : Effet de temps de contact sur le taux d'élimination de Mn^{2+} par bentonite sodique à 25 °C**.....39**

Figure III.25.a : Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50°C**.....40**

Figure III.26.b : Effet de temps de contact sur le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50 °C.**.....40**

Figure III.27.a: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique à 75 °C.**.....41**

Figure III.28.b : Effet de temps de contact sur le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par bentonite sodique à 75 °C.**.....42**

Figure III.29: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique. **.....43**

Figure III.31: Modèle de pseudo premier ordre. **.....44**

Figure III.32: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique à 25 °C**.....45**

Figure III.33: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50 °C**.....45**

Figure III.34: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique à 75 °C.**.....46**

Figure III.35: Effet de température sur la capacité d'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique.**.....47**

Figure III.36 : Droite de Ln (KD) en fonction de (1/T).**.....48**

Liste des tableaux

Tableau I.1: Composition chimique de l'argile **4**

Tableau I.2: Propriétés générales du Kaolin **10**

Tableau II.3: Impacts des métaux lourds sur la santé humaine **14**

Tableau II.4: Normes et recommandations en vigueur en France et dans l'Union Européenne (2022) et référence des États-Unis (concentrations en µg.L-1) **18**

Tableau III.5: Paramètres de Langmuir et Freundlich **37**

Tableau III.6: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique. **46**

Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique. **48**

Liste des abréviations et symboles

$\mathbf{K_1}$: Constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).

$\mathbf{K_2}$: Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre.

$\boldsymbol{K_{int}}$: Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min1/2).

$\boldsymbol{L_i}$ **:** Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

$\boldsymbol{C_0}$: Concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).

$\boldsymbol{C_e}$: Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

$\boldsymbol{Q_e}$**:** La capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g).

$\boldsymbol{Q_t}$ **:** La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

$\boldsymbol{q_{max}}$: La capacité maximale d'adsorption correspondant à une monocouche (mg/g).

$\boldsymbol{K_L}$: Constante de Langmuir liée à l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (L/mg).

$\boldsymbol{K_F}$: Constante liée à la capacité d'adsorption.

$\boldsymbol{1/n}$: Indicateur de l'intensité de l'adsorption.

pH : potentiel hydrogène

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

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole.K)

Introduction générale

La pollution des eaux par les métaux lourds constitue un problème environnemental majeur, en particulier dans les régions industrielles et minières où les rejets non traités contaminent les ressources hydriques **[1].** Parmi ces contaminants, le manganèse (Mn) représente une préoccupation croissante en raison de sa toxicité pour les organismes aquatiques et ses effets néfastes sur la santé humaine, notamment des troubles neurologiques lors d'une exposition prolongée **[2].**

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux chargées en métaux lourds, telles que la précipitation chimique ou l'échange d'ions, présentent souvent des limites en termes de coût et d'efficacité, particulièrement pour les faibles concentrations **[3].** Dans ce contexte, l'adsorption sur des matériaux naturels émerge comme une alternative prometteuse, combinant efficacité et rentabilité .

La bentonite, une argile smectitique principalement composée de montmorillonite, se distingue par ses propriétés adsorbantes exceptionnelles dues à sa grande surface spécifique et sa forte capacité d'échange cationique **[3].** Plusieurs études ont démontré son efficacité pour l'élimination de divers métaux lourds des **[4].**

solutions aqueuses, notamment le plomb et le cadmium **[5].** Cependant, son application spécifique pour l'adsorption du manganèse nécessite des investigations plus approfondies, particulièrement concernant l'optimisation des paramètres opératoires **[6].**

Cette étude vise à évaluer systématiquement les performances de la bentonite naturelle pour l'élimination du manganèse des solutions aqueuses. Les paramètres influençant le processus d'adsorption, incluant le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale en métal, sont examinés en détail. Les mécanismes d'adsorption sont élucidés à travers des analyses cinétiques et thermodynamiques, tandis que la capacité maximale d'adsorption est déterminée à l'aide de modèles d'isothermes **[7].**

Ce travail est divisé en deux partis :

Partie théorique, l'objectif est de développer notre connaissance et notre compréhension sur les argiles comme supports de traitement naturelle, et les métaux lourds comme polluants très dangereux. Elle est divisée en deux chapitres.

- Chapitre I : les argiles.
- Chapitre II : les métaux lourds.

Dans la partie pratique comprenant le chapitre III, nous aborderons les méthodologies utilisées et l'interprétation des résultats expérimentaux d'adsorption de Mn^{2+} d'une solution aqueuse.

Enfin, une conclusion générale.

Chapitre I
Généralités sur les argiles

I.1 Argiles

I.1.1 Définition des argiles

Le terme **ARGILE** vient du grec ARGILOS dérivé d'ARGOS qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : ARGILLA. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleurdu matériau utilisé en céramique.**[8].**

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique . Elles tirent essentiellement leurs origine d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent **[9]**.

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications. Ils appartiennent à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates). **[10]**.

Figure I.1: Echantillons d'argile.

Tableau I.1: Composition chimique de l'argile **[11]**

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	SO_3	Perte au feu
% en oxyde	47.05	10.34	14.53	4.92	3.91	1.40	1.73	0.55	0.05	0.57	14.81
Total	99,86 %										

I.1.2 Classifications des argiles

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

- **Groupe de minéraux à 7 A:** Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite.
- **Groupe de minéraux à 10 A:** Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 A°, cela est du à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.
- **Groupe de minéraux à 14 A:** Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites. **[11].**.

I.1.3 Structure cristalline des minéraux argileux

L'élément constitutif de base des silicates est le tétraèdre SiO_4^{4-} dans lequel un atome de Si est entouré de 4 atomes d'O (**Figure I.2).**

Dans les phyllosilicates les tétraèdres s'agencent en partageant des oxygènes pour former un réseau hexagonal plan.

Les O non partagés pointent tous dans la même direction.

Les feuillets tétraédriques s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un assemblage d'octaèdres couchés sur une face, composés d'un cation central et 6 O ou OH^- **(Figure I.2).**

Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges tels que : Al^{3+} , Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} .

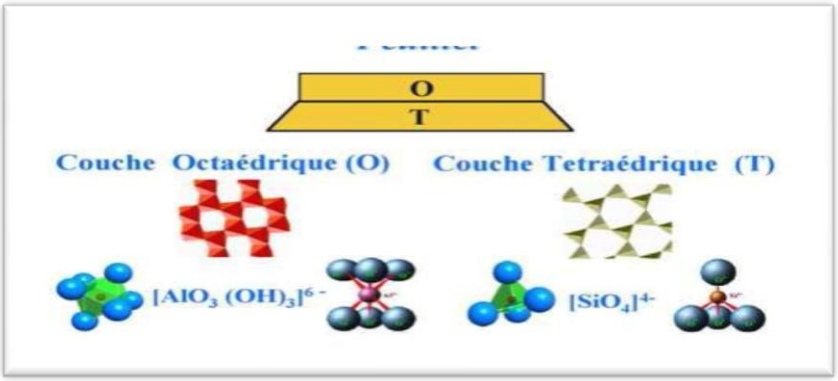

Figure I.2: Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate

Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les unes des autres par des espaces interfoliaires. Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués **(Figure I.3).**

Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant : Te-Oc-Te ce type est noté 2 :1 **[12].**

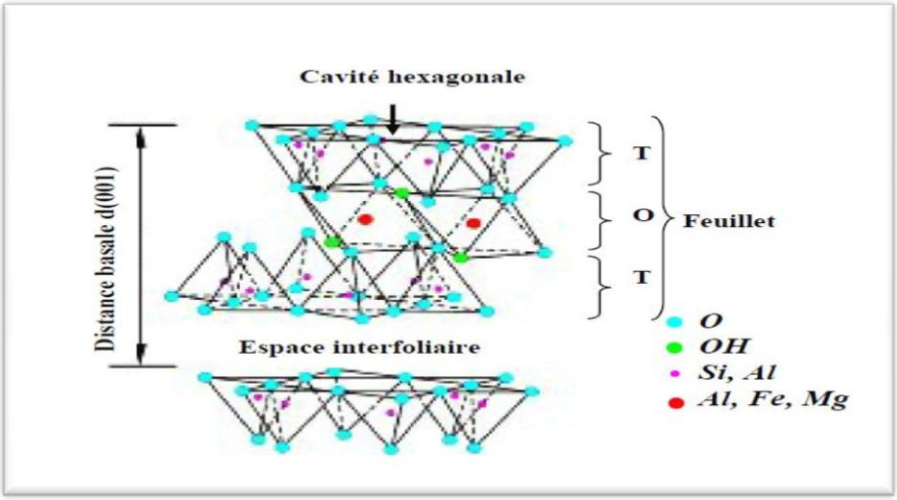

Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des argiles

Les argiles possèdent une large gamme de propriétés physico-chimiques, parmi lesquelles :

- La capacité de gonflement.
- Le pouvoir d'adsorption.
- La capacité d'échange cationique.
- Les propriétés catalytiques.
- L'acidité de surface.
- La faible perméabilité.

I.1.5 Applications des argiles

Grâce à ces propriétés, les argiles sont utilisées dans de nombreux domaines industriels et environnementaux, notamment :

- Comme liant dans les matériaux de construction.
- Dans la fabrication des céramiques.
- Comme agents décolorants.
- Dans la dépollution des eaux.
- Pour le stockage des déchets radioactifs.

- En cosmétique et en pharmaceutique.
- En catalyse hétérogène.

I.2 Le Bentonite

I.2.1 Définition du bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés.

Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. **[12]**.

I.2.2 Structure et composition de la bentonite

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :

$$\mathbf{Mx(Al_{4-x}Mg_x)^{VI}(Si_8O_{20})^{IV}(OH)_4 \cdot nH_2O} \quad \textbf{(1}$$

Où

- **M :** représente les actions échangeables.
- **VI :** désigne la couche octaédrique.
- **IV :** désigne la couche tétraédrique Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$\mathbf{a = 5{,}2\ Å\ 8{,}8\ Å \leq b \leq 9{,}2\ Å\ 95° \leq \beta \leq 100°} \quad \textbf{(2}$$

L'étude de la structure de la Bentonite a fait l'objet de plusieurs détermination, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman , Hendricks et Marshel . La Bentonite est une alumino-silicate phylliteuse, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau.

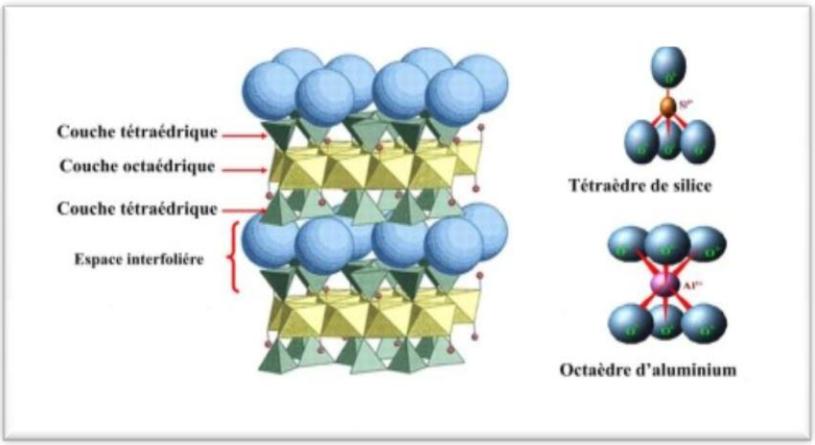

Figure I.4: Structure de la bentonite **[13]**

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygènes. Les ions aluminiums sont situés à l'intérieur d'octaèdre dont les sommets sont quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles. **[13].**

I.2.3 Propriétés du bentonite

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, surface spécifique...).Les caractéristiques physico chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études..**[14].**

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

I.2.4 Types de bentonites

A. Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.**[15].**
B. Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption. **[16].**

I.2.5 Utilisations

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

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

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

I.2.5 La bentonite dans l'environnement

La fort capacité d'échange cationique (CEC) et leur pouvoir d'adsorption font que les bentonites sont utilisées comme matière de dépollution pour traiter des milieux contaminés par divers composés organiques , des hydrocarbures ou des huiles, ainsi que des eaux contaminées par des métaux lourds (mercure, nickel, zinc , cadmium, argent, plomb, colbat ou chrome).

Elles sont aussi employées pour réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers, les déchets toxiques et radioactifs. **[17].**

I.3 Le Kaolin

I.3.1 Définition du kaolin

Selon le livre de minéralogie de (Dana, 1977), le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête. Ce type d'argile a été exploité à l'origine dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling (Chen et al. 1997).**[17].**

Lekaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule Al2Si2O5(OH)4 et fait partie de la famille des phyllo-silicates. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge ou vert. Le kaolin fait partie de la famille des phyllosilicates de type 1/1, il est constitué d'une succession alternée de feuillets en tétraèdre (silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium) **[18].**

Figure I.5: Kaolin blanc **[19]**

I.3.2 kaolinite

La kaolinite qui est le principal minéral du kaolin, se trouve également dans divers environnements. Effectivement, le kaolin peut se développer dans des environnements où l'altération est intense, tels que les sols tropicaux ou les milieux hydrothermaux. **[20].**

Tableau I.2: Propriétés générales du Kaolin **[21]**

Propriétés	Valeurs
Masse volumique (g/cm^3)	**2.60-2.63**
Dureté (mohs)	**2-2.5**
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°) |	**$5\text{-}7.10^{-3}$**
Conductivité thermique (cal/cms.°C)|	**$4\text{-}5.10^{-3}$**
Température d'utilisation (°C)	**1400**
Résistance de flexion (kg/cm^2)	**20-210**
Fusibilité (°C)	**1730-1785**

I.3.3 Structure et composition chimique

Plusieurs études ont été menées sur la structure de la kaolinite pour clarifier les détails sur sa structure. Gruner a décrit la première interprétation structurale de la kaolinite par le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre**. [22].**

La kaolinite présente une structure de type 1:1 (structure de type TO), avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste

vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques :

- $Si_4Al_4O_{10}\ (OH_{10})$

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement des couches se fait suivant l'axe c et elles sont composées par répétition identique d'une couche tétraédrique siliceuse (T) et d'une couche octaédrique alumineuse(O).

Cet empilement est successif de telle façon que le plan basal des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique se trouve en face de celui des groupements hydroxyles de la couche octaédrique voir **(Figure I.6).**

La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres de SiO4 formant une hexagonale planaire. Les tétraèdres sont connectés à travers des atomes d'oxygène où chaque tétraèdre partage 3 de ses 4 atomes d'oxygène avec 3 autres tétraèdres.

Les oxygènes apicaux tétraédriques sont partagés avec des octaèdres de AlO6 dans la couche octaédrique qui possède aussi des groupements OH**. [23]**

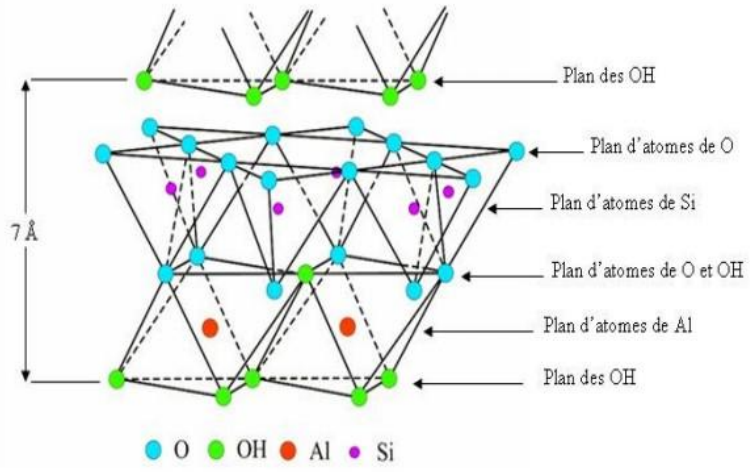

Figure I.6: Feuillet élémentaire de la kaolinite **[24]**

I.3.4 Utilisations principales de la kaolinite { Zen, Soumia }

- En **céramique**, elle est appréciée pour ses qualités plastiques et réfractaires.
- En **usage médicinal**, elle est prise par voie orale pour soulager les troubles digestifs elle protège la muqueuse gastro-intestinale, favorise sa régénération et absorbe les toxines, ce qui la rend efficace contre les douleurs d'estomac, les ballonnements et les troubles du transit.
- Une fois **calcinée**, elle est utilisée en **agriculture biologique** pour lutter contre certains parasites, notamment le puceron cendré du pommier.

Chapitre II
Les métaux lourds

II.1 Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C6H5 N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme..**[25]**

Tableau II.3: Impacts des métaux lourds sur la santé humaine [25].

Particule	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affectiondu foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologues, anémie

II.1.1 Toxicité des ions métalliques

Les éléments métalliques sont séparés en deux groupes : les micronutriments essentiels(ou oligo-éléments) et les éléments traces sans fonction biologique connue. Les premiers sont des éléments métalliques nécessaires à l'organisme en petites quantités pour le développement et les divers processus vitaux des plantes et animaux comme le métabolisme, la croissance, l'intégrité des membranes cellulaires ou des fonctions de défense de l'organisme .Dans ce groupe se trouvent, entre autres, le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène, le nickel et le zinc. Dans le groupe des éléments non essentiels, sont retrouvés principalement le cadmium, le mercure et le plomb.

La toxicité de ces éléments dépend de plusieurs paramètres intrinsèques aux métaux ou dépendant de l'environnement (pH, capacité d'échange cationique, présence d'autres métaux ou de ligands, la spéciation et degré d'oxydation des éléments) ou de leur concentration. Les cas du chrome et du chrome ainsi que du méthylmercure, plus toxique que le mercure élémentaire illustrent ce phénomène.**[26]**

II.1.2 Effet des métaux lourds sur l'environnement

Les métaux ne se dégradent pas mais ils sont présents dans l'environnement sous diverses formes chimiques. Certains peuvent atteindre la chaîne alimentaire, se concentrer, comme le mercure par exemple, et conduire à des voies de contamination par ingestion outre l'inhalation.**[27]**

II.2 Manganèse

II.2.1 Définition

Le manganèse (Mn) est un métal dur et cassant de couleur _grise et blanchâtre et il s'agit du deuxième métal lourd le plus abondant au monde, de même que du douzième élément le plus courant observé dans la croûte terrestre.

Le manganèse existe rarement à l'état pur, il est plutôt combiné à d'autres éléments qui composent près de 300 minéraux. Le manganèse est extrait de plusieurs minerais oxydés. Parmi ceux-ci, il y a notamment la pyrolusite (le dioxyde de manganèse), le psilomélane (un oxyde de manganèse de baryum hydraté), ainsi que le manganèse des marais (oxydes de manganèse de compositions diverses) **[28].**

- Le manganèse, de numéro atomique Z = 25, est un élément chimique appartenant à la famille des métaux de transition **[29].**

- Masse atomique 54,9380 g.mol $^{-1}$
- Electronégativité de Pauling 1,5
- Masse volumique 7,43 g.cm-3 à 20°C

II.2.2 Propriétés

La configuration électronique du manganèse à l'état atomique est la suivante : [Ar] 4s2 3d5. Comme tous les métaux de transition à l'exception des métaux du groupe 12, la sous-couche électronique d est en remplissage, et des cations, dont cette dernière est incomplète (à l'exception des cations divalents du groupe 12), peuvent être formés. Le manganèse a plusieurs degrés d'oxydation allant de +1 à +7 et aussi -1, -3.**[29]**

II.2.3 Effet sur la santé

Le manganèse est un composé très commun qu'on peut trouver partout sur terre. Il est nécessaire à l'homme pour survivre mais il est aussi toxique à des teneurs importantes. Sa consommation chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes. Les aliments contenant les concentrations les plus élevées sont les grains de riz, les grains de soja, les œufs, les noix, l'huile d'olive, les haricots verts et les huîtres. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

En effet, il est très claire maintenant qu'une exposition exagérée au manganèse affecte plusieurs systèmes organiques chez l'être humain, le plus sensible étant le système nerveux central , mais comprenant aussi les systèmes respiratoire, reproducteur et cardiaque . Une exposition chronique à des concentrations très élevées de manganèse (généralement plusieurs mg/m3 par inhalation), quelle que soit la voie d'exposition, peut causer une grave maladie neurologique clinique appelée manganisme.**[30]**

II.2.4 Effet sur l'environnement

Le manganèse est présent naturellement dans l'environnement, sous la forme solide dans le sol et dans l'eau. Les particules de manganèse dans l'air sont présentes dans les particules de poussières. Elles se déposent sur terre en général en quelques jours. L'homme augmente les concentrations en manganèse dans l'air par l'activité industrielle et en brûlant les fluides fossiles. Le manganèse provenant de sources humaines peut aussi pénétrer dans les eaux de surface, les eaux souterraines, et les eaux d'égout. L'utilisation de pesticides à base des oxydes de manganèse déclenche une contamination du sol et aussi au fil du temps des eaux souterraines.

Chez les animaux, le manganèse est un composant essentiel pour plus de 36 enzymes qui sont utilisés pour le métabolisme de l'hydrate de carbone, des protéines, mais en surplus il peut provoquer des perturbations du foie, des poumons, du système vasculaire, une diminution de la pression artérielle, des échecs dans le développement des fœtus et des dommages au cerveau.

Dans le sol, les concentrations hautement toxiques en manganèse peuvent déclencher un grossissement des parois cellulaires, un étiolement des feuilles, et des points marron sur les feuilles. Ces symptômes peuvent aussi être dus à un manque de manganèse. **[30]**

II.3 Législation sur les teneurs en composés d'éléments traces métalliques

Depuis une vingtaine d'années, les considérations environnementales grandissantes et la prise de conscience des dangers représentés par les polluants dans l'eau ont poussé les états et organismes à légiférer pour limiter la présence de ces composés dans les eaux. Des décisions ont été prises à l'échelle nationale et internationale par différents gouvernements et organismes, pour contrôler à la fois les rejets de polluants par les industriels mais aussi leur présence dans les eaux potables et à potabiliser.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs limites imposées par les normes sur les rejets et la qualité de l'eau potable préconisées par différents organismes et gouvernements, incluant les Nations Unies, l'Union Européenne et la France. À titre d'information et de comparaison sont fournis les niveaux maxima de contaminants (MCL) admis par l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (USEPA) représentant la réglementation en termes de standards d'eaux potables.**[26]**

Tableau II.4: Normes et recommandations en vigueur en France et dans l'Union Européenne (2022) et référence des États-Unis (concentrations en µg.L-1) **.[26]**

Éléments et composés	**Directive EU 2010/75 (rejets)**	**Recommandations OMS (eau potable)**	**Décret France 2001/1220 (eau potable)**	**Directive EU 2020/2184 (eau potable)**	**MCL (USEPA)**
Aresenic total	150	10	100	10	10
Cadmium	50	3	5	5	5
Chrome total	500	50	50	50*	100
Cuivre	500	2000	Nom mentionné	2000	1300
Mercure	30	6	1	1	2
Nickel	500	70	Nom mentionné	20	-
Plomb	200	10	50	10*	15
Zinc	1500	3000	5000	Nom mentionné	5000

II.4 Procédés d'élimination des ions métalliques (Manganèse)

II.4.1 Précipitation chimique

D'une façon générale, la précipitation consiste à la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tel que la filtration ou la sédimentation.

Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée. **[31]**

II.4.2 Adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération qui exploite l'aptitude de certains solides (adsorbants) à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation. Les processus d'adsorption comportent dans un premier temps, une concentration sélective d'un ou plusieurs constituants d'un gaz ou d'un liquide sur la surface d'un adsorbant. Les composés adsorbés sont ensuite désorbés dans une deuxième étape, couramment appelée étape de régénération

L'adsorption des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu couteux.**[31]**

II.4.3 Coagulation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires.

Le coagulant ajouté à l'eau a pour rôle de transformer les métaux lourds dissouts dans l'eau en composés insolubles qui précipiteront. On utilisera alors un procédé de décantation ou de filtration pour finir le traitement. Les coagulants sont des produits chimiques à base de sels de fer et d'aluminium. On peut citer comme exemples : le chlorure ferrique et le sulfate.

Le choix du coagulant dépend de la nature de l'eau à traiter, et des tests préalables doivent être réalisés. Le pH est entre autres une donnée fondamentale.**[32]**

II.4.4 Autres techniques

II.4.5 Osmose inverse

L'osmose est basée sur le principe fondamental de l'équilibre. Lorsque deux liquides contenant différentes concentrations de solides dissouts sont mis en contact, ceux-ci se mélangent jusqu'à uniformisation des concentrations. Lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane semi-perméable (qui laisse passer les liquides tandis que les solides dissouts restent dans leur compartiment), le liquide contenant la plus faible concentration de solides va traverser la membrane pour aller dans le liquide contenant la plus forte concentration de solides dissous. Après un temps donné, le niveau de l'eau sera plus élevé d'un côté de la membrane. La différence de hauteur est appelée pression osmotique.

En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique, l'effet inverse se produit. Les liquides sont refoulés au travers de la membrane, laissant les solides derrière. Pour purifier l'eau à l'aide de membrane d'osmose inverse, l'effet d'osmose naturelle doit être inversé. Afin de forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse), l'eau doit être pressurisée à une pression d'opération supérieure à la pression osmotique. Par conséquent, la saumure devient plus concentrée. La pression d'opération de l'eau de mer est d'environ 60 bars**. [33]**

II.5 Adsorption

II.5.1 Principe

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques: l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. **[34]**

II.6 Equilibre et cinétique d'adsorption

II.6.1 Les équilibres d'adsorption [35]

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (qe) en fonction de la concentration restante dans la solution (Ce) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

Où :

$$\mathbf{q_e} = \frac{(\mathbf{C_0} - \mathbf{C_e})}{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{V} \qquad \textbf{(1}$$

- **V :** volume de la solution (l).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- C_e: concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- **m** : masse de l'adsorbant (g)

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié.**[36]**

II.6.2 La cinétique d'adsorption [36]

Une cinétique d'adsorption a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption, de nombreuses études cinétiques ont été réalisées sur les divers adsorbants afin de trouver le mécanisme contrôlant le procédé d'adsorption. ont discuté divers modèles décrivant le phénomène de diffusion à la surface et dans les pores des particules , dont on cite le modèle de cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren) , le modèle de la cinétique du pseudo second ordre, modèle de la diffusion intra particule, modèle d'Elovich

II.6.2.1 Modèle de cinétique de pseudo premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2$$

Avec :

- k_1 **:** la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).
- Q_t **:** la capacité d'adsorption a l'instant t (mg/g).
- Q_e**:** la capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation () pour les conditions aux limites (Q_t=0 à t=0 ; Q_t=Qt à t=t ; devient **:**

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3$$

II.6.2.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dQt}{dt} = k_2(Q_e - Q_t) \quad (4$$

Avec :

- **K 2 :** Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre (g.mg-1.min-1)
- Q_t **:** La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

- Q_e **:** La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites (Qt=0 à t=0 ; Qt=Qt à t=t ; devient :

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2} * \frac{1}{Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \textbf{(5}$$

II.6.2.3 Modèle de la diffusion intra particule

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par la fonction :

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + L_i \quad \textbf{(6}$$

Avec :

- **K** int: La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g $min^{0.5}$).
- Q_t **:** Quantité adsorbée au temps t (mg/g).
- **L** i **:** Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

II.6.2.4 Modèle d'isotherme de Langmuir [37]

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Formule mathématique

$$q_e = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e} \quad \textbf{(7}$$

- q_e : La quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- C_e : La concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution (mg/L)
- q_{max} : La capacité maximale d'adsorption correspondant à une monocouche (mg/g)
- K_L : Constante de Langmuir liée à l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (L/mg)

Qm est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir KL, qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Forme linéaire

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \textbf{(8}$$

II.6.2.5 Modèle Isotherme de Freundlich [31]

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). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations.

Formule mathématique

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad \textbf{(9}$$

K_F : Constante liée à la capacité d'adsorption

$1/n$: Indicateur de l'intensité de l'adsorption

Ou sous forme linéaire

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \textbf{(10}$$

II.7 Paramètres influençant sur l'adsorption [38]

II.7.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'ad- sorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.7.2 La concentration

Plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante.

Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse.

Il existe différents profils d'isothermes. Les principales mises en équations sont celles de Langmuir, Freun-dlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

II.7.3 L'adsorption multi composée

L'air à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité. La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables. Par exemple, au sein d'une même famille de molécules, la capacité augmente avec la masse moléculaire. De grosses molécules pourront ainsi venir déplacer de plus petites (élution préférentielle).

II.7.4 La charge de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente.

Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède générale- ment à sa régénération. À l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations.

Cependant, il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption. Lorsqu'elle est trop élevée, on procède parfois à la réactivation de l'adsorbant.

Chapitre III
Les méthodes expérimentales et résultats et discussions

III.1 Les méthodes expérimentales

III.1.1 Produits, Matériel et méthodes

III.1.1.1 Produits

- Bentonite (poudre), .
- Eau distillée .
- Acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M, préparé à partir de HCl concentré à 37 %.
- Chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 M, obtenu par dissolution de 29,25 g de NaCl dans 500 mL d'eau distillée.
- Chlorure de Manganèse $MnCl_2$
- Chlorure de Cadmium $CdCl_2$

III.1.1.2 Matériels

- Bécher de 500 mL.
- Agitateur magnétique avec barreau d'agitation.
- Burette graduée de 50 mL pour l'ajout goutte à goutte de l'HCl.
- Centrifugeuse réglée à 3000 tours par minute, compatible avec des tubes de 50 mL.

Figure III.7: Centrifugeuse réglée à 3000 tours par minute, compatible avec des tubes de 50 mL.

- Étuve (four de séchage) réglée à 100 °C ± 2 °C pour le séchage des échantillons.

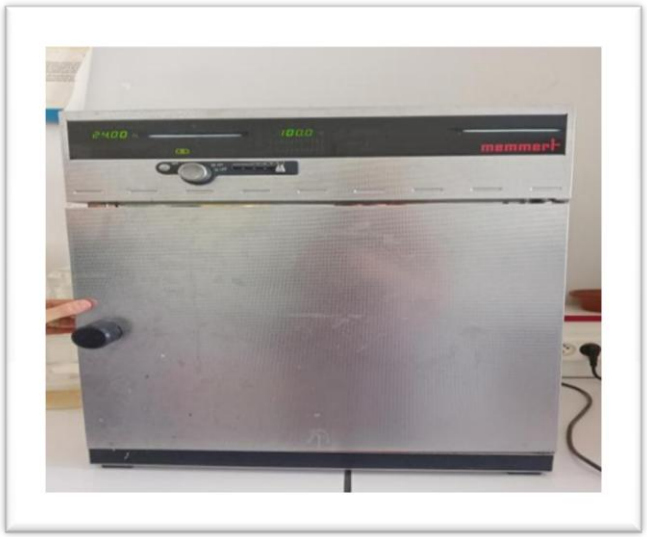

Figure III.8 : Étuve

- Conductimètre pour mesurer la conductivité des solutions.
- Balance analytique avec une précision de ± 0,01 g.

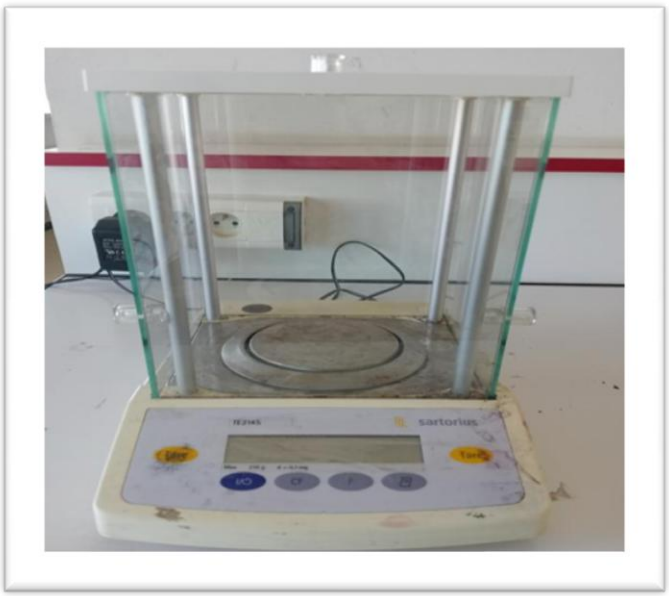

Figure III.9: Balance analytique

- Broyeur

Figure III.10: Broyeur

- Spectrophotomètre d'absorption Atomique

Figure III.11: Spectrophotomètre d'absorption Atomique

III.1.1.3 Spectrophotomètre d'absorption Atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments

chimiques (métaux et nonmétaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).**{39}**

III.1.1.4 Prétraitement de la bentonite

L'argile naturelle de bentonite a été broyé à l'aide d'un broyeur de type …… puis tamisé. La fraction d'argile brute a été subi d'un traitement chimique par l'acide chlorhydrique à fin d'éliminer la phase du carbonate contenant dans l'argile naturelle. La bentonite obtenue a été lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure. L'argile récupérée a été séchée dans l'étuve à 80 °C pendant 24 heures puis broyé.

III.1.1.5 Préparation de la bentonite sodique

La préparation de la bentonite sodique implique la transformation de la bentonite naturelle contenant le calcium naturelle en argile sodique par un processus d'échange d'ions. Cette méthode réalisé par un traitement chimique avec du chlorure de sodium, ce qui modifie la structure de l'argile et augmente ses propriétés de gonflement. L'argile de bentonite récupéré est ensuite mélangée avec une solution de chlorure de sodium (NaCl). Ce traitement provoque l'échange des ions calcium (Ca^{2+}) de la bentonite par des ions sodium (Na^{+}). La bentonite traitée est ensuite lavé plusieurs fois puis séchée pour éliminer l'eau, puis broyée à nouveau pour obtenir une poudre fine de bentonite sodique.

Remarque : Toutes les manipulations impliquant l'acide chlorhydrique doivent être réalisées sous hotte, avec lunettes de protection, gants nitrile et blouse de laboratoire.

III.1.1.6 Préparation des solutions mères de Manganèse

Du chlorure de manganèse tétra-hydraté (**$MnCl_2 \cdot 4H_2O$**) a été utilisé pour la préparation de la solution aqueuse de 1000 mg/L de Mn^{2+} en eau bi-distillée. Cette solution a été diluée à différentes concentrations selon l'essai réalisé lorsque cela était nécessaire.

III.1.1.7 Protocole d'adsorption de Manganèse

1. Effet du pH sur l'adsorption des ions Mn^{2+} par la bentonite

Cette étude vise à évaluer l'effet du pH sur l'adsorption des ions Mn^{2+} en milieu aqueux en présence de la bentonite. Une série d'expériences a été réalisée en maintenant constante la concentration en ions de manganèse, à partir d'une solution de chlorure de manganèse ($MnCl_2$). Le pH des solutions a été ajusté dans une plage allant de 2 à 10 à l'aide de solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Après ajustement du pH, des quantités déterminées de bentonite ont été ajoutées aux solutions, puis les mélanges ont été soumis à une agitation continue afin d'assurer une bonne homogénéisation. Une centrifugation a ensuite été effectuée pour séparer la phase solide de la phase liquide. Cette dernière a été récupérée pour analyse dans le but de déterminer la concentration résiduelle en ions Mn^{2+} et ainsi évaluer l'efficacité d'adsorption en fonction des variations du pH.

2. Effet de la concentration initiale des ions Mn^{2+} sur leur adsorption par la bentonite

L'influence de la concentration initiale des ions Mn^{2+} sur leur adsorption par la bentonite a été étudiée en préparant une série de solutions de chlorure de manganèse ($MnCl_2$) à concentrations croissantes, tout en maintenant un volume final constant. Le volume de la solution mère nécessaire à chaque concentration a été déterminé à l'aide de la relation de dilution.

À chaque solution préparée, une masse fixe de bentonite a été ajoutée. Les mélanges ont été ensuite soumis à une agitation magnétique pendant une durée suffisante afin d'assurer une interaction optimale entre les ions Mn^{2+} et la surface de l'argile. La suspension obtenue a été centrifugée pour séparer la phase liquide (le surnageant), qui a été collectée pour des analyses ultérieures.

Cette approche expérimentale a permis d'évaluer l'effet de la concentration initiale en ions Mn^{2+} sur la capacité d'adsorption de la bentonite.

3. Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption des ions Mn^{2+}

Dans le but d'évaluer l'influence de la quantité de bentonite sur la capacité d'adsorption des ions Mn^{2+}, une série d'expériences a été réalisée en maintenant constante la concentration initiale des solutions (25 $mg \cdot L^{-1}$), tout en faisant varier les masses d'argile introduites.

Les solutions ont été préparées dans des fioles jaugées de 50 mL, à partir d'un volume déterminé de la solution mère de chlorure de manganèse, complété avec de l'eau distillée. Différentes masses de bentonite ont été ajoutées à ces solutions, puis les mélanges ont été agités à l'aide d'un agitateur magnétique pendant un temps défini, afin de favoriser le contact entre les ions Mn^{2+} et la surface de l'argile.

Les suspensions obtenues ont ensuite été centrifugées pour séparer la phase liquide, qui a été récupérée en vue d'analyses ultérieures. Cette méthode a permis d'étudier l'effet de la masse de bentonite sur l'efficacité d'adsorption des ions Mn^{2+}.

III.1.1.9 Description des essais d'adsorption

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un agitateur magnétique en mettant en contact l'échantillon (50 mL) avec une dose bien déterminée de l'adsorbant. La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé a été réalisée par un centrifugeuse. Tous les expériences d'adsorption ont été réalisés à pH de solution (à l'excepte de l'effet de pH). Les solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M) ont été utilisés pour ajuster le pH initial des solutions. La concentration de la solution de Manganèse est fixée à 25 (mg/l) (sauf l'effet de la concentration initiale).

Il faut noter que les expériences de la cinétique d'adsorption de Manganèse pour étudié le paramètre de temps de contact ont été réalisées à différente températures (25 °C, 50 °C et 75 °C

III.1.1.10 Caractérisation par infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)

La **(Figure III.12)** montre le spectre FTIR réalisées dans le domaine de longueur d'onde entre 400–4000 cm^{-1} d'échantillon de bentonite brute. Le spectre confirme la présence de bandes d'absorption de phase argileuse et d'impuretés. L'échantillon est caractérisé par diverse et très forte bandes d'absorption ; ces bandes sont observées à 3620,87 et 3397,79 cm^{-1}. La première bande est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison des groupes O–H internes dans la structure de la bentonite [νOH] au niveau de la couche octaédrique. La bande moins intense située à 3397.79 cm^{-1} caractérise le groupe OH d'eau dans l'espace inter foliaire de la bentonite.**[40].**

La bande située à 1635.97 cm^{-1} correspond au mode de déformation asymétrique du groupe OH (mode de déformation) de l'eau inter couche.**[41].**

La bande intense autour 995.31 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Si–O dans la structure tétraédrique. L'argile de bentonite est caractérisé aussi par de très intense pic situé à 1418,60 cm^{-1} caractérisant la présence de grand quantité de carbonate CO_3, comme impuretés.**[42].**

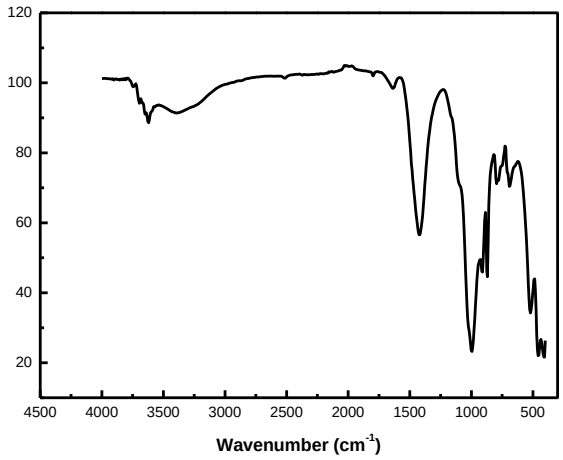

Figure III.12: Spectre infrarouge de la Bentonite brute

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Effet de pH de solution

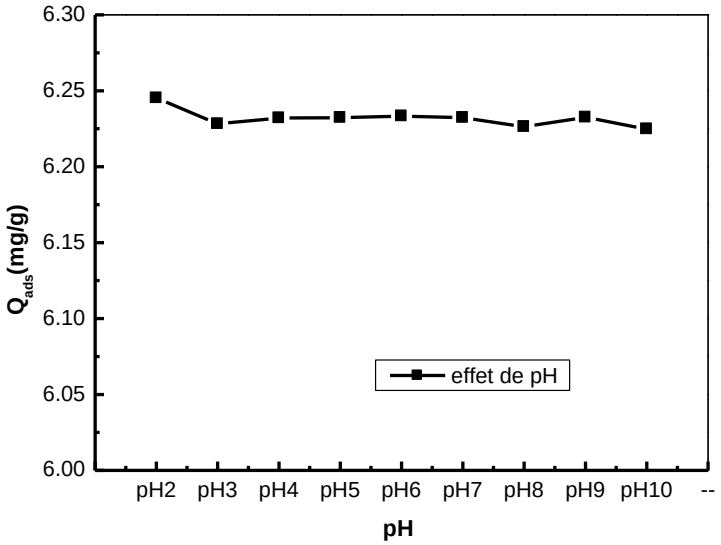

Figure III.13: Effet de pH de solution sur l'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique

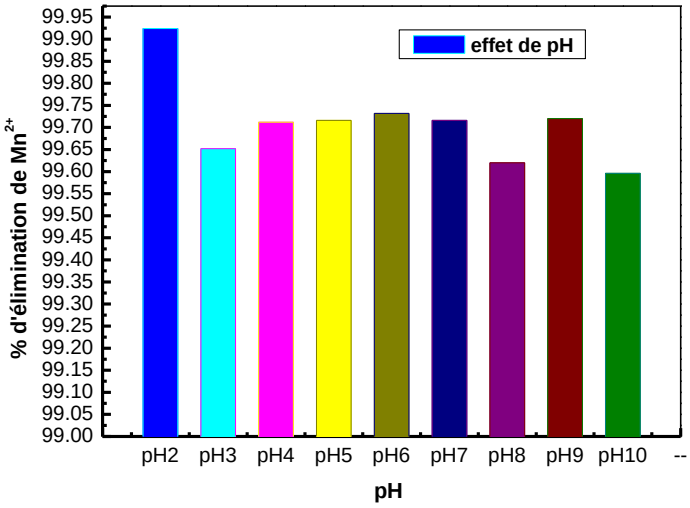

Figure III.14: Effet de pH de solution sur le pourcentage d'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique

Le pH de la solution aqueuse est un paramètre important, qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car elle influe sur le manganèse en solution, ainsi que les propriétés de surface de la bentonite.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du manganèse par la bentonite sodique est plus important dans tous le domaine de pH étudié (**Figure III.14- Figure III.15).** La quantité de manganèse moyenne adsorbée est au voisinage 6.23 (mg/g) et le rendement d'élimination de Mn2+ atteint 99.7 %

III.2.2 Résultatas d'adsorption de Mn2+

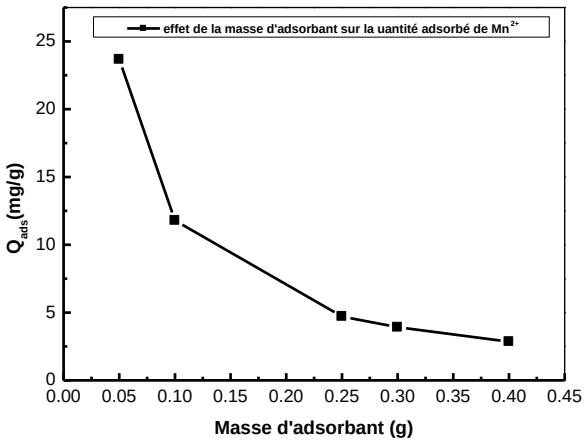

Figure III.15: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de Mn2+ par la bentonite sodique

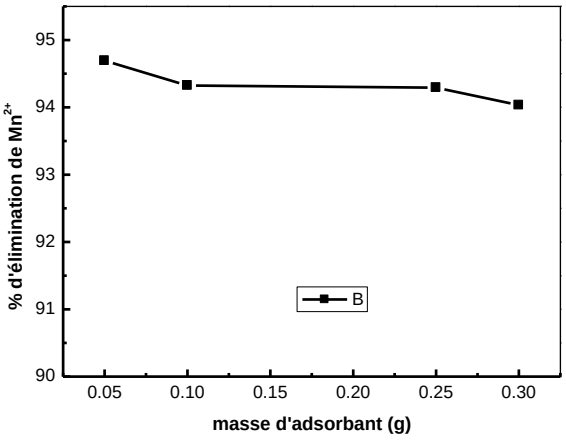

Figure III.16: Effet de la masse d'adsorbant sur le pourcentage de Mn2+ par la bentonite sodique.

- **Analyse de la courbe**

La **Figure III.16 -Figure III.17 :** montre que le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par la bentonite sodique diminue légèrement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. En effet, lorsque la masse passe de 0,05 g à 0,30 g, le taux d'élimination varie légèrement entre 95 % et 94 %, ce qui indique une stabilité relative de l'efficacité de l'adsorption malgré l'augmentation de la masse.

III.2.3 Effet de la concentration initiale de Mn^{2+} sur l'adsorption

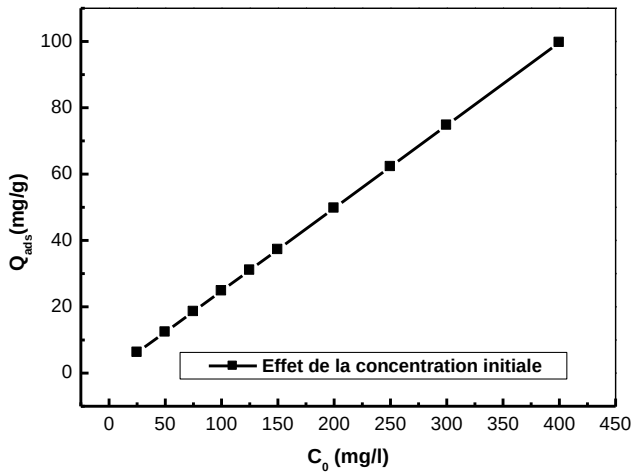

Figure III.17: Effet de la concentration initiale de Mn2+ sur la capacité d'adsorption de bentonite

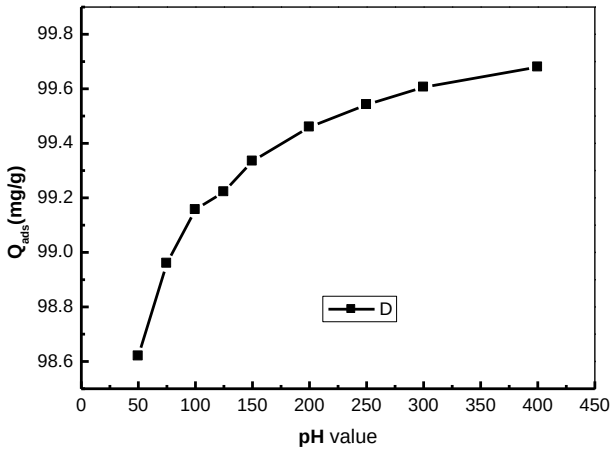

Figure III.18: Effet de la concentration initiale de Mn2+ sur le pourcentage d'adsorption de bentonite sodique.

- **Analyse de la courbe**

La **Figure III.18-Figure III.19 :** montre que la quantité adsorbée de Mn^{2+} par la bentonite sodique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Mn^{2+}. Lorsque la concentration passe de 25 mg/L à 400 mg/L, la quantité adsorbée (Qe) augmente progressivement de 98,6 mg/g à environ 99,8 mg/g. Cette augmentation indique que la bentonite dispose d'une capacité d'adsorption croissante, à mesure que la concentration en ions Mn^{2+} augmente, jusqu'à atteindre un plateau, traduisant une saturation progressive des sites actifs d'adsorption.

III.2.4 Isotherme d'adsorption de Mn^{2+}

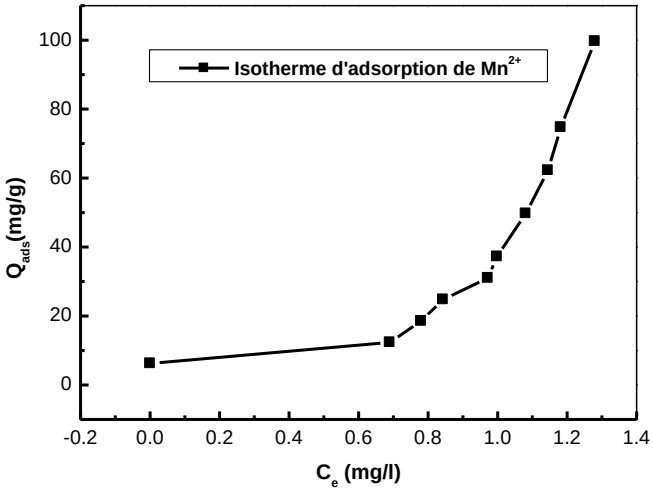

Figure III.19: Isotherme d'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique.

- **Analyse de la courbe**

La **Figure III.20** montre que la quantité de Mn^{2+} adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre (résiduelle).

III.2.4 Modèles d'isotherme d'adsorption

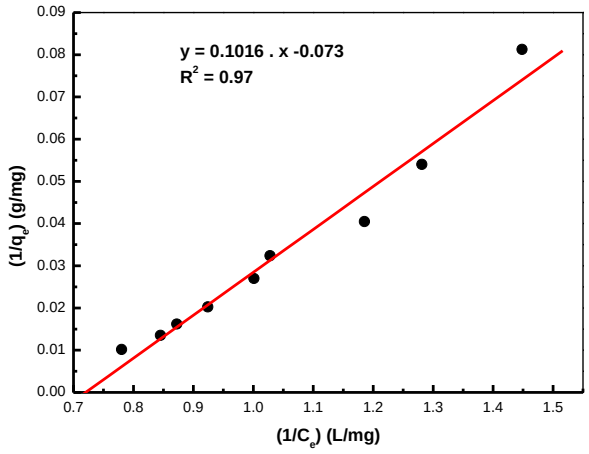

Figure III.20: Modèle de Langmuir pour l'adsorption de Mn2+par la bentonite sodique.

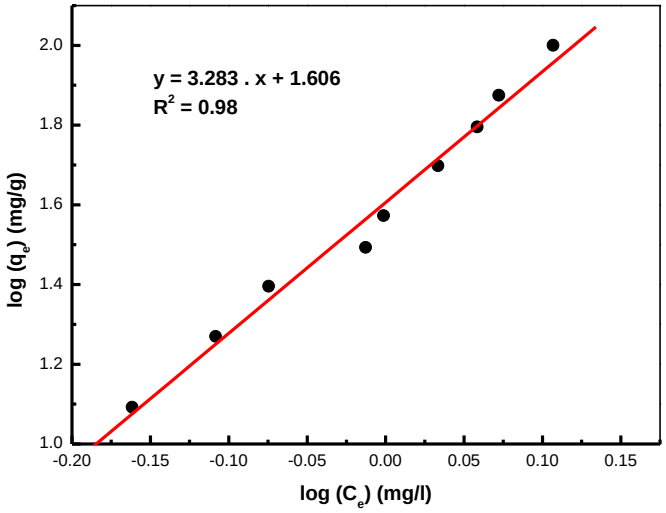

Figure III.21: Modèle de Freundlich pour l'adsorption de Mn2+par la bentonite sodique.

Tableau III.5: Paramètres de Langmuir et Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_{max}	K_L	R^2	n	K_F	R^2
-13,69	-4,56	0.97	0,304	40,36	0.98

III.2.5 Comparaison entre les modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Mn^{2+}

Le comportement d'adsorption des ions manganèse (Mn^{2+}) a été étudié en utilisant les modèles d'isothermes classiques, à savoir le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les résultats obtenus ont montré que les valeurs calculées des paramètres du modèle de Langmuir, notamment la capacité maximale d'adsorption et la constante d'affinité , sont négatives, ce qui est physiquement incohérent dans le cadre d'un processus d'adsorption, et indique un mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales.

En revanche, les paramètres du modèle de Freundlich, tels que la constante et l'exposant , étaient positifs et physiquement acceptables, ce qui reflète une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Étant donné que le modèle de Freundlich décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec une distribution non uniforme des sites actifs, il s'avère plus adapté dans le cas de l'argile utilisée (bentonite) et des conditions expérimentales appliquées.

Par conséquent, il est possible d'affirmer que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire l'adsorption du Mn^{2+} sur la bentonite dans cette étude, tandis que le modèle de Langmuir ne semble pas convenable en raison de l'irrationalité des paramètres obtenus.

III.3. Effet de temps de contact à différents

La cinétique d'adsorption de manganèse en fonction du temps de contact a été effectuée à trois températures différentes (25 °C, 50 °C et 75 °C). La concentration du manganèse est fixée à 25 (mg/l) et la masse d'adsorbant est 0.2 g. les résultats obtenus sont présentés dans les figures (**III.23.a, III.24.b, III.25.a, III.26.b , III.27.a et III.28.b**).

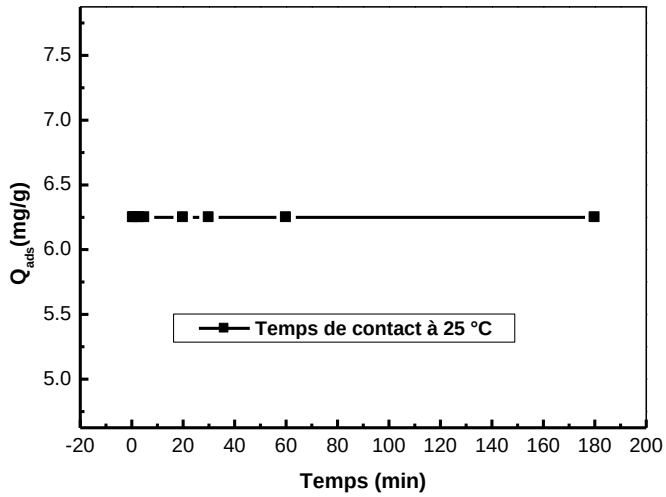

Figure III.22.a: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn2+ par bentonite sodique à 25 °C

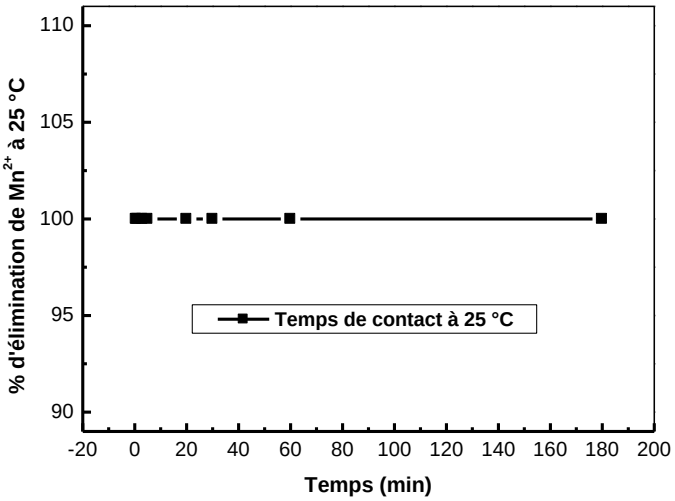

Figure III.23.b : Effet de temps de contact sur le taux d'élimination de Mn2+ par bentonite sodique à 25 °C

- **Analyse de la courbe**

La **Figure III.23.a-Figure III.24.b :** montre que le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par la bentonite sodique à 25 °C reste pratiquement constant au cours du temps de contact. En effet, la courbe est quasi horizontale, indiquant une stabilité du processus d'adsorption. Le

taux d'élimination reste autour de 100 %, ce qui suggère que l'équilibre est rapidement atteint et que l'effet du temps de contact est négligeable à cette température et la surface de la bentonite est riche en sites actifs disponibles au départ.

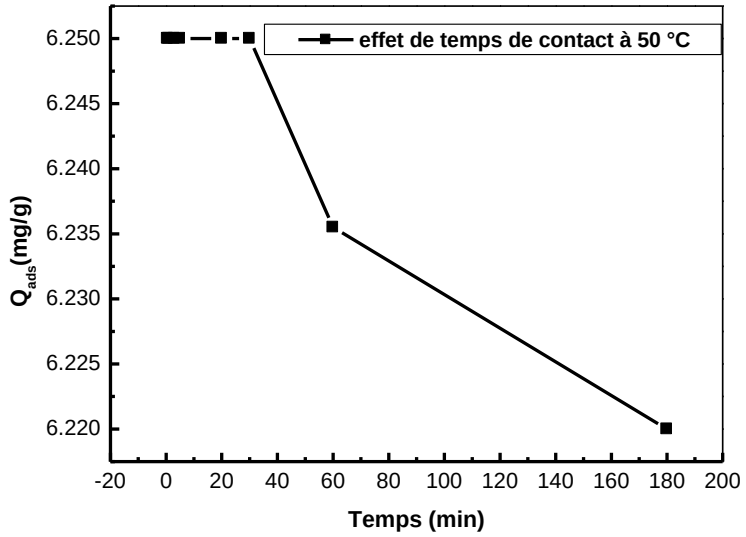

Figure III.24.a : Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50°C

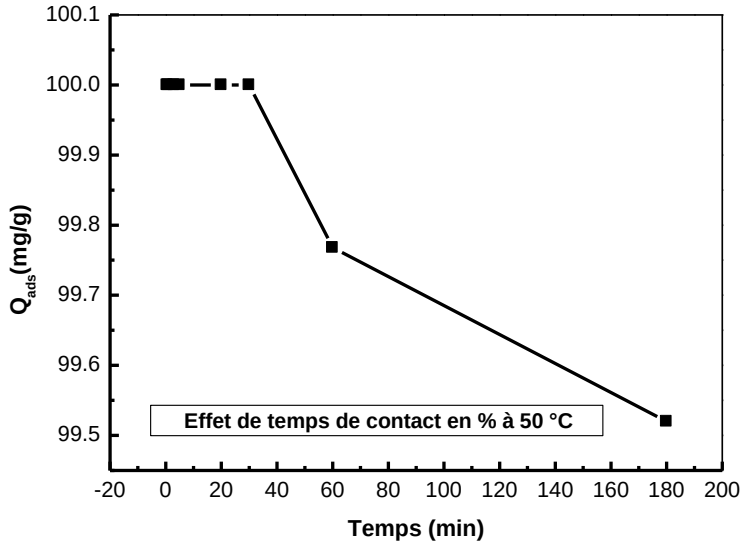

Figure III.25.b : Effet de temps de contact sur le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50 °C.

- **Analyse de la courbe**

La **Figure III.25.a** montre que la quantité adsorbée de Mn² (Qe) est maximal dans le domaine de temps entre 0.5 min jusqu'à 30 min puis diminue légèrement avec l'augmentation du temps de contact. La quantité de Mn2+ adsorbé par la bentonite sodique passe d'environ 6.25 mg/g à 6.22 mg/g entre 0 et 180 minutes. Le taux d'élimination de Mn2+ correspond dans ce domaine de temps passe de 100 % jusqu'à 99.5 % **(figure III.26.b).** Cette diminution indique que le processus d'adsorption est rapide au début, et la faible diminution peut être expliquée par le réarrangement des ions de Mn2+ sur les sites actifs d'argiles.

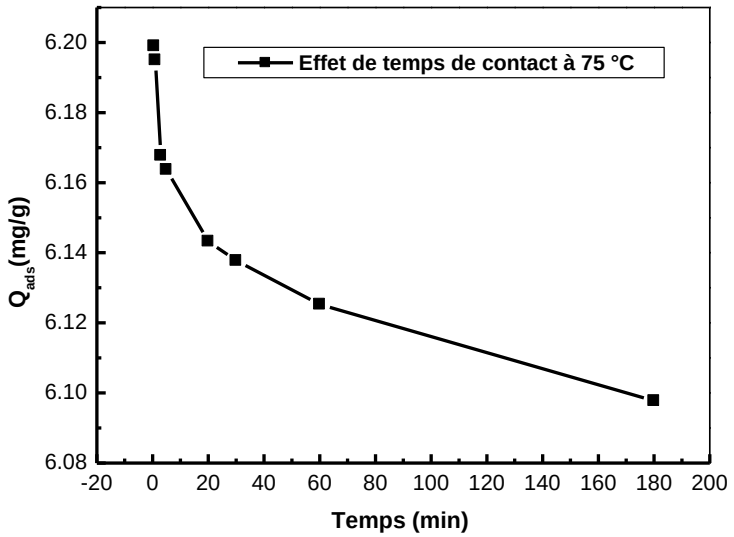

Figure III.26.a: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique à 75 °C.

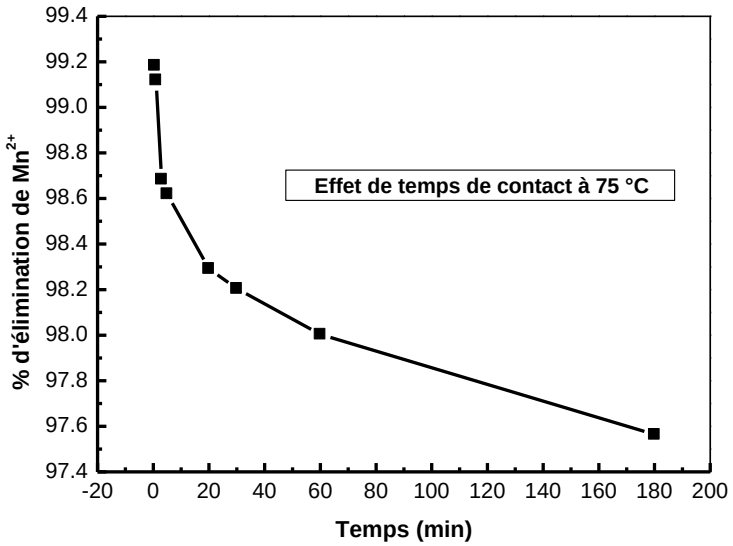

Figure III.27.b : Effet de temps de contact sur le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par bentonite sodique à 75 °C.

- ## Analyse de la courbe

La **Figure III.27.a** révèle que le pourcentage d'élimination de Mn^{2+} par la bentonite sodique diminue de manière plus marquée avec le temps de contact. Le taux d'élimination passe de 99,3 % à environ 97,5 % après 180 minutes et la quantité de Mn2+ adsorbé par le support utilisé dans ce domaine de temps passe de 6.20 mg/g jusqu'à 6.10 mg/g **(figure III.28.b).** Ce comportement peut être attribué à une désorption partielle ou à une instabilité des complexes formés à haute température, ce qui réduit l'efficacité globale du processus d'adsorption.

En conclusion, la figure III.29 indique que :

- À 25 °C, 50°C et 75 °C l'adsorption est très rapide dès les premières minutes. Cette phase rapide est liée à **l'adsorption physique (physisorption)** ou à une attraction électrostatique rapide
- Le taux d'élimination de Mn2+ diminue avec l'augmentation de température.
- Le phénomène de désorption de Mn2+ par la bentonite sodique se produit lorsque le temps de contact augmente à des températures élevé (> 50 °C).

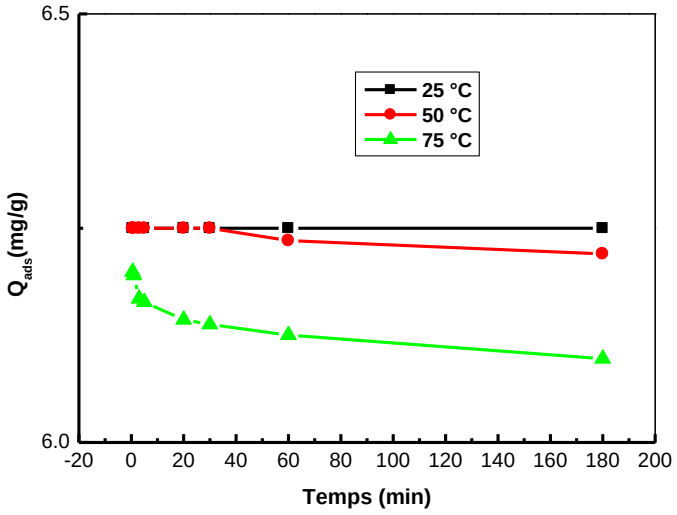

Figure III.28: Effet de temps de contact sur quantité adsorbée de Mn^{2+} par bentonite sodique.

III.4 Modèles cinétiques d'adsorption de Manganèse par bentonite sodique

III.4.2 Modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

oLa modélisation des cinétiques d'adsorption de manganèse par la bentonite sodique à l'aide du modèle de Lagergren pur différentes températures est présentée sur la **figure III.30.** Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de régression obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 5**.

Les coefficients de corrélation sont mauvais et les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de l'adsorption de Mn2+ par la bentonite sodique.

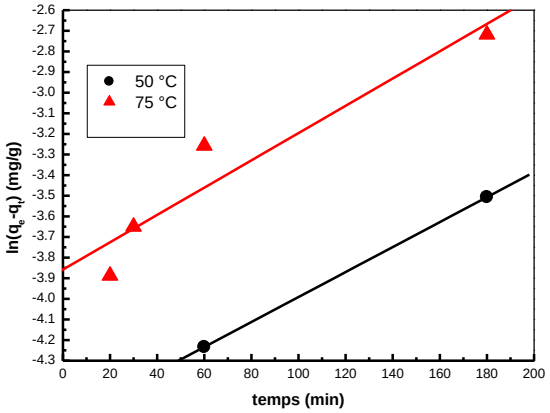

Figure III.29: Modèle de pseudo premier ordre.

III.4.2 Modèle de pseudo second ordre

L'évolution de t/qt en fonction du temps pour l'adsorption de Mn2+ par la bentonite sodique est présentée sur les **figures III.29, III.30 et III.31**. Les paramètres obtenus à l'aide du modèle de pseudo second ordre et les coefficients de corrélations sont regroupés dans le **tableau 5**.

À partir des résultats présentés dans le Tableau III.4, nous observons que :

- Les valeurs de k2 augmentent lorsque la température augmente.
- Les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle de pseudo second ordre sont très proches des valeurs déterminées expérimentalement.
- Les résultats sont convenablement présentés par une cinétique de pseudo second ordre Toutes ces constatations indiquent que le modèle de pseudo second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption de Mn2+ par la bentonite sodique.

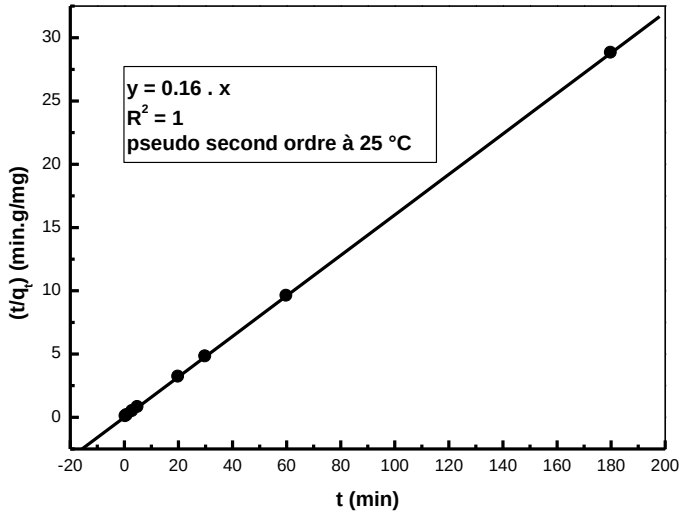

Figure III.30: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique à 25 °C

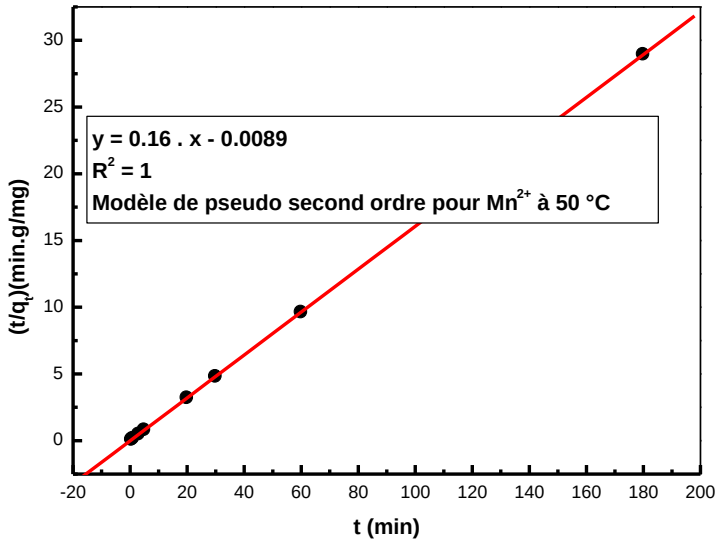

Figure III.31: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique à 50 °C

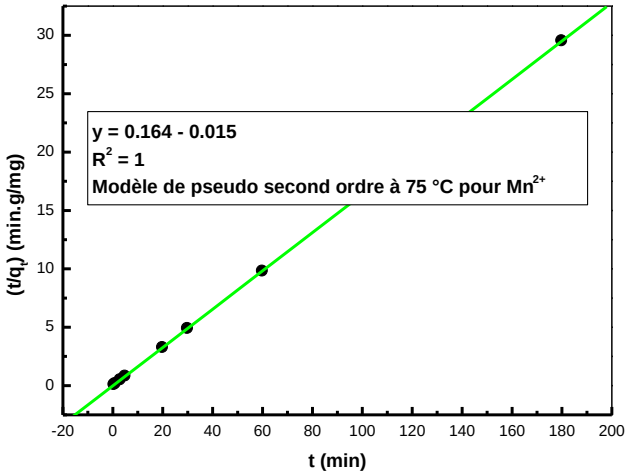

Figure III.32: Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique à 75 °C.

Tableau III.6: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de Mn^{2+} par bentonite sodique.

Modèles cinétiques	**Pseudo premier ordre**			**Pseudo second ordre**		
Paramètres	**K1**	**qe**	**R^2**	**K2**	**qe**	**R^2**
25 °C	-	-	-	0	6.25	1
50 °C	4.597	0.016	1	0.28	6.25	1
75 °C	0.00662	0.0212	0.90	3.022	6.097	1

III.5. Effet de températures d'adsorption

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur l'adsorption de manganèse par la bentonite sodique, nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée à différentes températures en utilisant une concentration initiale de 25 mg/L et une masse de 0.2 g d'argile sodique. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre. L'influence de la température sur l'adsorption de Mn2+ par l'adsorbant est présentée sur la **figure III.35**. la courbe correspondant montre que la quantité de Mn2+ adsorbé diminue avec l'augmentation de température, donc on peut dire que l'adsorption de Mn2+ par l'adsorbant utilisé est défavorisé par l'augmentation de température.

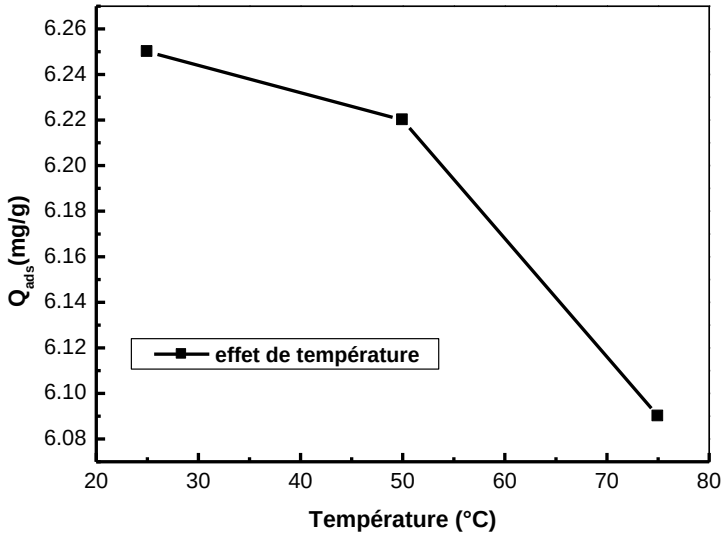

Figure III.33: Effet de température sur la capacité d'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique.

III.6 Paramètres thermodynamique de l'adsorption de Mn2+ par bentonite sodique

Pour décrire le comportement thermodynamique de l'adsorption des ions Mn2+ en solution aqueuse, nous utilisons l'équation suivante :

Où ΔH, ΔS, ΔG et T sont respectivement l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs et la température absolue, et R est la constante du gaz (8,314 J k-1. mol-1), KD = (qe/Ce), qui dépend de la température. Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir des droites de ln (kD) en fonction de (1/T) dans le domaine linéaire de la température, correspondant à l'adsorption du plomb, c'est-à-dire entre 25 °C et 75 °C.

Les paramètres thermodynamiques sont présentés dans le tableau (5). La valeur négative d'enthalpie suggère la nature exothermique de l'adsorption. La faible valeur de ΔH (moins de 40 kJ mol-1) indique que l'adsorption des ions Mn2+ par la bentonite sodique est de nature physique. La valeur d'entropie positive montre que le caractère aléatoire à l'interface soluté- solution augmente avec l'adsorption de Mn2+ dans le processus d'adsorption. Les valeurs négatives d'énergie libre indiquent un processus spontané d'adsorption de Mn2+ par la bentonite sodique.

$$K_D = (q_e/C_e) \quad (11$$

$$InK_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12$$

$$\Delta G = -RT\ InK_D \quad (13$$

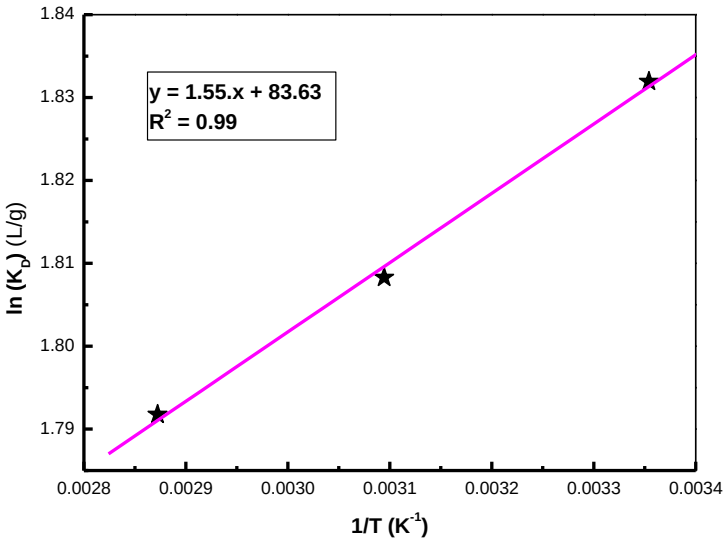

Figure III.34 : Droite de Ln (K_D) en fonction de (1/T).

Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Mn^{2+} par la bentonite sodique**.**

Adsorbant	**ΔS (KJ.K^{-1}.mol^{-1})**	**ΔH (KJ.mol^{-1})**	**Temperatures**		
Bentonite sodique	0.0128	-0.695	298.15 k	323.15 k	348.15k
			ΔG (KJ.mol^{-1})		
			- 4541.05	- 4858.27	- 5186.28

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'étudier l'efficacité de la bentonite sodique dans l'élimination des ions Mn^{2+} en solution aqueuse, à travers une série d'expériences mettant en évidence les paramètres influents et les mécanismes d'adsorption.

Les résultats obtenus ont montré que la bentonite sodique est un adsorbant très performant, avec une capacité élevée d'adsorption du manganèse et un rendement d'élimination atteignant jusqu'à 99,7 % sous conditions optimales. L'étude a révélé que le pH, la concentration initiale en Mn^{2+}, la masse de bentonite utilisée et la température influencent fortement le processus d'adsorption.

L'analyse des isothermes a montré que le modèle de Freundlich s'ajuste mieux aux données expérimentales, indiquant une adsorption sur des surfaces hétérogènes. Les modèles cinétiques ont démontré que le processus suit une cinétique de pseudo-second ordre, suggérant un mécanisme contrôlé par une interaction chimique. En outre, les paramètres thermodynamiques calculés ont confirmé que l'adsorption est spontanée, de nature physique et exothermique.

En conclusion, la bentonite sodique se présente comme une solution économique, naturelle et efficace pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, notamment le manganèse. Ce travail ouvre la voie à des applications à plus grande échelle, et encourage l'exploitation de ressources locales dans des démarches de dépollution respectueuses de l'environnement

Références

[1] Fu, F., Wang, Q. 2011. Journal of Environmental Management, 92(3), 407–418.

[2] World Health Organization. 2011. Guidelines for drinking-water quality, 4th ed.

[3] Babel, S., Kurniawan, T. A. 2003. Journal of Hazardous Materials, 97(1–3), 219–243.

[4] Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S. 2008. Advances in Colloid and Interface Science, 140(2), 114–131.

[5] Murray, H. H. 2007. Applied clay mineralogy. Elsevier.

[6] Öztürk, N., Kavak, D. 2005. Journal of Hazardous Materials, 127(1–3), 81–88.

[7] Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Process Biochemistry, 34(5), 451–465.

[8] Chargui, F. s.d. Synthèse et caractérisation d'une mullite à base de matières locales pour substrats de silicium photovoltaïque. Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1.

[9] Zen, S. 2016. Étude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien : Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse de doctorat, Université 8 mai 1945 de Guelma.

[10] Tifour, H., Cheikh, S., Kara, F. 2014. Effet de complexe argile de Maghnia / bactérie lactique (Lactococcus lactis) sur le rendement et la qualité des fromages frais. Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

[11] Benhouria, A. 2025. Synthèses des composites smectites / biopolymères comme adsorbants des micropolluants : caractérisation et modélisation. Thèse de doctorat troisième cycle, Université Ferhat Abbas Sétif-1.

[12] Ferrah, N. 2013. Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III). Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.

[13] Janek, M., Komadel, P. 1993. Autotransformation of H-smectites in aqueous solution: Effect of octahedral iron content. Article, Geologica Carpathica, Series Clays.

[14] Ali, S. H., Tarakmah, A., Merchant, S. Q., Al-Sahhaf, T. 2007. Chemical Engineering Science, 62, 3197–3217.

[15] Theng, B. K. G. 2012. Developments in Clay Science, p. 245. Elsevier.

[16] Choulfa, M. 2016. Comportement du kaolin à l'enrichissement par flottation : Cas de la mine de Tamazert – Jijel. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.

[17] Meroufel, B. 2015. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

[18] Hernot, F. 2016. L'argile, son utilisation à l'officine. Thèse de doctorat, Université non précisée.

[19] Gridi-Bennadji, F. 2007. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite. Thèse de doctorat, Université non précisée.

[20] Duchene, M. 2007. Caractérisation, estimation et valorisation de gisement d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes. Thèse de doctorat, Université non précisée.

[21] Dali Ahmed. 2016. Préparation et caractérisation de matériaux à base de ruthénium déposé par l'argile à piliers d'oxydes de métaux de transition : Application aux réactions d'oxydation. Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

[22] Boufatit, M., Ait-Amar, H., Mcwhinnie, W. R. 2007. Development of an Algerian material montmorillonite clay: Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. Article, Desalination, 206, 394–406.
[23] Akcay, G., Yurdakoc, K. 1999. Nonyl- and dodecylamines intercalated bentonite and illite from Turkey. Article, Turkish Journal of Chemistry, 23, 105–113.
[24] Kumpulainen, S., Kiviranta, L. 2010. Mineralogical and chemical characterization of various bentonite and smectite-rich clay materials. Rapport technique, Posiva Working Report, 52, 37–41.
[25] Boukhnef, Y., Madaoui, N. E. 2019. Application de la spectroscopie d'absorption atomique à la recherche des éléments métalliques dans les eaux de surface de la région de Guelma. Mémoire de Master, Université de Guelma.
[26] Di Benedetto, M. 1997. Spectrométries d'analyse : Les métaux lourds. Cours, École des Mines de Saint-Étienne, Centre SPIN.
[27] Gourmand, C. 2022. Adsorption de métaux lourds par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : De l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau. Thèse de doctorat, Université non précisée.
[28] Cuniasse, B., Glass, T. 2020. Métaux lourds. Rapport Secten, Citepa.
[29] Hall, D., Ndiaye, C., De, C. 2021. Complexes de manganèse (II) par des ligands de type bispidine pour des applications en imagerie médicale (IRM, TEP). Thèse de doctorat, Université non précisée.
[30] Chouchane, T. 2009. Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, Université non précisée.
[31] Gourmand, C. 2022. Adsorption de métaux lourds par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : De l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau. Thèse de doctorat, Université non précisée.
[32] Chergui, A., Didaoui, L., Aroua, S. 2017. Étude comparative des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds. Rapport, ENP.
[33] Mémoire de Master en Génie de l'environnement. 2017. Étude comparative des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds. Mémoire de Master, ENP.
[34] Marsteau, S. 2005. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail – Adsorption 1. Brochure technique, INRS, ED 4263.
[35] Diplôme de Master en Chimie de l'environnement. 2021. Étude d'adsorption de quelques colorants anioniques. Mémoire de Master, Université non précisée.
[36] Messai, I. 2017. Cinétique de l'adsorption en batch du phénol sur marc de café en grain. Mémoire de Master, ENP.
[37] Diplôme d'ingénieur d'État en Génie Chimique. 2021. Adsorption du fer (III) sur une bentonite algérienne. Mémoire de fin d'études, ENP.
[38] Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Article, Process Biochemistry, 34(5), 451–465.
[39] Weber, W. J., Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Article, Journal of the Sanitary Engineering Division.

[40] Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. Article, Journal of Colloid and Interface Science.
[41] Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Application of kinetic models to the sorption of divalent metal ions on to peat. Article, Chemical Engineering Journal.
[42] Webb, T. C. 2008. Le manganèse. Profil des minéraux commercialisables, Ministère des Ressources naturelles du Nouveau-Brunswick, Division des minéraux, des politiques et de la planification, 1, 9 p.