

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :46/D3C/2022

Série 03/ch/2022

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE
Spécialité: Chimie Analytique et Environnement

Présentée par :
Mme ZEROUAL Somia

Thème

**Utilisation des supports bruts et modifiés
pour la dépollution des eaux : Cas du
lanthane**

Soutenu le 12/05/2022

Devant le jury

Président : C. MOUATS Pr Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur : H. BOUGHERARA Pr Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur : W. CHEURFI M.C.A Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur : M. BOULKROUNE M.C.A Université Frères Mentouri Constantine 1

Examineur : K. KAABECHE Pr École Nationale Polytechnique Constantine

Année universitaire 2021-2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Pollution et Traitement des Eaux à l'université des Frères Mentouri Constantine 1.

Tout d'abord je tiens à remercier Madame **H. BOUGHERARA** Professeur à l'université frères Mentouri Constantine 1, pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'encadrant durant ma licence, mon master et en m'accueillant comme doctorante et membre au sein de son équipe, je tiens à lui exprimer aussi mes sincères remerciements pour son aide et ses conseils utiles qu'elle m'a toujours apportés.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le professeur **B. KEBABI** qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et ses encouragements.

Mes remerciements à Monsieur **C. MOUATS** professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Madame **W. CHEURFI** maître de conférences 'A' à l'Université frères Mentouri Constantine 1 et madame **K. KAABECHE** professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique Constantine et Mademoiselle **M. BOULKROUNE** maître de conférences 'A' l'Université de Constantine 1 d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Une couche tetraedrique d'une argile.	3
2	Une couche octaédrique d'une argile.	4
3	Couches trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b).	4
4	Représentation schématique de l'espace interfoliaire.	5
5	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.	5
6	Classification des argiles Selon le nombre de couche tétraédrique et octaédrique et l'épaisseur du feuillet.	8
7	Représentation schématique de la structure d'un smectite.	9
8	Représentation schématique de la structure de kaolinite.	10
9	Représentation schématique de la structure d'illite.	10
10	Le mécanisme de gonflement des argiles.	12
11	Allures typiques des particules de minéraux argileux.	12
12	Localisation des charges électriques (ex : minéraux argileux type T-O-T).	14
13	Modèles d'interaction des ions en solution avec les argiles.	15
14	Modèle de complexation de capacitance constante (CC).	17
15	Modèle de complexation de la couche diffuse (DL).	18
16	Modèle de complexation triple couche (TLM).	19
17	Structure de la vermiculite.	21
18	Différent type de fixation d'un cation à la surface d'une vermiculite.	21
19	La structure de la montmorillonite.	22
20	Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite.	24
21	Représentation schématique des différents types de sites d'adsorption sur la vermiculite.	25
22	Représentation schématisées d'un grain poreux.	27

Liste des figures

23	Position des terres rares dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.	29
24	Le diagramme E – pH de lanthane. $C = 10^{-1}$ M.	31
25	Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption.	34
26	Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance de la surface du phénomène d'adsorption.	35
27	Domaines d'existence d'une adsorbant lors de l'adsorption sur un matériau absorbant.	38
28	Classification des isothermes d'adsorption.	41
29	Classification des isothermes d'adsorption solide - gaz.	42
30	Vermiculite non broyée.	49
31	Vermiculite broyée.	49
32	MEB d'un échantillon de la vermiculite brute.	50
33	Photo MEB. Vermiculite exfoliée thermiquement (600°C).	51
34	Photo MEB d'un échantillon de la MMT brute.	51
35	Principe de la fluorescence X.	53
36	Photo d'un spectromètre de fluorescence X PANALYTICAL Epsilon 3.	54
37	L'absorption d'un faisceau.	55
38	Photo d'un spectrophotomètre UV-Visible Hach DR/2000.	55
39	Schéma présentatif de la spectrophotométrie de flamme.	56
40	Photo d'un photomètre à flamme JENWAY PFP7.	56
41	La loi de Bragg.	57
42	La courbe d'étalonnage de lanthane.	58
43	Dispositif expérimental.	59
44	Photo de la centrifugeuse utilisée Centro mix selecta p.	59
45	Courbe d'étalonnage des nitrates.	61
46	Courbe d'étalonnage du calcium.	62
47	Courbe d'étalonnage de potassium.	62

Liste des figures

48	pH mètre JENWAY 3505.	63
49	Cinétique d'adsorption du lanthane sur le charbon actif granulé.	64
50	Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	65
51	Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	66
52	Modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	67
53	Isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	68
54	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	70
55	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	71
56	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.	71
57	Cinétique d'adsorption du La(III) sur la montmorillonite K10.	73
58	Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	74
59	Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	75
60	Modèle de diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	76
61	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	77
62	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	79
63	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	79
64	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	80
65	Processus d'adsorption du lanthane sur une montmorillonite K10	81
66	Evolution de H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	82

Liste des figures

67	Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	83
68	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la montmorillonite K10.	83
69	Cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	84
70	Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	85
71	Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	86
72	Modèle de diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	86
73	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	88
74	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	89
75	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	89
76	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	90
77	Processus d'adsorption du lanthane sur la vermiculite.	91
78	Evolution du calcium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	92
79	Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	93
80	Evolution de H ⁺ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée	94
81	Evolution du nitrate lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée	94
82	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée	95
83	Comparaison de la capacité d'adsorption des trois adsorbants	96
84	Courbe granulométrique de la vermiculite.	97

Liste des figures

85	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	97
86	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	98
87	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	99
88	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	99
89	Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	100
90	Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	101
91	Evolution de H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée.	102
92	Evolution du nitrate lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	102
93	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.	103
94	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	104
95	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	104
96	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	105
97	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	105
98	Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	106
99	Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	107
100	Evolution du H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	108
101	Evolution du nitrate lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	108
102	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.	109

Liste des figures

103	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	110
104	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	110
105	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	111
106	Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	111
107	Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	112
108	Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	113
109	Evolution du proton lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	114
110	Evolution du nitrate lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	114
111	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	115
112	Effet de la taille de grains de vermiculite sur l'adsorption du lanthane.	116
113	Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.	116
114	Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.	117
115	Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.	117
116	modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.	118
117	Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.	119
118	Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.	120
119	Evolution de H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.	120
120	Evolution des nitrates lors l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.	121

Liste des figures

121	Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.	122
122	Effet de la température sur l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	123
123	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.	124

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Classification des phyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1 selon la charge du feuillet.	6
2	Surface spécifique de quelques minéraux argileux.	11
3	La capacité d'échange cationique des minéraux argileux.	13
4	Les propriétés chimiques de lanthane.	30
5	Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.	36
6	La capacité d'adsorption du lanthane sur différents adsorbants.	48
7	Facteurs physico-chimiques de la vermiculite brute.	49
8	Facteurs physico-chimiques de la vermiculite exfoliée.	50
9	Facteurs physico-chimiques de la montmorillonite K10.	51
10	Propriétés du lanthane.	52
11	Les paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du lanthane sur le charbon actif.	67
12	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur le charbon actif granulé.	72
13	Les Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10.	76
14	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10.	80
15	Les Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	87
16	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.	90
17	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée. $d > 160 \mu\text{m}$.	100
18	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée $80 < d < 160 \mu\text{m}$.	106
19	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.	112
20	Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite sonifiée.	118
21	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions La^{3+} sur la montmorillonite K10.	124

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	viii
Introduction générale.....	1
I. Les argiles	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Structure des argiles.....	3
I.2.1. Les tétraèdres SiO_4 :	3
I.2.2. Les octaèdres AlO_6 :	4
I.2.3. L'espace interfoliaire	4
I.3. Classification des argiles.....	5
I.3.1. Selon La valeur de la charge permanente du feuillet.....	6
I.3.2. Selon le nombre de couche tétraédrique et octaédrique et l'épaisseur du feuillet.....	7
I.3.2.1. Minéraux de type 1 : 1 (T-O)	7
I.3.2.2. Minéraux de type 2 : 1 (T-O-T)	7
I.3.2.3. Minéraux de type 2 :1:1 (T-O-T-O)	7
I.3.2.4. Minéraux interstratifiées.....	7
I.4. Familles importantes des argiles	8
I.4.1. Les smectites	8
I.4.2. Les kaolinites	9
I.4.3. Les illites	10
I.5. Les propriétés des argiles	11
I.5.1. La surface spécifique	11
I.5.2. La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement des argiles.....	11
I.5.3. La forme des argiles.....	12
I.5.4. Capacité d'échange cationique	12
I.5.4.1. Mesure de la capacité d'échange cationique.....	13
➤ La saturant de l'argile par un cation index	13
➤ La saturant de l'argile par ions NH_4^+ :	13
➤ La méthode cobalt hexamine:	13

Sommaire

I.6. La charge à la surface des argiles	13
➤ Une charge permanente ou structurelle :.....	14
➤ une charge variable :	14
I.7. Utilisation des argiles	14
I.8. Modélisations de la rétention à la surface des argiles	14
I.8.1. L'échange d'ions	15
I.8.1.1. Modèles classiques d'échange de cations.....	16
I.8.1.2. Modèle des échangeurs d'ions multi-sites.....	16
I.8.2. Modèles de complexation de surface	16
I.8.2.1. Le modèle de la capacitance constante (CCM : Constant Capacitance Model)	17
I.8.2.2. Le modèle de la couche diffuse (DL : Diffuse-Layer)	17
I.8.2.3. Le model de la triple couche (TLM : Triple Layer Model).....	18
I.9. La vermiculite	20
I.10. La montmorillonite	22
I.10.1. Le feuillet	23
I.10.1.1. La particule primaire	23
I.10. 1.2. L'agrégat	23
I.10.2. La montmorillonite K10.....	24
I.10.3. L'adsorption sur la montmorillonite et la vermiculite	25
I.11. Charbon actif.....	26
I.11.1. Définition.....	26
I.11.2. Le processus de fabrication.....	26
I.11.2.1. Carbonisation	26
I.11.2.2. L'activation	26
A- L'activation physique.....	26
B- L'activation chimique	26
I.11.3. Structure poreuse du charbon actif	27
I.11.4. Les différences formes du charbon actif.....	27
I.11.5. La structure et la nature chimique du charbon actif.....	27
I.11.6. Utilisation du charbon actif	28
En milieu aqueux	28
En milieu gazeux.....	28

II. Lanthane	29
II.1. Les terres rares	29
II.1.1. Définition	29
II.2. Le lanthane	30
II.2.1. Définition	30
II.2.2. Sources du lanthane	32
II.2.2. Utilisation du lanthane	32
II.2.3. Effet du lanthane sur la santé humaine et sur l'environnement	32
II.2.3.1. Effets sur l'environnement	32
II.2.3.2. Effets sur la santé humaine	32
II.2.4. Techniques d'élimination du lanthane	33
III. L'adsorption	34
III.1. Définition	34
III.2. Types d'adsorption	35
III.2.1. L'adsorption physique (physisorption)	35
III.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	35
III.2.3. Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	36
III.3. Facteurs influençant l'adsorption	36
III.3.1. Effet de la nature d'adsorbat	36
III.3.2. Effet de la nature d'adsorbant	36
III.3.3. Effet de la surface spécifique	36
III.3.4. Effet de compétition entre les molécules	36
III.3.5. Effet de la taille des pores	36
III.3.6. Effet de pH	37
III.3.7. Effet de la température	37
III.4. Le mécanisme d'adsorption	37
1. Diffusion externe :	37
2. Diffusion interne :	37
3. Diffusion intra particulaire :	37
4. Adsorption :	37
III.5. Cinétique d'adsorption	38
III.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Legergren)	38

Sommaire

III.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	39
III.5.3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	39
III.6. Les isothermes d'adsorption	40
III.6.1. Capacité d'adsorption.....	40
III.6.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	40
III.6.2.1. Isotherme de type L (Langmuir)	41
III.6.2.2. Isotherme de type C (partition constante).....	41
III.6.2.3. Isotherme de type S (sigmoïde)	41
III.6.2.4. Isotherme de type H (haute affinité).....	41
III.6.3. Modèles des isothermes d'adsorption.....	42
III.6.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	42
III.6.3.2. L'isotherme de Freundlich.....	43
III.6.3.1. L'isotherme d'adsorption de Temkin	44
III.6.3.4. Isotherme de Brunauer, Emmet et Taller (B. E. T)	44
III.6. Etude thermodynamique de l'adsorption	45
III.7. Les applications de l'adsorption.....	45
III.8. Principaux adsorbants	46
III.8.1. Critères de choix d'adsorbants.....	46
III.8.1.1. Charbon actif	46
III.8.1.2. Les zéolithes	46
III.8.1.3. Les gels de silices	47
III.8.1.4. Les alumines activées	47
III.8.1.5. Les argiles	47
I.9. La capacité d'adsorption du lanthane sur différents adsorbants	47
Matériels et méthodes.....	49
I. Matériels.....	49
I.1. Les adsorbants.....	49
I.1.1. La vermiculite	49
I.1.1.1. Modification de la vermiculite	50
L'exfoliation thermique	50
I.1.2. La Montmorillonite.....	51
I.1.2. Le charbon actif.....	52

Sommaire

I.2. L'adsorbat :	52
Préparation des solutions.....	52
II. Méthodes d'analyse	52
II.1. Fluorescence X.....	52
II.2. La spectrophotométrie UV-Vis	54
II.3. Spectrométrie d'émission de flamme	55
II.4. La diffraction des rayons X	57
III. Expériences :.....	58
III.1. Courbe d'étalonnage de lanthane.....	58
III.2. Cinétique d'adsorption	58
III.3. Isothermes d'adsorption	59
III.4. La séparation	59
III.5. Dosage des nitrates	60
III.6. Courbe d'étalonnage des nitrates	60
Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	60
III.7.1. Courbe d'étalonnage du calcium.....	61
III.7.2. Courbe d'étalonnage du potassium	62
III.7.3. Dosage des protons H ⁺	63
Effet de la taille des grains	63
Effet de la température	63
Résultats et discussions	64
I. Adsorption de lanthane sur le charbon actif granulé.....	64
I.1. Etude cinétique.....	64
I.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif.....	65
I.1.1. 1. La cinétique du pseudo-premier ordre.....	65
I.1.1. 2. La cinétique du pseudo-deuxième ordre	66
I.1.1. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	66
Diffusion intra particulaire	67
I.2. Isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.....	68
I.2. 1. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.....	69
I.2.1. 1. Modèle de Langmuir.....	69
I.2.1. 2. Modèle de Freundlich.....	69

Sommaire

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :.....	69
I.2.1. 3. Modèle de Temkin.....	70
II. Adsorption de lanthane sur la montmorillonite K10.....	72
II.1. Etude cinétique.....	72
II.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10.....	73
II.1.1. 1. La cinétique du pseudo-premier ordre	73
II.1.1. 2.....	74
II.1.1. 3. <i>Modèle de la diffusion intra particulaire</i>	75
Diffusion intra particulaire	76
II.2. Isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10 :.....	76
II.2.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10	77
II.2.1.1. <i>Model de Langmuir</i>	78
II.2.1. 2. Modèle de Freundlich :.....	78
II.2.1. 3. Modèle de Temkin.....	78
II.3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10	81
II.3.1. Evolution des protons H ⁺ lors de l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10	82
II.3. 2. Evolution des nitrates lors de l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10	82
II.3.3. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la montmorillonite K10.....	83
III. Adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement.....	84
III.1. Adsorption du lanthane sur la vermiculite non broyée	84
III.1.1. Etude cinétique	84
III.1.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	85
III.1.1.1. 1. La cinétique du pseudo-premier ordre	85
III.1.1.1. 2. La cinétique de pseudo-second ordre	85
III.1.1.1. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	86
Diffusion intra particulaire	87
III.1.2. Adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	87
III.1.2.1. Isotherme d'adsorption.....	87
III.1.2.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	88
III.1.2.2. 1. Le modèle de Langmuir	89

Sommaire

III.1.2.2. 2. Modèle de Freundlich :.....	89
III.1.2.2. 3. Modèle de Temkin.....	90
III.1.2.3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée :	91
III.1.2.3. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption du La(III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	92
III.1.2.3. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	93
III.1.2.3. 3. Evolution des protons H ⁺ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée	93
III.1.2.3.4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.....	94
III.1.2.3.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée :	95
Comparaison de la capacité d'adsorption des trois adsorbants	95
III.2. Adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	97
III.2. 1. Isotherme d'adsorption.....	97
III.2. 2. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée.....	98
III.2. 2. 1. Modèle de Langmuir.....	98
III.2. 2. 2. Modèle de Freundlich.....	99
III.2. 2. 3. Modèle de Temkin.....	99
III.2. 3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	100
III.2. 3. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	100
III.2. 3. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	101
III.2. 3. 3. Evolution des protons H ⁺ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	101
III.2. 3. 4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.....	102
III.2. 3. 5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 µm.	103
III. 3. Adsorption de lanthane sur la vermiculite broyée 80 µm < d < 160 µm.....	103
III. 3. 1. Isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite 80 µm < d < 160 µm	103

Sommaire

III. 3.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	104
III. 3.2. 1. Model de Langmuir :.....	104
III. 3.2. 2. Modèle de Freundlich :.....	105
III. 3.2. 3. Modèle de Temkin :.....	105
III. 3. 3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	106
III. 3.3.1. Evolution du calcium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	106
III. 3.3.2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	107
III. 3.3.3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	107
III. 3.3.4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite 80 μm < d < 160 μm	108
III. 3.3.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 80 μm < d < 160 μm	109
III. 4. Adsorption de lanthane sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm	109
III. 4. 1. Isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm	109
III. 4. 1. 1. Modèle de Langmuir.....	110
III. 4. 1. 2. Modèle de Freundlich.....	111
III. 4. 1. 3. Modèle de Temkin	111
III. 4. 2. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm	112
III. 4. 2. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite 25 μm < d < 80 μm	112
III. 4. 2. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite	113
25 μm < d < 80 μm	113
III. 4. 2. 3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite 25 μm < d < 80 μm	113
III. 4. 2. 4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm :.....	114
III. 4. 2. 5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm :	115
VII. Adsorption de lanthane sur la vermiculite traitée aux ultrasons	116

Sommaire

VII.1. Isotherme d'adsorption de lanthane sur la vermiculite traitée aux US	116
VII.1.1. Modèle de Langmuir	117
VII.1.2. Modèle de Freundlich	117
VII.1.3. Modèle de Temkin :	118
VII.2. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée. 119	
VII.2.1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.....	119
VII.2.2. Evolution du potassium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée. ...	120
VII.2.3. Evolution des ions H ⁺ lors de l'adsorption de la (III) sur la vermiculite sonifiée.	120
VII.2.4. Evolution des nitrates de l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée	121
VII.2.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée	121
VII. Effet de la température sur l'adsorption du lanthane La (III) sur la montmorillonite K 10	122
VIII.1. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du lanthane La (III) sur la montmorillonite K10	123
Conclusion générale	126
Références bibliographiques :	128

Introduction générale

Introduction générale

Les terres rares sont un groupe de métaux comprenant les 15 lanthanides (du lanthane au lutétium) ainsi que le l'yttrium et le scandium [Gonzalez V. et al, 2014]. Contrairement à leurs dénominations ces éléments sont assez réponsus dans la croûte terrestre, leurs concentrations moyennes varient d'environ 130 mg à 240 mg/g c'est-à-dire aussi élevée que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb et mille fois plus que celle de l'argent.

De leurs découvertes à ce jour, les terres rares font partie des matériaux dite stratégiques en raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques ou encore catalytiques. Ces éléments sont particulièrement très recherchés dans l'industrie des nouvelles technologies (aéronautique, automobile électrique, technologies de l'information, etc). [Wang J., 2020]. Les pays en voie de développement sont aussi de grands consommateurs des terres rares, ces derniers sont largement utilisés dans de nombreuse industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...).

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés par le lanthane qu'il trouve une attention particulière dans la fabrication de nombreux produits technologiques tels que les ordinateurs et les téléphones portables, les lampes fluo compactes, les lampes DEL, les téléviseurs à écran plasma, les aimants à forte puissance, les batteries des voitures électriques et plusieurs autres types de batterie rechargeable de nouvelle génération [Agathokleous E. et al, 2018]. L'explosion d'utilisation de ces appareils dans ces dernières années, notamment dans les téléphones intelligents et les téléviseurs engendre une augmentation en concentration du lanthane dans les rejets ménagers, et donc chacun de nous peut être une source de pollution, ce qui engendre une accumulation potentielle dans l'environnement, suivie d'une pollution des différents écosystèmes terrestres et aquatiques (eau de surface, nappes phréatiques, sols, organismes vivants, atmosphère...) [Zhang F. et al, 2017].

L'augmentation des quantités du lanthane rejetées dans l'environnement provoque des effets négatifs sur la santé humaine et sur l'environnement. Des études de [Yang et al, 2009] ont établi des liens entre l'altération du développement cérébral et les fonctions cognitives des enfants dans les régions où des mines du lanthane sont exploitées. L'exposition au chlorure du lantane est responsable de la neurotoxicité [Damment et al, 2007]. Chez les animaux, il provoque des dommages sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux. Dans les milieux

Introduction générale

aquatiques le lanthane pourrait limiter la croissance des algues [Herrmann H. et al, 2016] et dans les sols, l'exposition des plantes à de fortes concentrations du lanthane inhibe la croissance racinaire et le développement végétal [Liu D. et al, 2013].

Plusieurs techniques d'élimination du lanthane sont possibles et ont été étudiées par ailleurs. A titre d'exemple nous citons l'extraction, la coagulation, la précipitation,.... Mais ces techniques ne sont pas toujours applicables à cause de leurs coûts élevés et la nécessité des gros équipements. Parmi les procédés qui sont utilisés pour prévenir la pollution de l'environnement nous avons choisi le procédé d'adsorption sur des supports bruts et modifiés pour la dépollution des eaux contenant le lanthane (III).

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption et d'échanges cationiques du lanthane (III) sur la vermiculite, la montmorillonite K10 et le charbon actif et de déterminer les paramètres pouvant l'améliorer. Ce mémoire s'articule autour de trois parties.

- La Première partie englobe des chapitres bibliographiques qui comportent :

Des généralités sur les argiles.

Les caractéristiques du lanthane et ses applications.

Des notions sur le phénomène d'adsorption et les isothermes.

- La deuxième partie est consacrée à l'expérimental afin de décrire l'ensemble des expériences menées sur l'adsorption du lanthane (III) sur les différents adsorbants.

- La dernière partie présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations requises dans ce chapitre, elle est consacrée à l'adsorption du lanthane (III) par les trois adsorbants utilisés. Plusieurs paramètres ont été explorés tels que la cinétique de mise en équilibre, l'effet de la température, l'influence de la taille des grains de la vermiculite et celui de la concentration initiale du lanthane sur l'adsorption. L'échange ionique durant le processus d'adsorption et les paramètres thermodynamiques ont été également étudiés.

Nous terminerons notre étude par une conclusion où ils sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Partie bibliographique

I. Les argiles

Les argiles tiennent une place importante dans le domaine d'adsorption à cause de leurs propriétés non seulement structurales mais aussi texturales et de surface, telles que la capacité d'échange cationique et l'affinité d'adsorber des métaux.

Dans ce chapitre on va donner un aperçu sur la structure et la classification des argiles, la capacité d'échange cationique, la surface spécifique et enfin l'utilisation des argiles dans l'industrie et l'épuration ou traitement des eaux.

I.1. Définition

Les argiles et les minéraux argileux sont ubiquistes à la surface de la terre [Zhou H.C., Keeling J., 2013] du grec phyllon : feuille et du latin silic [Maisanaba S. et al, 2015], elles sont une classe de phyllosilicates d'aluminium de fer ou de magnésium [Bergaya F., Lagaly G., 2013] avec des structures en couches qui se forment généralement par l'altération chimique d'autre minéraux silicatés à la surface de la terre [Zhang D. et al, 2010].

Ils se produisent dans différents compartiments de l'environnement tels que les roches, les sols et les sédiments [Zhou H.C., 2013]. Avec un diamètre des particules inférieures à $2 \mu\text{m}$ [Biswas B. et al, 2015].

I.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux ont une structure en feuillet ils sont composés d'une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O) qui sont les éléments constitutifs des minéraux argileux séparés par un espace interfoliaire qui peut être vide ou rempli par des cations. L'association de deux feuillets et un espace interfoliaire représente une unité structurale d'un minéral argileux [Valášková M. et al, 2009].

I.2.1. Les tétraèdres SiO_4 : ils sont occupés par un atome de silicium entouré par quatre atomes d'oxygènes reliés par les sommets pour former un réseau hexagonal.

Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique.

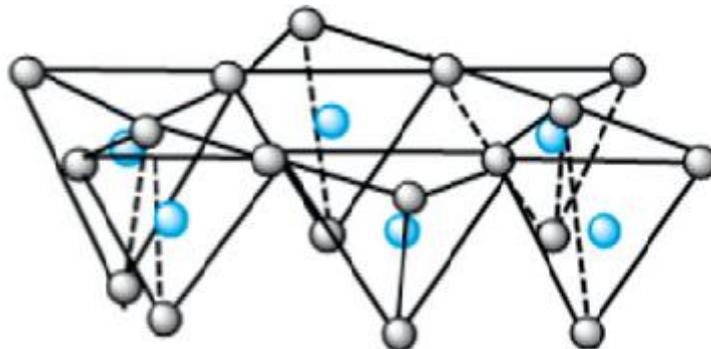


Figure 1 : Une couche tétraédrique d'une argile [An N. et al, 2015].

I.2.2. Les octaèdres AlO_6 : ils sont formés par des atomes d'aluminium Al^{3+} centré entourés par six ions d'oxygène. Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH⁻) est partagé entre 3 unités octaédriques.

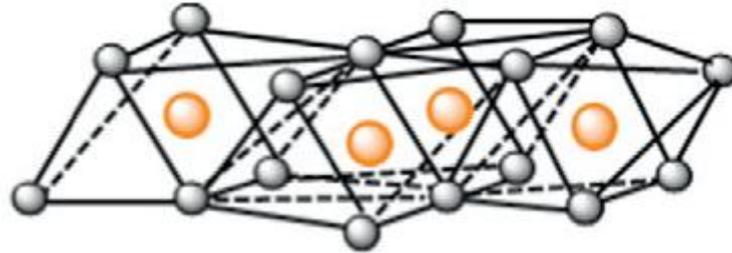


Figure 2 : Une couche octaédrique d'une argile [An N. et al, 2015].

Les cavités octaédriques peuvent eux recevoir des ions tels que Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que la structure est **diocataédrique**. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit qu'il est **trioctaédrique**.

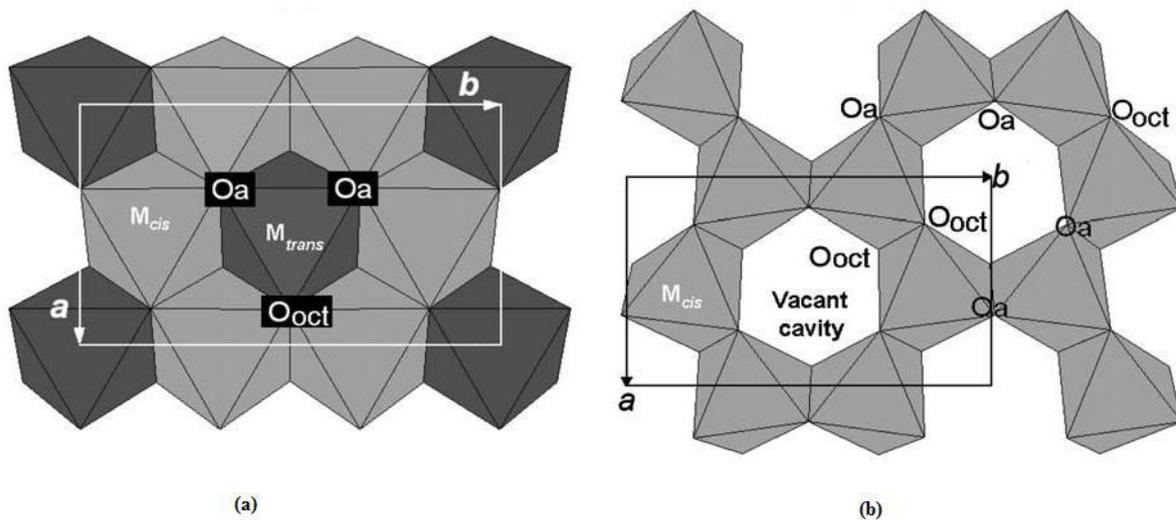


Figure 3 : Couches trioctaédrique (a) et diocataédrique (b).

I.2.3. L'espace interfoliaire

C'est l'espace entre deux feuillets parallèles qui peut être soit :

- ✓ vide lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons d'hydrogène dans le cas des feuillets de type 1/1 ou par des liaisons de van der Waals dans le cas du groupe 2/1.
- ✓ Ou constitué des cations des que les feuillets présentent un déficit de charge, ces cations peuvent être soit sec soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Ils peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations.

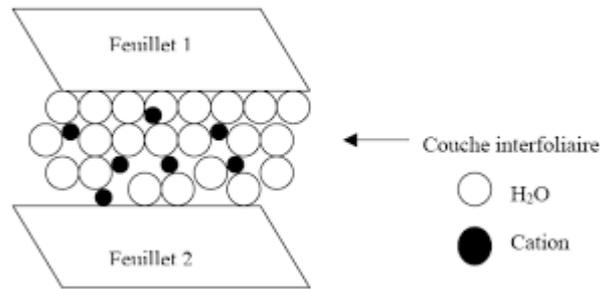


Figure 4 : Représentation schématique de l'espace interfoliaire.

L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale des argiles.

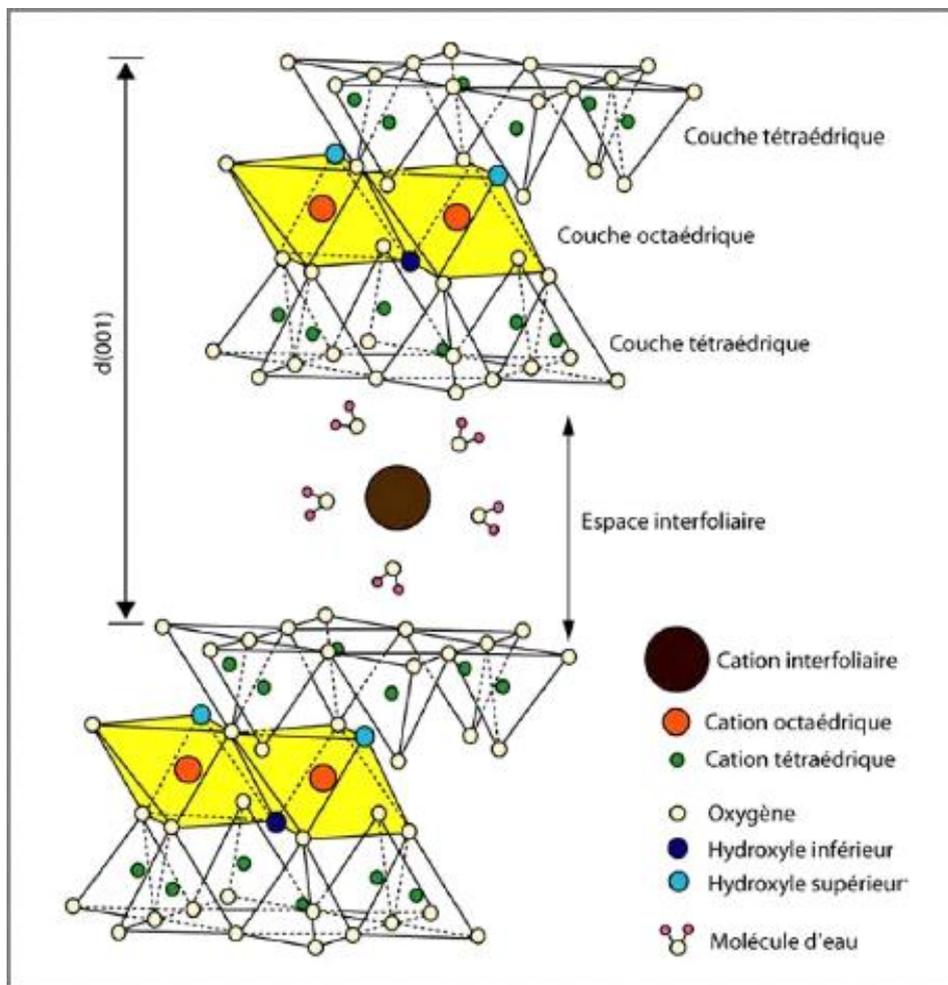


Figure 5 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

I.3. Classification des argiles

Les argiles sont classées en différents groupes en fonction des critères suivants :

Partie bibliographique

I.3.1. Selon La valeur de la charge permanente du feuillet

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates [Zhang D. et al, 2010].

Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 selon la charge du feuillet [Mackenzie R.C., 1959].

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédrique	Trioctaédrique
1:1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_{6-x}^{2+}M^{3+x})O_{20}(OH)$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}$
	Smectites		
2:1	0,4 à 1,2	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M_Y^+$ Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)(Al)_4O_{20}(OH)_4, M_x^+$	Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$ Saponite $(Si_{8-y}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4, M_x^+$
	1,2 à 1,8	Illite $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+})O_{20}(OH)_4K_{x+y}^+$	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M_y^{3+})O_{20}(OH)$
	Micas		
	2	Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K_2^+$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K_2^+$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca_2^{2+}$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca_2^{2+}$

I.3.2. Selon le nombre de couche tétraédrique et octaédrique et l'épaisseur du feuillet

Ils sont généralement classés selon le rapport T et O dans les couches d'argile [Li. et al, 2020] :

I.3.2.1. Minéraux de type 1 : 1 (T-O)

La structure de couche 1/1 consiste en la répétition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique et chaque couche a une épaisseur d'environ de 7 Å, il correspond au groupe de kaolinite.

I.3.2.2. Minéraux de type 2 : 1 (T-O-T)

Dans la structure en couche 2/1 : une feuille octaédrique est prise en sandwich entre deux feuilles tétraédriques. L'épaisseur entre les couches est de 10 Å, il correspond au groupe de talc, smectites, vermiculites et micas.

I.3.2.3. Minéraux de type 2 :1:1 (T-O-T-O)

Dans cette structure les feuillets sont constitués par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire avec une distance caractéristique de 14 Å, il correspond au groupe du chlorite.

I.3.2.4. Minéraux interstratifiées

Ces minéraux ont une épaisseur du feuillet variable. Ils résultent de l'empilement alterne de feuillets de nature différente (régulier ou irrégulier) on peut citer la bravaisite (illite montmorillonite) pour l'empilement régulier et la sudoite (chlorite-montmorillonite) pour l'empilement irrégulier.

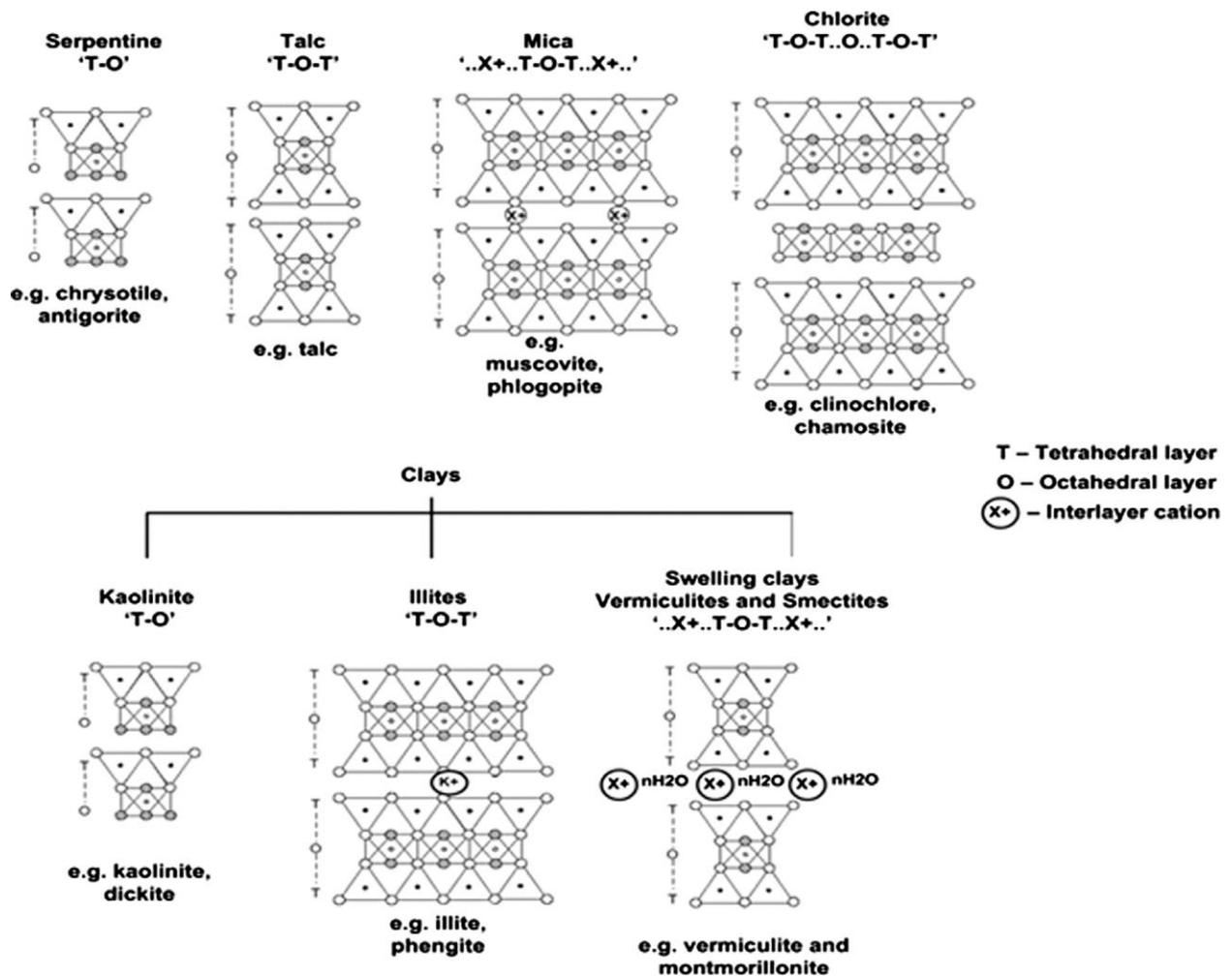


Figure 6 : Classification des argiles selon le nombre de couche tétraédrique et octaédrique et l'épaisseur du feuillet [Ndlovu B., 2014].

I.4. Familles importantes des argiles

Les trois familles les plus importantes des minéraux argileux sont : les smectites, les illites et les kaolinites.

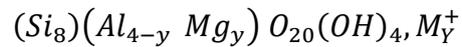
I.4.1. Les smectites

Ils sont un groupe de phyllosilicates hydraté de type 1 : 2 dioctaédrique ou trioctaédrique constitués de trois feuilles ; deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique séparé par des cations hydratés (Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , K^+) dans l'espace interfoliaire [Shen C.C et al, 2020].

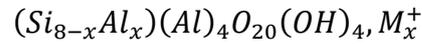
Les smectites sont des argiles de couches gonflables ou la charge des couches varie entre 0,2 et 0,6 [Emmerich K., 2013]. La montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite sont les argiles les plus importantes de cette famille [Erdogan Y., 2015].

Voilà quelques exemples des formules des argiles les plus importantes de ce groupe [Konta J., 1995] :

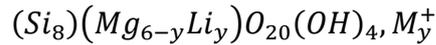
- Montmorillonite



- Beidellite



- Hectorite



- Saponite

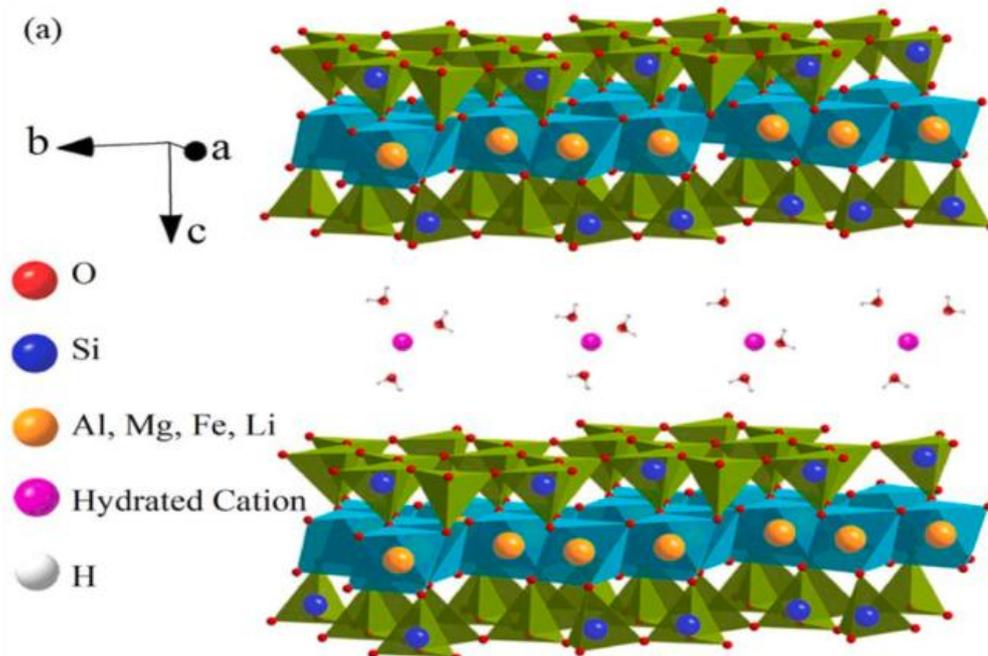
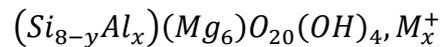


Figure 7 : Représentation schématique de la structure de smectites [Shen C.C et al, 2020].

I.4.2. Les kaolinites

C'est un groupe de phyllosilicates dioctaédrique de type 1 : 1, ou le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique et une autre octaédrique. [Scholtzová E., Tunega D., 2020]. La capacité d'échange cationique des kaolinites est très faible (3,3 meq / 100 g). Les kaolinites sont des argiles non gonflantes mais peuvent facilement se disperser et de migrer [Aksu I. et al, 2015].

Les kaolinites ont la formule suivante selon [Mamudu A. et al, 2020]:



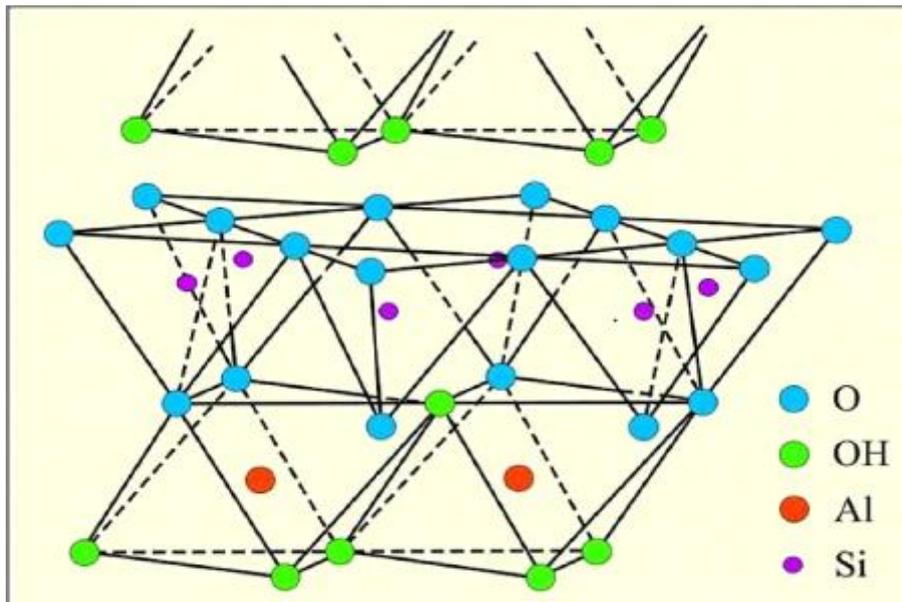


Figure 8 : Représentation schématique de la structure de kaolinite.

I.4.3. Les illites

Les illites sont des phyllosilicates de type 2 : 1, constitués de trois couches, un octaèdre positionné entre deux couches tétraédriques. L'espace interfoliaire est de 10 Å [Dong X. et al, 2019]; Les feuilletts possèdent une charge globale négative. La formule chimique structurale des illites selon [Huggett J.M. 2019] est :

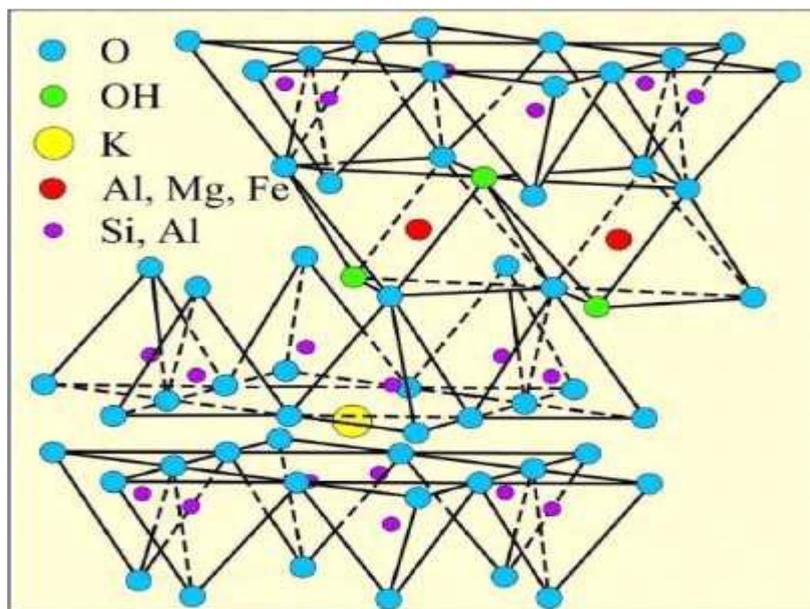


Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'illite.

I.5. Les propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les plus importantes sont :

- La surface spécifique.
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.
- La capacité d'échange cationique.

I.5.1. La surface spécifique

La surface spécifique est l'une des propriétés les plus importantes des minéraux argileux. [Maček M. et al, 2013]. C'est le rapport des surfaces sur la masse des phyllosilicates exprimée en m² par gramme d'argile.

$$S_s = \frac{A_s}{M} (\text{m}^2/\text{g})$$

A_s : la surface total m².

M : la masse des phyllosilicates.

Les argiles sont composées d'une surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondante à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

Tableau 2 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectites	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

I.5.2. La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement des argiles

Sous l'action de l'eau, certaines argiles pour lesquelles les liaisons interfeuillettes sont très faibles ont la capacité de fixer des molécules d'eau entre deux feuillets voisins. L'eau pénètre alors à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires. Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée.

On peut distinguer deux types de gonflements :

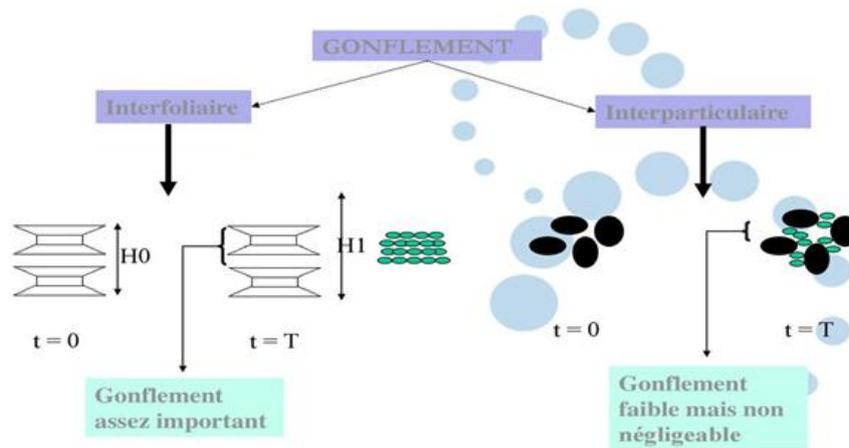


Figure 10 : Le mécanisme de gonflement des argiles.

Un gonflement intraparticulaire (interfoliaire) résulte de la cassure des faibles liaisons entre les feuillets des particules d'argile, et permettant l'acquisition d'eau au sein de la structure des particules.

Un gonflement interparticulaire résulte de l'apport d'eau supplémentaire qui écarte les plaquettes (assemblage de feuillets) les unes des autres [Belabbaci Z., 2014].

I.5.3. La forme des argiles

Les particules argileuses se présentent sous trois formes, en flocons, en lattes, ou en aiguilles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces.

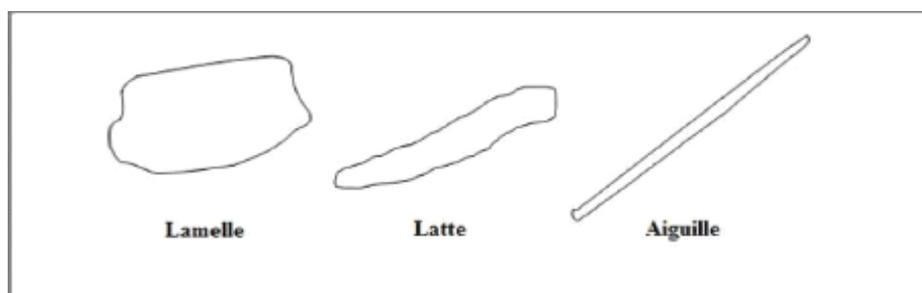


Figure 11 : Allures typiques des particules de minéraux argileux [Bouna L., 2012].

I.5.4. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique est un paramètre sensible pour la détection de changement dans les propriétés des argiles comme la capacité de gonflement [Hadi J. et al, 2015], c'est la

quantité d'ions disponible pour échangé avec des cations compensateurs d'une solution exprimé en milliéquivalent par 100 gramme d'argile (meq / 100 g) pour une argile donnée et à un pH donné.

La capacité d'échange cationique diffère en fonction de type d'argiles, des cations composteurs de la taille des cristaux et du pH [Gasmi N. et al, 2000].

La valeur de la C.E.C. des principaux phyllosilicates varie de quelques meq.100 g⁻¹ pour la kaolinite à plus d'une centaine de meq.100g⁻¹ pour les smectites et les vermiculites.

Les valeurs de CEC pour quelques argiles sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : La capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.

Type d'argile	CEC (meq/ 100 g)
Smectites	80 - 150
Vermiculite	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10

I.5.4.1. Mesure de la capacité d'échange cationique

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la capacité d'échange cationique .Le choix de la méthode dépend des valeurs de la capacité d'échange cationique, la nature du cation interfoliaire et la quantité d'argile.

- **La saturant de l'argile par un cation index** Cette méthode repose sur l'utilisation d'un cation d'index capable de remplacer les autres cations adsorbés sur la surface d'argile. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.
- **La saturant de l'argile par ions NH₄⁺** : Les ions d'ammonium sont déterminés par la méthode de la distillation de kjaldahl.
- **La méthode cobalt hexamine:** Cette méthode est basée sur une mesure colorimétrique. On mesure la diminution de la quantité de cobalt hexamine dans la solution contenant l'argile [Hadi J. et al, 2015].

I.6. La charge à la surface des argiles

Lorsque les feuillets tétraédriques et octaédriques sont joints pour former une couche, la structure d'argile peut être électriquement neutre ou chargée.

A la surface des argiles il existe deux types de charge [Coppin F. et al, 2001] :

Partie bibliographique

- **Une charge permanente ou structurelle** : due aux déficits de charges positives créé par les substitutions isomorphiques au sein de la maille cristalline (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif [Bergaya F., Lagaly G., 2013].
- **une charge variable** : elle varie selon le pH du milieu elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux [Petit S. et al, 2006].

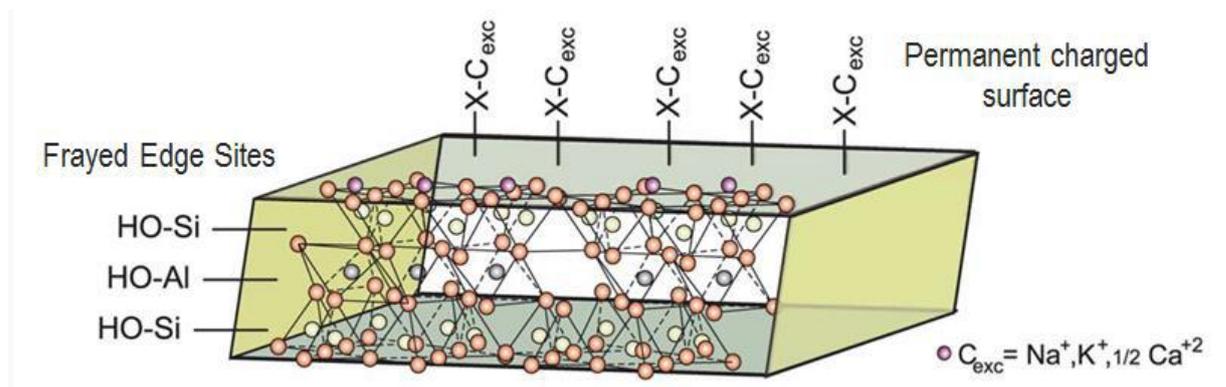


Figure 12 : Localisation des charges électriques (ex. : minéraux argileux type T- O -T) [Zarzycki P., Thomas F., 2006].

I.7. Utilisation des argiles

En raison de leur abondance dans la nature et leur propriétés spécifiques, (la surface spécifique élevée, la capacité d'échange d'ions) les minéraux argileux étaient largement utilisés [Zhang D. et al, 2010]. En médecine, ils peuvent purifier le sang, réduire ou même éliminer l'infection, guérir les ulcères et même débarrasser le corps de certaines allergies [Choy H., 2007]. Ils sont utilisés dans la fabrication artisanale comme par exemple la poterie, les produits céramiques ..., dans la céramique et la construction matériaux, industries du papier, forage pétrolier, moules de fonderie, et comme adsorbants, catalyseurs ou supports de catalyseurs, échangeurs d'ions, et agents décolorants [Zhou H., 2013] et dans le traitement des eaux usées [Vanessa E. et al, 2014].

I.8. Modélisations de la rétention à la surface des argiles

L'argile est caractérisée principalement par une surface chargée électriquement, et lorsqu'elle est mise en contact avec une solution elle ne reste pas inerte, des échanges entre ces deux phases vont se produire pour atteindre un équilibre. Les interactions avec les solutions aqueuses incluent les échanges de cations et les diverses formes d'adsorption de molécules.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature [Bradbury M.H., Baeyens B., 2002].

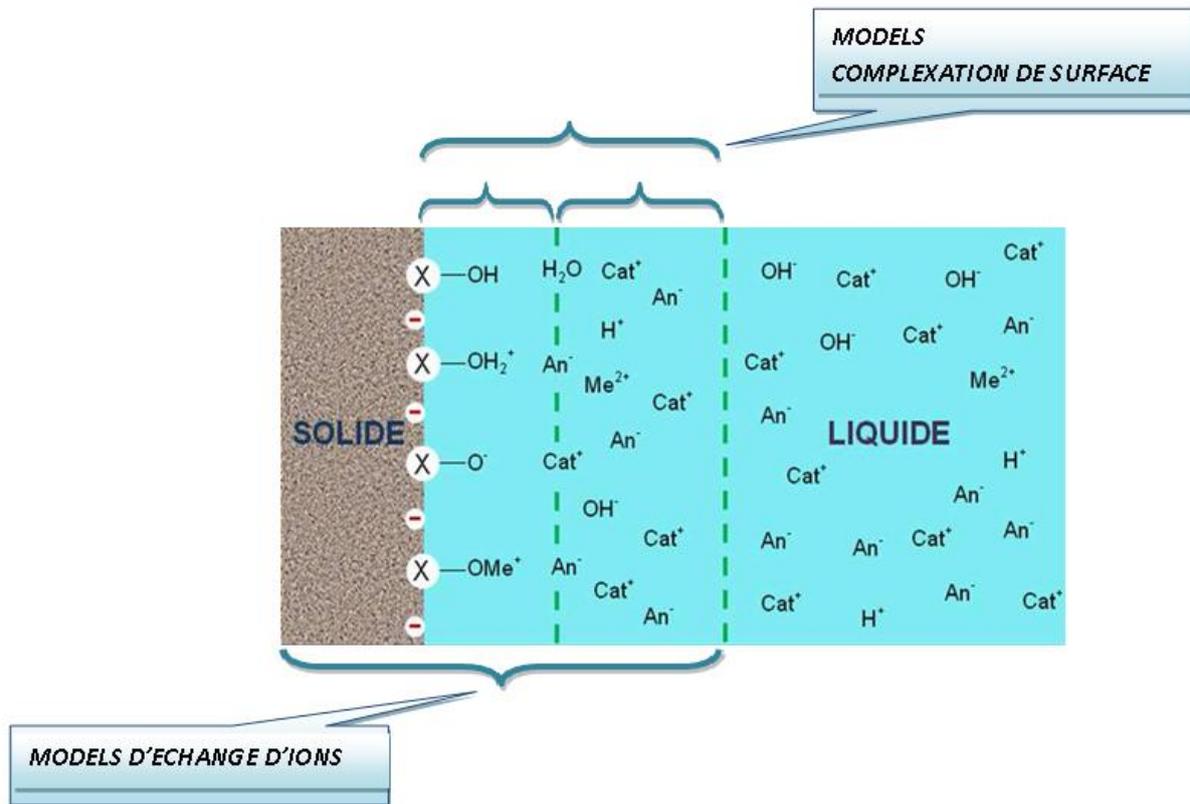


Figure 13: Modèles d'interaction des ions en solution avec les argiles.

Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption (complexation de surface), et le deuxième type rend compte des phénomènes au niveau macroscopique [Calvet R., Chassin P., 1973] :

I.8.1. L'échange d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles : phase solide (l'échangeur) et une phase liquide. Elle a pour origine les interactions entre des solutés ioniques et des sites réactionnels portés par le solide. Ils sont conditionnés par le nombre limité de sites exposés, la réactivité caractéristique (affinité chimique) de ces derniers vis-à-vis des espèces ioniques et l'électroneutralité individuelle des phases en présence (solide et liquide).

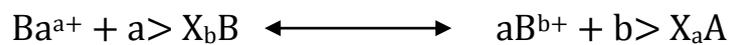
Les modèles d'échange d'ions ont tout d'abord été élaborés par des chimistes, comme Trémillon (1965) qui s'intéressaient à isoler des substances chimiques présentes dans des solutions sur des phases solides échangeuses (minéraux argileux, résines synthétiques). Ces modèles considèrent que l'interface solide / solution fait partie de la surface du solide et qu'à l'état d'équilibre, le système est constitué de deux phases homogènes non miscibles et électriquement neutres.

Une réaction d'échange d'ions peut être écrite sous la forme générique notée ci-dessous :



I.8.1.1. Modèles classiques d'échange de cations

Le modèle décrit la rétention d'ions par un adsorbant comme étant due à un phénomène de compétition entre des ions de natures différentes d'une solution pour la neutralisation entre des charges portées par des sites superficiels. Ces sites se comportent comme des acides forts (dans le cas d'échange cationique). On suppose l'existence d'un seul type de sites d'adsorption monochargés dont la concentration par unité de masse d'adsorbant (appelée capacité d'échange) est fixée. Dans le cas d'une réaction d'échange de deux cations A^{a+} et B^{b+} entre une phase solide et une solution peut s'écrire simplement selon la réaction suivante :



Où :

$>X_a A$ et $>X_b B$: sont les espèces adsorbées avec $>X$ représentant l'échangeur d'ions. Cette réaction est associées à une constante d'équilibre définie selon :

$$K_{\text{éq}} = \frac{(a_{B^{b+}})^a (a_{>X_a A})^b}{(a_{A^{a+}})^b (a_{>X_b B})^a}$$

Avec :

a : représentant les activités des espèces en solution et adsorbées.

Les activités des espèces en solution sont calculées à partir des concentrations aqueuses de ces espèces et de leurs coefficients d'activité calculés le plus souvent avec le loi classiques de Debye Huckel ou de Davies suivant les conditions de force ionique utilisées [Peynet M.V., 2003].

I.8.1.2. Modèle des échangeurs d'ions multi-sites

Dans ce modèle on suppose l'existence des différents types de sites, les réactions d'échange d'ions sont écrites en prenant le proton comme référence. Pour un type de site i ayant une charge négative X_i^- , l'échange entre le cation libre M^{m+} de l'élément (métallique) avec H^+ est décrite par l'équation ci-dessous :



I.8.2. Modèles de complexation de surface

Dans les modèles électrostatiques, l'interface est décrite à l'aide de plans moyens d'adsorption où se situent les ions fixés à la surface. Les différents modèles se distinguent par le nombre de plans et la position attribuée à ces ions. Ils se différencient aussi dans la variation du potentiel électrique entre les plans. La principale différence entre ces modèles est la description de la double couche électrique. On distingue trois modèles différents :

I.8.2.1. Le modèle de la capacitance constante (CCM : Constant Capacitance Model)

Le modèle CCM est la description la plus simple de l'interface. La double couche électrique est comparée à un condensateur avec une constante de capacitance C_1 ou seulement les échanges et les interactions liquide-solide sont considérés sur un seul plan

Dans ce modèle, le potentiel varie de façon linéaire entre la surface et la solution. La charge σ peut donc s'écrire :

$$\sigma = C_1 \psi$$

Où :

C_1 : est la capacitance ($F \cdot m^{-2}$) du système. Elle varie avec la force ionique du milieu.

σ : est la charge de surface ($C \cdot m^{-2}$).

ψ : Le potentiel (V).

Ce modèle ne tient pas compte de l'effet de la force ionique sur la capacité de surface.

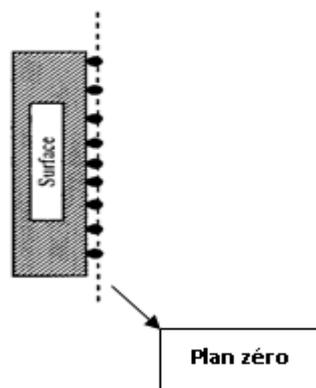


Figure 14 : Modèle de complexation de capacitance constante (CC).

I.8.2.2. Le modèle de la couche diffuse (DL : Diffuse-Layer)

Le terme de double couche indique que l'existence d'une surface engendre deux couches de propriétés particulières : la surface du solide constitue la première couche (le plan zéro), c'est le lieu des liaisons fortes entre les sites de surface et certains ions (H^+ et OH^-). La couche la plus éloignée du solide est la couche diffuse où les ions ne sont soumis qu'à des interactions électrostatiques, les ions de la solution s'approchent dès la surface jusqu'au plan externe. Qui délimite la couche diffuse avec le cœur de la solution :

$$\sigma = 0,1174 I^{1/2} \sinh\left(\frac{z\psi F}{2RT}\right)$$

La charge de surface δ_0 et le potentiel Ψ_0 sont liés par la relation :

$$\delta_0 = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 I 103)^{1/2} \text{Sinh}(ZF\Psi_0/2RT)$$

Avec :

R : la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : la température en kelvin.

ε : La permittivité de l'eau (78.5 à 25°C).

ε_0 : La permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$).

I : la force ionique (mol / l).

Z : la valence de l'électrolyte symétrique.

F : la constante de Faraday (96485 C/mol).

La charge de surface est compensée par la charge des contre ions de la couche diffuse, soit :

$$\delta_0 + \delta_d = 0$$

Ce modèle est peu utilisé en pratique, contrairement aux deux autres.

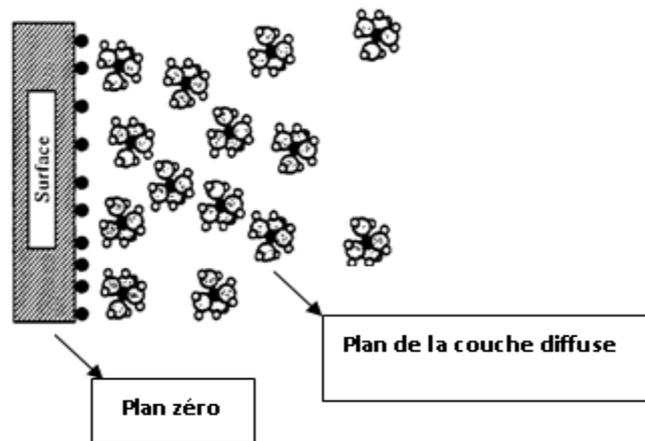


Figure 15: Modèle de complexation de la couche diffuse (DL).

I.8.2.3. Le model de la triple couche (TLM : Triple Layer Model)

Dans ce model trois plan dans la région interfaciale sont pris en compte : le plan zéro (plan de surface) où se passe les échanges des ions H^+ , OH^- et les ions spécifiquement adsorbés (formation de complexes de sphères externes), le plan médian (plan β) ou une deuxième couche, constituée des complexes de sphère externe, vient se placer contre la première, les espèces concernées étant également réparties dans un plan. Enfin une couche diffuse se trouve au-delà de ces deux plans. Les deux premières couches, la couche d'adsorption spécifique contre la surface et la couche de complexation de sphère externe sont représentées par des modèles de capacitance constante.

Le modèle du triple couche quant à lui, permet d'obtenir une description de l'interface solide-solution beaucoup plus complète que les modèles précédents. En effet, ce modèle tient compte

de la formation de complexes de sphère interne (liaisons covalentes) et externes (paire d'ions) ainsi que la formation de complexes de coordination de surface.

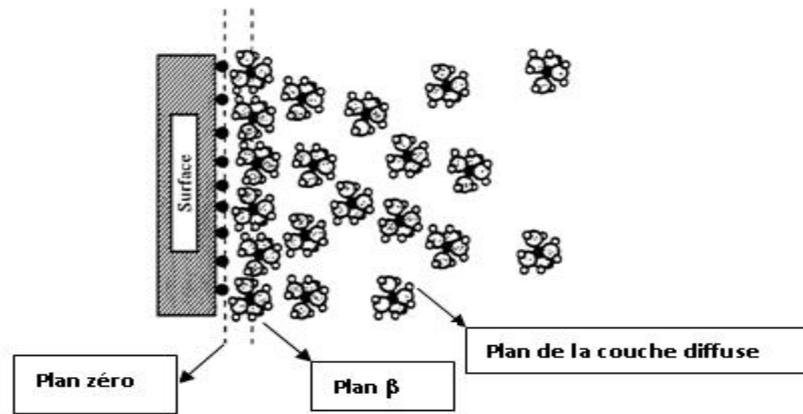


Figure 16 : Modèle de complexation triple couche (TLM).

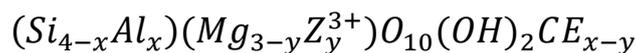
I.9. La vermiculite

«Vermiculite » est dérivée du mot latin vermiculus (=petit ver) qui fait référence aux projections en forme de ver formes minérales lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées. Elle se trouve fréquemment dans les sols.

Les vermiculites étaient principalement formées par élimination du potassium de la biotite, de la phlogopite ou de la muscovite.

La vermiculite est une phyllosilicate de type méca [Işçi S., 2017] possède une structure en couches. Les couches adjacentes sont maintenues ensemble par une combinaison de forces électrostatique et Van Der Waals. [Du X.S. et al, 2003], sa structure consiste une couche principale composée de deux feuillets tétraédrique de silice et une feuille centrale octaédrique de magnésium. Il s'agit d'une argile TOT (2 :1) [Xie Y. et al, 2020] dioctaédrique ou trioctaédrique, la liaison entre couches octaédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres [Mukherjee S., 2013]. Les démentions des couches tétraédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leurs liaison. Dans son espace interfoliaire se trouvent des cations hydratés Na, Ca et Mg. L'espace interfoliaire est occupé par des cations échangeables hydratés [Mališ J., Křístková M., 2005]. Cet espacement entre les couches dépend de la taille des cations et sur la présence d'eau interlaminaire, elle peut changer avec la variation du type ou de l'état d'hydratation des cations [Wang W., Wang A., 2019].

La formule générale de la vermiculite est :



Avec :

CE : les cations échangeable (généralement Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+), Z : Al/Fe.

La charge négative de la vermiculite résulte de la substitution Al pour Si dans ses couches tétraédriques et la substitution Al - Fe pour Mg dans les couches octaédrique. [Valášková M., Martynková S G., 2012]. Elle varie entre 0,6 et 1 ev, cette charge négative est compensée par des cations échangeables [Ramírez-Valle V. et al, 2006].

La vermiculite a une capacité d'échange cationique très élevée (120 - 150 meq / 100 g) en raison des substitutions de Mg^{2+} et Fe^{2+} à la place de Al^{3+} dans les positions octaédriques [Malandrino M. et al, 2006].

Elle présente une capacité de gonflement remarquable. Lorsqu'elle est hydratée les molécules H_2O se produisent le long de deux feuilles dans l'espace interfoliaire [Mukherjee S., 2013].

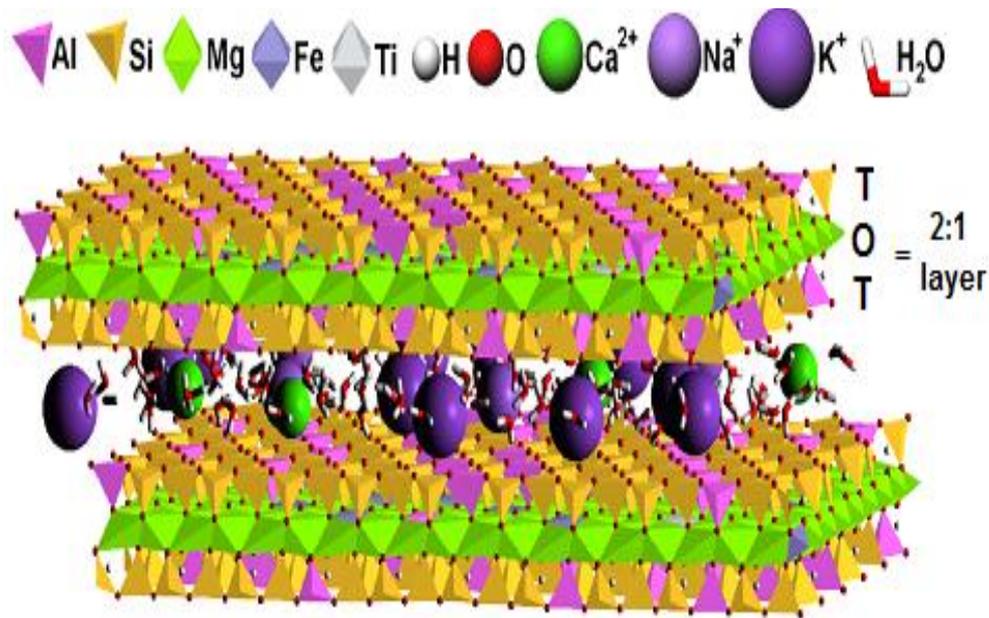


Figure 17 : structure de la vermiculite [Valášková M., 2009].

La vermiculite est un minéral qui a une importance pratique considérable, sa structure microscopique particulière lui confère des propriétés physico-chimiques essentielles (plasticité, adsorption, porosité, gonflement) [Malandrino M. et al, 2006].

La vermiculite, ayant agencement structurel similaire que les smectites, peut adsorber les métaux par l'intermédiaire de deux mécanisme différents : l'**échange de cations** au niveau des sites planes, résultant des interactions entre les ions métalliques et la charge permanente négative (complexes sphère externe) et **formation de complexes** intérieure-sphère par des liaisons Si-O⁻ et les groupes Al-O⁻ sur les bords de particules d'argile [Malandrino M. et al, 2006].

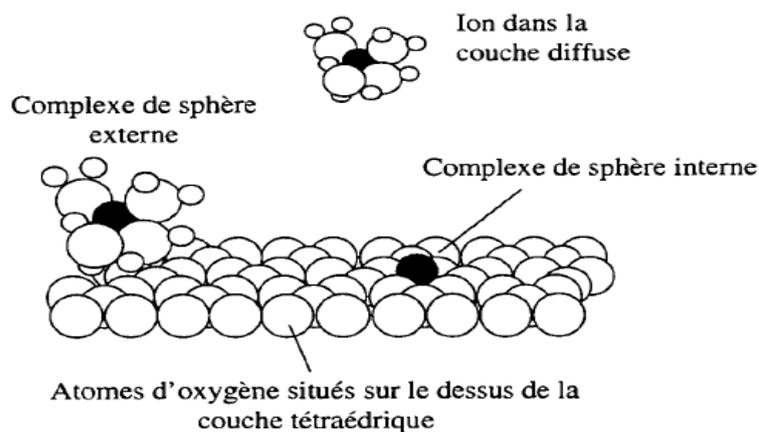
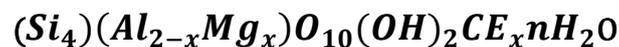


Figure 18 : Différent type de fixation d'un cation à la surface d'une vermiculite.

I.10. La montmorillonite

La montmorillonite fut découverte en 1847 près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France) [Ross S.C., Hendricks B.S., 1943]. Elle se présente sous forme de très petite taille de micro particules et ils sont extrêmement fins [Wu L. et al, 2014]. La montmorillonite est une phyllosilicate stratifié présentant une organisation multi-échelle. [Pluart L. et al, 2004, Wang C.J. et al, 2010] dioctaédrique de type 2 :1 ou T:O:T qui appartient au groupe de smectites [Sun L. et al, 2015]. Elle est formée d'une couche octaédrique d'aluminium placée entre deux couches tétraédriques d'oxyde de silicium [Sandomierski M. et al, 2020] dont le déficit de charge est compensé par des cations hydratés dans l'espace interfoliaire. La montmorillonite est un silicate.

Elle a la formule chimique suivante [Cui J. et al, 2020] :



Où :

CE : les cations échangeables (principalement Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^{2+}).

X : nombre de cations compensateurs.

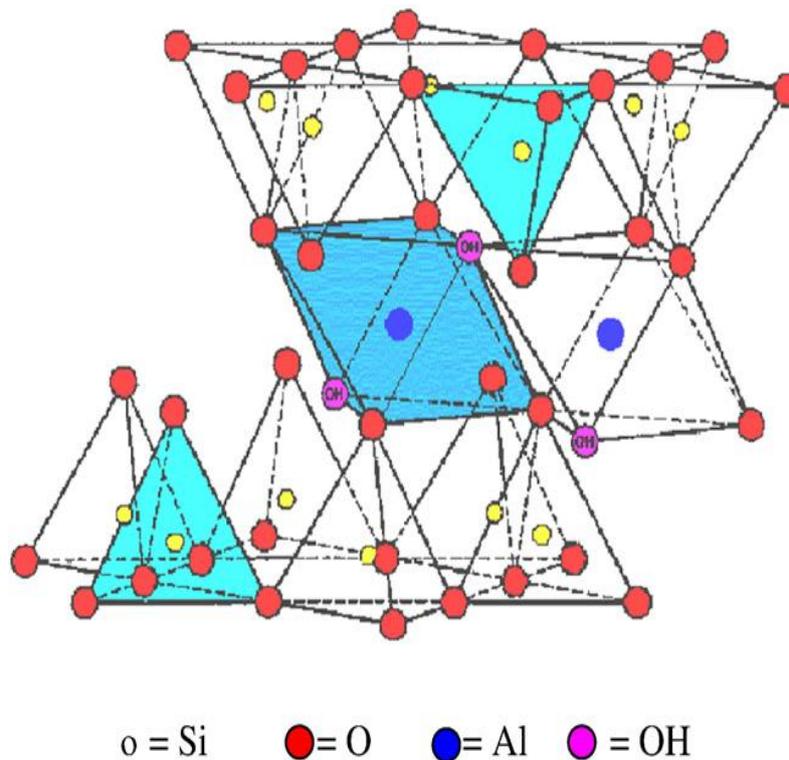


Figure 19 : La structure de la montmorillonite [Bhattacharyya K.G., Gupta S.S., 2008].

Partie bibliographique

La montmorillonite a une charge négative permanente 0,4 - 0,6 eV [Krupskaya V.V., 2019]. Due à la substitution isomorphe (remplacement de Si^{4+} et Al^{3+} par des ions ayant une valence inférieure, comme Al^{3+} au lieu de Si^{4+} en positions tétraédriques et Mg^{2+} au lieu de Al^{3+} dans les positions octaédrique) [Asgari M. et al, 2017, Bouchenafa-Saïb N. et al, 2007]. Cette charge négative est équilibrée par des cations intercalés entre les unités structurales, ces cations peuvent être des ions alcalino-terreux (Ca^{2+} et Mg^{2+}) ou un métal alcalin Na^+ . Lorsque les cations Na^+ sont exclusivement en échange avec la surface de la montmorillonite, l'argile est connue sous le nom de Na^+ montmorillonite. La Na^+ montmorillonite est également connue sous le nom de bentonite [Luckham P.F., Rossi S., 1999].

La montmorillonite possède une capacité d'échange cationique élevée elle se situe entre 80 - 150 meq / 100 g, cette capacité résulte des faibles liaisons entre ses feuillets et encore plus avec la présence des molécules d'eau [Abollino O. et al, 2006], ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger facilement avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. Elle varie selon la nature du cation échangé, la séparation de feuillet expose un grand nombre de cations de compensation à la solution contenant les cations échangé.

La surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m^2/g . La montmorillonite possède les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux argileux. Cette propriété est due au caractère hydrophile de la surface de la montmorillonite. La procédure de gonflement dépend de valences et des rayons atomiques des cations échangeables [Luckham P.F., Rossi S., 1999].

La phase solide du système argileux en général peut être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités [Touret et al, 1990].

I.10.1. Le feuillet

Chaque feuillet élémentaire, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

I.10.1.1. La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van Der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

I.10. 1.2. L'agrégat

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

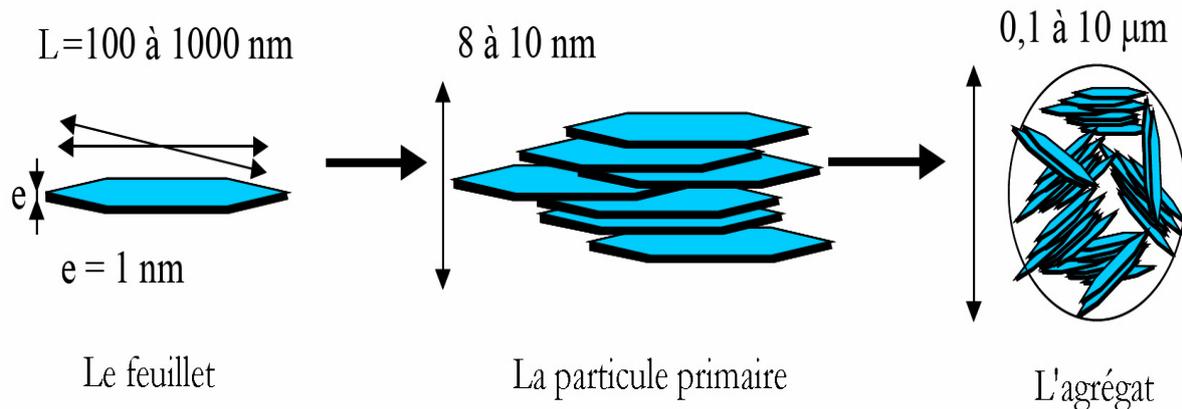


Figure 20 : Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite [Benchabane A., 2006].

Dans la montmorillonite, l'adsorption peut se produire à la fois en bordure des sites, ce qui conduit à des complexes métalliques de la sphère interne, et aux sites planaires (internes) du minéral argileux, ce qui entraîne une surphère complexes métalliques [Bhattacharyya k.G., 2008, Kraepiel M.L.A et al, 1998].

En raison de ses caractéristiques chimiques importantes (adsorption et absorption moléculaires, composition) et physiques (granulométrie), la montmorillonite a une large gamme d'applications :

- Dans l'industrie chimique, elle a été largement utilisée dans la fabrication de nanocomposites polymère /silicate [Zhang J. et al, 2006].
- Les montmorillonites possèdent des capacités d'adsorption très poussées : elles servent à clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- La montmorillonite a été utilisée comme barrières dans les décharges pour prévenir la contamination des eaux souterraines [Abollino O. et al, 2007].
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.
- Les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols [Abollino O. et al, 2007].
- la montmorillonite a été largement utilisée dans l'administration de médicaments et la libération prolongée, support pour les catalyseurs et / ou matériaux électrochimiques, captage du CO₂ ou comme matières premières pour anodes de silicium, etc. [Wan H., 2020].

I.10.2. La montmorillonite K10

La montmorillonite K10 est un matériau commercial, obtenu à partir de la montmorillonite naturelle par un traitement avec des acides minéraux à haute température lors de sa préparation, le traitement acide remplace les cations intercalaires par des protons et l'acide [Bishwa G.B.V., Rana S., 2013] et la structure naturelle de la montmorillonite est progressivement détruite, une

perte de cristallinité mais une augmentation significative de la surface et de l'acidité par rapport à l'argile naturelle. La montmorillonite K10 a été largement utilisée comme catalyseur dans une grande variété de réactions organiques [El Younssi I. et al, 2012].

I.10.3. L'adsorption sur la montmorillonite et la vermiculite

La montmorillonite et la vermiculite sont des minéraux argileux de type 2:1 elles possèdent la même structure cristalline. Elles ont une capacité d'échange cationique très élevée à cause de remplacement de Si^{4+} et Al^{3+} par des ions ayant une valence plus inférieure tel que Al^{3+} à la place de Si^{4+} dans les positions tétraédriques et Mg^{2+} au lieu de Al^{3+} dans les positions octaédriques [Abollino O. et al, 2007].

Ce processus, connu sous le nom de substitution isomorphe, induit une charge négative qui conduit à l'adsorption des ions de métaux alcalino-terreux dans l'espace interfoliaire en tant que contre-ions.

Les interactions entre les éléments métalliques et la montmorillonite ou bien la vermiculite ce fait par différents processus, l'échange d'ions dans l'espace interfoliaire qui résulte des interactions entre les ions métalliques et les charges négatives fixes qui conduisent à des complexes par sphère externe l'autre mécanisme est la formation de complexes par sphère interne-Si/O- et groupes au niveau des bords des particules d'argile (Al/O) [Vanessa E. et al, 2014].

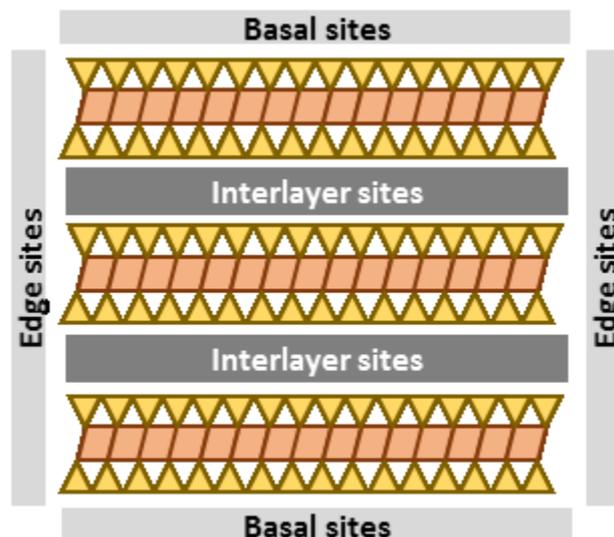


Figure 21 : Représentation schématique des différents types de sites d'adsorption sur la vermiculite [Dzene L. et al, 2015].

I.11. Charbon actif

I.11.1. Définition

Le charbon actif est l'un des matériaux adsorbants les plus utilisés à cause de son pouvoir d'adsorption élevé qui est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [Malik R. et al, 2007]. Divers matériaux carbonés, tels que le charbon, le lignite, des coquilles de noix de coco, du bois et de la tourbe sont utilisés dans la production de charbons actifs [Gratiso M.K.B et al, 2008].

I.11.2. Le processus de fabrication

Le processus de fabrication de charbon actif comporte deux grandes étapes principales : la carbonisation et l'activation [Temitayo E. et al, 2020].

I.11.2.1. Carbonisation

C'est la décomposition thermique des matières carbonées à des températures comprises entre 600 et 800 °C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) [Ioannidou O., Zabaniotou A., 2007]. Pendant le processus de carbonisation la plus part des éléments non carbonés tels que l'oxygène l'hydrogène et l'azote sont éliminés. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.11.2.2. L'activation

Après l'étape de la carbonisation (prétraitement), le matériau n'est que faiblement poreux. Pour développer sa structure poreuse et rendre sa surface plus réactive, il doit subir un autre traitement thermique appelé activation [Bamba D. et al, 2009].

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, et d'élargir les pores créés durant le processus de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques [Ahmadpour A. et al, 1995].

A- L'activation physique

C'est un procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène pour traiter le carbonisât à une température comprise entre 750 et 1000 °C. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres [Atheba P., 2014].

B- L'activation chimique

Une autre façon d'augmenter la capacité d'adsorption du charbon c'est l'activation chimique. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant (tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché. Lors de l'activation chimique, la

carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. La température utilisée dans l'activation chimique est inférieure à celle utilisée dans l'activation physique [Ahmadpour A. et al, 1995, Bamba D. et al, 2009].

I.11.3. Structure poreuse du charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores. Ces pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC, la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : diamètre inférieure à 2 nm.
- Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieure à 50 nm.

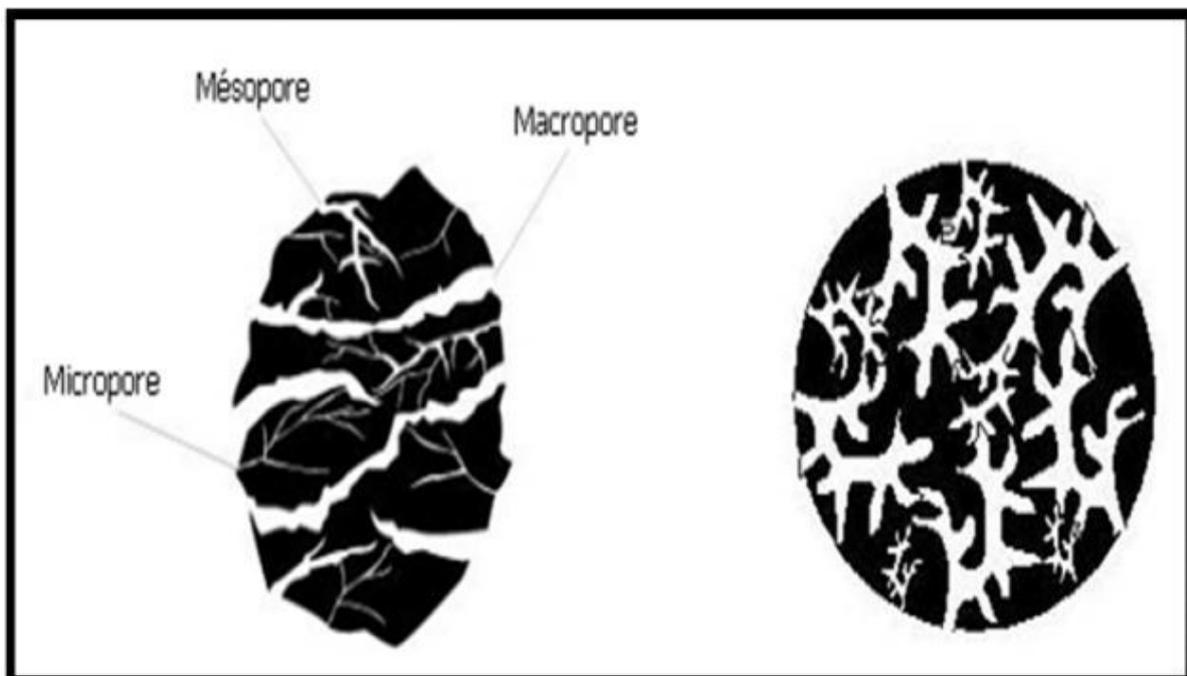


Figure 22 : Représentation schématisée d'un grain poreux.

I.11.4. Les différences formes du charbon actif

En fonction de sa forme, le charbon actif est classé en 3 groupes : le charbon actif extrudé ; charbon actif en poudre et charbon actif en grain [Li B. et al, 2020].

I.11.5. La structure et la nature chimique du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. La montée en température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse [Bansal R.C., Goyal. M., 2005].

La structure du charbon actif n'est pas formée uniquement d'atomes de carbone. En effet dans la plupart des charbons actifs, on retrouve généralement au niveau des hétéroatomes (oxygène, hydrogène, chlore, azote etc.) qui forment sur ces dernières des fonctions qui jouent un rôle très important lors de l'adsorption [MBadacam K. et al, 2004].

La structure et la nature chimique du charbon actif évoluent en fonction des processus de carbonisation (calcination) et d'activation. On trouve principalement des sites oxygénés et des sites aminés présents à la surface du charbon qui a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les fonctions de surface les plus couramment identifiés sont les groupements oxygénés qui se forment lorsque le charbon est traité par un agent oxydant en phase gazeuse ou liquide. Ces groupements sont de trois sortes : acides, basiques ou neutres [Mbadacam K. et al, 2004].

Les surfaces acides donnent les charbons actifs dites de type-L ayant en majorité les fonctions phénoliques, lactone et groupements acides carboxylique.

Les surfaces basiques donnent les charbons actifs de type-H. Elles sont la plupart du temps obtenues en gazéifiant les surfaces acides à des températures comprise entre 800 et 1000 °C, puis en les refroidissant sous atmosphère inerte et en les exposant à l'oxygène à la température ambiante d'où l'apparition des groupements basiques tels que NH ou NH₂. Elles ont des structures de type pyrone ou chromène. La polarité des charbons actifs s'explique par la présence à leurs surfaces des complexes carbone-oxygène très polaire.

I.11.6. Utilisation du charbon actif

Les principales applications du charbon actif sont :

- La purification.
- La décoloration.
- La désodorisation.

En milieu aqueux

Le charbon actif est très utilisé dans les stations et de traitement de l'eau. C'est un très bon adsorbant qui peut capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques, les métaux lourds, les pesticides, les colorants, et d'autres matières minérales comme le chlore et les nitrates.

En milieu gazeux

Le but est de purifier les gaz émis dans certaines industrie comme celle d l'agroalimentaire qui dégage des odeurs désagréable, tout comme dans les manufactures du cuir et de textile ou encore dans les installations pétrochimiques, de gaz naturel et gaz de combustion.

II. Lanthane

De nos jours l'un des problèmes le plus sérieux est la pollution de l'environnement causée par les déchets qui sont produits par les industries. L'un des éléments les plus utilisés dans ces industries c'est les terres rares (lanthane).

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur les terres rares en général et le lanthane en particulier ainsi que ses utilisations et propriétés physiques et chimiques et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement en terminant par les techniques de traitement.

II.1. Les terres rares

II.1.1. Définition

Les terres rares sont l'ensemble des 15 éléments chimiques qui font partie du groupe IIIA du tableau périodique, de numéro atomique allant de 57 à 71 [Kulaksız S., Bau M., 2011].

Elles comprennent par ordre le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euprotium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium plus le scandium et l'yttrium.

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003																												
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182	<div style="display: flex; justify-content: center; gap: 20px;"> <div style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 5px;">REE</div> <div style="background-color: yellow; padding: 5px;">LREE</div> <div style="background-color: blue; padding: 5px;">HREE</div> </div>										5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797																												
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050	13 Al Aluminium 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948																																						
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80																												
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29																												
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)																												
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114																																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>58 Ce Cerium 140.116</td> <td>59 Pr Praseodymium 140.90768</td> <td>60 Nd Neodymium 144.24</td> <td>61 Pm Promethium (145)</td> <td>62 Sm Samarium 150.36</td> <td>63 Eu Europium 151.964</td> <td>64 Gd Gadolinium 157.25</td> <td>65 Tb Terbium 158.92534</td> <td>66 Dy Dysprosium 162.50</td> <td>67 Ho Holmium 164.93032</td> <td>68 Er Erbium 167.26</td> <td>69 Tm Thulium 168.93224</td> <td>70 Yb Ytterbium 173.054</td> <td>71 Lu Lutetium 174.967</td> </tr> <tr> <td>90 Th Thorium 232.0381</td> <td>91 Pa Protactinium 231.03588</td> <td>92 U Uranium 238.0289</td> <td>93 Np Neptunium (237)</td> <td>94 Pu Plutonium (244)</td> <td>95 Am Americium (243)</td> <td>96 Cm Curium (247)</td> <td>97 Bk Berkelium (247)</td> <td>98 Cf Californium (251)</td> <td>99 Es Einsteinium (252)</td> <td>100 Fm Fermium (257)</td> <td>101 Md Mendelevium (258)</td> <td>102 No Nobelium (259)</td> <td>103 Lr Lawrencium (262)</td> </tr> </table>																		58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90768	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93224	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)
58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90768	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93224	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967																																
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)																																

Figure 23 : Position des terres rares dans le tableau périodique avec leur numéro atomique [Omodara L. et al, 2019].

Partie bibliographique

Les terres rares ont des propriétés atomiques très similaires les unes aux autres généralement ils sont divisées selon leurs masse atomiques en

- ✓ Terres rares légères qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium.
- ✓ Terres rares lourdes qui comprennent les autres lanthanides.

Les éléments des terres rares sont caractérisés par leur haute densité, point de fusion élevé et conductance thermique et conductivité élevées

Les terres rares ont reçu une attention particulière en raison de leurs importances technologique. Elles sont largement utilisée dans la production des téléphones portables et les écrans des ordinateurs et téléviseurs ainsi que les piles rechargeables, les pots catalytiques, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation.

L'utilisation les plus importantes est les convertisseurs catalytiques automobiles, les fluides de craquages de catalyseur dans le raffinage du pétrole, Elles ont aussi de nombreuses applications médicales.

II.2. Le lanthane

II.2.1. Définition

Le nom lanthane est un dérivé du mot grec lanthanein qui lui aussi signifie cacher. Ce nom a été attribué parce que le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium. Il a été découvert en 1838 par le chimiste Suédois Mosander.

Le lanthane est un élément métallique trivalent [García-Jiménez A. et al, 2017] appartenant au groupe des terres rares ; il s'agit d'un métal blanc gris, ductile et mou fortement électropositif qui s'oxyde facilement lorsqu'il est exposé à l'air [Zhao Z. et al, 2010]. Le lanthane est un mélange de deux isotopes stable La^{138} , La^{139}

Tableau 4 : Les propriétés chimiques de lanthane.

Symbole atomique	La
Numéro atomique	57
Masse molaire atomique	138,91 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[Xe] 5 d ¹ 6 s ²
Période	6
Groupe	3
Famille	Lanthanides
Electronégativité	1,1
Masse volumique	6,18 g.cm ³
Température de fusion	920°C
Rayon atomique de van der waals	0,186 nm

Partie bibliographique

Rayon ionique	0,104 nm (+3)
Energie de première deuxième et troisième ionisation	539 / 1098 / 1840 KJ.mol ⁻¹
Potentiel standard La ⁺³ / La	-2,52 V

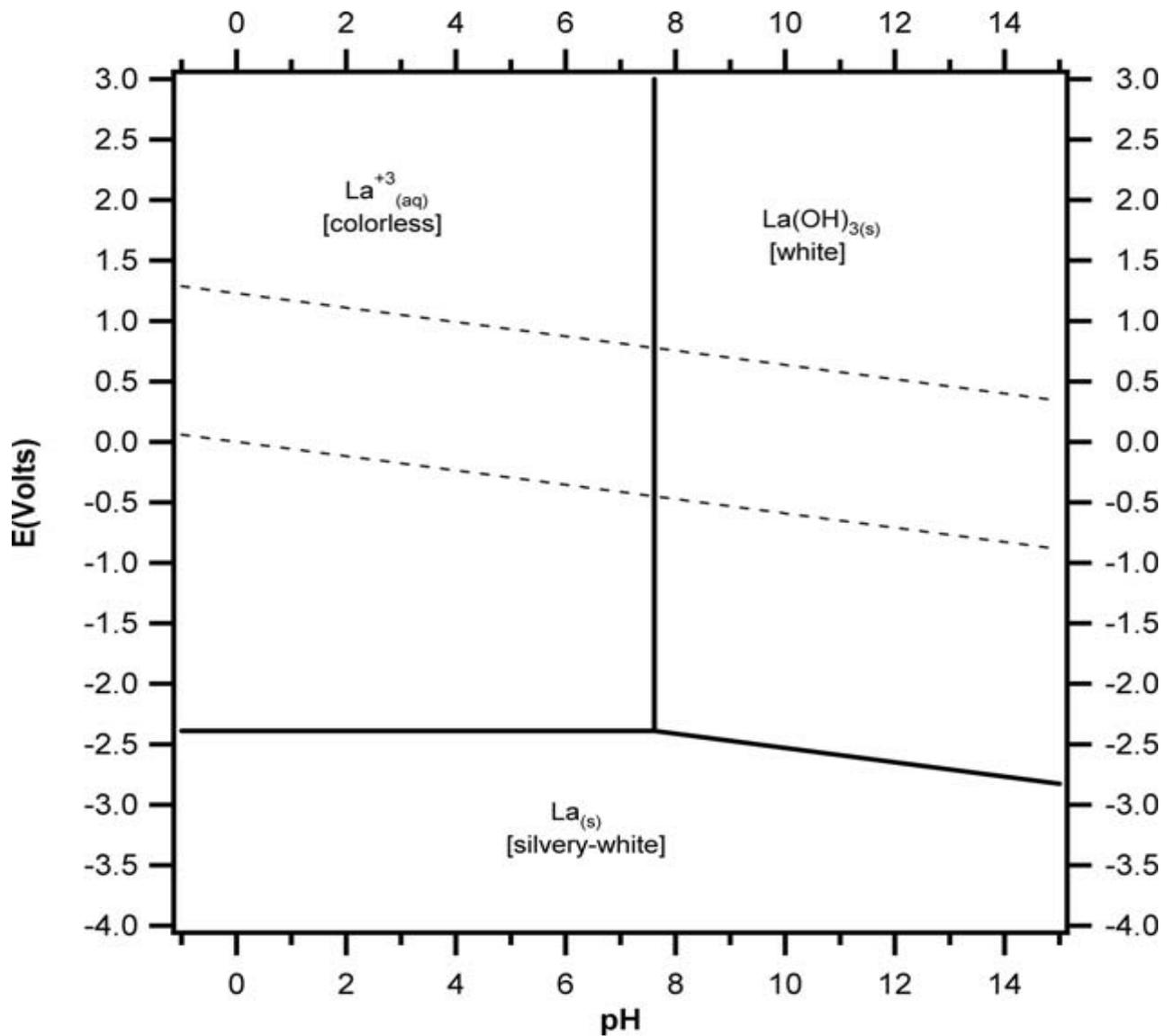


Figure 24 : Le diagramme E–pH du lanthane. C= 10⁻¹ M [Schweitzer K.G., Pesterfield L.L., 2010].

$$\text{La}^{3+}/\text{La} \quad E = -2,37 + 0,020 \log [\text{La}^{3+}]$$

$$\text{La}(\text{OH})_3/\text{La} \quad E = -1,94 - 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}^{3+} \quad 3 \text{ pH} = 21,9 - \log [\text{La}^{3+}]$$

II.2.2. Sources du lanthane

Le lanthane est un élément assez abondant dans la croûte terrestre, il se trouve dans les minéraux des terres rares tels que la monazite [(Ce, La, Th, Nd, Y) PO₄] et la bastnaesite [(Ce, La, Y) CO₃F], la cerite et allanite, la lopatite et autre minéraux tel que l'apatite kola [Awwad N.S. et al, 2010].

II.2.2. Utilisation du lanthane

En raison de ses diverses propriétés physiques et chimiques, le lanthane a été utilisé dans divers domaines industriels et technologiques [Rangel M.D.C. et al, 2010]. Cet élément fait aujourd'hui partie des métaux dits stratégiques. Depuis notre ordinateur jusqu'à notre véhicule.

L'utilisation du lanthane intervient pour la fabrication de nombreux produits technologiques (les ordinateurs et les téléphones multifonctions, les lampes fluo compactes, dans les lampes DEL, les lampes au laser, les aimants à forte puissance, les batteries des voitures électriques, et plusieurs autres types de batterie rechargeable de nouvelle génération).

II.2.3. Effet du lanthane sur la santé humaine et sur l'environnement

En raison de sa large application dans des nombreux domaines industriels lanthane s'accumule dans l'environnement et cause des graves problèmes sur la santé humaine et l'environnement.

II.2.3.1. Effets sur l'environnement

Le lanthane et les terres rares sont rejetés dans l'environnement par les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs) .Ils ont été également détectés dans les déchets d'eau provenant des activités d'extraction d'or et d'uranium. L'accumulation du lanthane dans l'environnement et les eaux va augmenter sa concentration chez les l'homme, les animaux et dans le sol [Barry J.M., Meehan J.B., 2000].

Chez les animaux il provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux. Dans les milieux aquatiques le lanthane pourrait limiter la croissance des algues [Herrmann H. et al, 2016], il endommage les membranes cellulaires des daphnies (Des petites crustacés zooplantoniques mesurant de un à cinq millimètres de la famille du genre daphnia phyllopedes cladocères elles vivent dans les eaux douces et stagnantes) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons [Barry J.M., Meehan J.B., 2000].

Dans les sols, l'exposition des plantes à des fortes concentrations du lanthane inhibe la croissance racinaire et le développement végétal [Liu D. et al, 2013].

II.2.3.2. Effets sur la santé humaine

Le lanthane a tendance à s'accumuler dans le foie, pendant des durées d'exposition très longues, les vapeurs du lanthane pourrait mener à des embolies pulmonaires .Il peut également entraîner un impact négatif significatif sur la vitesse de conduction du signal dans le cerveau .L'absorption à long terme de lanthane dans l'eau potable pourrait perturber le métabolisme et

la distribution de certains oligo éléments dans le cerveau. L'âge mentale et quotient intellectuels des enfants vivant dans les régions hautes du lanthane sont inférieurs à ceux des régions normales.

II.2.4. Techniques d'élimination du lanthane

Nombreuses méthodes ont été proposées pour éliminer le lanthane d'une solution aqueuse ceux-ci incluant :

- ✓ La précipitation : c'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide dans une solution aqueuse; en effet, les métaux peuvent précipiter à la surface des particules solides dans l'eau sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la température.
- ✓ L'évaporation : Le principe d'évapoconcentration (évaporateur) est de porter l'effluent à ébullition pour séparer l'eau du concentrat et du condensat, produit dilué (partie liquide évaporée puis re-condensée). Selon le type de problématique, il peut être recherché la valorisation du concentrat ou du distillat, rarement les deux. Dans le cadre de la concentration des effluents aqueux, le but est d'obtenir un concentrat contenant un minimum d'eau et un condensat pouvant être au mieux réutilisé dans le process industriel, ou pouvant être rejeté dans le milieu naturel ou encore être rejeté dans une station d'épuration collective.
- ✓ Complexation : En présence des ligands organiques tel que amines (-NH₂), carbonyles (C=O), des alcools (ROH) et des carboxyles (R-COOH), les ions métalliques peuvent être complexés par association avec ces ligands.
- ✓ L'adsorption : est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à l'étude de la méthode d'adsorption pour la dépollution des eaux et nous avons testé l'efficacité de différents adsorbants.

III. L'adsorption

L'adsorption est l'une des techniques de séparation les plus importantes à cause de son faible coût et son rendement élevée, elle est largement utilisée dans la dépollution des eaux et la séparation des gaz.

Cette technique est basée sur la rétention des polluants (solides, liquides ou gaz) par différents adsorbants naturels ou synthétiques (argiles, charbons actifs, zéolithes, gels de silices et alumines activées,...).

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur le phénomène d'adsorption, types et isothermes d'adsorption ainsi que les mécanismes et les facteurs influençant la capacité d'adsorption.

III.1.Définition

L'adsorption est un phénomène de surface. [Vassilis J. et al, 2018] C'est l'association d'une phase liquide ou gazeuse appelée adsorbat sur une surface solide appelé adsorbant soit par des liaisons chimiques ou physiques. Par divers mécanismes, en couche mono moléculaire (monocouche) ou en couches multiples. Le charbon actif est l'adsorbant le plus connu et utilisé pour l'étude d'adsorption cependant les chercheurs se sont dirigés pour la valorisation d'autres adsorbants naturels tels que les argiles, sciure et la farine du bois .ce sont des matériaux moins onéreux pour l'extraction par adsorption.

L'équilibre d'adsorption est atteint lorsque le taux d'adsorption d'une molécule sur une surface solide devient égal au taux de désorption [Kaushal A., Singh S.K., 2017].

Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister les plus importantes sont Liaison de London-Van Der Waals.

- ✓ Liaison ionique.
- ✓ Liaison hydrogène.
- ✓ Liaison covalente.
- ✓ Liaison par transfert de charge.

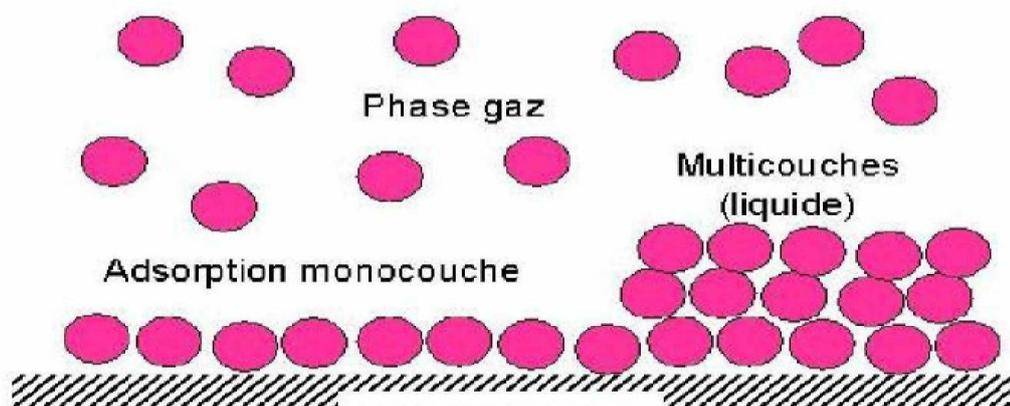


Figure 25: Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption.

III.2. Types d'adsorption

La fixation de l'adsorbat à la surface d'adsorbant met en jeu des mécanismes et des énergies différentes. Généralement, on classe le processus d'adsorption en deux catégories ; selon les énergies de liaisons mises en jeu lors de l'adsorption et la nature des liaisons formées entre le substrat et l'adsorbat [Guo X., Wang J., 2019].

III.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui se produit généralement à basse température et ne nécessite aucune énergie d'activation. Par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques.

L'énergie de la liaison entre les molécules adsorbées et la surface est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbat. Ces liaisons n'impliquent généralement pas de changements dans la structure interne des molécules ou atomes en interaction. La chaleur d'adsorption dans ce type ne dépasse pas 50 kJ. mol^{-1} dans ce cas les molécules peuvent s'accumuler sur plusieurs couches. Le temps de rétention de la substance adsorbée est très court.

III.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Implique la formation d'une liaison chimique covalente ou ionique. Entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide. (Nettement supérieures aux forces de Van Der Waals) .Elle est relativement lente, irréversible et engendre une modification des molécules adsorbée. Ces molécules s'adsorbent sous forme de monocouche. La chaleur d'adsorption est relativement élevée (entre 100 et 500 kJ.mol^{-1}) .

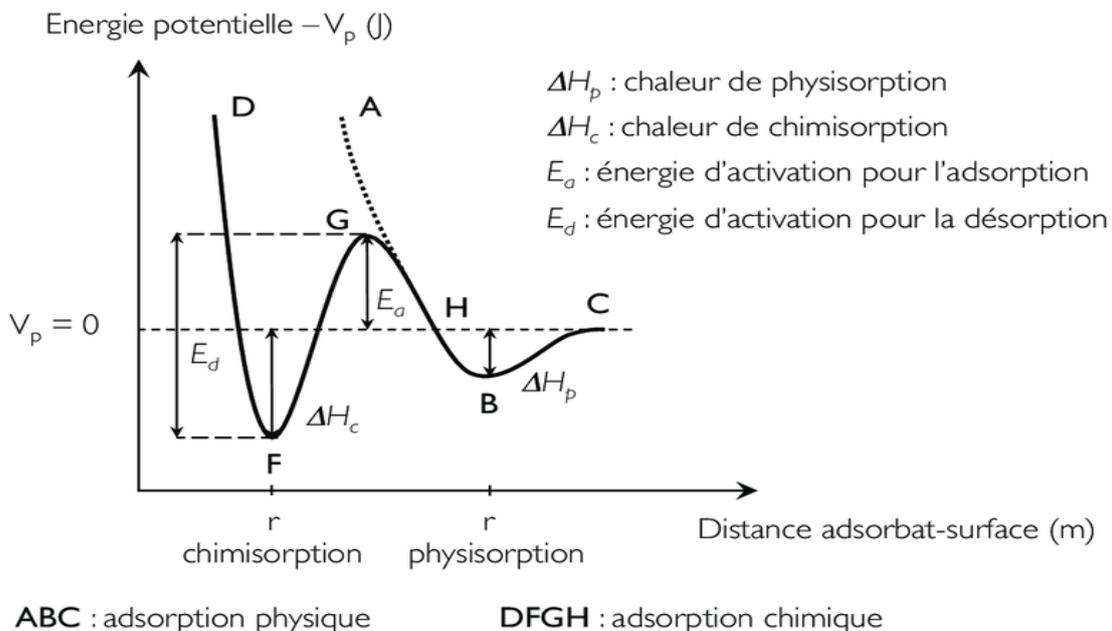


Figure 26 : Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance de la surface du phénomène d'adsorption

III.2.3. Principales différences entre la physisorption et la chimisorption

Les caractéristiques qui permettent de distinguer entre les deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Température	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'absorption	Ne dépasse pas 50 kJ / mol	100-500 kJ / mol
Liaison	Physiques : Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou Multicouches	Uniquement monocouches

III.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbé / adsorbant dépend de nombreux facteurs, on cite à titre d'exemple :

III.3.1. Effet de la nature d'adsorbé

La capacité d'adsorption d'un adsorbé est une fonction de la concentration. La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

III.3.2. Effet de la nature d'adsorbant

Tout solide est adsorbant. L'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature d'adsorbé elle varie aussi en fonction de la nature d'adsorbant. L'adsorption d'une substance croît en générale avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant.

III.3.3. Effet de la surface spécifique

La quantité de substance adsorbée est proportionnelle à la surface du solide adsorbant. Un adsorbant doit donc présenter une grande surface sous un petit volume.

III.3.4. Effet de compétition entre les molécules

La présence de plusieurs molécules en solution lors de l'adsorption va induire une compétition entre celui-ci.

III.3.5. Effet de la taille des pores

La taille des pores d'adsorbant doit être supérieure à la taille de la molécule adsorbée qu'elle puisse atteindre les sites d'adsorption rapidement.

III.3.6. Effet de pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui affecte le processus d'adsorption il peut influencer la structure d'adsorbat et adsorbant (état d'ionisation) ainsi que le mécanisme d'adsorption [Abdallah M. et al, 2016].

III.3.7. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. [Aarfane A. et al, 2014]. Il existe une relation significative entre la température et l'adsorption, pour adsorption physique ; l'efficacité d'adsorption augmente avec la diminution de la température par contre pour la chimisorption l'efficacité augmente avec l'augmentation de la température. Donc qui définit la nature de l'adsorption, peut également influencer la capacité d'adsorption.

III.4. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent par différents mécanismes à l'interface solide-liquide tels que :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électron.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogènes.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

Lors d'une réaction d'adsorption le transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers les sites d'adsorption fait intervenir les étapes suivantes [Ho Y.S et al, 2000] :

1. Diffusion externe : c'est la diffusion de l'adsorbat à l'échelle moléculaire à partir de la majeure partie de la phase liquide adsorbat entourant la molécule adsorbant.

2. Diffusion interne : c'est la diffusion de l'adsorbat du liquide sur les sites de surface sur la molécule adsorbant.

3. Diffusion intra particulaire : diffusion des pores, c'est-à-dire transfert de l'adsorbat dans la structure poreuse de l'adsorbant vers les sites actifs.

4. Adsorption : de l'adsorbat sur les sites de surface internes de l'adsorbant. Les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide.

La figure suivante représente le mécanisme d'adsorption d'un système adsorbat adsorbant avec les différentes étapes d'adsorption.

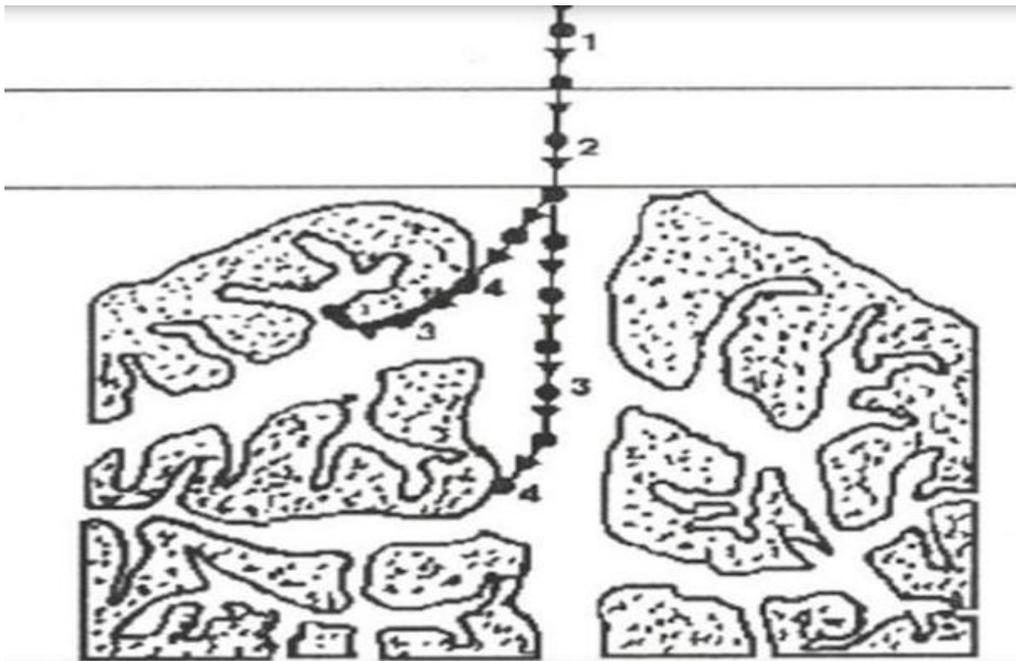


Figure 27: Domaines d'existence d'un adsorbé lors de l'adsorption sur un matériau adsorbant.

III.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est un facteur très important, il permet de fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption, le mode de transfert des molécules ainsi que le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre [Abbas M., 2020, Azizian S., 2004].

Il existe plusieurs modèles qui peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption au cours du temps [Ezzati R., 2019]. Les plus utilisés sont :

III.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Il suppose que l'adsorption est réversible et que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à l'instant t [Ouakouak. A.K., Youcef L., 2016]. Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où :

q_e : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg /g.

q_t : La quantité de soluté adsorbé à l'instant t en mg/g.

k_1 : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du pseudo-premier ordre k_1 .

III.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Dans ce cas la vitesse d'adsorption dépend de la quantité adsorbée lors de processus d'adsorption. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit [Hamadi K. et al, 2001, Ali Khan M., 2013] :

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

Où :

q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en mg/g.

q_t : La quantité de soluté adsorbée à l'instant t en mg/g.

k_2 : La constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_e en fonction de t.

III.5.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

La diffusion intra particulaire est l'une des nombreuses étapes du processus, elle est utilisée pour identifier le mécanisme appliqué dans le processus d'adsorption. [Nandi B.K., 2009, Zhang C.L., 2011]

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire est :

$$q = k_d t^{1/2} + C$$

Où :

k_d : Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

C : Constante.

La représentation de q en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_d .

III.6. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Une telle isotherme est une courbe expérimentale présentant la relation entre la quantité d'adsorbat piégé par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

III.6.1. Capacité d'adsorption

C'est la quantité maximale de substrat qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires fixées par unité de poids d'adsorbant. Elle peut être exprimée par la relation suivante [Nandi B.K. 2009] :

$$Q = \frac{(c_0 - c_t) v}{m}$$

Q : La capacité d'adsorption (mg / g).

C₀ : Concentration initial d'adsorbat (mg / L).

C_t : Concentration d'adsorbat à l'instant t (mg / L).

v : Volume de la solution (L).

m : la masse d'adsorbant (g).

III.6.2. Classification des isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption est une caractéristique importante car elle fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption de l'adsorbat à la surface d'adsorbant, elle dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. **Calvet, 1989, Giles et al 1960** ont proposé de classer les isothermes d'adsorption en quatre principales catégories selon l'allure de la courbe. Ces isothermes permettent de donner la forme et le type d'adsorption ainsi que l'orientation de molécules adsorbées.

La figure 28 montre les quatre classes possibles des isothermes selon [Calvet R., 1989] :

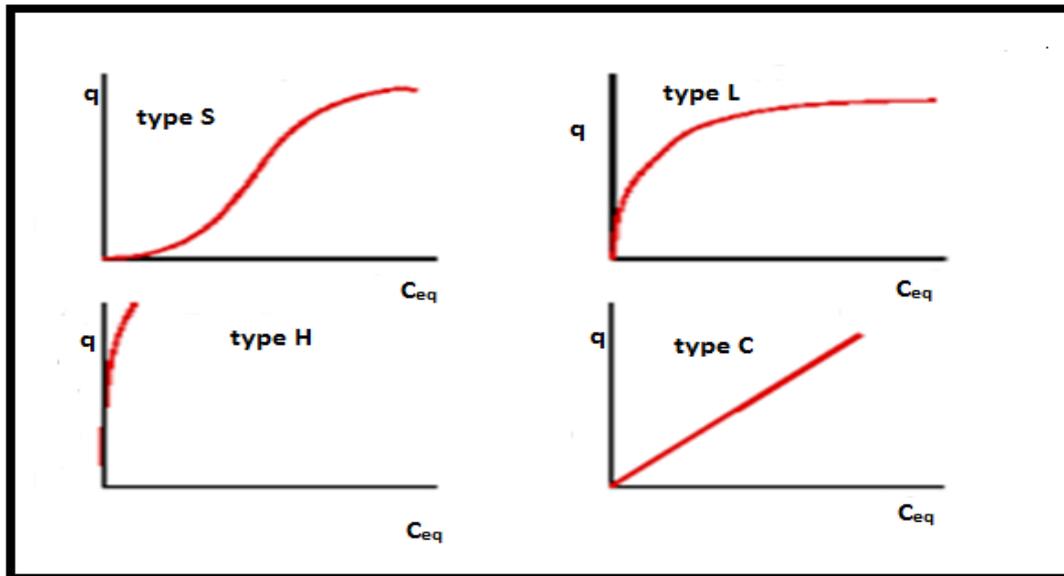


Figure 28 : Classification des isothermes d'adsorption [Boualla N., Benziane A., 2011].

III.6.2.1. Isotherme de type L (Langmuir)

Il suggère une saturation progressive du solide. Cette isotherme montre une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé. Le rapport entre la concentration du composé restant en solution et adsorbé sur le solide diminue lorsque la concentration en soluté augmente, il suggère une saturation progressive du solide.

III.6.2.2. Isotherme de type C (partition constante)

La courbe est une ligne d'origine nulle, l'adsorption est proportionnelle à la concentration.

III.6.2.3. Isotherme de type S (sigmoïde)

Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals.

III.6.2.4. Isotherme de type H (haute affinité)

Ce n'est qu'un cas particulier de l'isotherme $< L >$, où la pente initiale est très élevée. Ce cas a été distingué des autres parce que le composé présente parfois une affinité si élevée pour le solide dont la pente initiale ne peut être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens d'un point de vue thermodynamique.

D'autres types d'isothermes sont utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas d'équilibre solide gaz [Al-Ghouti A.M., Da'ana A. D., 2020].

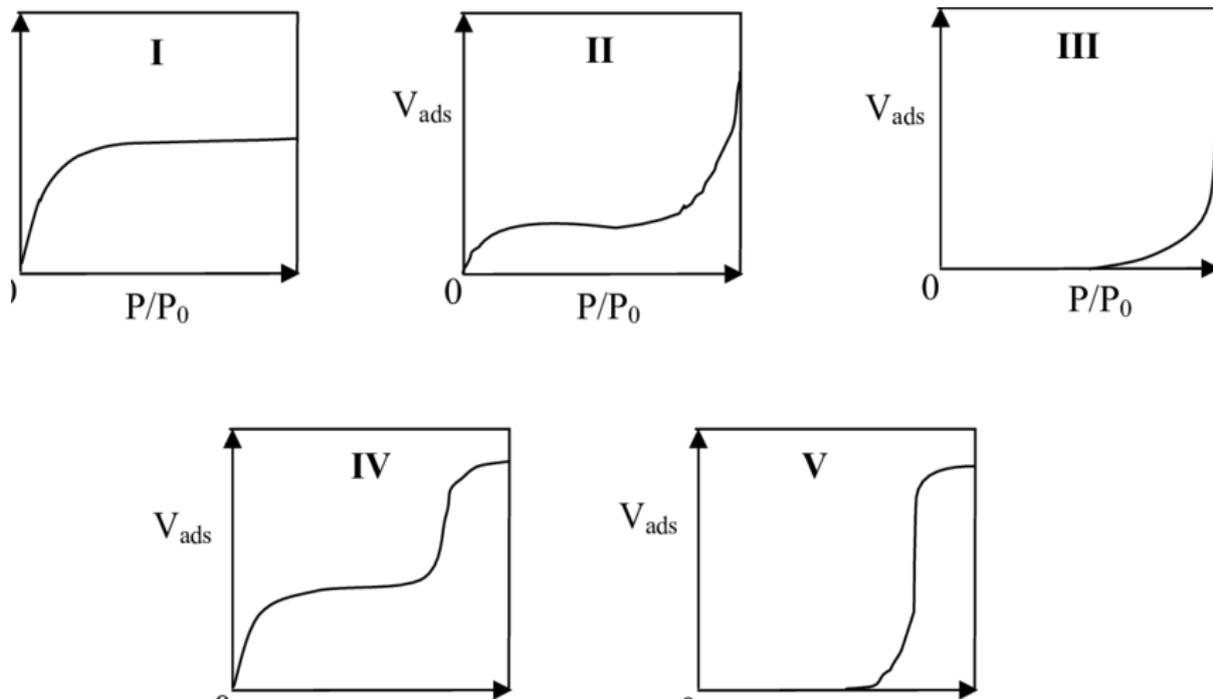


Figure 29 : Classification des isothermes d'adsorption solide-gaz [Donohue M.D., Aranovich G.L., 1998].

III.6.3. Modèles des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés.

III.6.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes d'adsorption les plus importantes. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [Safa M., 2012, Guo X., Wang J., 2019] :

- À la surface d'adsorbant il existe un nombre fixe de site. Chacun de ces sites peut adsorber qu'une seule particule.
- L'adsorption se produit sur des surfaces homogènes où les molécules n'interagissent pas l'un avec l'autre.
- L'adsorption augmente rapidement au début, mais après un certain temps, sa vitesse ralentit et atteint l'équilibre.
- L'adsorption se produit sur les surfaces monocouches.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est :

$$Q_e = \frac{Q_0 K C_e}{1 + K C_e}$$

Q_e : La quantité d'adsorbant à l'équilibre mg /g.

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption mg/g.

K : Constante de Langmuir.

C_e : La concentration à l'équilibre en mg/L.

La forme linéaire du modèle de Langmuir peut être exprimée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_e K} \frac{1}{C_e}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite où $\frac{1}{Q_0}$ est l'ordonnée à l'origine, $\frac{1}{Q_e K}$ est la pente ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre de la relation : Q_0 et K [Duong D.D., 1998].

Le modèle de Langmuir peut être également présenté sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_0 k} + \frac{C_e}{Q_0}$$

En traçant $\frac{C_e}{Q}$ en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $\frac{1}{Q_0}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_0 k}$.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_1 C_0}$$

Où

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbât (mg.L^{-1})

K_L : la constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

Un facteur de séparation $R_L > 1$ indique que l'adsorption est défavorable, si $R_L = 1$ l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque $0 < R_L < 1$, et un facteur de séparation nul ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible. [Fayoud N. et al, 2015].

III.6.3.2. L'isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich c'est une modification de l'isotherme de Langmuir en suivant l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est hétérogène et contrairement au modèle de Langmuir une adsorption multi-sites à lieu [Ayawei N. et al, 2017]. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Q_e : La capacité d'adsorption en mg/g.

C_e : La concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre mg/g.

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e$$

On note que : pour $1/n > 1$, on a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption. L'isotherme de Freundlich est applicable pour l'adsorption qui se produit sur les surfaces hétérogènes.

III.6.3.1. L'isotherme d'adsorption de Temkin

L'isotherme Temkin considère l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption. Il suppose que la chaleur d'adsorption des molécules dans la couche de recouvrement de surface au cours de l'adsorption à cause de la diminution des interactions adsorbant/adsorbant est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [Patrick A.G. et al, 2015].

L'adsorption dans l'isotherme de Temkin est caractérisée par une distribution linéaire de l'énergie de liaison en surface.

La forme linéarisée de l'isotherme Temkin est exprimée par :

$$q = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg /L).

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

T : Température (K).

b_t : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J / mol).

A_t : Constante de l'isotherme de Temkin (L / mg).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer la valeur de la constante de chaleur b_t et q_m [Foo K.Y., Hameed B.H., 2010].

III.6.3.4. Isotherme de Brunauer, Emmet et Taller (B. E. T)

Ce modèle d'isotherme est basé sur la formation de multicouches d'adsorbant sur la surface d'adsorbant d'après BET les molécules adsorbées peuvent former des sites d'adsorption pour l'adsorption d'autre molécules avec distribution homogènes de ces sites, elle est présentée par l'équation suivante [Vassilis J. et al, 2018] :

$$\frac{q_0}{q_m} = \frac{K \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (1 - K) \frac{C}{C_0}\right]}$$

Où :

q_0 : La capacité de rétention au temps t.

q_m : La capacité de rétention monomoléculaire.

C_t : La concentration au temps t.

C_0 : La concentration initiale.

K : Constante d'adsorption de BET.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation :

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{K - 1}{Kq_m} \frac{C}{C_e}$$

Le modèle de B.E.T représente de façon satisfaisante les isothermes de type II et III.

III.6. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon la nature de la molécule adsorbée et le matériau adsorbant.

L'étude thermodynamique est une méthode largement utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre standard de Gibbs (ΔG), le changement d'enthalpie (ΔH) et le changement d'entropie (ΔS) qui sont généralement calculés à la suite du processus d'adsorption. Par ces paramètres, la nature de l'adsorption peut être obtenue [Işik B., Uğraşkan V., 2020].

Les constantes d'équilibres thermodynamique sont calculé par les équations suivantes [Tawfik A. et al, 2016]:

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\Delta G = -RT \ln k_d$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T}$$

Où :

k_d : Constante de distribution.

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} / \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg / L).

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température absolue (K).

III.7. Les applications de l'adsorption

Grace à leurs caractéristiques spécifiques (La rétention de très petites particules et des composants à très faible concentration, La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange) l'adsorption trouve un très grand nombre d'application on cite :

- Traitement des eaux polluées.
- La séparation de composés chimiques.
- 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.

III.8. Principaux adsorbants

III.8.1. Critères de choix d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants doivent être sélectionnés selon un certain nombre de critères dont les plus importants sont : **[Bougarrou S. et al, 2014]** la capacité d'adsorption, la concentration d'adsorbat et la sélectivité. Les propriétés mécaniques doivent être aussi prises en compte tels que la résistance thermique et la chaleur d'adsorption.

III.8.1.1. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus ancien et le plus utilisé dans l'industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, nucléaire, automobile et sous vide ainsi que pour le traitement de l'eau potable, des eaux usées industrielles et urbaines, et les gaz de combustion industriels. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc...), **[Ahmadpour A., Do D.D., 1995]**. Sa structure est voisine de celle du graphite, elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Les charbons actifs sont caractérisés par de faibles chaleurs d'adsorption ce qui facilite leur régénération, il est principalement disponible sous plusieurs formes différentes : charbon actif extrudé, charbon actif en poudre, charbon actif en grain et le charbon actif en tissu.

III.8.1.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates calciques et/ou alcalins (Na et K), hydratés cristallins et poreux, résultant des assemblages tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par des atomes d'oxygène **[Eroshenko V. et al, 2002]**.

Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc... . La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Le domaine d'application des zéolites est très étendu, elles sont utilisées comme catalyseurs,

dans le traitement des effluents urbains, la purification du gaz naturel... l'adsorption et comme tamis moléculaires. [Soualah A. et al, 2004]

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithe :

- 1- Zéolithe d'origine minérale composée de mordénite, chabazite, clinopylote, etc... qu'on peut trouver dans la nature.
- 2- La zéolithe d'origine synthétique de type X, Y, ZSM5, MCM41 etc ...

III.8.1.3. Les gels de silices

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$ polymère d'acide silicique préparé à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'une silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Les gels de silice sont utilisés en tant qu'adsorbant ou catalyseur. Leurs propriétés d'adsorption peuvent être modulées par modification de leur chimie de surface. Ils se présentent commercialement sous forme de billes ou de polyèdres et trouvent leur principale utilisation dans le séchage des gaz et de l'air. Généralement il existe deux types de gels de silice : Les microporeux et les macroporeux.

III.8.1.4. Les alumines activées

Elles sont obtenues par déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium (III), appelé hydrargillite, de formule $(\text{OH})_3$. L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m^2 avec des pores de 20 à 140 Å. Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. Grâce aux groupements Al - OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées dans le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de SH_2).

III.8.1.5. Les argiles

Ce sont des phyllosilicates formés des couches d'oxydes de silicium tétracoordinés et d'aluminium hexacoordinés. La superposition de ces couches forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Grâce à leurs propriétés, les argiles jouent un rôle important dans certains domaines d'activité.

Elles sont utilisables pour différentes applications tels que la fabrication des médicaments et le traitement des eaux polluées, comme l'adsorption de composés organiques toxiques.

I.9. La capacité d'adsorption du lanthane sur différents adsorbants

Le tableau 6 résume les capacités d'adsorption maximale des ions La^{3+} sur de plusieurs adsorbants cités dans la littérature.

Tableau 6 : La capacité d'adsorption du lanthane sur différents adsorbants.

Partie bibliographique

Adsorbants	Capacité d'adsorption mg.g ⁻¹	Temps d'équilibre min	pH	Références
Bentonite	27,03	30	5	Chen Y 2012
Bentonite	37,03	-	6	Chegrouche 1997
Charbon actif chargé avec la base de schiff récemment synthétisée	114,8	60	6	Marwani H M. 2013
Dérivé d'acide carboxylique d'AC	89,5	60	6	Marwani H M. 2013
Charbon de bambou	215	420	7,2	Qing C 2010
Charbon actif préparé à partir de balle de riz	175,4	60	3,5	Awwad N.S. 2010
La résine Lewatit TP	38,46	60	5,1	Ferrah N 2014
Nanofibres de polydopamine	59,5	1440	5	Hong G 2014
Acide éthylhexylphosphonique greffé ester mono 2éthylhexylique nanocomposites de silice magnétique	55,9	60	5,5	Wu D 2013
Billes d'alginate de calcium chargées d'oxyde de fer	123,5	1680	5	Wu D 2013
Charbon actif modifié par une amine	107	90	6	Iannicelli-Zubiani E.M 2018
La biomasse de sargasses	125	1440	5	Diniz V 2004
Fluitans de sargasses	73,6	42	5	Mauricio C. 2002
Tangerine	171,20	60	4	Torab M 2013
Biosorbants d'origine végétale	160,2	2160	-	Das D 2014
Biosorbants d'origine animale	200	240	6	Das D 2014
Micro algues	100	360	6	Birungia Z.S. 2014
Poudre de feuille de platanus orientalis	228,65	60	4	Sert Ş 2008

Matériels *et méthodes*

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous présentons d'une part les matériaux utilisés et d'autre part les outils employés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

I. Matériels

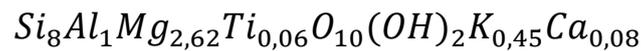
I.1. Les adsorbants

Les trois types de supports que nous avons choisis dans notre étude pour l'élimination du lanthane en solution aqueuse sont :

- La vermiculite
- La montmorillonite
- Le Charbon actif

I.1.1. La vermiculite

L'origine de la vermiculite utilisée est chine (Yuli), sa formule est :



Avec Ca^{2+} et K^+ sont les cations de l'espace interfoliaire.

Tableau 7 : Facteurs physico-chimiques de la vermiculite brute.

Facteurs physiques	pH	Surface BET (m ² /g)	Masse volumique Apparente (g / cm ³)
Vermiculite Brute lavée	9,46	1	1,026



Figure 30 : Vermiculite non broyée.



Figure 31 : Vermiculite broyée.

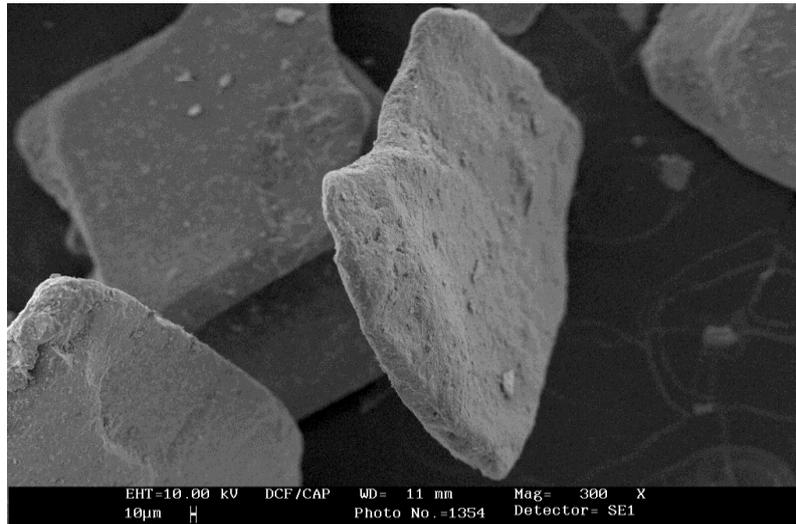


Figure 32 : MEB d'un échantillon de la vermiculite brute [Kehal M., 2008].

I.1.1.1. Modification de la vermiculite

Le but des modifications des argiles est de leur conférer de nouvelles caractéristiques physiques (S_{BET} , densité apparente...) et chimiques (greffage de molécules) pour accroître leurs pouvoirs de piégeage des adsorbats dans l'eau. Ainsi, des méthodes d'exfoliation, d'intercalation et de fonctionnalisation ont été envisagées.

La vermiculite peut être expansée ou exfoliée par voie thermique ou par un traitement chimique [Marcos C., Rodríguez I., 2014].

L'exfoliation thermique

Lorsque les vermiculites sont fortement chauffées à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) pendant une courte période de quelques secondes à quelques minutes dans le four afin de ne pas altérer le grain. L'eau située entre les couches se transforme rapidement en vapeur perturbant la structure et par conséquent une matière thermo-exfoliée hautement poreuse se forme. [Marcos C., Rodríguez I., 2016]

L'exfoliation thermique se produit dans une direction approximativement perpendiculaire aux couches. Cette propriété de l'exfoliation est expliquée comme étant due à la libération explosive d'interlamellaire molécules d'eau en chauffant et amène les particules de vermiculite à étendre à vingt ou trente fois leur taille [Hillier S. et al, 2013].

Tableau 8 : Facteurs physico-chimiques de la vermiculite exfoliée.

Facteurs physiques	PH	Surface BET (m^2/g)	Masse volumique apparente (g/cm^3)
Vermiculite	6,95	80	0,826

La vermiculite exfoliée possède de nombreuses propriétés physiques et chimiques remarquables, telles qu'une faible densité, une bonne stabilité chimique, une capacité d'échange cationique élevée et une bonne capacité d'adsorption, etc [Huo X. et al, 2012].

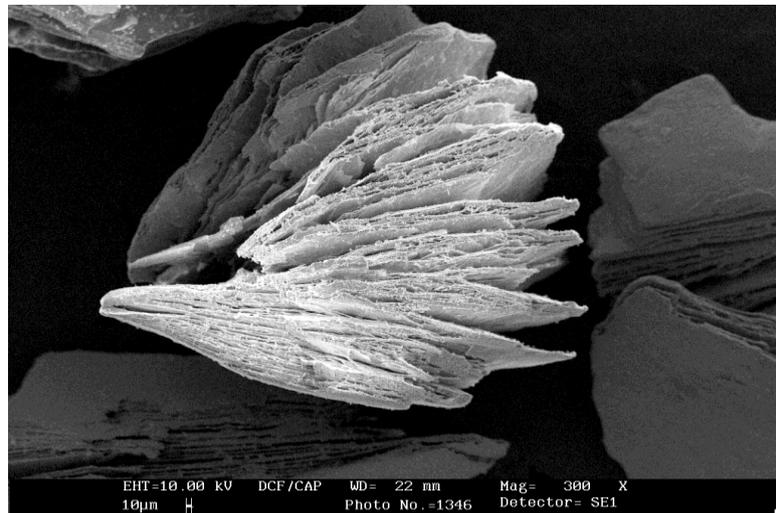


Figure 33 : Photo MEB Vermiculite exfoliée thermiquement (600°C) [Kehal M., 2008].

I.1.2. La Montmorillonite

Nous avons utilisé une montmorillonite commerciale K10 (Sigma-Aldrich), elle est caractérisée par la présence des cations H^+ dans l'espace interfoliaire.

Tableau 9 : Facteurs physico-chimiques de la montmorillonite K10.

Facteurs physiques	pH	Surface spécifique (m^2/g)
Montmorillonite K10	[3-4]	200

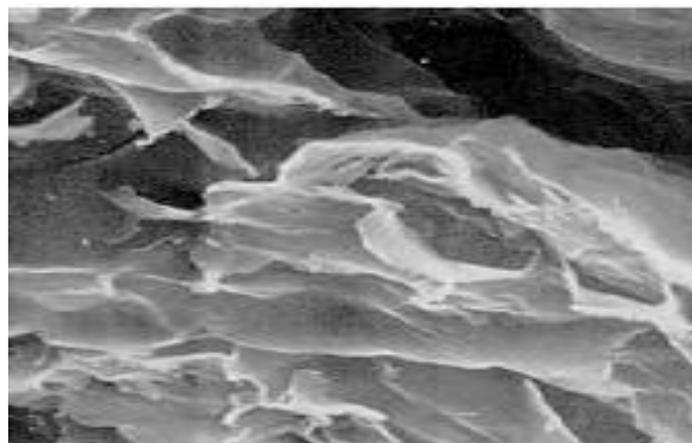


Figure 34 : Photo MEB d'un échantillon de la MMT brute.

I.1.2. Le charbon actif

Dans cette étude, le charbon actif utilisé est un charbon de commerce Sigma Aldrich. Il se présente sous forme granulé (3mm).

I.2. L'adsorbat :

L'adsorbat utilisé est le lanthane.

L'ensemble des propriétés de nitrate lanthane est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau 10 : propriétés du nitrate de lanthane.

Formule chimique	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Masse molaire (g / mol)	433,01
Solubilité dans l'eau	1,580 g / L (25°C)

Préparation des solutions

La solution mère est préparée à partir d'une masse de 1 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. On prépare des solutions à différentes concentrations variant entre 10 à 500 mg / L. A partir des dilutions successives de la solution mère.

II. Méthodes d'analyse

II.1. Fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire utilisée pour obtenir renseignements quantitatifs des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciment, polymères, verres. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques avec des nombres atomiques de 4 (Béryllium) à 92 (Uranium) (ne peut pas détecter les éléments légers (faible numéro atomique Z) [Thirion-Merle V., 2016].

Chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de fluorescence X spécifique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon et déterminer leurs concentrations.

La fluorescence X est une spectroscopie qui met en jeu des transitions internes d'électrons son principe consiste à irradier un échantillon avec des photons ou par bombardement avec des particules de grande énergie (entre 5 - 10 keV) celui-ci émet une fluorescence située dans le domaine de rayons.

La fluorescence X résulte de :

- **Photo ionisation de l'atome** : lorsqu'un électron d'une couche interne (k si le photon a une énergie suffisante) est arraché sous l'action d'un photon extérieur cet effet conduit à l'émission d'une photo électro et création d'une lacune vide.
- **Stabilisation de l'atome** : correspond au ré émission de l'énergie acquise lors de l'excitation et le réarrangement des électrons situées d'une autre couche d'énergie supérieure vient vers un état de faible énergie.

Chaque atome ayant une configuration électronique propre. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement x secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [Rouessac F., Rouessac A., 2007].

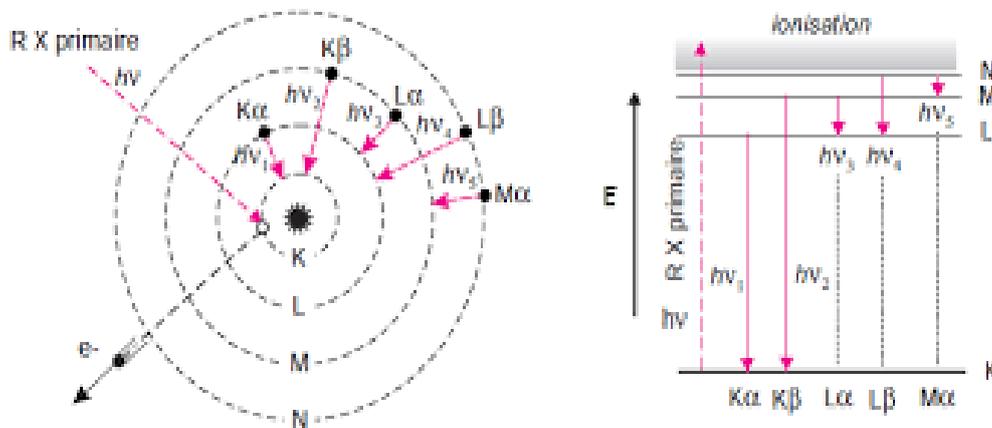


Figure 35: Principe de la fluorescence X.

Nous avons utilisé pour notre étude un spectromètre de fluorescence X de marque PANALYTICAL Epsilon 3.



Figure 36: Photo d'un spectromètre de fluorescence X PANALYTICAL Epsilon 3.

II.2.La spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie ultraviolette-visible (UV-Vis) est une méthode analytique largement utilisée capable de mesurer la concentration d'une espèce dans une solution transparente. [Shard A.G. et al, 2020]

Elle est basée sur la propriété des molécules d'adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée qui se situe généralement dans l'intervalle de 10 à 800 nm.

- UV-lointaine : 10 nm - 200 nm
- Proche-UV : 200 nm – 400 nm
- Visible : 400 nm – 800 nm

Lorsqu'une lumière monochromatique traverse une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur L . Une partie de ce rayonnement sera absorbé par l'échantillon et une partie sera transmise. Elle fait appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I intensité incidente :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où :

I : Intensité transmise.

I_0 : Intensité incidente.

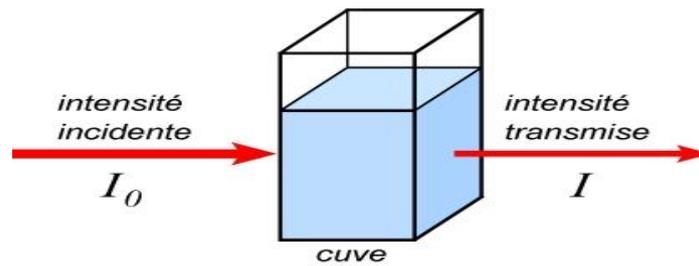


Figure 37 : L'absorption d'un faisceau.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).L.C$$

Où :

$A(\lambda)$: L'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur λ .

C : La concentration de la substance absorbante.

L : La longueur de trajet optique.

$\varepsilon(\lambda)$: Le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.



Figure 38 : Photo d'un spectrophotomètre UV-Visible Hach DR/2000.

II.3. Spectrométrie d'émission de flamme

La spectroscopie d'émission de flamme est caractérisée par l'usage d'une flamme comme source d'excitation. Elle est principalement destinée à l'analyse de sodium et potassium également calcium et lithium [Hu C. et al, 2018]. (Ne peut exciter que des atomes qui possèdent un potentiel d'excitation peu élevé). C'est pourquoi on fait usage de photométrie de flamme pour le dosage des éléments facilement excitables, tels que les alcalins ou alcalino-terreux ; Cette méthode consiste à exciter un atome thermiquement ou électriquement à l'aide d'une flamme afin que l'électron de valence atteigne le niveau d'énergie supérieur. Ces atomes excités

Matériels et méthodes

retournent à des niveaux plus bas en libèrent des radiations caractéristique. Ces radiations sont évaluées en fonction de leurs intensités lesquelles sont proportionnelles aux nombres d'atomes excités donc à la concentration totale de l'élément présent dans la flamme. La mesure de la concentration se fait, à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

La spectrophotométrie d'émission de flamme est constituée des éléments suivants :

- Source de rayonnement (la flamme)
- Bruleur
- Nébuliseur contrôle de fluide entre autre

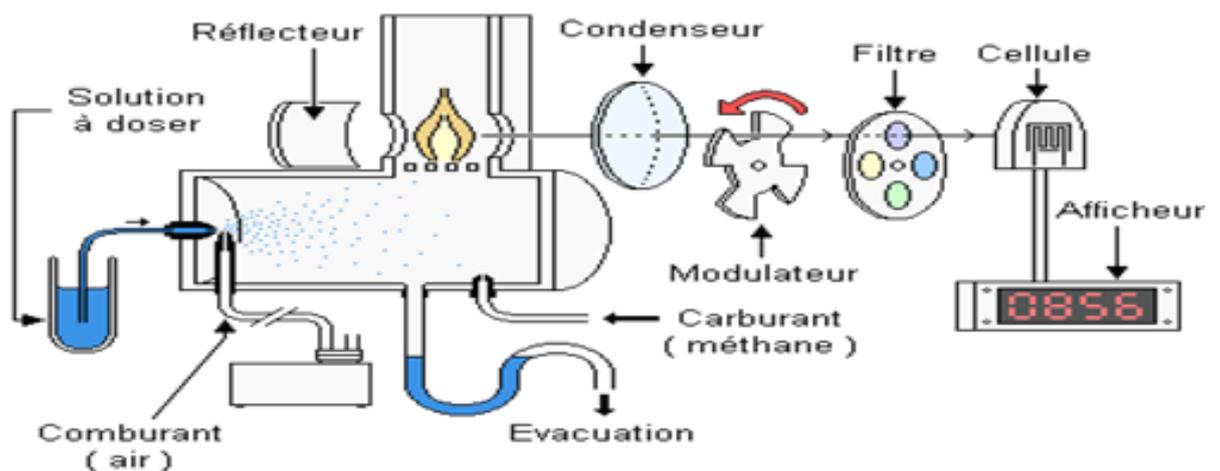


Figure 39 : Schéma représentatif de la spectrophotométrie de flamme.

Pour notre étude nous avons travaillé par une spectrophotométrie à flamme de marque JENWAY PFP7.



Figure 40 : Photo d'un photomètre à flamme JENWAY PFP7.

II.4. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse puissante elle permet d'étudier les cristaux à l'état solide pour déterminer la nature de cristaux présentes. Elle est basée sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres.

Le principe de la diffraction consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde suffisamment faible à l'échantillon analysé en effet l'échantillon émet un rayonnement électromagnétique continu.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Où:

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

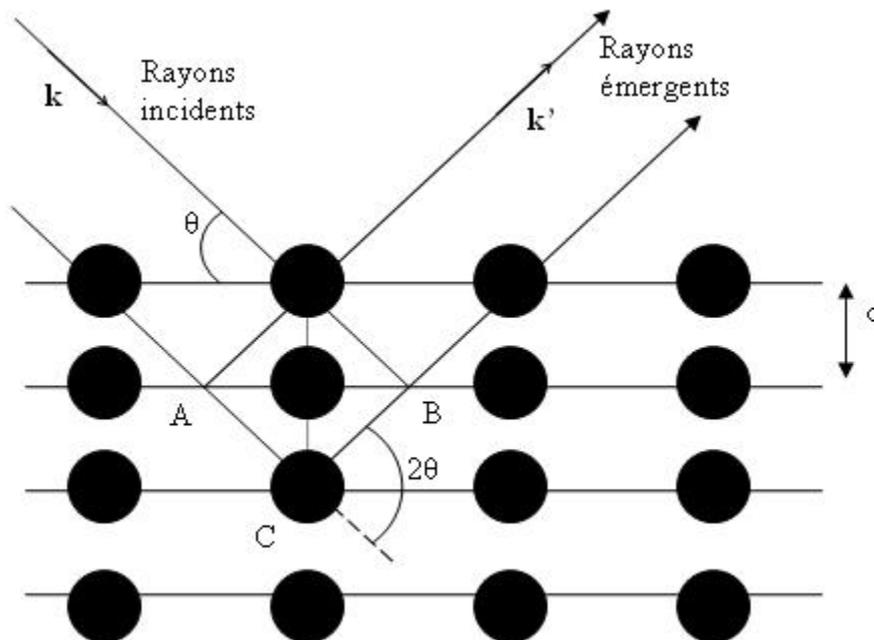


Figure 41: La loi de Bragg.

III. Expériences :

III.1. Courbe d'étalonnage de lanthane

La courbe d'étalonnage se fait par une méthode qui consiste à préparer une série de solutions de nitrate lanthane à différentes concentrations, puis 5 mL de chaque solution ont été mesuré au spectrophotomètre de fluorescence X. La courbe obtenue est représenté ci-dessous. La détermination des concentrations du lanthane à l'équilibre ont été envisagé de cette courbe d'étalonnage.

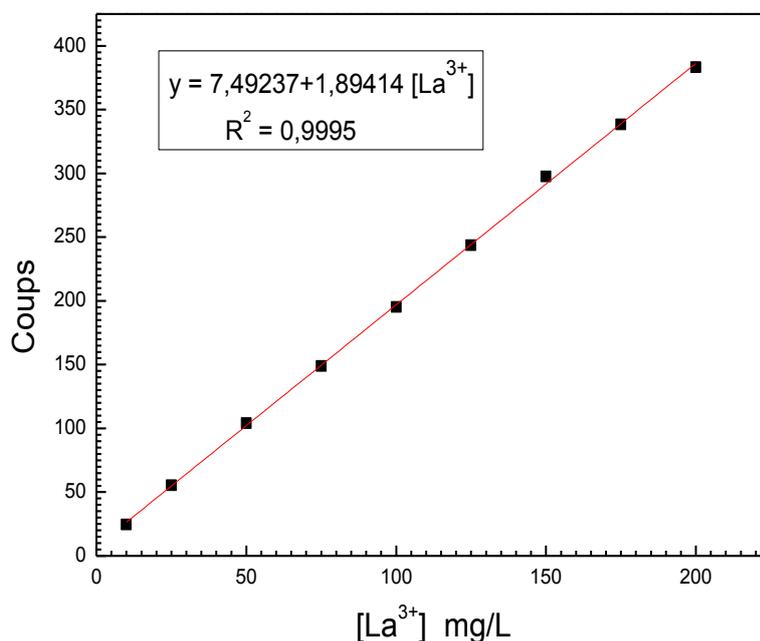


Figure 42 : La courbe d'étalonnage de lanthane.

III.2. Cinétique d'adsorption

Nous avons réalisé les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour avoir l'équilibre entre le support et le lanthane.

La cinétique d'adsorption a été réalisée pour une concentration de 300 mg / L du lanthane. Nous avons utilisé une nouvelle solution pour chaque point de la cinétique. La température a été fixée à 25°C sous une agitation de 300 tours / minute en variant le temps de contact afin de pouvoir déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout de 6 heures de contact dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 18 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.

III.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du lanthane sur chacun des adsorbants étudiés ont été réalisées en introduisant 0,125 g d'adsorbant dans une série de bouteilles fermées hermétiquement et auxquels nous avons ajouté 25 mL des solutions du lanthane à des concentrations allant de 10 à 500 mg / L. Ces bouteilles ont été placées par la suite dans un bain thermostaté réglé à 25 °C et agitées à une vitesse de 300 tours / minutes pendant un temps de contact moyen de 18 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint à l'aide d'un agitateur multipostes immergeable.



Figure 43 : Dispositif expérimental.

III.4. La séparation

La séparation des argiles a été effectuée par une centrifugeuse de marque Centro mix selecta p à 7500 tours / min pendant 20 minutes.



Figure 44 : Photo de la centrifugeuse utilisée. Centro mix selecta p.

Lors de la mise en contact de la solution avec les supports utilisé pendant l'adsorption, deux phénomènes vont avoir lieu, une adsorption et un échange cationique. Le dosage des ions intervenir fera l'objet de ce paragraphe.

III.5. Dosage des nitrates

Pour confirmer qu'il existe une adsorption sur la surface des adsorbants nous avons dosé les ions nitrates libéré en solution.

III.6. Courbe d'étalonnage des nitrates

En présence du salicylate, les nitrates donnent naissance du paranitrosalicylate coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique à 420 nm. Ces derniers ont été mesurés par un spectrophotomètre UV-visible Hach DR/2000.

Réactifs

- Solution de salicylate de sodium à 0,5% en poids (à renouveler toutes les 24 heures).
- Acide sulfurique concentré ($d = 1,84$).
- Solution d'hydroxyde de sodium 40% en poids et de tartrate double de sodium et de potassium 6% en poids. A conserver dans un flacon en polyéthylène.
- Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g / L contenant 1 ml / L de chloroforme (pour conserver).
- Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g / L.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de capsules de 10 mL, introduire successivement :

Numéro de capsules	T	I	II	III	IV
Solution étalon d'azote nitrique à 0,005 g / L (mL)	0	0,2	0,4	1	2
Eau distillée (mL)	2	1,8	1,6	1	0
Correspondance en mg / L d'azote nitrique	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Evaporer à sec dans une étuve portée à 80°C (ne pas surchauffer trop longtemps). Laisser refroidir. Reprendre le résidu par 0,4 mL d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 min, ajouter 3 mL d'eau distillée puis 3 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.

Effectuer les lectures au spectromètre à 420 nm. Soustraire des densités optiques lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin.

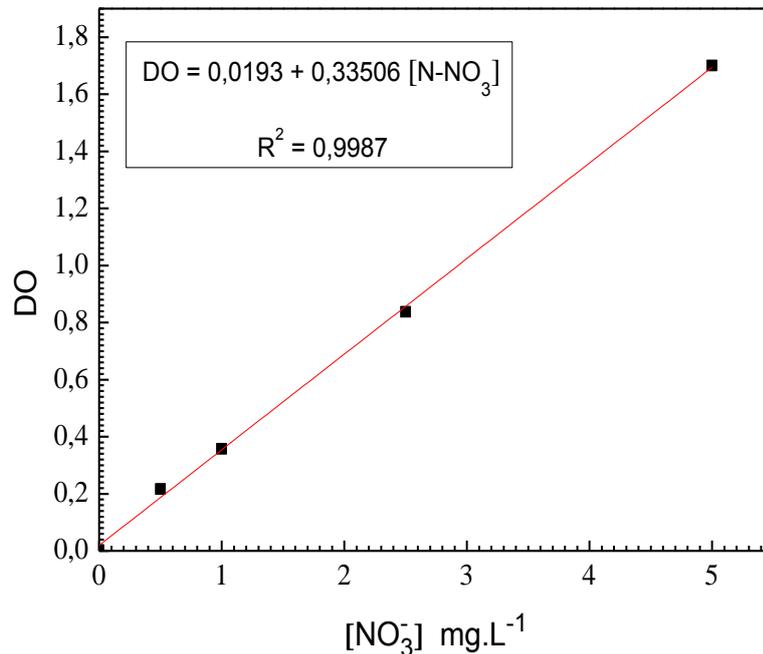


Figure 45 : Courbe d'étalonnage des nitrates.

Le dosage des nitrates est réalisé dans une série des capsules de 10 mL dans lesquelles nous introduisons 2 mL de solution de lanthane à différentes concentrations avec 0,2 mL de salicylate de sodium, ces capsules sont placées dans l'étuve à 80 °C, après évaporation et refroidissement (10 min) nous avons ajouté 0,4 ml de H₂SO₄ pour Reprendre les résidus puis 3 mL H₂O et 3 mL de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune. Les lectures ont été effectuées par spectrophotomètre UV-Visible de marque Hach DR/2000 à 420 nm. Les concentrations résultantes sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage de nitrate.

III.7.Dosage du calcium, du potassium et d'hydrogène

Les argiles ont des propriétés d'adsorption et d'échange cationique avec d'autres ions présent en solution. Afin d'étudier cette propriété nous avons suivi l'évolution de la concentration des ions (K⁺, Ca²⁺) pour la vermiculite comme adsorbant et H⁺ pour la montmorillonite en fonction de la concentration de lanthane lors de l'établissement des isothermes d'adsorption.

III.7.1. Courbe d'étalonnage du calcium

La courbe d'étalonnage de Ca²⁺ exprime la variation de la densité de la flamme en fonction de la concentration de Ca²⁺ présente dans la solution, afin d'établir cette courbe nous avons préparé une solution mère de CaSO₄ à partir de laquelle nous avons préparé par dilution successives une série de solutions à des concentrations allant de 0 à 2 mmol.L⁻¹, puis nous avons passé les solutions au spectrophotomètre de flamme.

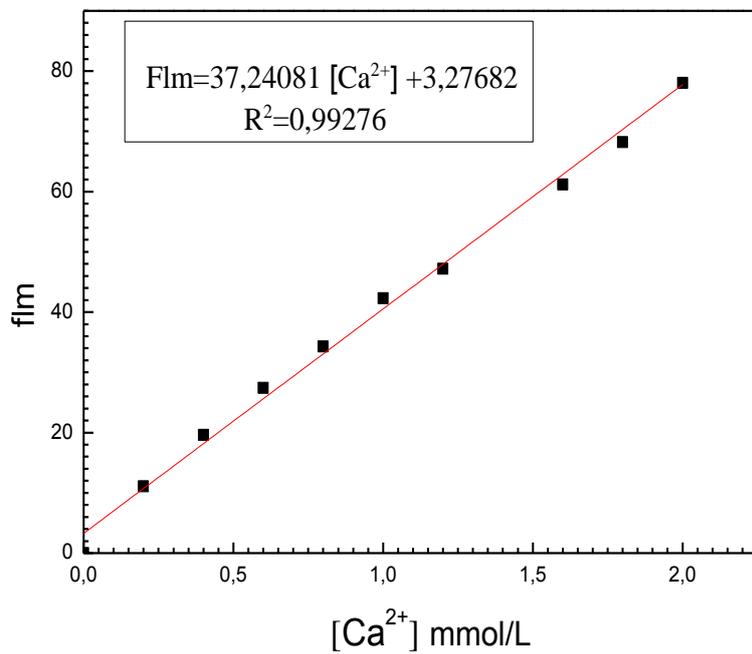


Figure 46: Courbe d'étalonnage du calcium.

III.7.2. Courbe d'étalonnage du potassium

Le dosage du potassium se fait de la même façon que le protocole précédent.

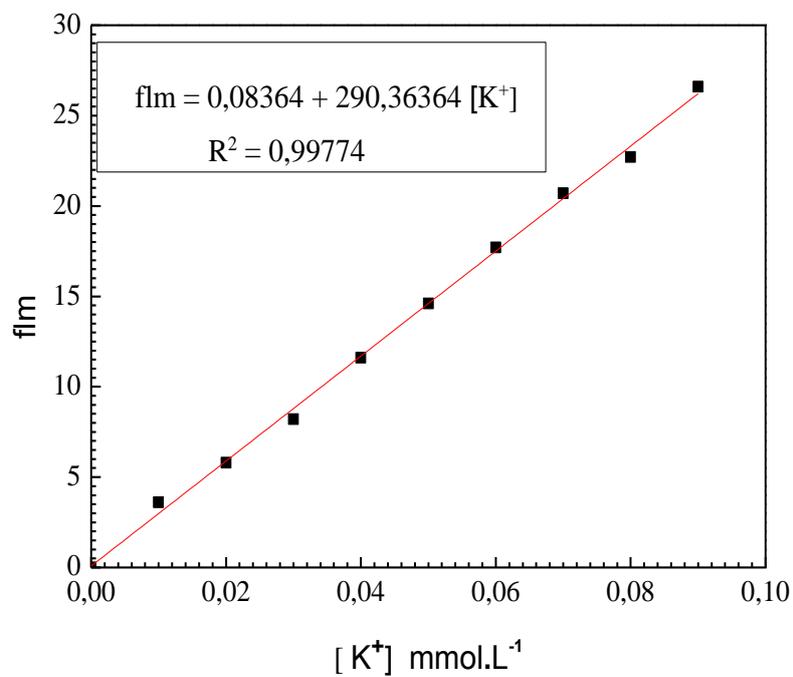


Figure 47: Courbe d'étalonnage de potassium.

III.7.3. Dosage des protons H⁺

Nous avons déterminé la quantité des protons échangée lors de l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K 10 à partir de la mesure du pH des solutions à l'aide d'un pH mètre de marque JENWAY 3505. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons commerciales de pH 3,7 et 13.

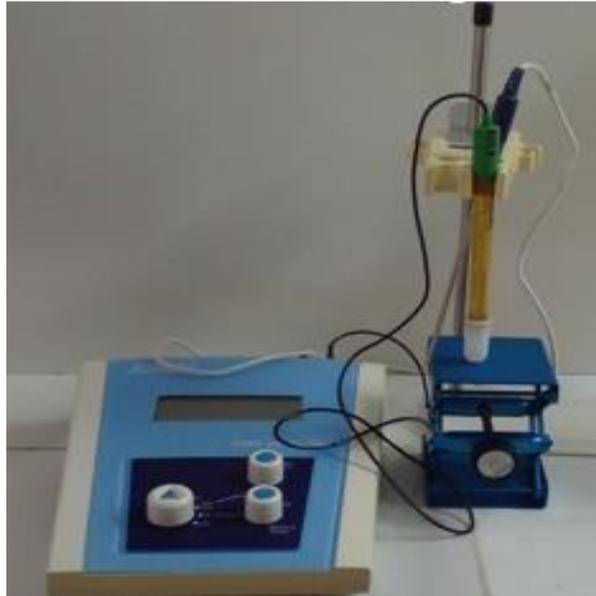


Figure 48 : pH mètre JENWAY 3505.

Effet de la taille des grains

Afin d'améliorer les capacités d'adsorption de la vermiculite nous avons procédé à son broyage. Lanthane a été étudié pour des granulométries des vermiculites allant de 25 jusqu'à 160 μm .

Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du lanthane sur l'adsorbant a été étudié pour une gamme de température comprise entre 11 et 110°C et pour une concentration initiale $C_0 = 300 \text{ mg/L}$.

Pour les températures supérieures à 40°C nous avons réalisé un montage au bain d'huile afin de limiter l'évaporation d'eau et d'assurer un chauffage homogène tout au long des expériences.

Résultats et discussions

Résultats et discussions

Ce chapitre rassemble tous les résultats des expériences menées sur l'adsorption et l'échange du lanthane sur différents supports bruts et modifiés. Les supports solides utilisés dans cette étude sont testés de point de vue la capacité d'adsorption et l'échange des cations. Pour ce faire nous avons testé trois types d'adsorbants : charbon actif, montmorillonite K10 et vermiculite.

I. Adsorption de lanthane sur le charbon actif granulé

I.1. Etude cinétique

La détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q = f(t)$.

Ou :

$$Q = \frac{(c_0 - c_t) v}{m}$$

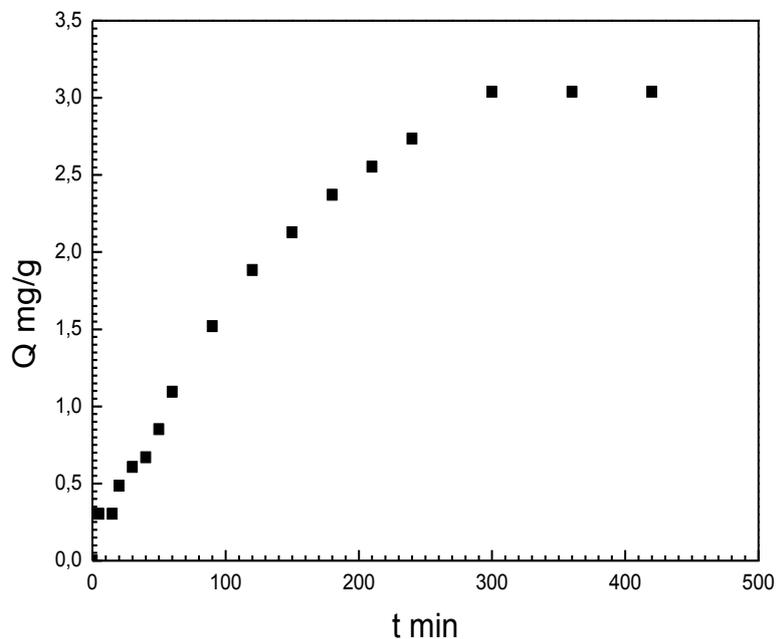


Figure 49: Cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.
 ($[La^{3+}] = 300 \text{ mg / L}$, $m_{CA} = 0,05\text{g}$ et $V = 10 \text{ mL}$).

L'évolution de la quantité du lanthane adsorbé au cours du temps est présentée dans la figure 49. A partir des résultats obtenus nous observons que le taux d'adsorption augmente

rapidement dans les premières 200 min puis il devient constant. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au début de l'adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et aisément accessibles donc les ions du lanthane interagissent facilement avec ces sites. L'adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface de charbon actif.

I.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif

Pour l'interprétation mathématique de la cinétique d'adsorption du lanthane sur le charbon actif granulé en fonction du temps, plusieurs équations sont utilisées. Les plus courantes sont les équations du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire:

I.1.1.1. La cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo- premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagrangien 1898 :

$$V = \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Après l'intégration et l'application des conditions initiales l'équation précédente devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

q_e : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg / g.

q_t : La quantité de soluté absorbé à l'instant t en mg / g.

k_1 : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre (S^{-1}).

La représentation graphique de la courbe $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_1 (figure 50).

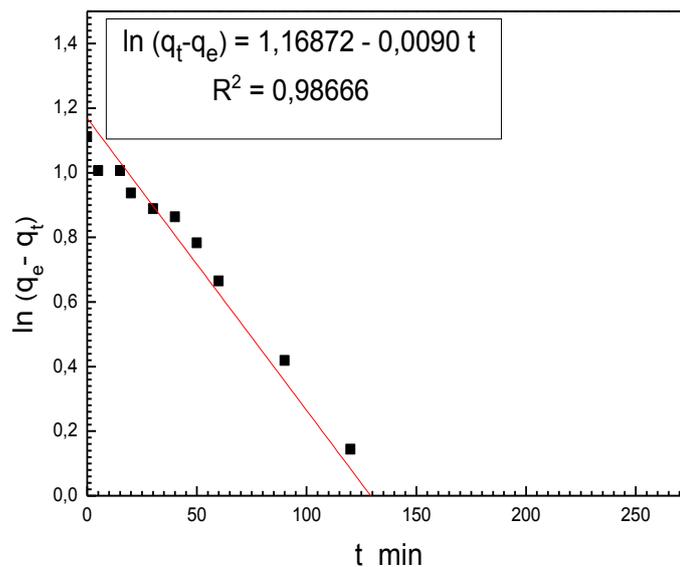


Figure 50: Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[La^{3+}] = 300$ mg / L, $m_{CA} = 0,05$ g et $V = 10$ mL)

1.1.1. 2. La cinétique du pseudo-deuxième ordre

La formule mathématique qui régit la cinétique dans ce cas peut être décrite par la relation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Après l'intégration et l'application des conditions initiales l'équation précédente devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en mg / g.

q_t : La quantité de soluté adsorbée à l'instant t en mg / g.

k_2 : La constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La représentation graphique de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_2 (figure 51).

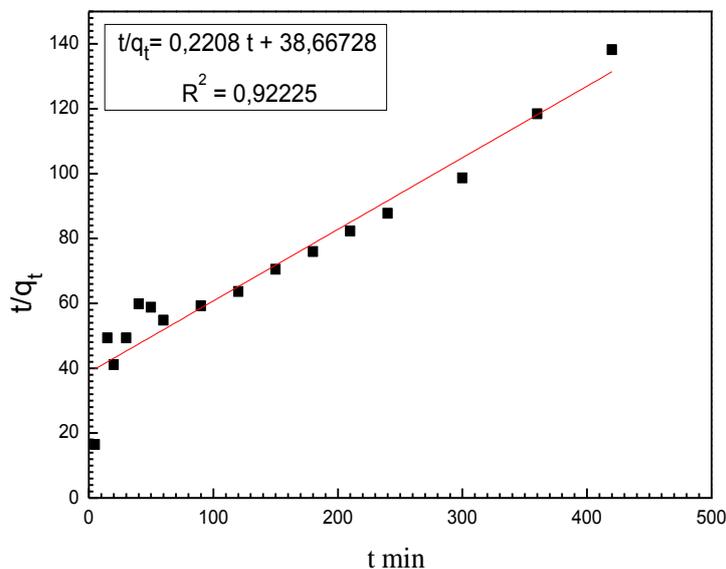


Figure 51 : Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[\text{La}^{3+}] = 300 \text{ mg/L}$, $m_{\text{CA}} = 0,05 \text{ g}$ et $V = 10 \text{ mL}$).

1.1.1. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Dans le modèle de diffusion intra particulaire le soluté est supposé migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par la relation :

$$q = k_d t^{1/2} + C$$

Résultats et discussions

k_d : Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{-\frac{1}{2}}$).

C : Constante.

La représentation de $q = f(t^{1/2})$ permet de calculer la constante de vitesse k_d et la constante C (figure 52).

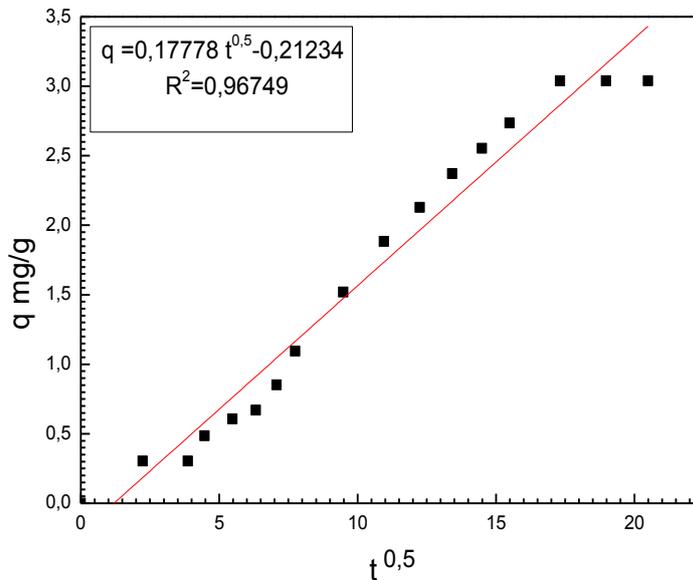


Figure 52: Modèle de la diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[\text{La}^{3+}] = 300 \text{ mg} / \text{L}$, $m_{\text{CA}} = 0,05 \text{ g}$ et $V = 10 \text{ mL}$)

Le tableau suivant présente des constantes des différents modèles de modélisations de la cinétique d'adsorption du lanthane sur le charbon actif ainsi que les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau 11 : Les paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif.

pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre			Diffusion intra particulaire		
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_d	C	R^2
0,090	3,19	0,99	0,0017	1,27	0,92	0,178	-0,21	0,97

Selon les valeurs de tableau 11. La cinétique d'adsorption du La (III) sur le charbon actif suit le modèle de pseudo premier ordre avec une quantité maximale adsorbée de $3,19 \text{ mg} / \text{g}$ et une constante de vitesse de $0,090 \text{ S}^{-1}$.

I.2. Isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, Il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption du lanthane sur le charbon actif a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Où :

Q : La capacité d'adsorption (mg / g).

C₀ : Concentration initial d'adsorbant (mg / L).

C_t : Concentration d'adsorbant à l'instant t (mg / L).

V : Volume de la solution (L).

m : la masse d'adsorbant (g).

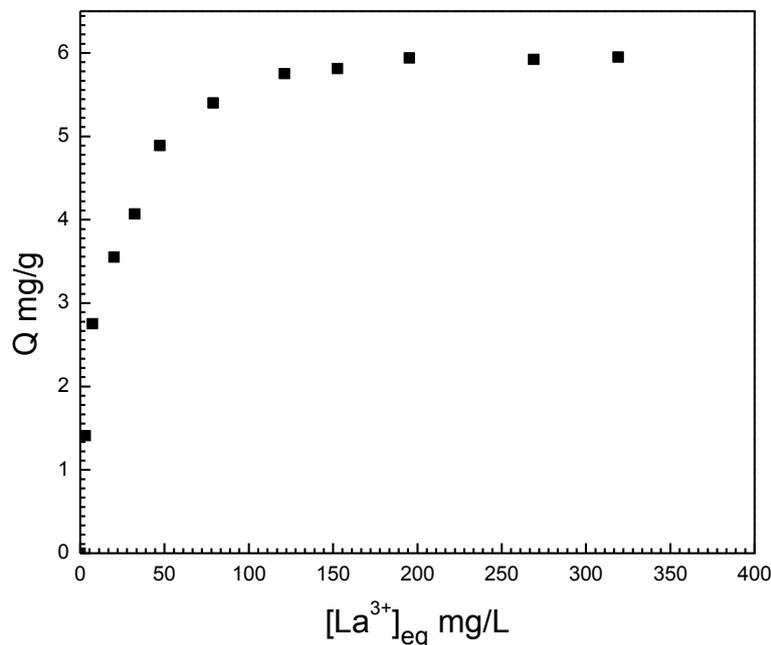


Figure 53 : Isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé.
([La³⁺]₀= 0 - 500 mg / L, m_{CA}= 0,05 g et V= 10 mL)

D'après la figure 53 on observe que l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé a l'allure d'isotherme de type L. Il contient trois parties principales :

Résultats et discussions

Une première partie rapide correspondante au domaine des faibles concentrations, dans la quel les valeurs des quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation des concentrations du lanthane phase suivie d'une deuxième partie de rapidité moyenne pour enfin atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption sur des sites facilement accessibles, suivie d'une adsorption vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés avec une quantité maximale $Q_{\max} = 5,9 \text{ mg / g}$.

1.2. 1. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant trois modèles d'adsorption, Les courbes obtenues sont des droites de la forme : $y = A.x + B$ tracées par C_e/Q en fonction de C_e pour le modèle de Langmuir, par $\ln(Q)$ en fonction de $\ln C_e$ pour le modèle de Freundlich, et par (Q) en fonction de $\ln C_e$ pour le modèle de Temkin.

1.2.1. 1. Modèle de Langmuir

Comme il a été indiqué dans la partie bibliographique le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_0 K C_e}{1 + K C_e}$$

Q_e : La quantité d'adsorbé à l'équilibre mg /g.

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption mg/g.

K : Constante de Langmuir.

C_e : La concentration à l'équilibre en mg/L.

L'une des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K Q_0} + \frac{1}{Q_0} C_e$$

1.2.1. 2. Modèle de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Q_e : La capacité d'adsorption en mg/g.

C_e : La concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre mg/g.

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

1.2.1. 3. Modèle de Temkin

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mg /L).

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

T : Température (K).

b_t : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A_t : Constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer la valeur de la constante de chaleur b_t et q_m .

Les trois modèles Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentés sur les figures 54, 55,56 respectivement

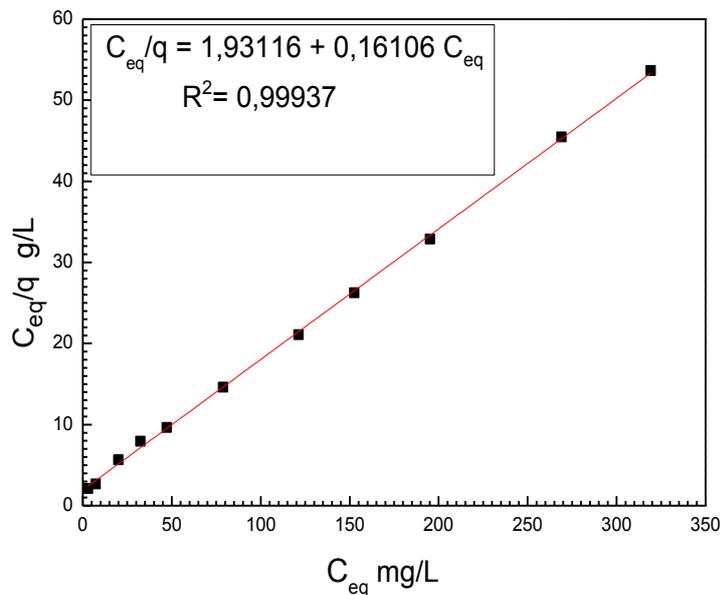


Figure 54: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[La^{3+}] = 0 - 500$ mg/L, $m_{CA} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

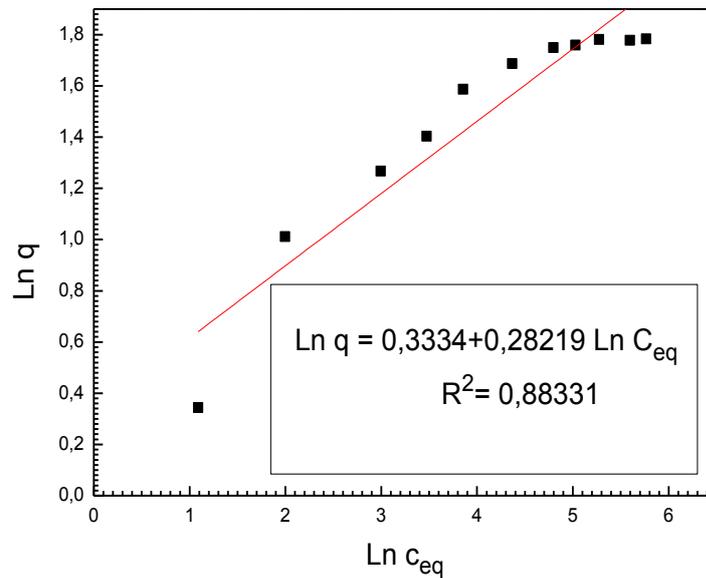


Figure 55 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[La^{3+}] = 0 - 500$ mg/L, $m_{CA} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

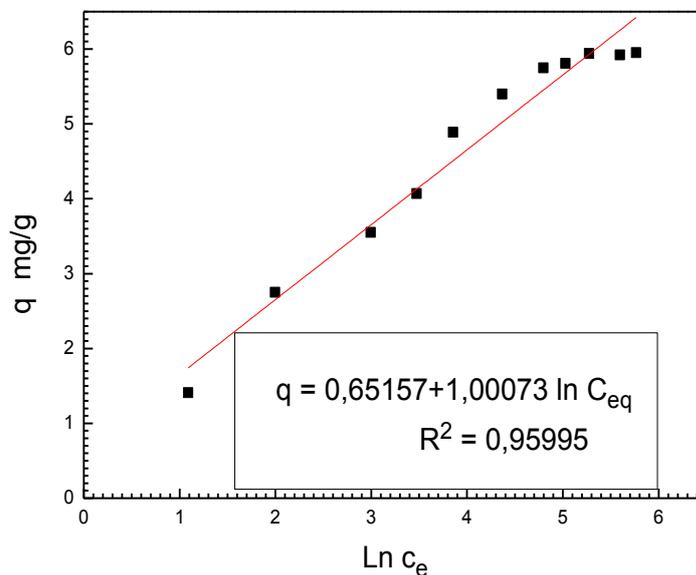


Figure 56: Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur le charbon actif granulé. ($[La^{3+}] = 0 - 500$ mg/L, $m_{CA} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 et les différentes constantes des approximations linéaires sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Résultats et discussions

Tableau 12 : Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur le charbon actif granulé.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin		
$q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			$q_e = k_f C_e^n$			$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,12	6,21	0,99	1,39	3,54	0,88	1,00	2459	0,96

D'après les valeurs reportées dans le tableau précédent nous pouvons conclure que l'adsorption du lanthane sur le charbon actif granulé suit le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 6,2088 mg/g.

II. Adsorption de lanthane sur la montmorillonite K10

II.1. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption est l'une des principales caractéristiques qui représente l'efficacité d'un adsorbant. Elle permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption entre le lanthane et la montmorillonite K10.

L'étude cinétique a montré que la vitesse de la réaction est très rapide au début de la réaction. La mesure de la concentration résiduelle des ions La^{3+} de façon classique par fluorescence X nécessite un temps de demi réaction supérieur à 30 secondes. Ce temps est supérieur au temps de demi réaction pour cela nous avons suivi la cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 par la mesure de conductivité. L'expérience a été réalisée avec une concentration initiale en ion lanthane à 300 mg/L. nous avons introduit 100 mL de la solution dans un bécher qui a été placé dans un bain marie à 25°C sous agitation de 500 tours / min. A $t = 0$ S nous avons ajouté 0,5g de montmorillonite K10. Nous avons introduit un électrode de conductimètre dans le bécher pour suivre l'évaluation de la conductivité de la solution au cours du temps. La variation de la conductivité est proportionnelle à la quantité des ions La^{3+} capté par la montmorillonite K10. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 57.

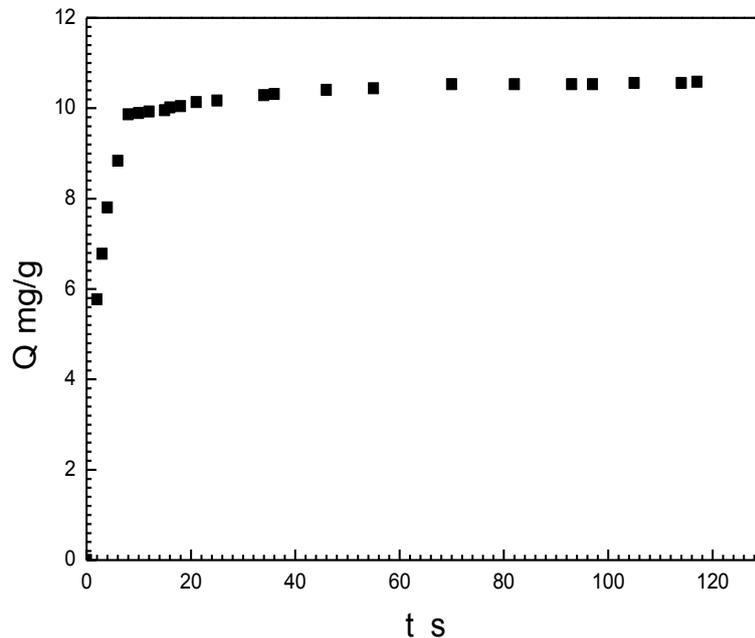


Figure 57: Cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.
 ($[La^{3+}] = 300 \text{ mg / L}$, $m_{\text{mnt K10}} = 0,5 \text{ g}$ et $V = 100 \text{ mL}$).

La cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 est un phénomène rapide. Elle permet de mettre en évidence deux zones : une zone très rapide ascendante a d'abord lieu avant d'atteindre une deuxième zone sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. La saturation est atteinte au bout de 15 secondes de temps de contact entre les deux phases, avec une capacité maximale d'adsorption de 10,45 mg / g.

II.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. La modélisation cinétique de rétention du lanthane sur la montmorillonite K10 a été réalisée selon les trois modèles suivants :

II.1.1. 1. La cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo- premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagrangien 1898 :

$$V = \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Après l'intégration et l'application des conditions initiales l'équation précédente devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

q_e : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg / g.

q_t : La quantité de soluté adsorbé à l'instant t en mg / g.

k_1 : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre (S^{-1}).

La représentation graphique de la courbe $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_1 .

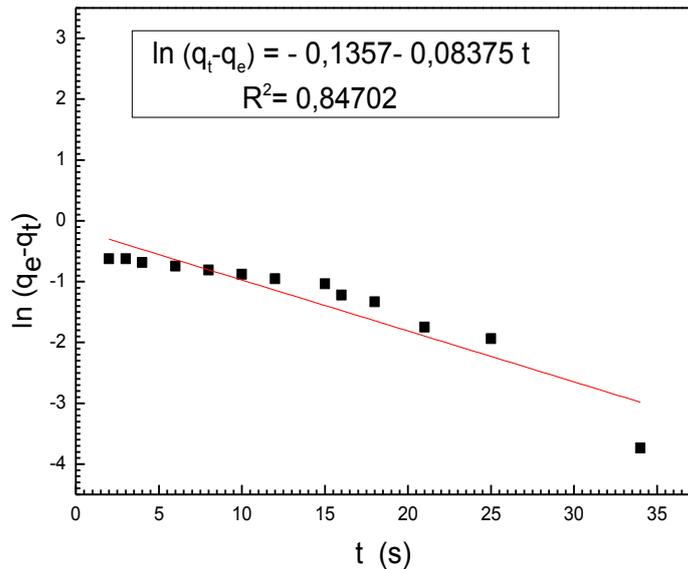


Figure 58 : Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}] = 300 \text{ mg / L}$, $m_{\text{mnt K10}} = 0,5 \text{ g}$ et $V = 100 \text{ mL}$).

II.1.1. 2. La cinétique du pseudo-second ordre

De la même façon de l'équation du premier ordre, l'équation de deuxième ordre peut s'écrire de la façon suivante:

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

Après l'intégration et l'application des conditions initiales l'équation précédente devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en mg / g .

q_t : La quantité de soluté adsorbée à l'instant t en mg / g .

k_2 : La constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La représentation graphique de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_2 .

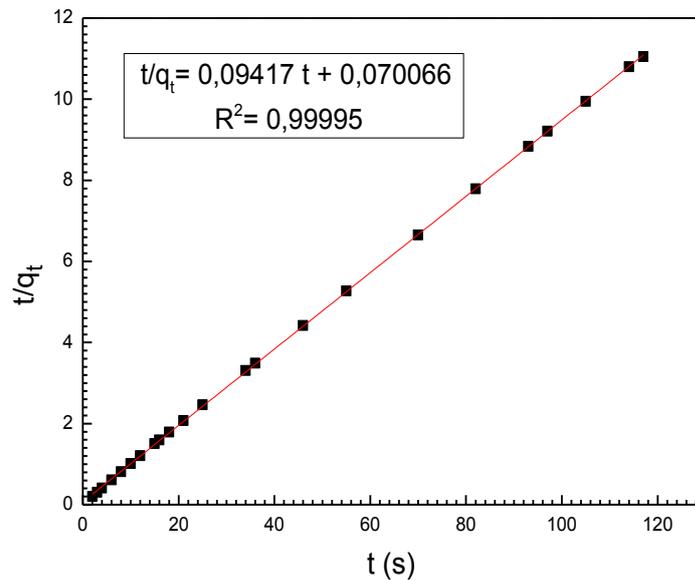


Figure 59: Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[\text{La}^{3+}] = 300 \text{ mg / L}$, $m_{\text{mnt K10}} = 0,5 \text{ g}$ et $V = 100 \text{ mL}$).

II.1.1. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Dans le modèle de diffusion intra particulaire le soluté est supposé migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par la relation:

$$q = k_d t^{1/2} + C$$

k_d : Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

C : Constante.

La représentation de $q = f(t^{1/2})$ permet de calculer la constante de vitesse k_d et la constane C .

Résultats et discussions

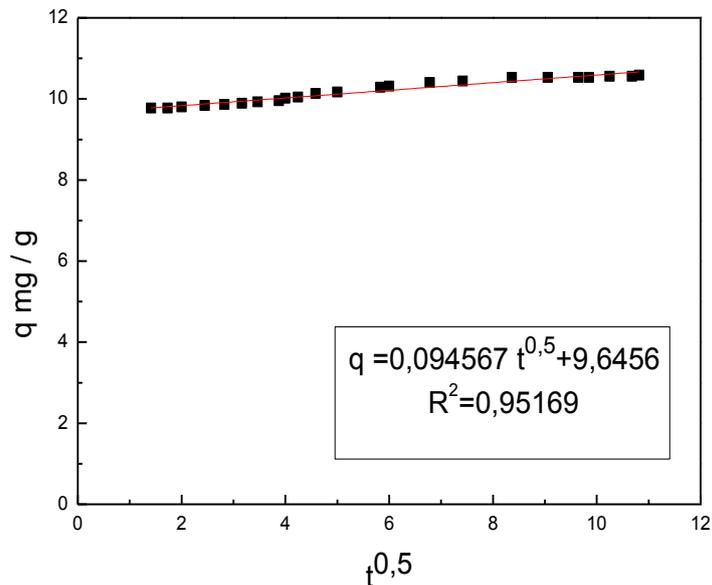


Figure 60: Modèle de diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}] = 300 \text{ mg / L}$, $m_{\text{mnt K10}} = 0,5 \text{ g}$ et $V = 100 \text{ mL}$).

Le tableau 13 donne les constantes des trois modèles de modélisations de cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 représentés sur les figures (58, 59,60) respectivement ainsi que les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau 13 : les Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10.

pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre			Diffusion intra particulaire		
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_d	C	R^2
0,080	0,88	0,85	0,126	10,61	0,99	0,094	9,64	0,95

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 13 nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 ayant un coefficient de corrélation dépassant 0,99 avec une constante de vitesse $0,126 \text{ g mg}^{-1}\text{s}^{-1}$.

II.2. Isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10 :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations du substrat adsorbé par poids d'adsorbant (mg/g) en fonction de la concentration du liquide (mg/L).

Résultats et discussions

La capacité d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Où :

Q : La capacité d'adsorption (mg / g).

C₀ : Concentration initial d'adsorbat (mg / L).

C_t : Concentration d'adsorbat à l'instant t (mg / L).

V : Volume de la solution (L).

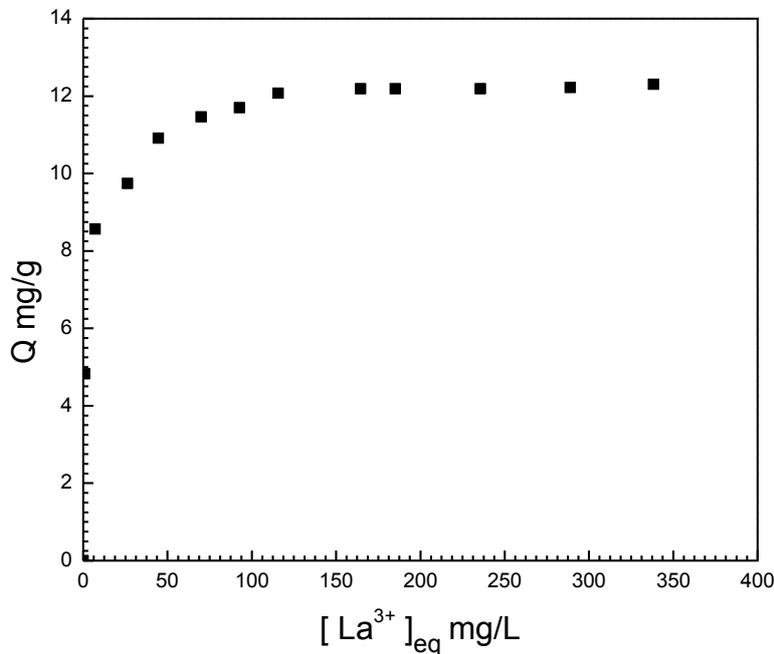


Figure 61 : Isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10.

([La³⁺]₀ = 0-500 mg / L, m_{mnt K10} = 0,05 g et V = 10 mL).

L'isotherme d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite (figure 61) présente une allure classique d'isotherme de type L selon la classification de **Giles et al.** La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. En premier temps la quantité adsorbée augmente rapidement avec les faibles concentrations, indiquant l'existence de forte interaction soluté adsorbant suivie par un palier de saturation correspond à l'équilibre [La³⁺] – montmorillonite quand tous les sites sont occupés. Avec une quantité maximale Q_{max} = 12,2 mg / g.

II.2.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10

Les équations de Langmuir et Freundlich sont régulièrement utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorptions des solutés en phase aqueuse. Dans notre étude nous nous sommes

intéressés à appliquer le modèle de Langmuir, de Freundlich et Temkin à nos résultats expérimentaux.

II.2.1.1. Model de Langmuir

Comme il a été indiqué dans la partie bibliographique le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_0 K C_e}{1 + K C_e}$$

Q_e : La quantité d'adsorbat à l'équilibre mg / g.

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption mg / g.

K : Constante de Langmuir.

C_e : La concentration à l'équilibre en mg / L.

L'une des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

II.2.1. 2. Modèle de Freundlich :

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Q_e : La capacité d'adsorption en mg / g.

C_e : La concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre mg / g.

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

II.2.1. 3. Modèle de Temkin

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mg /L).

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

T : Température (K).

b_t : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A_t : Constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer la valeur de la constante de chaleur b_t et q_m .

Résultats et discussions

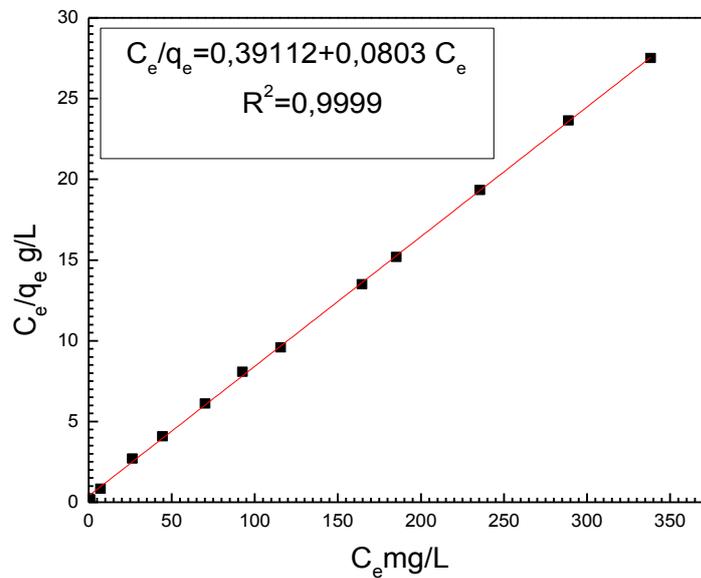


Figure 62 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La(III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{mmt\ K10} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

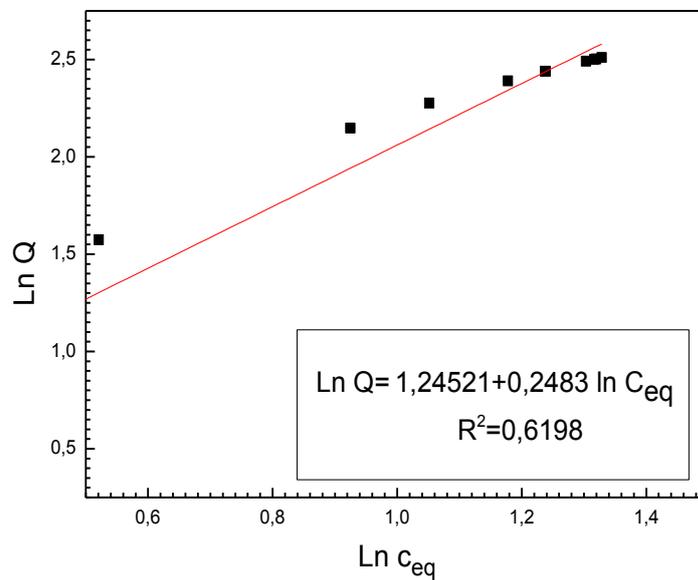


Figure 63 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{mmt\ K10} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

Résultats et discussions

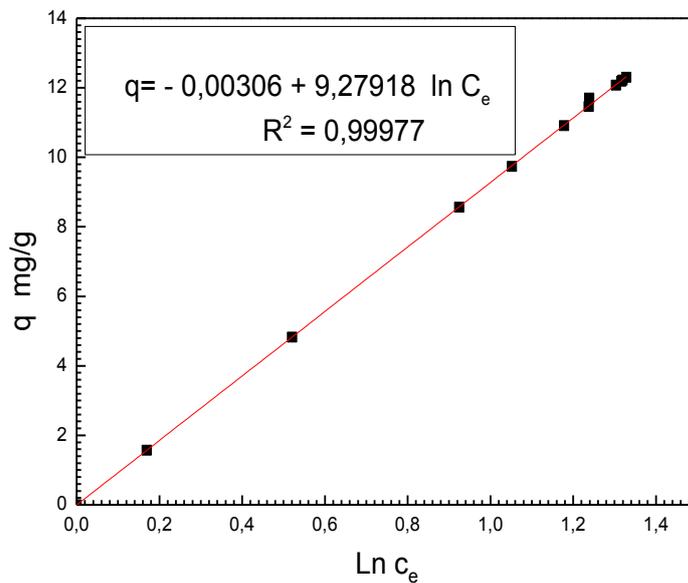


Figure 64 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{mnt K10}} = 0,05 \text{ g}$ et $V = 10 \text{ mL}$).

Les différentes constantes des approximations linéaires et les coefficients de corrélation des trois modèles Langmuir et Freundlich et Temkin représentés sur les figures 62, 63,64 respectivement sont rassemblés dans le Tableau 14.

Tableau 14: Paramètres des trois modèles d'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K 10.

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^n$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	Q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,20	12,45	0,9999	3,47	0,80	0,6198	1,00	267	0,99977

A partir des résultats obtenus et les valeurs du coefficient de corrélation R^2 , on conclut que l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 obéit au modèle de Langmuir Avec une capacité maximale d'adsorption de $12,45 \text{ mg.g}^{-1}$.

II.3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10

La montmorillonite K10 est un matériau commercial, obtenu à partir de la montmorillonite naturelle par un traitement avec des acides minéraux à haute température. Lors de sa préparation, le traitement acide remplace les cations intercalaires par des protons et l'acide [Bishwa G.B.V. et al, 2013] et la structure naturelle de la montmorillonite est progressivement détruite. Le traitement acide provoque une perte de cristallinité mais une augmentation significative de la surface spécifique et de l'acidité par rapport à l'argile naturelle. La montmorillonite k10 a été largement utilisée comme catalyseur dans une grande variété de réactions organiques [El Younssi I. et al, 2012].

Les interactions entre les éléments métalliques et la montmorillonite ce fait par différents processus, l'échange d'ions dans l'espace interfoliaire qui résulte des interactions entre les ions et les charges négatives fixes qui conduisent à des complexes par sphère externe l'autre mécanisme est la formation de complexes par sphère interne-Si/O- et groupes au niveau des bords des particules d'argile (Al/O) [Vanessa E. et al., 2014].

Donc nous supposons que durant l'adsorption du lanthane par la montmorillonite K10 une partie de la quantité totale adsorbée est expliqué par l'échange avec les cations interfoliaires. Pour cela nous avons suivi la variation de la concentration des cations interfoliaires (les protons).

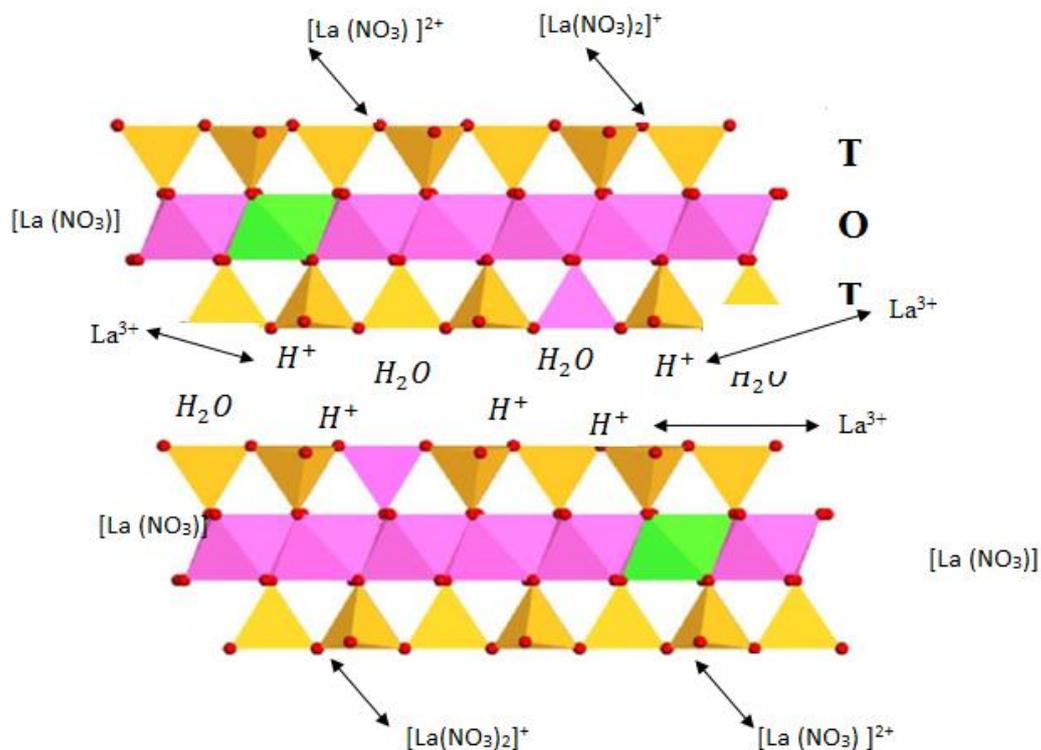


Figure 65 : Processus d'adsorption du lanthane sur une montmorillonite K10

(a) Formation d'une complexe (b) Echange d'ions.

II.3.1. Evolution des protons H⁺ lors de l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10

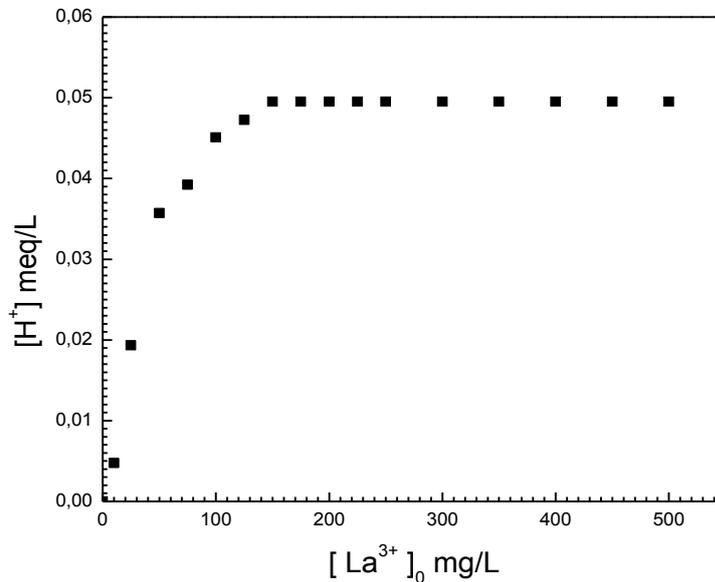


Figure 66 : Evolution de H⁺ lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{mmt\ K10} = 0,05$ g et $V = 10$ mL).

Le suivi de pH (figure 66) au cours de l'adsorption du lanthane par la montmorillonite K10 montre l'existence d'un échange cationique H⁺ - La³⁺.

II.3. 2.Evolution des nitrates lors de l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10

Le suivi des nitrates des différents points d'isotherme d'adsorption du $[La^{3+}]$ sur la montmorillonite K10 (figure 67) montre une diminution de la concentration des ions NO_3^- en solution ce qui confirme une adsorption du $La(NO_3)_3$ sous forme complexes $[La(NO_3)_2]^+$ ou $[La(NO_3)]^{2+}$ sur les bords des feuillets et dans les cavités hexagonale de l'argile.

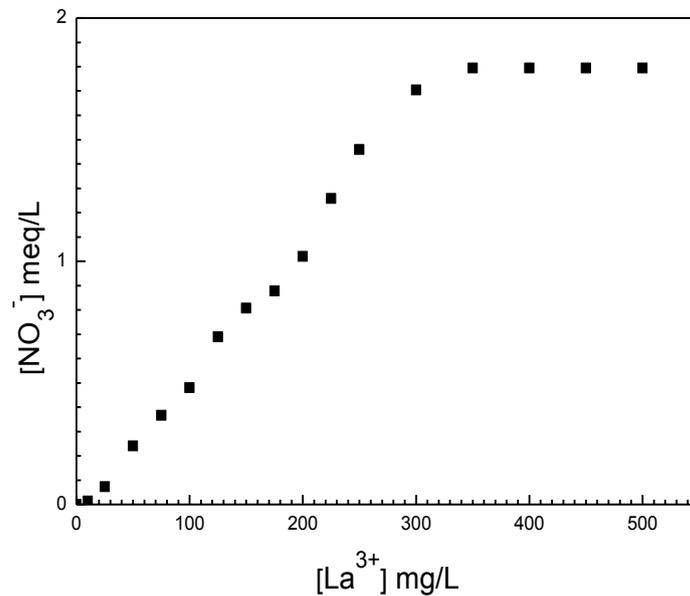


Figure 67 : Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la montmorillonite K10. ([La³⁺]₀ = 0 - 500 mg / L, m_{mmt K10} = 0,05 g et V= 10 mL).

II.3.3. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la montmorillonite K10

Les résultats de l'évolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la montmorillonite K10 sont représentés sur la figure suivante :

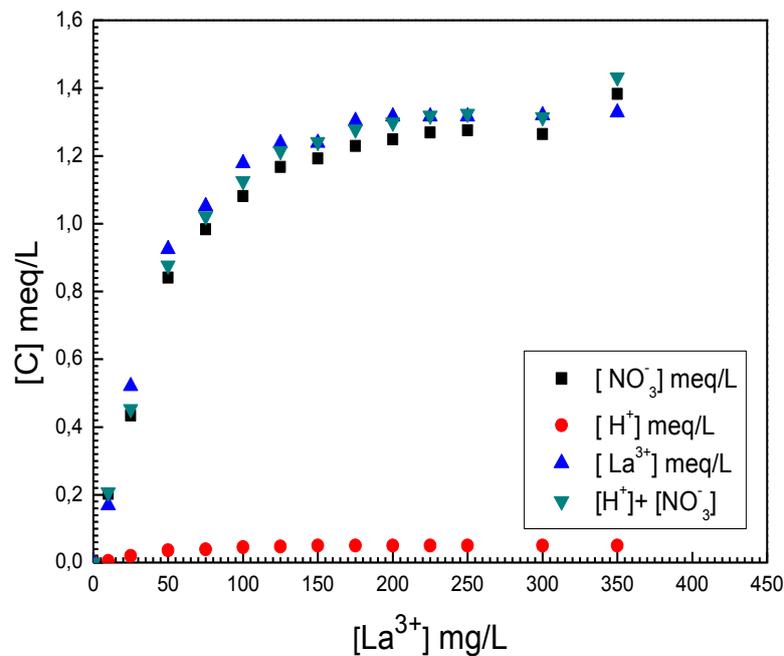


Figure 68: Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la montmorillonite K10.

Résultats et discussions

D'après les résultats expérimentaux (figure 68) nous pouvons conclure que 3,71% du lanthane ont été échangé par des protons de l'espace interfoliaire et 95,71% ont été adsorbé sur les bords des feuillets. Donc notre hypothèse est confirmée : une partie de la quantité totale adsorbée est expliqué par l'échange avec les cations interfoliaires et une autre partie a été adsorbé sous forme de complexe du lanthane.

III. Adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement

III.1. Adsorption du lanthane sur la vermiculite non broyée

III.1.1. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption est l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la variation du temps. Elle a pour objectif de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à l'obtention de la capacité maximale d'adsorption.

Le résultat de la cinétique d'adsorption du lanthane par la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée $Q = f(t)$ est représenté sur la figure suivante :

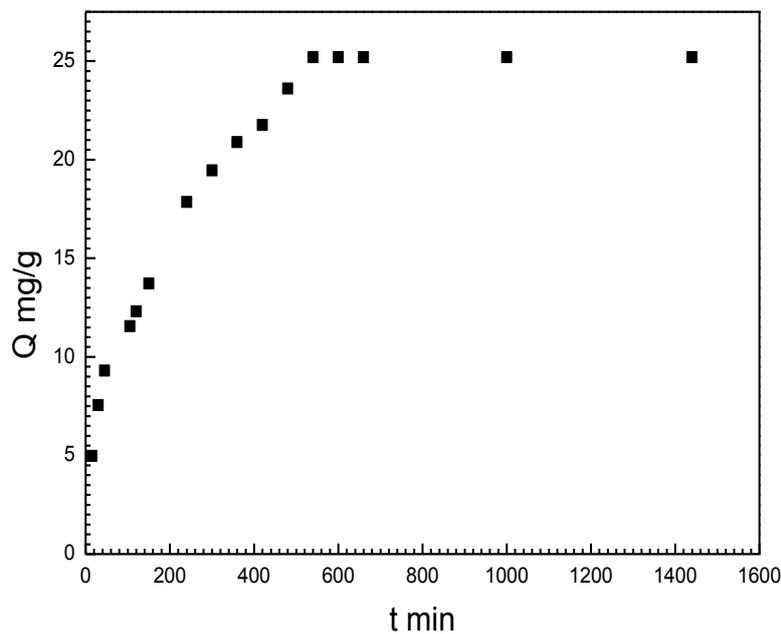


Figure 69 : Cinétique d'adsorption du La(III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 300 \text{ mg / L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

La cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée est représentée dans la Figure 69. Nous pouvons constater qu'une phase rapide a d'abord lieu avant d'atteindre la saturation au bout de 600 minutes de temps de contact.

Résultats et discussions

La variation du taux d'adsorption est due au fait qu'au début tous les sites de surface de vermiculite sont vacants et le gradient de concentration du lanthane est relativement élevé. Mais avec le temps l'occupation des sites d'adsorbant impliquent une diminution du gradient de concentration de lanthane.

III.1.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

Trois modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée : Modèle cinétique pseudo premier ordre, modèle cinétique pseudo-second ordre et modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.

III.1.1.1. 1. La cinétique du pseudo-premier ordre

La représentation graphique de la courbe $\ln \frac{q_e}{q_t} = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_1 .

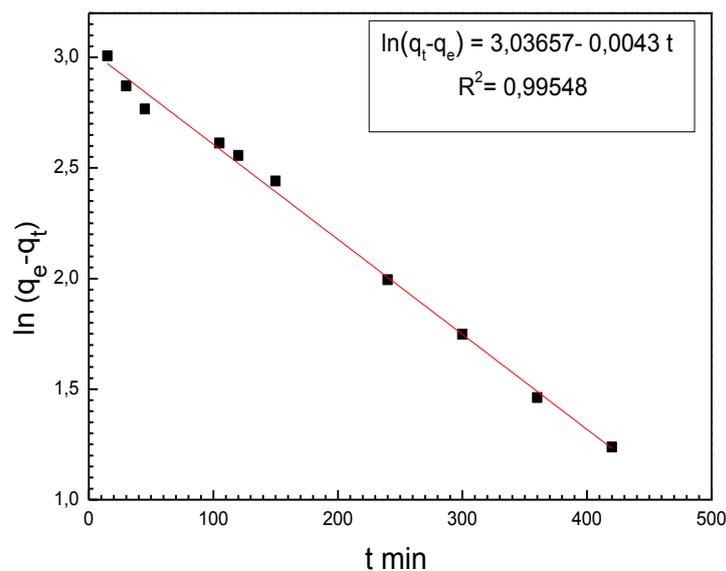


Figure 70 : Modèle pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du La(III) sur la vermiculite non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 300 \text{ mg / L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III.1.1.1. 2. La cinétique de pseudo-second ordre

La représentation graphique de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ donne une droite qui permet de calculer q_e et k_2 figure 71.

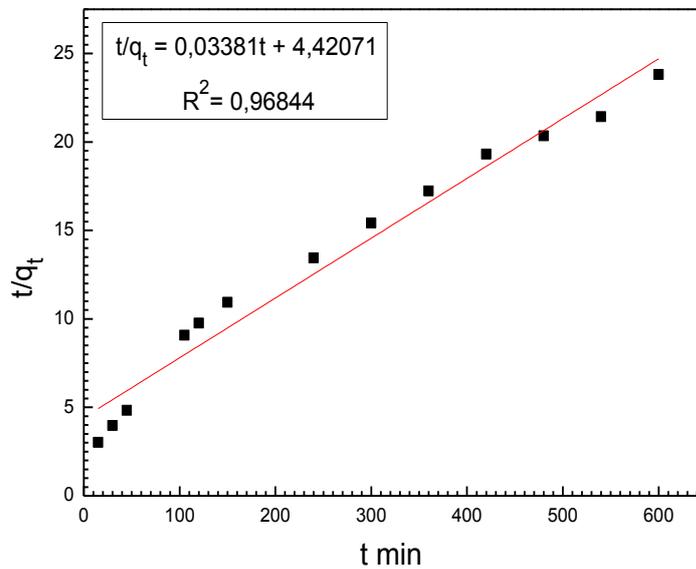


Figure 71: Modèle pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 300$ mg/L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

III.1.1.1. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire

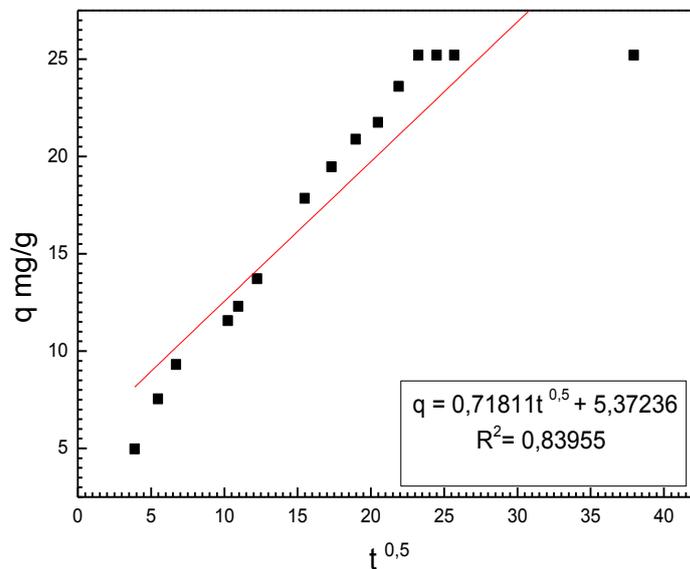


Figure 72 : Modèle de diffusion intra particulaire de la cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 300$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Résultats et discussions

La représentation de $q = f(t^{1/2})$ figure 72 permet de calculer la constante de vitesse k_d et la constante C.

Le tableau suivant présente des constantes des différents modèles de modélisations de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite non broyée ainsi que les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau 15 : Les paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.

pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre			Diffusion intra particulaire		
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_d	C	R^2
0,043	20,69	0,99	$1,14 \cdot 10^{-3}$	29,57	0,97	0,72	5,37	0,84

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 14, nous remarquons que le modèle de pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement et non broyée ayant un coefficient de corrélation dépassant 0,99 avec une constante de vitesse $0,043 \text{ min}^{-1}$.

III.1.2. Adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

III.1.2.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption.

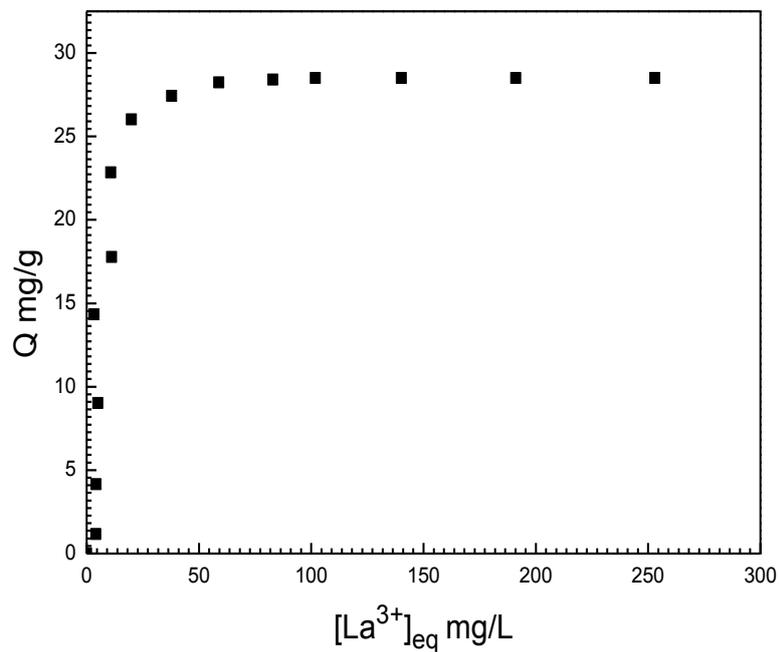


Figure 73 : Isotherme d'adsorption du La(III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0-500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

III.1.2.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

Plusieurs isothermes d'adsorption sont proposées dans la littérature pour exprimer les équilibres d'un soluté à la surface d'un solide. Parmi ces modèles, nous avons choisi les modèles de Langmuir Freundlich et Temkin.

III.1.2.2. 1. Le modèle de Langmuir

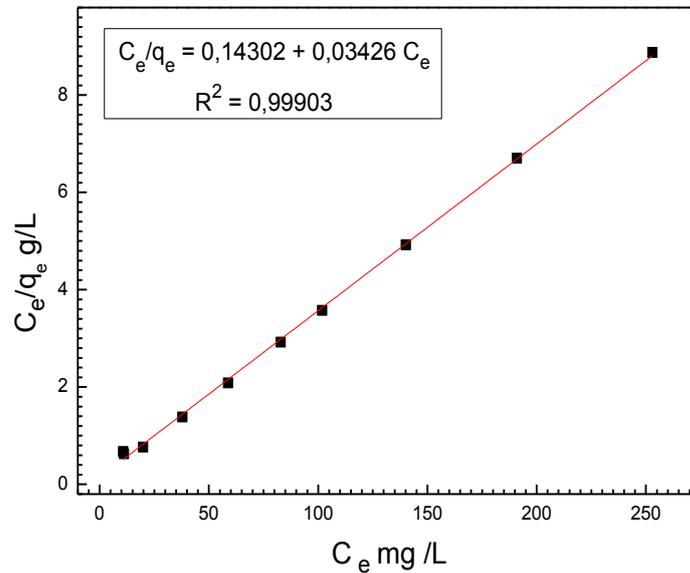


Figure 74 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0-500$ mg / L $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

III.1.2.2. 2. Modèle de Freundlich :

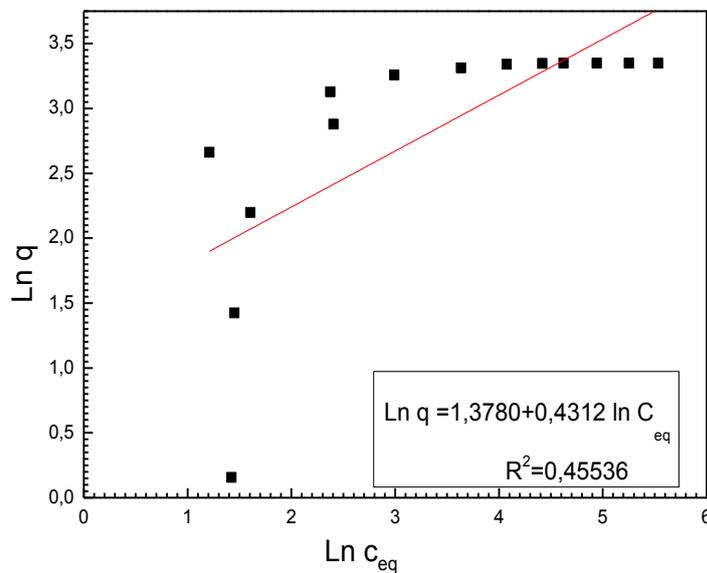


Figure 75 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

III.1.2.2. 3. Modèle de Temkin

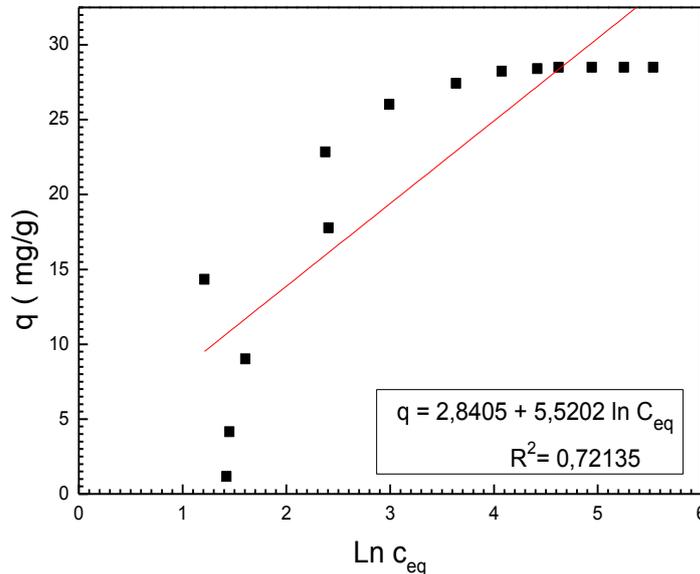


Figure 76 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$ $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Les différentes constantes des approximations linéaires et les coefficients de corrélation des trois modèles Langmuir et Freundlich et Temkin pour l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée sont rassemblés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres des trois modèles d'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^n$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,24	29,19	0,99	3,97	2,319	0,45	1,67	448,81	0,72

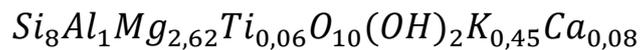
L'exploitation des trois modèles d'isothermes d'adsorption et le calcul des paramètres de ces modèles a permis de conclure que l'isothermes d'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée est bien représentée par le modèle de Langmuir, avec une capacité maximale d'adsorption de $29,19 \text{ mg.g}^{-1}$.

Résultats et discussions

III.1.2.3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée :

La vermiculite peut adsorber les métaux par de deux mécanismes différents: **l'échange de cations** au niveau des sites planes, **formation de complexes** sur les bords de particules [Dzene L. et al, 2015].

La vermiculite que nous avons utilisée à la formule chimique suivante :



Elle se caractérise par la présence des cations K^+ et Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire et d'après ses propriétés, ces cations peuvent être échangés avec les cations La^{3+} , Donc nous supposons que lors de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite la quantité totale adsorbée est divisée entre deux phénomènes: l'adsorption aux bords et l'échange avec les cations interfoliaires, pour confirmer notre hypothèse nous avons suivi la variation de la concentration des cations interfoliaires (K^+ , Ca^{2+} , H^+) et les nitrates.

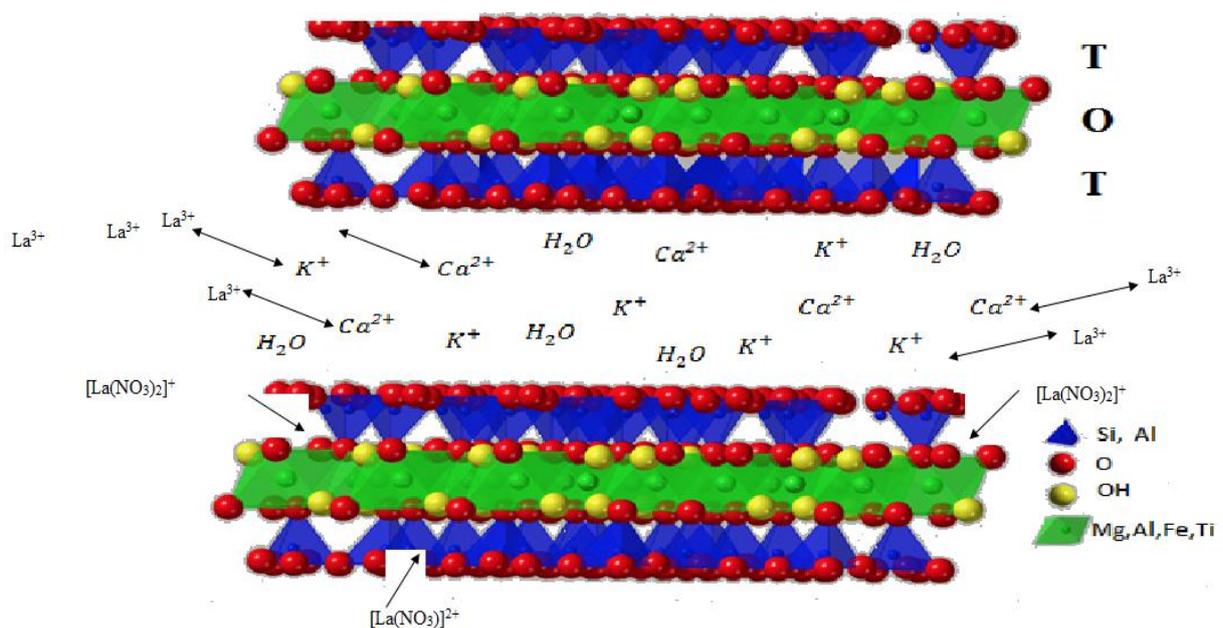


Figure 77 : Processus d'adsorption du lanthane sur la vermiculite.

III.1.2.3. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption du La(III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

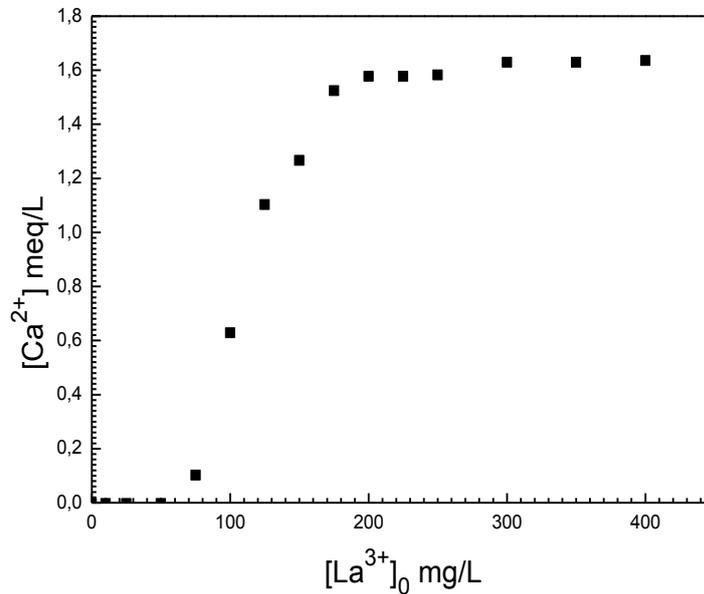


Figure 78: Evolution du calcium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Lors de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée une partie de la quantité totale adsorbée sera échangée avec le calcium de l'espace interfoliaire de la vermiculite. La figure 78 montre qu'aux faibles concentrations du lanthane la quantité de calcium est faiblement augmentée jusqu'à une valeur de 100 mg / L du lanthane. Au-delà de cette concentration la quantité du calcium augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de lanthane adsorbé afin d'atteindre un palier de saturation. Cette augmentation de la concentration du calcium est due à l'échange $Ca^{2+} - La^{3+}$, avec une capacité maximale d'échange de 1,60 meq / L.

III.1.2.3. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

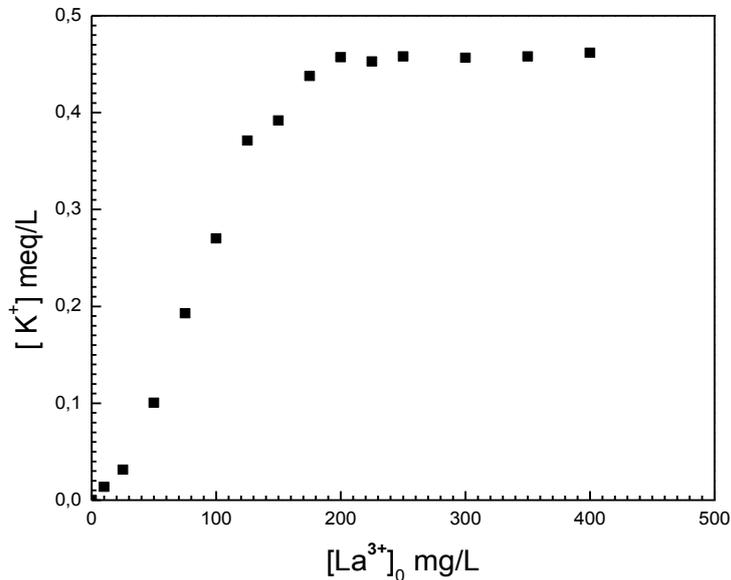


Figure 79 : Evolution du potassium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite non broyée ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Le suivi de la concentration du potassium lors du processus d'adsorption figure 79 montre que la quantité de potassium en solution augmente avec l'augmentation de la concentration initial du lanthane jusqu'à l'obtention d'un pallier de saturation ce qui confirme l'existence d'un échange $K^+ - La^{3+}$, la capacité de cet échange est de 0,46 meq / L.

III.1.2.3. 3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

Sur les bords de vermiculite il y'a des fonctions OH. Ou il pourrait avoir un échange entre les cations de H^+ et La^{3+} . Les résultats obtenus (figure 80) montrent que la concentration des protons dans solution est presque nulle et négligeable elle est de l'ordre de 0,0013 meq / L.

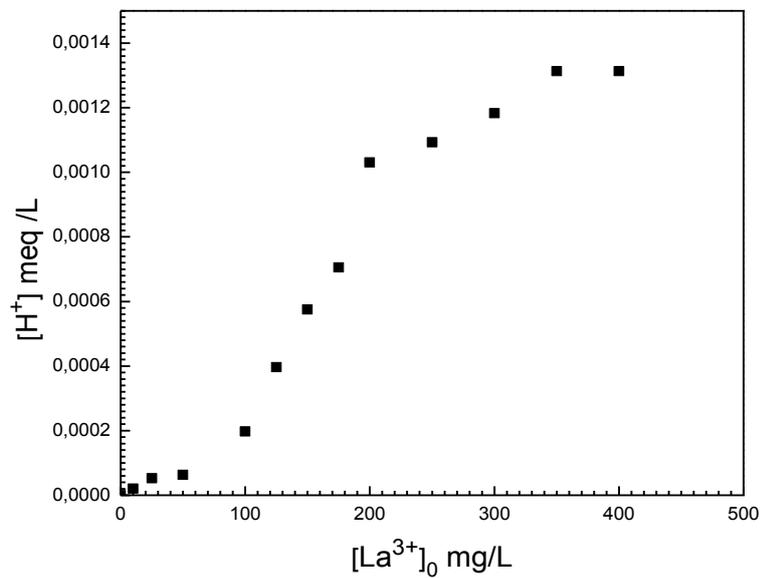


Figure 80 : Evolution de H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite non broyée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III.1.2.3.4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée

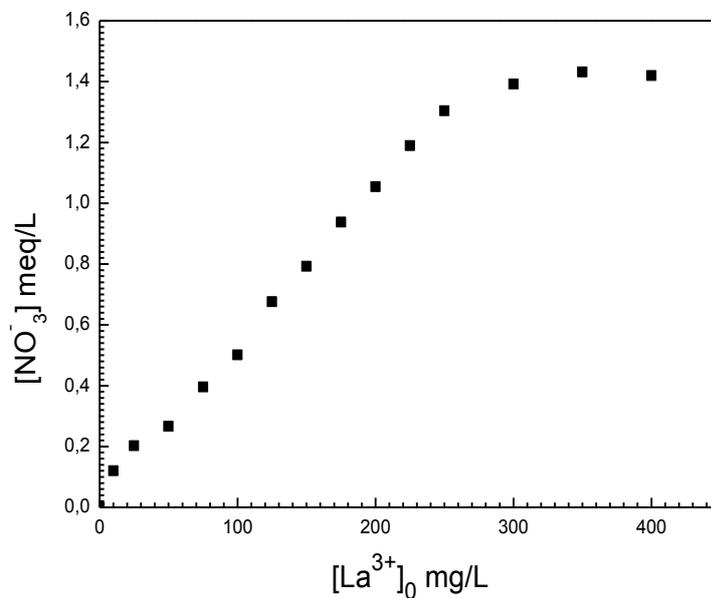


Figure 81: Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La(III) sur la vermiculite non broyée ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Résultats et discussions

L'évolution de la concentration des ions nitrates en solution lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée des différents points de l'isotherme (figure 81) montre une diminution de la concentration $[\text{NO}_3^-]$ par rapport à les valeurs de départ ce qui confirme une adsorption du La $(\text{NO}_3)_3$ sous forme complexes $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ sur les bords de vermiculite.

III.1.2.3.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée :

Les résultats obtenues montrent que l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée peut être expliqué par deux phénomènes **un échange des cations** entre $\text{K}^+ - \text{La}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{La}^{3+}$ et **une complexation** sous forme $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ sur les bords de vermiculite.

La figure 82 regroupe la variation des cations lors de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite non broyée. Nous pouvons conclure que 14 % de La^{3+} ont été échangé par les cations K^+ , 48,9% ont été échangé par Ca^{2+} et 44,1% ont été adsorbé sous forme complexe.

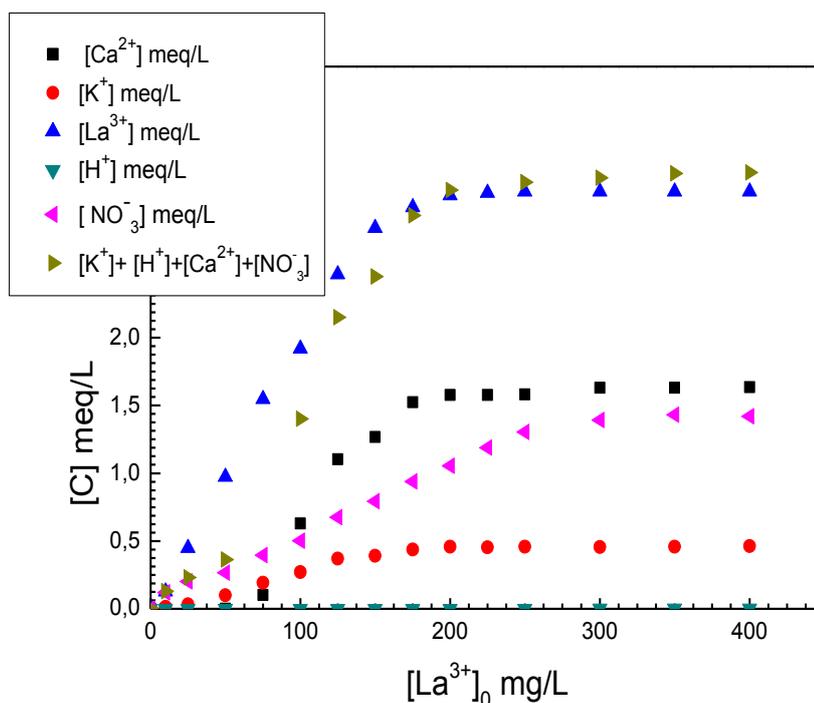


Figure 82 : Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée.

Comparaison de la capacité d'adsorption des trois adsorbants

La comparaison de la capacité d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10, le charbon actif granulé et sur la vermiculite exfoliée thermiquement non broyée est représentée dans la figure suivante :

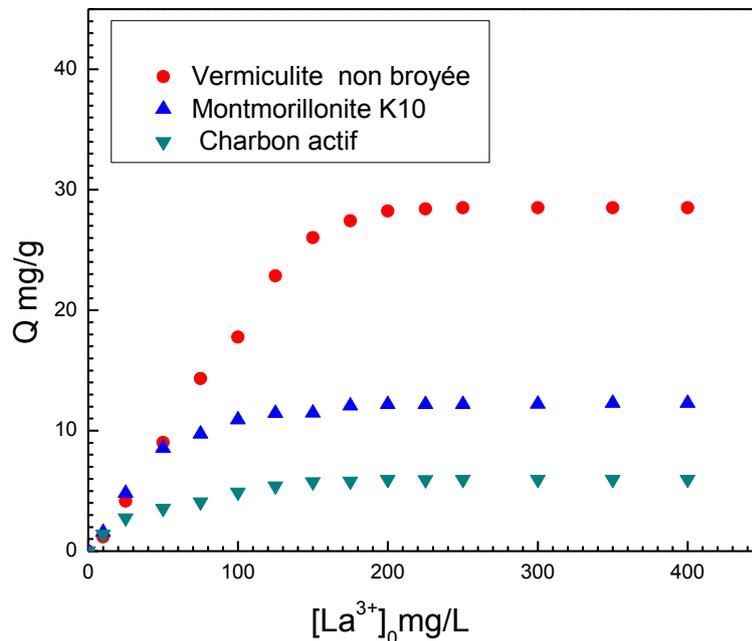


Figure 83 : Comparaison de la capacité d'adsorption des trois adsorbants.

L'ordre du pouvoir adsorbant qui en découle est donc le suivant :

$$Q_{\text{vermiculite}} > Q_{\text{montmorillonite}} > Q_{\text{charbon actif}}$$

La figure 83 montre clairement que la vermiculite a une capacité d'adsorption plus grande que la montmorillonite K10 et le charbon actif. D'où notre choix s'est porté sur de vermiculite pour la suite de ce travail. Le broyage de la vermiculite augmente la surface de contact et normalement la quantité adsorbée. Pour améliorer la capacité d'adsorption du lanthane nous avons broyée la vermiculite pour tester l'adsorption du lanthane sur différentes tailles de vermiculite.

L'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la vermiculite allant de 25 μm à 160 μm . Nous avons réalisé les tests d'adsorption sur trois différentes tailles : ($d > 160 \mu\text{m}$, $160 \mu\text{m} > d > 80 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m} > d > 25 \mu\text{m}$).

Le broyage de la vermiculite exfoliée thermiquement donne une distribution moyenne de taille des grains entre 25 μm et 160 μm ceci est obtenu après une analyse de la distribution granulométrique (figure 84).

Après le tamisage des grains broyée nous avons pu séparer les trois tailles suivantes : ($d > 160 \mu\text{m}$, $160 \mu\text{m} > d > 80 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m} > d > 25 \mu\text{m}$).

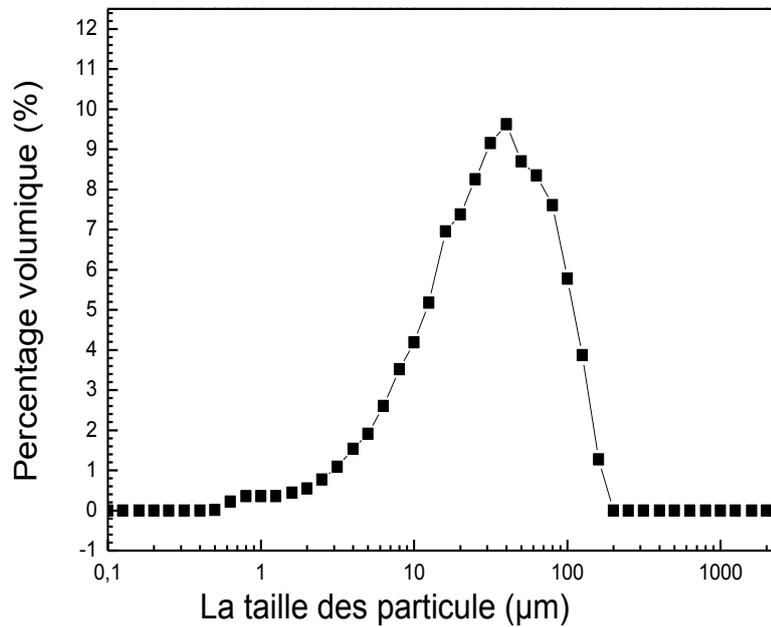


Figure 84 : Courbe granulométrique de la vermiculite.

III.2. Adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$

III.2. 1. Isotherme d'adsorption

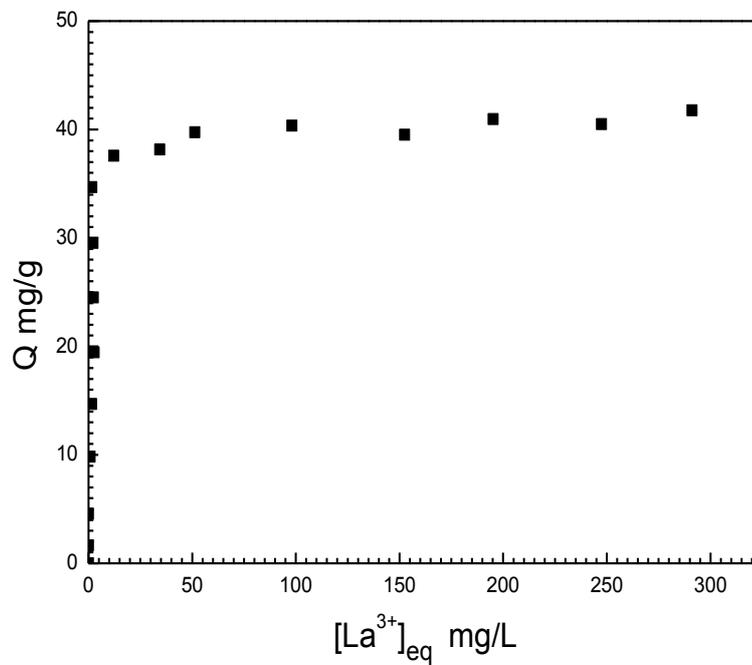


Figure 85 : Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.
($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V=25 \text{ mL}$).

L'isotherme d'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$ est de type L selon la classification de **Giles et al** (Figure 85). Elle possède une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles concentrations suivie par un palier approximativement horizontal de saturation correspond à l'équilibre lanthane – vermiculite quand tous les sites sont occupés.

III.2. 2. Modélisation d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant trois modèles d'adsorption (Langmuir Freundlich et Temkin). La modalisation est représentée sur les figures 86,87 et 88 respectivement.

III.2. 2. 1. Modèle de Langmuir

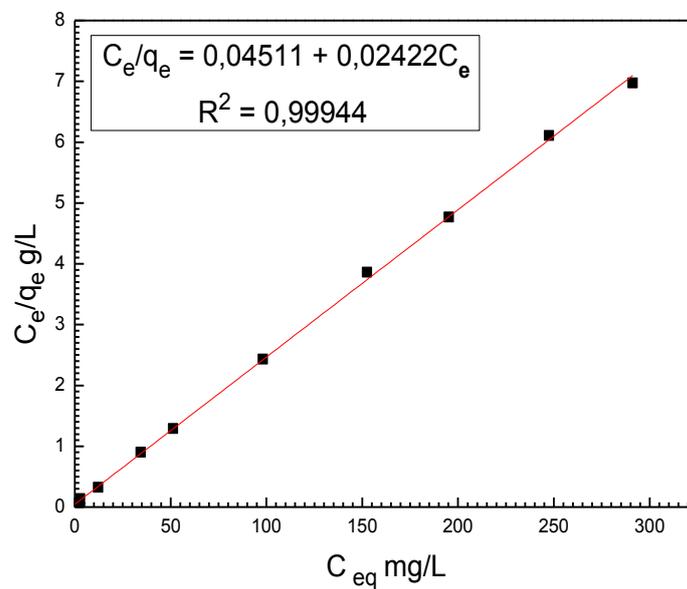


Figure 86 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0\text{-}500 \text{ mg/L}$ $m_{\text{vrt}} = 0,125\text{g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III.2. 2. 2. Modèle de Freundlich

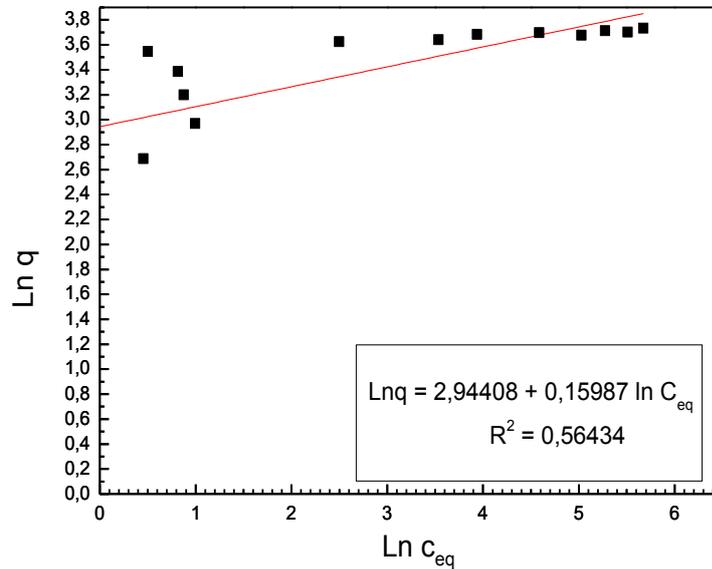


Figure 87 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu m$. ($[La^{3+}]_0 = 0-500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III.2. 2. 3. Modèle de Temkin

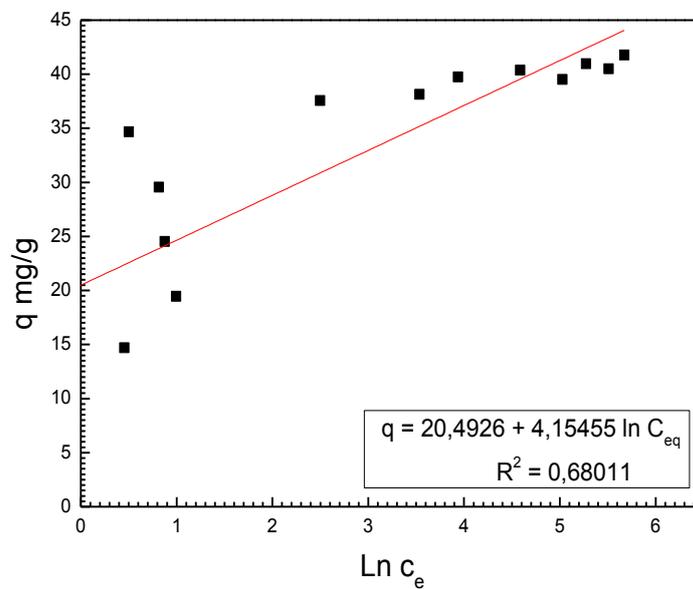


Figure 88 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu m$. ($[La^{3+}]_0 = 0-500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Résultats et discussions

Le tableau suivant représente les différents paramètres des modèles d'isothermes (figures 86, 87,88) calculés et les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau 17: Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^n$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,5369	41,29	0,99	18,99	6,26	0,56	1,039	597,005	0,68

Les coefficients de corrélation R^2 et les résultats expérimentaux montrent que l'isotherme d'adsorption est bien représentée par le modèle de Langmuir, avec une valeur de capacité maximale d'adsorption de $41,29 \text{ mg.g}^{-1}$.

III.2. 3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.

III.2. 3. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.

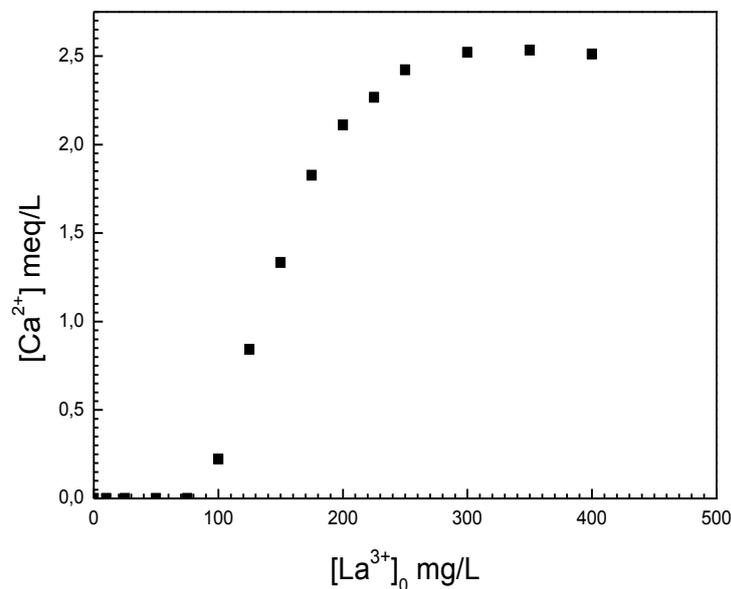


Figure 89 : Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Résultats et discussions

Le suivi de la concentration de calcium au cours de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée (figure 89) montre que la quantité de calcium en solution augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du lanthane ce qui confirme l'existence d'un échange Ca^{2+} - La^{3+} . Aux faibles concentrations la quantité de calcium est stable jusqu'à une quantité initiale de lanthane de 100 mg / L, à partir de cette concentration une augmentation de calcium proportionnel à la concentration en lanthane est observée afin d'atteindre un palier de saturation à 300 mg/L.

III.2. 3. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 μm .

Le suivi de la concentration du potassium au cours de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée (figure 90) montre que la quantité de potassium échangée augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de lanthane jusqu'à une valeur de 300 mg/L afin d'atteindre un palier de saturation. Cette augmentation de la concentration du potassium confirme l'existence d'un échange K^+ - La^{3+} , avec une capacité maximale d'échange de 0,8 meq/L.

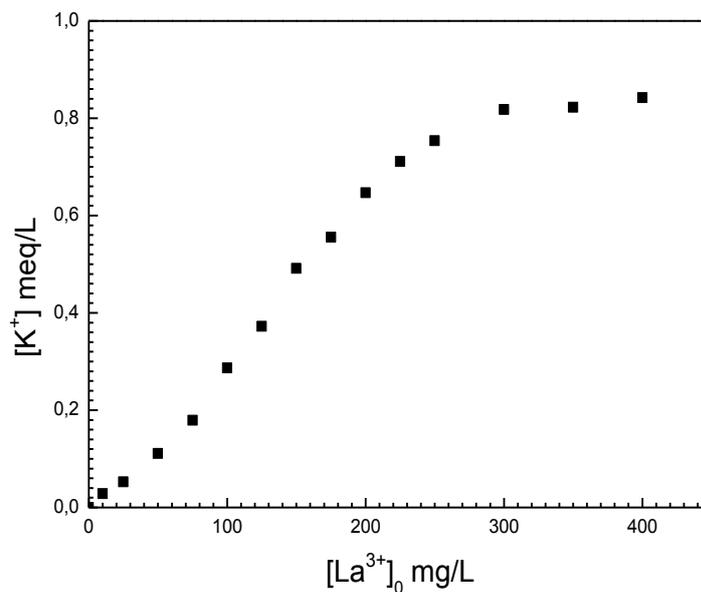


Figure 90 : Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 μm . ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{\text{ver}} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

III.2. 3. 3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée d > 160 μm .

Dans le cas de la vermiculite broyée d > 160 μm , la concentration des protons est négligeable. Ceci explique que l'adsorption de lanthane sur les bords est négligeable (figure 91).

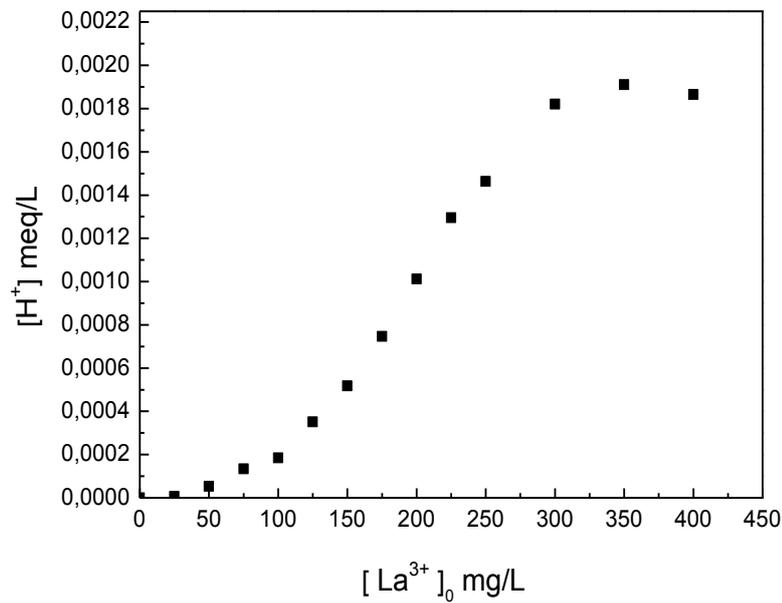


Figure 91 : Evolution de H^+ lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu m$ ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III.2. 3. 4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu m$.

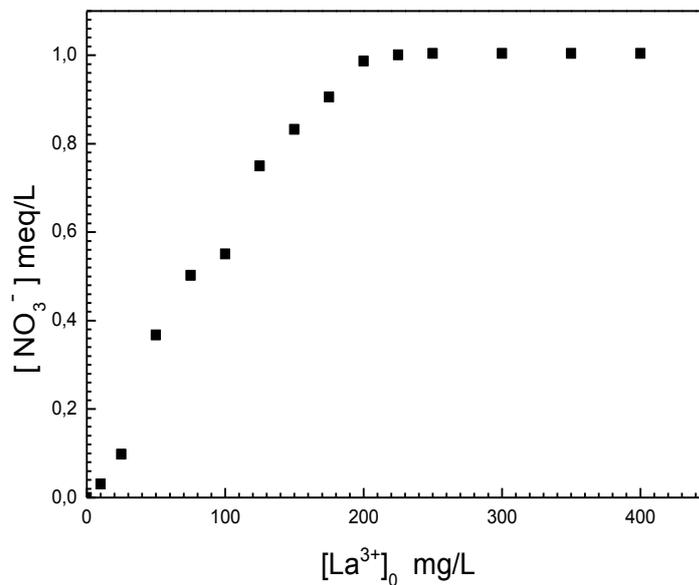


Figure 92 : Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu m$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Nous avons dosé les ions nitrates. Les résultats sont représentés sur la figure 92 Le suivi des nitrates des différents points de l'isotherme d'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée montre une diminution de la concentration du NO_3^- dans la solution finale ce qui confirme une adsorption du $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ sur les bords de vermiculite.

III.2. 3. 5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$.

Le suivi de l'échange cationique lors de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée de taille des grains $d > 160 \mu\text{m}$ montre que l'adsorption du La (III) se fait par échange cationique contre les cations interfoliaire et par adsorption aux bords des feuillets .La figure 93 montre que broyée 57,24 % de La^{3+} ont été échangé par les cations Ca^+ , 14,95% ont été remplacé les cations K^+ et seulement 23% ont été adsorbé sous forme complexe.

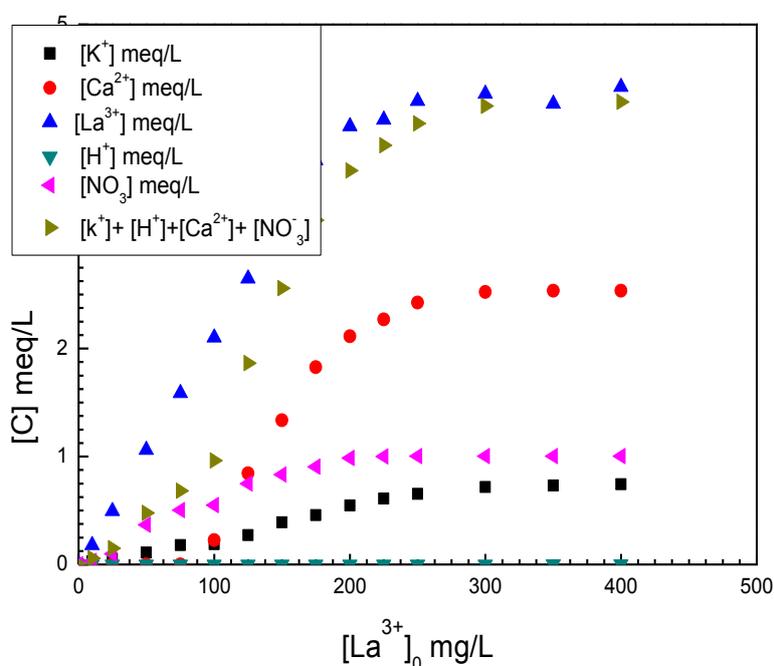


Figure 93: Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La(III) sur la vermiculite broyée $d > 160 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 3. Adsorption de lanthane sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

III. 3. 1. Isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

La diminution de la taille des grains de la vermiculite n'a pas changé l'allure de l'isotherme elle est toujours de type (L) : Une saturation progressive des sites jusqu' à la saturation de tous les sites. Selon la figure 94 cette isotherme peut être divisée en trois phases. Dans la première phase la quantité adsorbée augmente rapidement avec les faibles concentrations, suivie par une deuxième phase correspondant à une augmentation ralentie avant d'atteindre un palier de saturation correspond à l'équilibre lanthane – vermiculite quand tous les sites sont occupés.

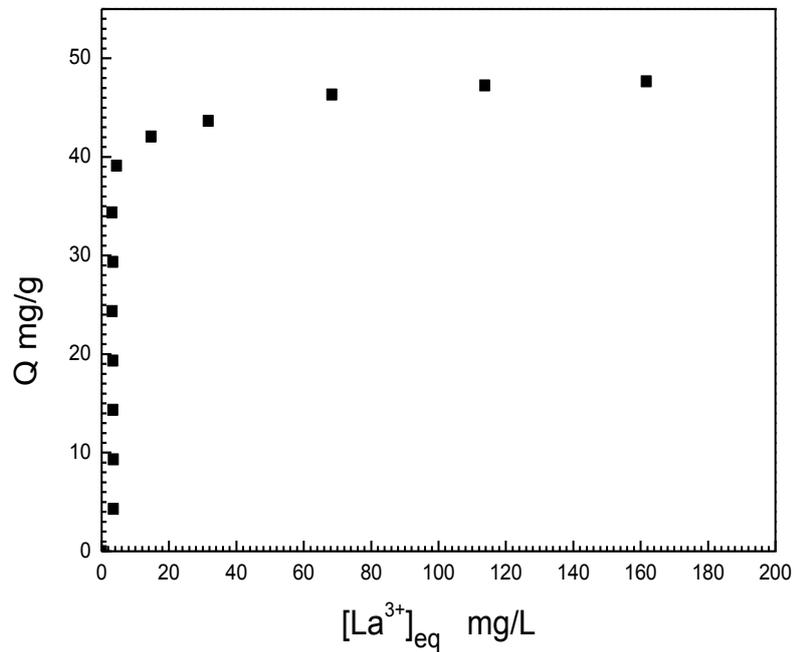


Figure 94: Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 3.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

III. 3.2. 1. Model de Langmuir :

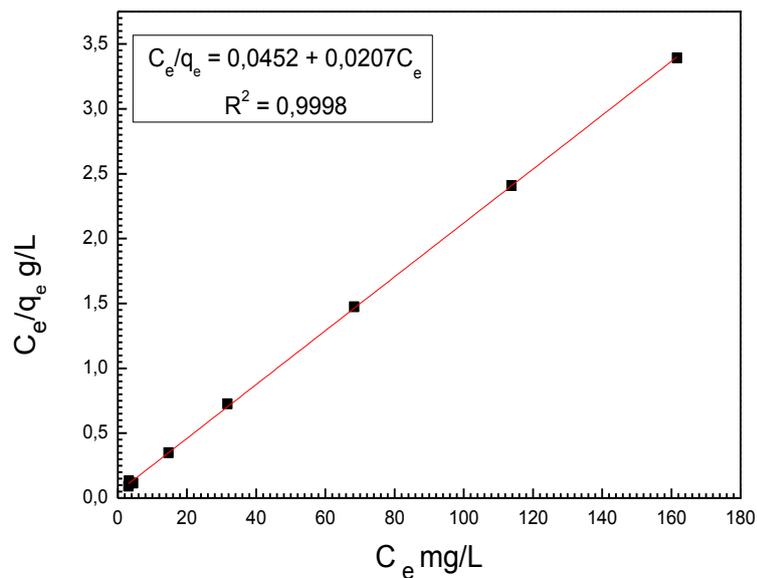


Figure 95 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La(III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$. 5 ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 3.2. 2. Modèle de Freundlich :

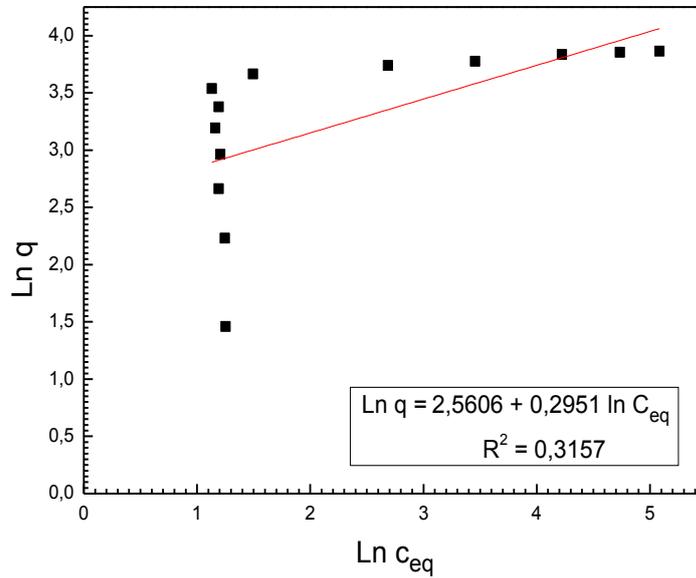


Figure 96 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 80 µm < d < 160 µm. ([La³⁺]₀ = 0 - 500 mg / L , m_{vert} = 0,125 g et V = 25 mL).

III. 3.2. 3. Modèle de Temkin :

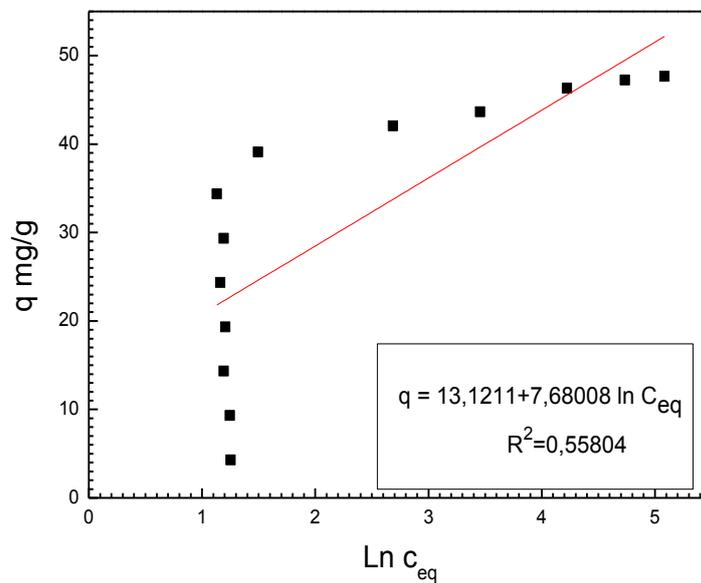


Figure 97: Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 80 µm < d < 160 µm. ([La³⁺]₀ = 0 - 500 mg / L , m_{vert} = 0,125 g et V = 25 mL).

Résultats et discussions

Tableau 18 : Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^n$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,4579	48,309	0,9998	12,94	3,3886	0,3157	1,04	322,6	0,5804

Les coefficients de corrélation de Langmuir, de Freundlich et Temkin indiquent que le modèle de Langmuir est bien adapté pour l'isotherme d'adsorption du lanthane sur la vermiculite $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ avec une capacité maximale d'adsorption de 48,31 mg/g.

III. 3. 3. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.

III. 3. 3.1. Evolution du calcium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$.

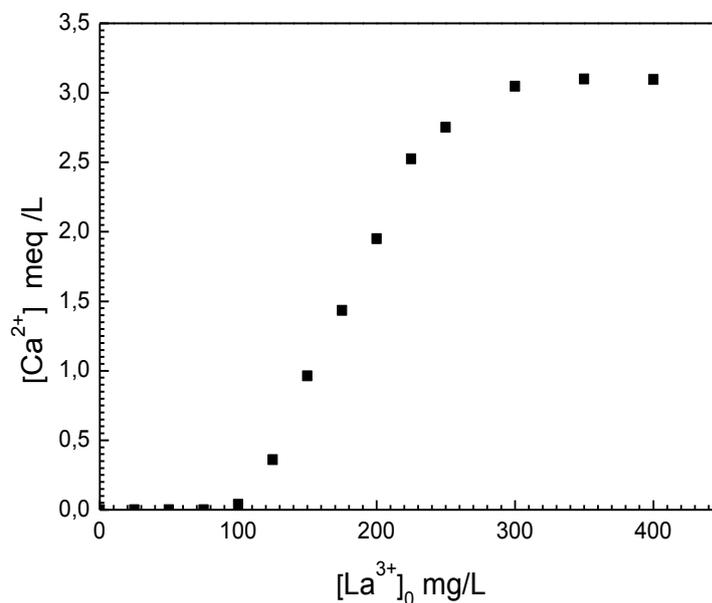


Figure 98: Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Lors de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite exfoliée thermiquement broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ une partie de la quantité totale adsorbée sera échangée avec le calcium de l'espace interfoliaire de la vermiculite. La figure 98 montre qu'aux faibles concentrations du lanthane la

Résultats et discussions

quantité de calcium est faiblement augmentée jusqu'à une valeur de 100 mg/L du lanthane. Au-delà de cette concentration la quantité du calcium augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de lanthane adsorbé afin d'atteindre un palier de saturation. Cette augmentation de la concentration du calcium est due à l'échange $\text{Ca}^{2+} - \text{La}^{3+}$.

III. 3. 3.2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

Le suivi de la concentration du potassium au cours de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ (figure 99) montre que la quantité de potassium échangée augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de afin d'atteindre un palier de saturation. Cette augmentation de la concentration du potassium confirme l'existence d'un échange $\text{K}^+ - \text{La}^{3+}$.

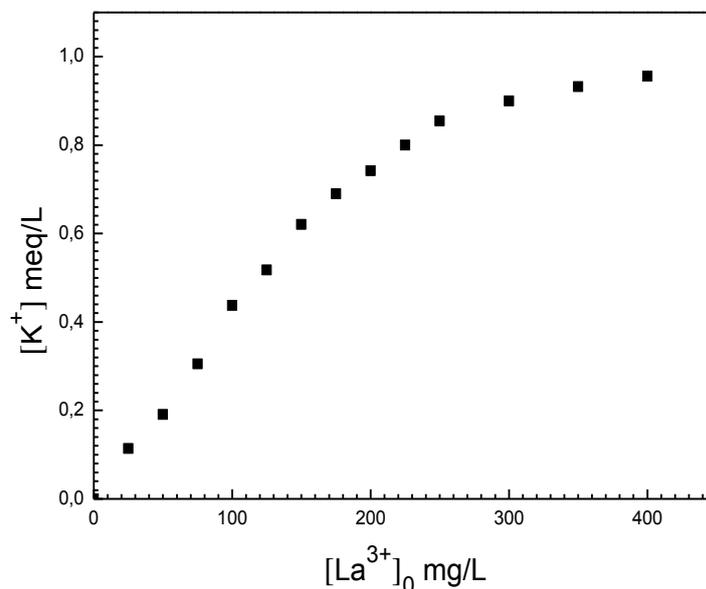


Figure 99: Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 3. 3.3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

La concentration des protons est négligeable lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$. Ceci explique que l'adsorption de lanthane sur les bords est négligeable.

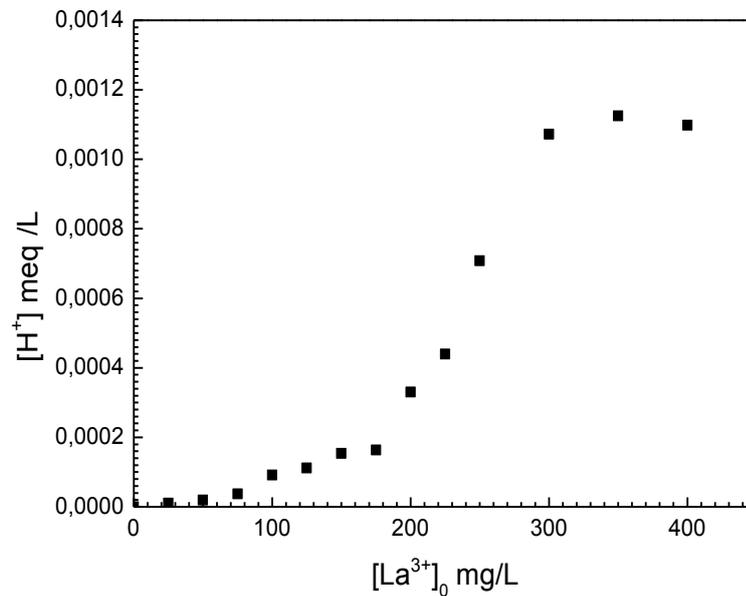


Figure 100 : Evolution du H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu m < d < 160 \mu m$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 3. 3.4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite $80 \mu m < d < 160 \mu m$.

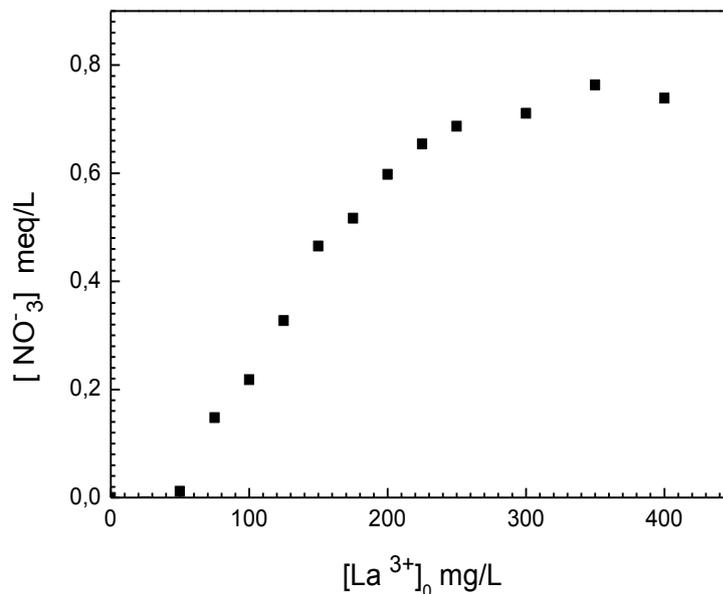


Figure 101 : Evolution des nitrates lors de l'adsorption du La(III) sur la vermiculite broyée $80 \mu m < d < 160 \mu m$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

Résultats et discussions

Le suivi des nitrates des différents points d'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ confirme une adsorption du La $(\text{NO}_3)_3$ sous forme complexes $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$.

III. 3. 3.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$

Selon le suivi de la concentration des cations interfoliaire lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$ (figure 102), nous pouvons dire que 66 % des ions La^{3+} sont échangés contre des ions Ca^{2+} et K^+ et 33,33 % ont été adsorbé sur les bords de la vermiculite.

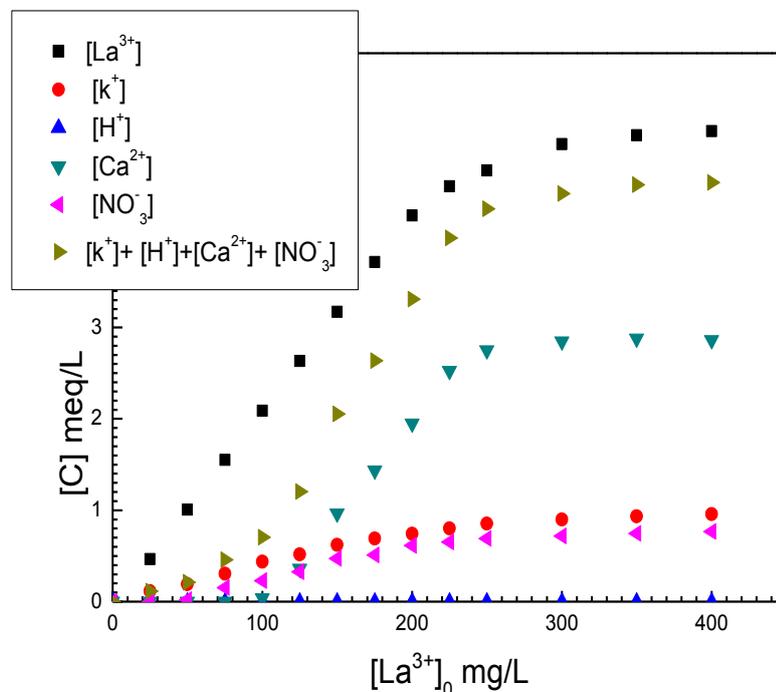


Figure 102 : Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La(III) sur la vermiculite broyée $80 \mu\text{m} < d < 160 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{ver}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 4. Adsorption de lanthane sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$

III. 4. 1. Isotherme d'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$

L'isotherme d'adsorption du lanthane sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$ figure 103 est un isotherme de type L caractérisée par une augmentation de la quantité adsorbée avec la croissance de la concentration initiale des ions lanthane jusqu'à atteindre une valeur maximale à $45,8 \text{ mg/L}$. Au-delà de cette concentration l'isotherme atteint un palier de saturation.

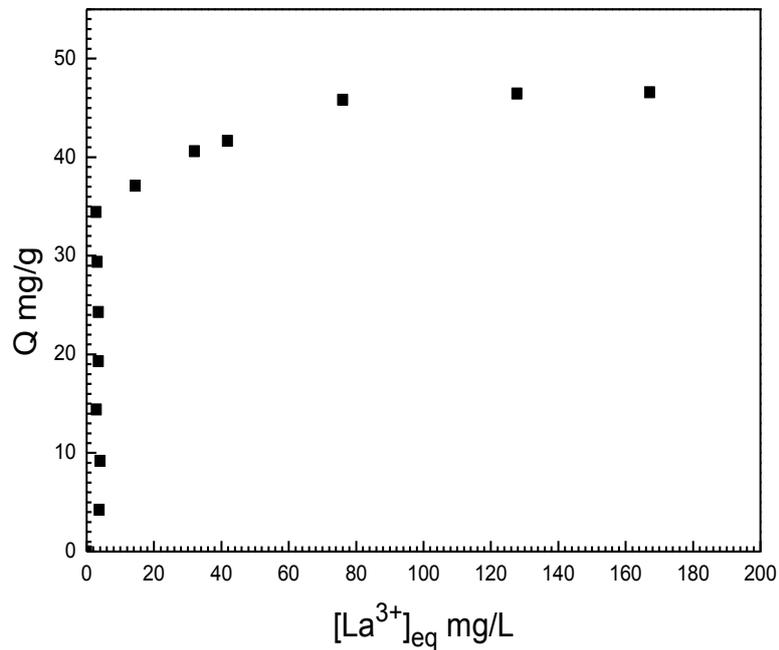


Figure 103 : Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 4. 1. 1. Modèle de Langmuir

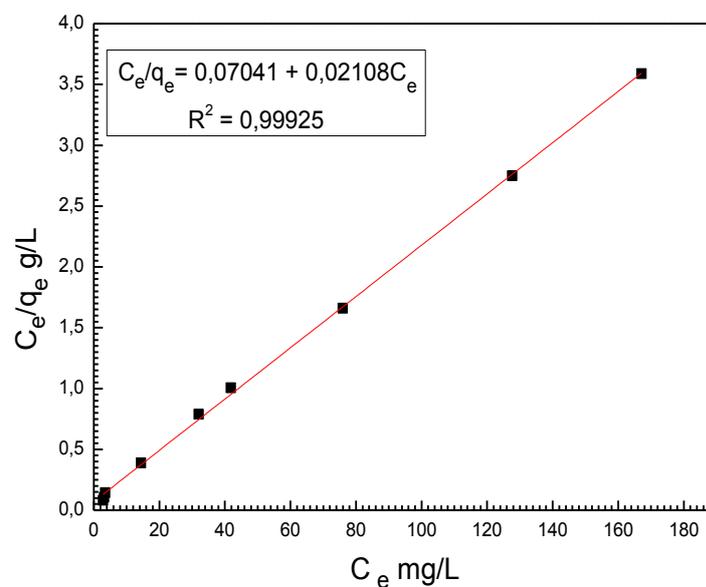


Figure 104 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$ $[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$ $m_{vrt} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$.

III. 4. 1. 2. Modèle de Freundlich

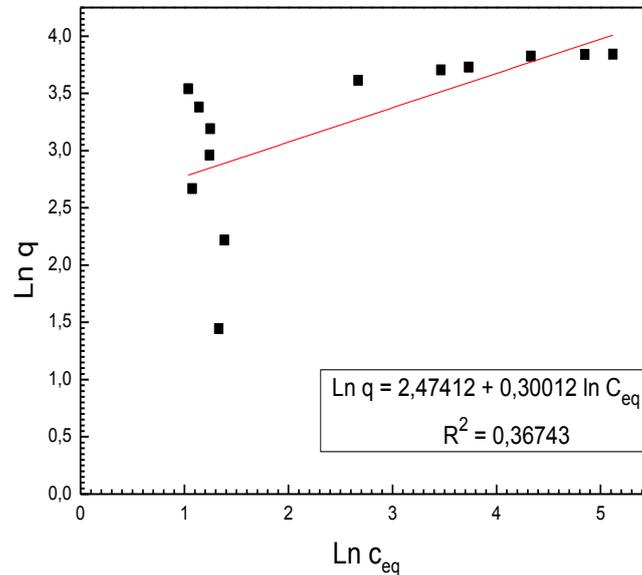


Figure 105: Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 4. 1. 3. Modèle de Temkin

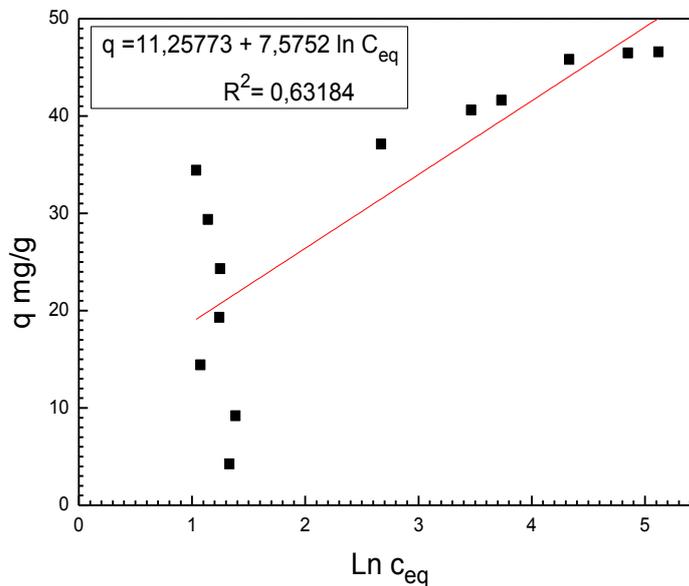


Figure 106 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).
Le Tableau 19 résume les valeurs des constantes de Freundlich de Langmuir et celle de Temkin ainsi que les coefficients des corrélations.

Résultats et discussions

Tableau 19 : Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite 25 μm < d < 80 μm .

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^{n_f}$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,299	47,43	0,99	11,84	3,33	0,37	4,42	327,06	0,63

Les valeurs des coefficients de corrélation du tableau précédent confirment que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour l'adsorption du lanthane sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm , avec une capacité maximale de fixation de 47,43 mg/g.

III. 4. 2. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm

III. 4. 2. 1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite 25 μm < d < 80 μm

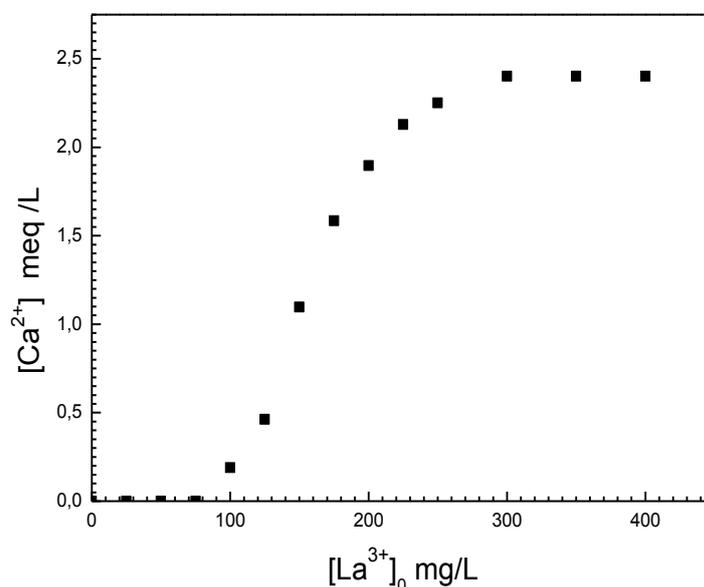


Figure 107 : Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 μm < d < 80 μm . ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

La figure 107 montre qu'aux faibles concentrations la quantité de calcium en solution est stable jusqu'à une valeur de 100 mg / L, à partir de cette concentration la quantité de calcium en solution augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du lanthane afin d'atteindre

un palier de saturation. Ce qui confirme l'existence d'un échange Ca^{2+} - La^{3+} , avec une capacité maximale d'échange de 2,5 meq /L.

III. 4. 2. 2. Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$

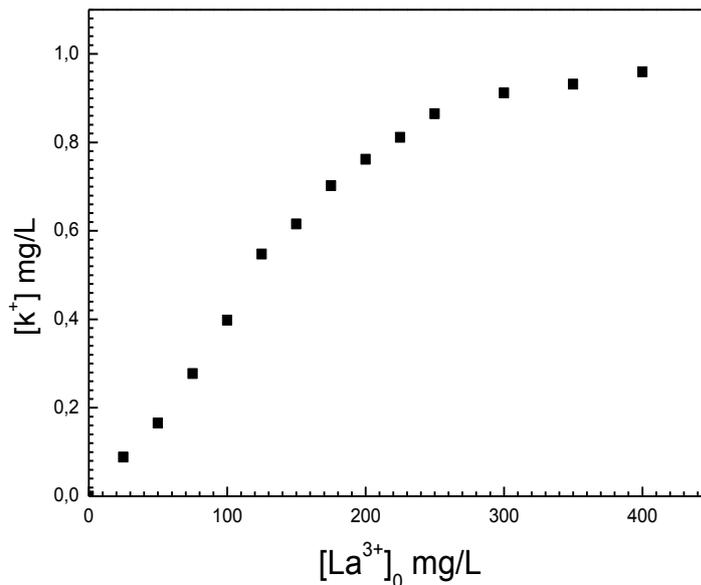


Figure 108 : Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[\text{La}^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg/L}$, $m_{\text{ver}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

La quantité de potassium augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration du lanthane jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation. Ce qui confirme l'existence d'un échange K^+ - La^{3+} , la capacité de cet échange est de 0,5046 meq/L.

III. 4. 2. 3. Evolution des protons H^+ lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$

La concentration des protons est négligeable lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. Ceci explique que l'adsorption de lanthane sur les bords est négligeable.

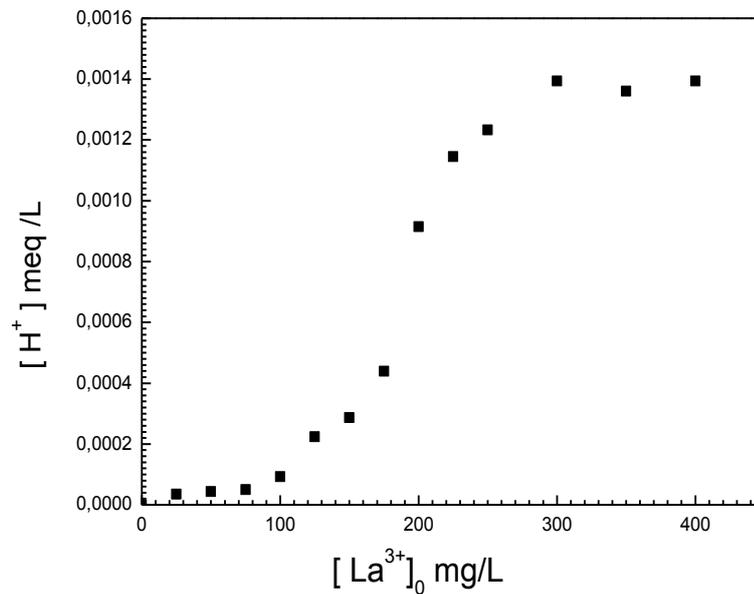


Figure 109 : Evolution du proton lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 $\mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 4. 2. 4. Evolution des nitrates lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 $\mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$:

La diminution de la concentration du NO_3^- en solution confirme l'adsorption du $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sous forme complexes $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$.

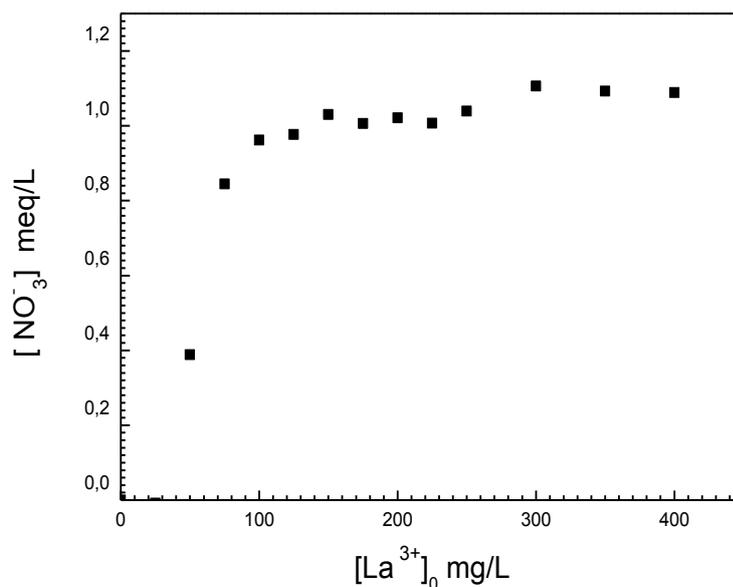


Figure 110 : Evolution des nitrates lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée 25 $\mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500 \text{ mg / L}$, $m_{\text{vrt}} = 0,125 \text{ g}$ et $V = 25 \text{ mL}$).

III. 4. 2. 5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$:

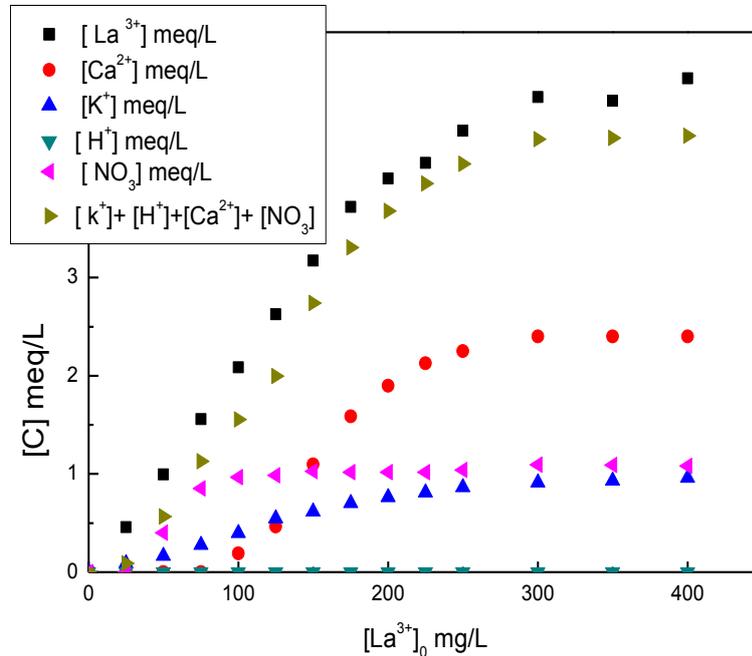


Figure 111 : Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite broyée $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.

L'évolution des différentes espèces lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$ montre que 49 % des ions La^{3+} sont échangés avec les ions Ca^{2+} et 18,71% avec K^+ et 22 % ont été adsorbés sur les bords de vermiculite.

Le broyage de vermiculite augmente la capacité d'adsorption du lanthane (figure 112). La quantité maximale d'adsorption passe de 28,5 mg / g pour la vermiculite non broyée à 40,24 g / mg pour la vermiculite broyée de taille $160 \mu\text{m}$ à 46 mg / g pour la vermiculite $160 \mu\text{m} > d > 80 \mu\text{m}$ et à 46,57 mg / g pour la vermiculite $25 \mu\text{m} < d < 80 \mu\text{m}$.

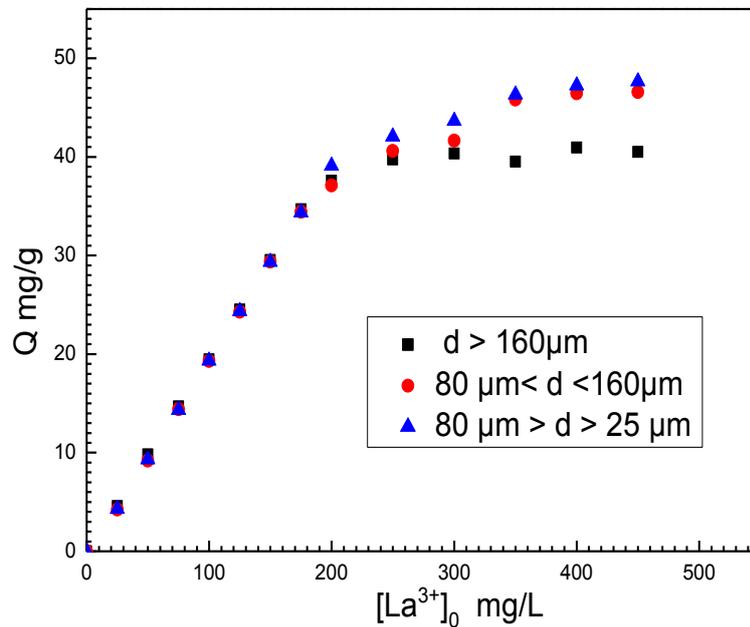


Figure 112 : Effet de la taille de grain de vermiculite sur l'adsorption du lanthane.

VII. Adsorption de lanthane sur la vermiculite traitée aux ultrasons

VII.1. Isotherme d'adsorption de lanthane sur la vermiculite traitée aux US

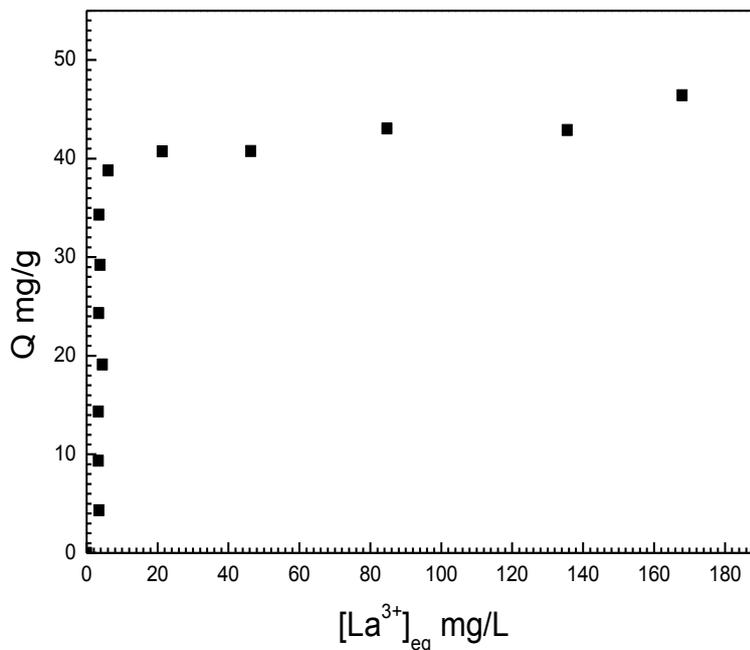


Figure 113 : Isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.

($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg/L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Résultats et discussions

La quantité du lanthane adsorbée augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration du lanthane puis elle ralentit pour se stabiliser et atteindre un palier de saturation correspond à l'équilibre lanthane-vermiculite quand tous les sites de l'argile sont occupés avec une capacité maximale d'adsorption de 42,72 mg/g figure 113.

VII.1.1. Modèle de Langmuir

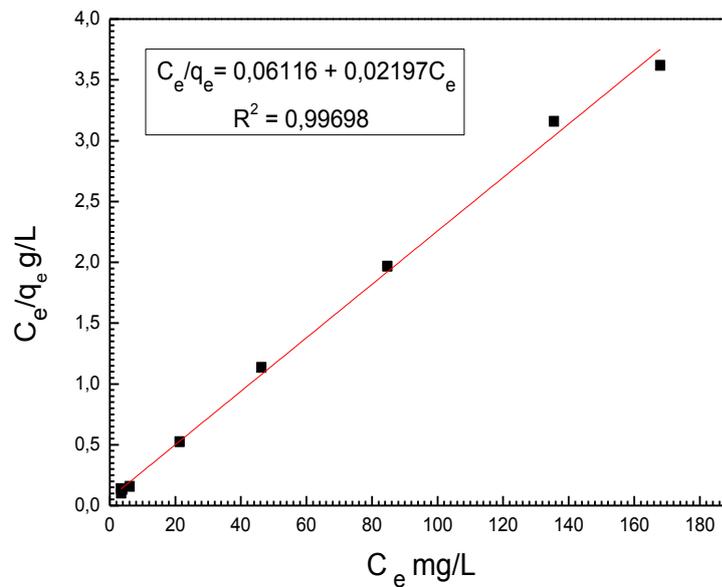


Figure 114 : Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

VII.1.2. Modèle de Freundlich

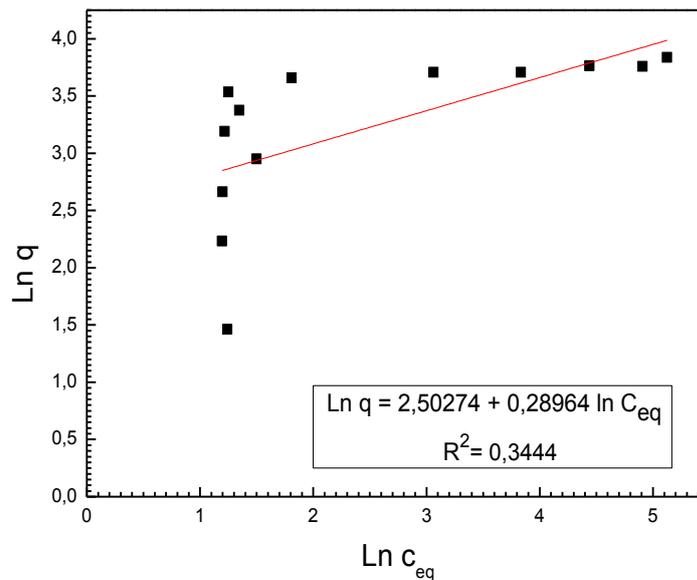


Figure115 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

VII.1.3. Modèle de Temkin :

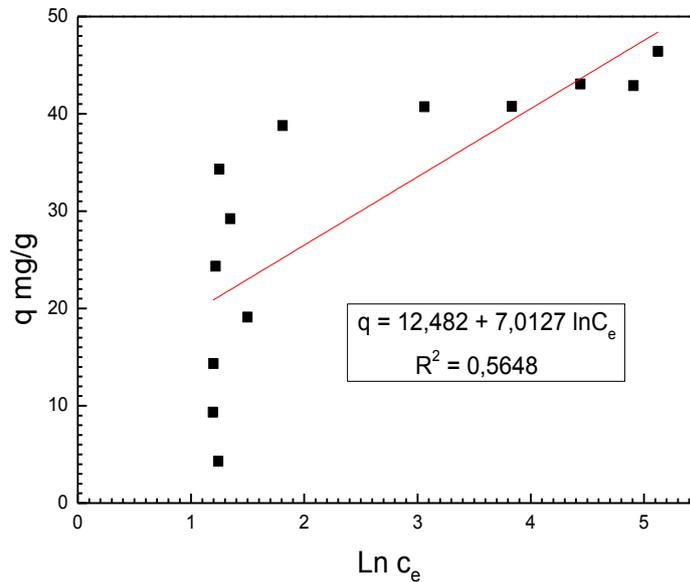


Figure 116 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du La(III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0-500$ mg / L , $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Les paramètres calculés par les relations des trois modèles d'isothermes précédents (figure 114, 115,116) et les coefficients de corrélation sont représentés dans le Tableau 20.

Tableau20 : Paramètres des trois modèles d'adsorption du lanthane sur la vermiculite sonifiée.

Paramètres de Langmuir $q_e = \frac{q(C_e k_l)}{1 + C_e k_l}$			Paramètres de Freundlich $q_e = k_f C_e^n$			Paramètres de Temkin $\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$		
k_l	q (mg/g)	R^2	K_f	n_f	R^2	A_t	b_t	R^2
0,3592	45,516	0,99	12,18	3,45	0,34	5,92	357,50	0,58

La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation des trois modèles utilisés, révèle que l'isotherme d'adsorption du lanthane sur la vermiculite sonifiée peut être décrite par l'équation de Langmuir avec une capacité d'adsorption de 45,516 mg / g.

VII.2. Etude de l'échange cationique lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée

VII.2.1. Evolution du calcium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée

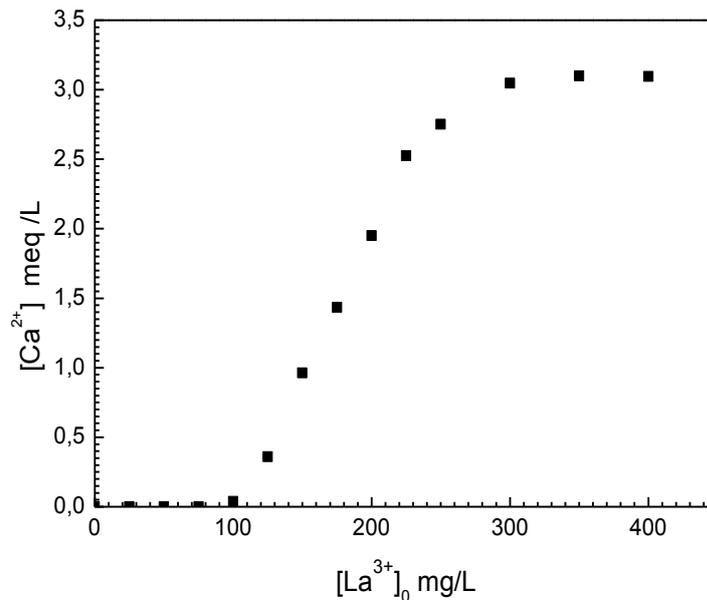


Figure 117 : Evolution du calcium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée. ([La³⁺]₀ = 0 - 500 mg / L, m_{ver} = 0,125 g et V = 25 mL).

Le suivi de la concentration de calcium au cours de l'adsorption du lanthane sur la vermiculite sonifiée figure 117 montre qu'aux faibles concentrations du lanthane la quantité de calcium est stable jusqu'à une valeur de 100 mg/L, à partir de cette concentration la quantité de calcium en solution augmente avec l'augmentation de la concentration du lanthane afin d'atteindre un palier de saturation. Ce qui confirme l'existence d'un échange Ca²⁺- La³⁺, avec une capacité maximale d'échange de 3 meq/L.

VII.2.2. Evolution du potassium lors de l'adsorption du La (III) sur la vermiculite sonifiée.

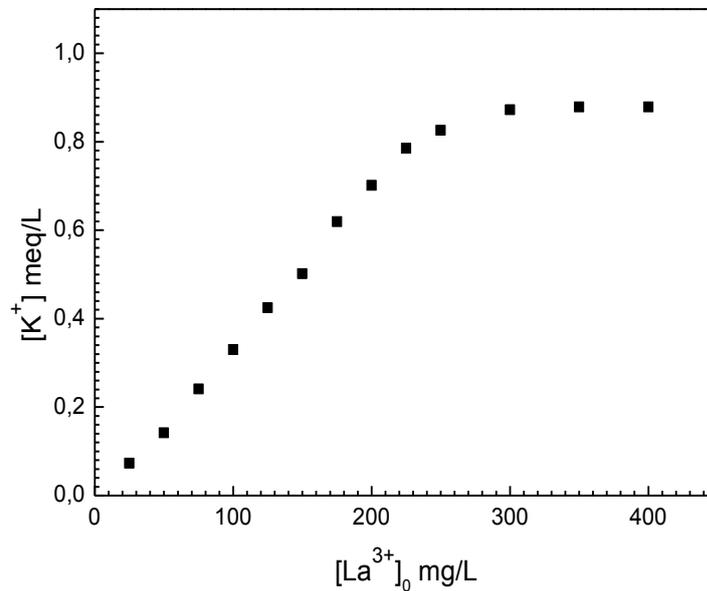


Figure 118: Evolution du potassium lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Les résultats obtenus figure 118 montrent l'existence d'un échange $K^+ - La^{3+}$, la capacité de cet échange est de 0,87 meq/L.

VII.2.3. Evolution des ions H^+ lors de l'adsorption de la (III) sur la vermiculite sonifiée.

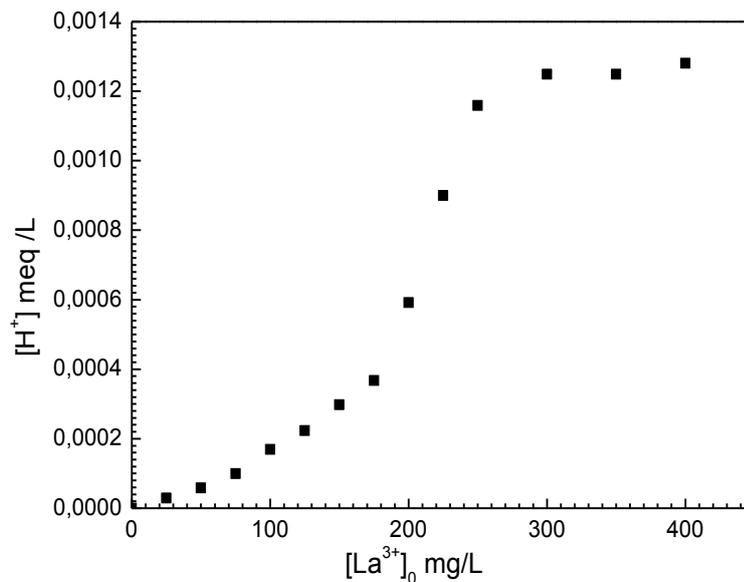


Figure 119 : Evolution de H^+ lors de l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Résultats et discussions

Le suivi de la concentration de H^+ au cours de l'adsorption du lanthane par la vermiculite sonifiée figure 119 montre l'existence d'un échange cationique H^+-La^{3+} . Mais la concentration des protons dans solution est presque nulle et négligeable elle est de l'ordre de 0,0012 meq/L.

VII.2.4. Evolution des nitrates de l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée

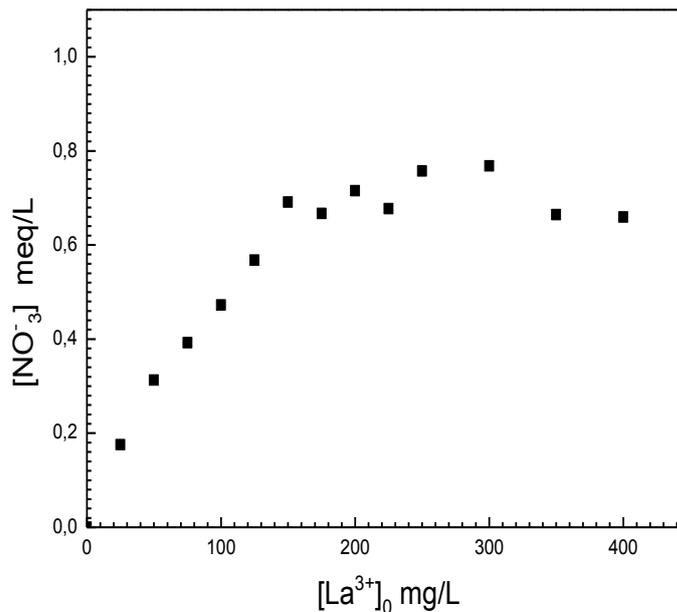


Figure 120: Evolution des nitrates lors l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée. ($[La^{3+}]_0 = 0 - 500$ mg / L, $m_{vrt} = 0,125$ g et $V = 25$ mL).

Le suivi des nitrates des différents points d'isotherme d'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée figure 120 confirme une adsorption du $La(NO_3)_3$ sous forme complexes $[La(NO_3)_2]^+$ ou $[La(NO_3)]^{2+}$.

VII.2.5. Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption du la (III) sur la vermiculite sonifiée

Les mécanismes d'adsorption du lanthane sont réalisés par adsorption à la surface de vermiculite et aussi par un échange anionique avec les ions Ca^{2+} , K^+ présents entre les feuillets. La figure 121 montre que 61 % des ions La^{3+} sont échangés avec les ions Ca^{2+} et 18,5% avec K^+ et 17,42 % ont été adsorbés sur les bords de vermiculite sonifiée.

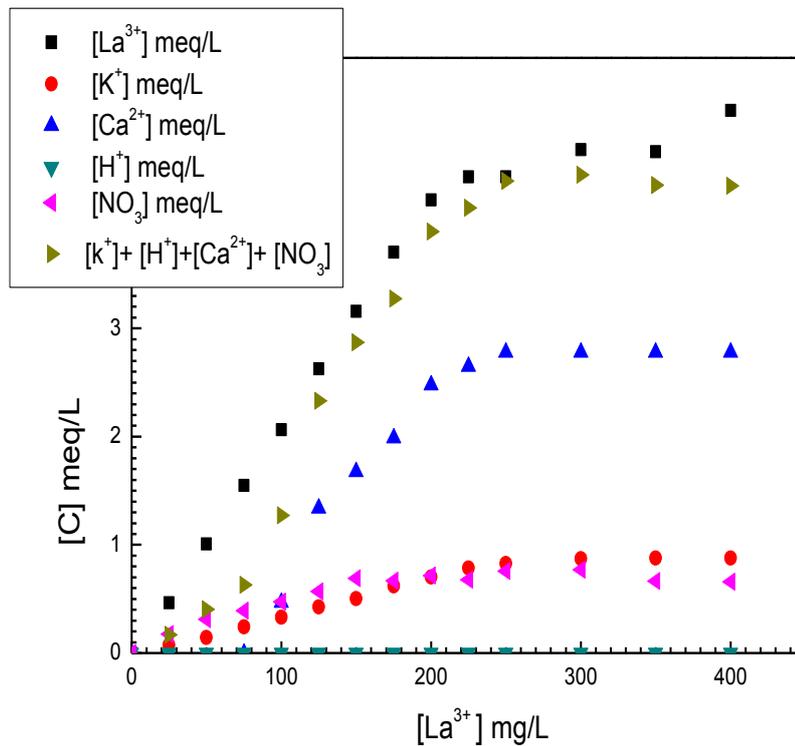


Figure121 : Evolution des différentes espèces lors de l'adsorption de La (III) sur la vermiculite sonifiée.

VII. Effet de la température sur l'adsorption du lanthane La (III) sur la montmorillonite K 10

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivi l'effet de la température sur l'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K 10. Pour réaliser les expériences aux températures supérieures à 50°C nous avons utilisé un bain d'huile. La figure 122 montre la variation de la quantité maximale du lanthane adsorbée en fonction de la température.

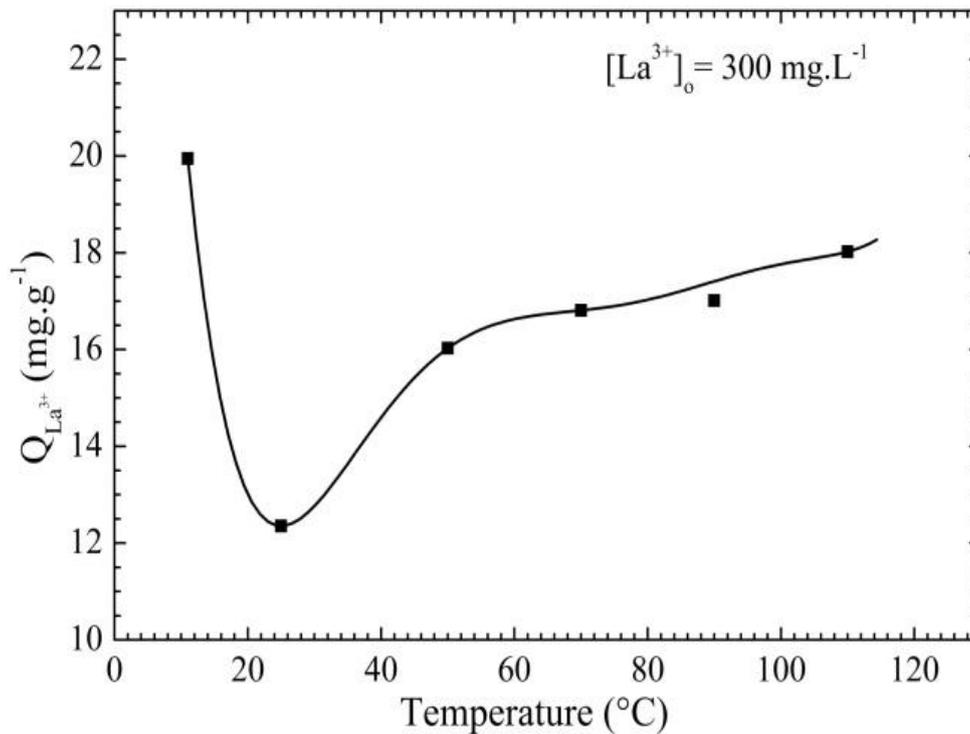


Figure 122: Effet de la température sur l'adsorption du la (III) sur la montmorillonite K10.

VIII.1. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du lanthane La (III) sur la montmorillonite K10

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption ont été calculés à différentes températures (11 - 110 $^{\circ}$)

Les propriétés thermodynamique (l'enthalpie échangée, l'énergie libre et l'entropie) ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

k_d : Constante de distribution.

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg / g^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg / L).

R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

T : Température absolue (K).

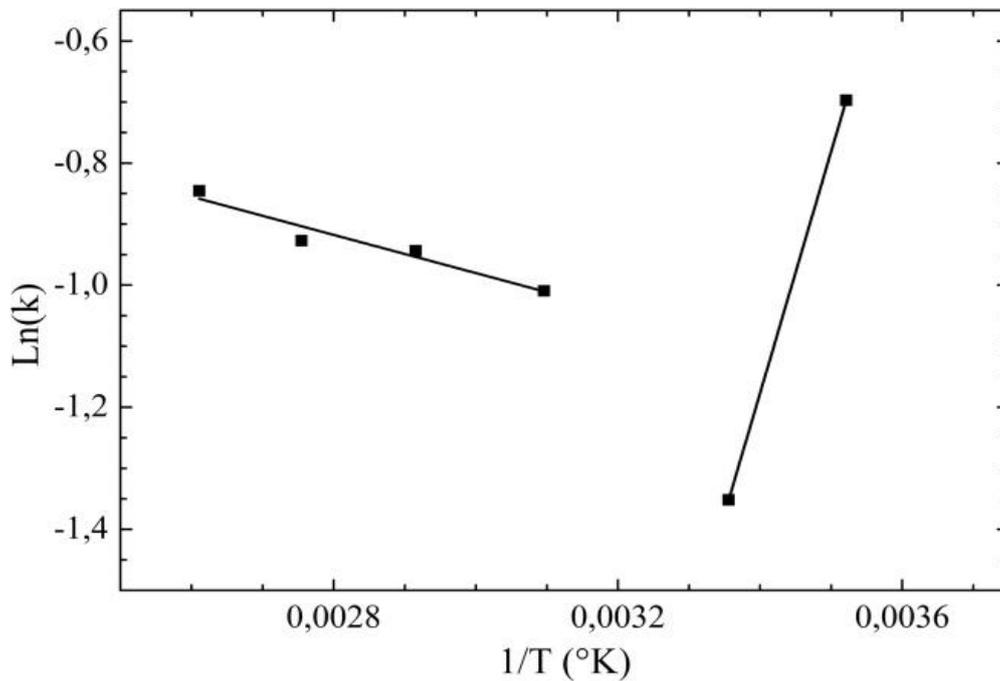


Figure 123 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du la (III) sur la montmorillonite K10.

La figure 123 montre la courbe $\ln k_d = f(1/T)$. La pente du tracé est égale à $-\left(\frac{\Delta H}{R}\right)$ et sa valeur d'interception avec l'axe des ordonnées est égale à $\Delta S/R$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau 21: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions la (III) sur la montmorillonite K10.

Température (°C)	ΔH (Kj mol ⁻¹)	ΔS (j mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (Kj mol ⁻¹)
11	-32,9121	-121,6832	1,6480
25	-32,9121	-121,6832	4,26
50	2,5993	-0,35129	2,719
70	2,5993	-0,35129	2,719
90	2,5993	-0,35129	2,719
110	2,5993	-0,35129	2,72

Résultats et discussions

L'enthalpie de l'adsorption est négative dans la plage 11 - 25°C et positive dans la plage 50-110°C. L'entropie est négative dans toute la zone étudiée. L'énergie libre d'adsorption est positive pour tous les températures. Ces résultats sont cohérents avec la figure 122. Nous voyons clairement que la quantité adsorbée d'ions La^{3+} diminue avec l'augmentation de la température dans la plage 11 - 25°C, suggérant une enthalpie négative d'adsorption. La quantité adsorbée augmente légèrement avec l'augmentation de la température dans la plage 50 - 110°C, suggérant une enthalpie d'adsorption positive et plus petite en valeur absolue que celle enregistrée dans la plage 11 - 25°C. L'enthalpie d'adsorption est négative dans la plage 11 - 25°C (l'adsorption est exothermique) et positive entre 50 et 110 °C (l'adsorption est endothermique).

Conclusion

Conclusion générale

La présente étude a été consacrée sur l'étude de l'efficacité d'utilisation des différents supports bruts ou modifiée pour l'élimination des ions lanthane présentés dans les eaux polluées. L'étude a été menée en premier lieu sur trois matériaux adsorbants : le charbon actif, la montmorillonite K10 et la vermiculite.

Les résultats obtenus nous ont permis de classer l'efficacité de ces adsorbants à éliminer lanthane (III) selon l'ordre décroissant suivant : vermiculite exfoliée thermiquement puis la montmorillonite K10 puis le charbon actif avec un taux d'élimination 70,5%, 30% et 14,85% respectivement.

La cinétique d'adsorption du lanthane (III) par les trois adsorbants utilisés suit le modèle de pseudo-premier ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que l'ajustement des données expérimentales de l'adsorption du lanthane (III) sur les trois adsorbants étudiés par le modèle de Langmuir donne des isothermes linéaires avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 99%.

Le mécanisme de rétention des ions lanthane (III) sur les argiles peut être dû à deux différents phénomènes : l'échange avec les cations interfoliaires ou l'adsorption et la formation des complexes aux bords des feuillets.

Le suivi de la concentration des nitrates, des protons et des cations K^+ et Ca^{2+} lors du processus d'adsorption du lanthane sur la montmorillonite K10 et la vermiculite a montré que l'adsorption se passe par un échange ionique contre les cations interfoliaires aux faibles concentrations et par une adsorption de complexes $[La(NO_3)]^{2+}$ ou $[La(NO_3)_2]^+$ aux concentrations élevées. Ceci est expliqué par une augmentation de la concentration du calcium, du potassium, des protons et une diminution de la concentration des nitrates lors du processus d'adsorption.

Afin d'étudier l'effet de la taille des grains de la vermiculite sur la capacité d'adsorption, nous avons utilisé trois tailles différentes : $d > 160 \mu m$, $25 \mu m > d > 80 \mu m$ et $160 \mu m > d > 80 \mu m$. Les résultats expérimentaux ont prouvé que : la quantité de lanthane adsorbée sur la vermiculite augmente avec la diminution des tailles des grains suivant l'ordre : La vermiculite $25 \mu m > d >$

Conclusion générale

80 μm adsorbe plus que la vermiculite 180 $\mu\text{m} > d > 160 \mu\text{m}$ et plus que la vermiculite $d > 160 \mu\text{m}$.

La modélisation des isothermes montrent que l'adsorption du lanthane (III) sur les trois tailles de vermiculite étudiées suit le modèle de Langmuir.

L'effet de la température du milieu réactionnel sur la quantité du lanthane (III) adsorbée sur la montmorillonite K10 n'est pas régulier : la quantité adsorbée d'ions La^{3+} diminue avec l'augmentation de la température dans la plage 11 - 25°C, cette quantité adsorbée augmente légèrement avec l'augmentation de la température dans la plage 50 - 110°C.

Le calcul des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de lanthane (III) sur la montmorillonite K10 a été réalisé pour différentes températures (11, 25, 50, 70, 90, 110) °C et montre que l'enthalpie de l'adsorption est négative dans la plage 11 - 25°C donc l'adsorption est exothermique pour les basses températures. L'enthalpie positive dans la plage 50 - 110°C montre que l'adsorption est endothermique. L'entropie est négative dans toute la zone étudiée ce qui indique une diminution du désordre à la surface de la montmorillonite.

Perspectives

Afin de compléter cette étude, il serait très intéressant d'envisager dans la future les points suivants:

- Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du lanthane (III) sur les différentes tailles de vermiculite.
- Etude de l'adsorption et l'échange cationique de lanthane sur des vermiculites modifiées chimiquement.
- Etude de l'adsorption et l'échange cationique d'autres terres rares.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques :

A

- **Abbas M., 2020.** Modeling of adsorption isotherms of heavy metals onto Apricot stone activated carbon: Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Materials Today: Proceedings*, 1– 6.
- **Abdallah M., Hijazi A., Hamieh M., Alameh M., Toufaily J., Rammal H., 2016.** Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial waste water using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus. *J. Mater. Environ. Sci*, 7 : 4036-4048.
- **Abollino A.O., Giacomino M., Malandrino. E., Mentasti E., 2006.** The Efficiency of Vermiculite as Natural Sorbent for Heavy Metals. Application to a Contaminated Soil. *Water Air Soil Pollut*, 181:149–160.
- **Abollino O., Giacomino M., Malandrino E., Mentasti E., 2007.** Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science* 38: 227–236.
- **Ahmadpour A., Do D.D., 1995.** The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 4:471-479
- **Aksu I., Bazilevskaya E., Karpyn Z.T., 2015.** Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability. *Journal of Geo Res J*, 7: 1–13.
- **Al-Ghouti A.M., Da'ana A.D., 2020.** Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 393:1-22.
- **Ali Khan M., Gee E., Choi J., Kumar M., Jung W., Thomas. T., Kim H., Jeon B., 2013.** Adsorption of Cobalt onto Graphite Nanocarbon- Impregnated Alginate Beads: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *Chemical Engineering Communications*, 1-31.
- **An N., Zhou C.H., Zhuang X.Y., Tong D.S., Yu W.H., 2015.** Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Applied Clay Science*, 114: 283–296.
- **Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., 2014.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red1 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers .*J. Mater. Environ. Sci*, 56 :1927-1939.
- **Asgari M., Abouelmag A., Sundararaj U., 2017.** Silone functionalization of sodium montmorillonite nano clay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nano composites. *Applied Clay Science* 146:439–448.

Références bibliographiques

- **Atheba P., 2014.** Studies of porosity, specific surface area and surface functions of activated carbons prepared after traditional carbonization of coconut shells. *Les technologies de laboratoire*, 8, 34:2-12.
- **Awwad N.S., Gad H.M.H., Ahmad M.I., Aly H.F., 2010.** Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. *Journal of Colloids and Surfaces B: Bio interfaces*, 81: 593–599.
- **Ayawei N., Ebelegi A.N., onbebe Wankasi D., 2017.** Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 1-11.
- **Azizian S., 2004.** Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 276: 47–52.

B

- **Bamba D., Dongui B., Trokourey A., Zoro G.E., Athéba G P., Robert D., Wéber J.V., 2009.** Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 28 : 41 – 52.
- **Barry J.M., Meehan J.B., 2000.** The acute and chronic toxicity of lanthanum to *daphnia carinata*. *Chemosphere*, 41:1669-1674.
- **Belabbaci Z., 2014.** Stabilisation des sols gonflants. Thèse de doctorat. Laboratoire Risk Assesment and Management "RisAM"-Tlemcen. 186 p.
- **Benchabane A., 2006.** Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse Université de Biskra. 227p.
- **Bergaya F., Lagaly G., 2013.** General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Developments in Clay Science*, Vol.5A: 1–19.
- **Bhattacharyya K.G., Gupta S.S., 2008.** Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140: 114–131.
- **Birungi Z.S., Chirwa E.M.N., 2014.** The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: Comparative analysis.
- **Bishwa G.B.V., Rana S., Parida K., 2013.** Cs salt of Co substituted lacunary phosphor tungstate supported K10 montmorillonite showing binary catalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 215–216: 849–858.
- **Biswas B., Sarkar B., Rusmin R., Naidu R., 2015.** Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral–microbial interaction. *Environment International*, 85: 168–181.

Références bibliographiques

- **Boualla N., Benziane A., 2011.** Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran .*Afrique science*, 07(2) :56–73.
- **Bouchenafa-Saïb N., Khouli K., Mohammedi O., 2007.** Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium. *Desalination* 217: 282–290.
- **Bouna L., 2012.** Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.285 p.
- **Bouzgarrou S., Jadli H., Slimi K., Bagana M., 2014.** Etude de l'Adsorption du CO_2 par le sol Tunisien: Adaptation à la Séquestration du CO_2 Dans les Aquifères Salins Profondes. *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology*, 3:109-115.
- **Bradbury M.H., Baeyens B., 2002.** Sorption of Eu on Na- and Ca- montmorillonite: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 13: 2325–2334.

C

- **Calvet R., Chassin P., 1973.** Complexes organiques des argiles: mécanismes de formation, méthodes d'étude et applications. *Bulletin du Groupe français des argiles*, 25:87-113.
- **Chegrouche S., Mellah A., Talmoune S., 1997.** Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res*, 31: 1733-1737.
- **Chen Y., Zhu C., Sun Y., Duan H., Ye W., Wu D., 2012.** Adsorption of La (III) onto GMZ bentonite: effect of contact time, bentonite content, pH value and ionic strength. *J Radioanal Nucl Chem*, 292:1339–1347.
- **Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M., 2001** Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182:57–68.
- **Cui J., Zhang Z., Han F., 2020.** Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay. *Applied Clay Science*, 190: 1-9.

D

- **Damment S. J.P., De Broe M .E., D'Haese, P.C., Bramall N., Cox A G., .McLeod C.W., 2007.** Incredible effects of lanthanum? *Toxicology Letters*, 2:186-189.

Références bibliographiques

- **Das D., Varshini C.J., Das N., 2014.** Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies. *Minerals Engineering*, 69: 40–56.
- **Diniz V., Volesky B., 2005.** Effect of counter ions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research*, 39:2229–2236.
- **Dong X., Duanb X., Sun Z., Zhang X., Li C., Yang S., Ren B., Zheng S., Dionysios D.D., 2019.** Natural illite-based ultrafine cobalt oxide with abundant oxygen-vacancies for highly efficient Fenton-like catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261: 118214 1–15.
- **Donohue M.D., Aranovich G.L., 1998.** Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76.77: 137-152.
- **Du X.S., Xiao M., Meng Y.Z., Hung T.F., Rajulu A.V., Tjong S.C., 2003.** Synthesis of poly (arylene disulfide)-vermiculite nano composites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers. *European Polymer Journal*, 39:1735–1739.
- **Duong D.D., 1998.** Adsorption analysis: equilibrium and kinetics department of chemical engineering .University of Queensland, Australia vol 2 page 13.
- **Dzene L., Tertre E.,Hubert F., Ferrage E., 2015.** Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1-32.

E

- **El Younssi I., Rhadfi T., Atlamsani A., Quisefit J., Herbst F., Draouia K., 2012 .** K10 montmorillonite: An efficient and reusable catalyst for the aerobic C C bond cleavage of α -substituted ketones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364:437– 445.
- **Emmerich K., 2013.** Full Characterization of Smectites. *Developments in Clay Science*, Vol. 5B: 381–404.
- **Erdogan Y., 2015.** Physicochemical Properties of Handere Clays and Their Use as a Building Material. *Journal of Chemistry* 1–6.
- **Eroshenko V., Regis R., Soulard M., Patarin J., 2002.** Les systèmes hétérogènes « eau-zéolithe hydrophobe » de nouveaux ressorts moléculaires. *C. R. Physique* ,3:111–119.
- **Ezzati R., 2019.** Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 1–12.

F

Références bibliographiques

- **Ferrah N., Abderrahim O., Didi M.A., 2014.** Lanthanum (III) Removal onto Lewatit TP 214 Resin in Nitrate Medium: Kinetic and Thermodynamic Study. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 2278-5736. 7:45-52.
- **Foo K.Y., Hameed B.H., 2010.** Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156: 2–10.
- **Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A., 2015.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (11): 3295-3306.

G

- **Gasmi N., Al-Mukhtara M., Ariguibb N.K., Bergayaa F., 2000.** La nature du cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles: une dépendance intime. *Earth and Planetary Sciences*, 330: 385–390.
- **Goyal R.C.B.M., 2005.** Activated Carbon Adsorption. Taylor, Francis Group, 487 p.
- **Gratuito M.K.B., Panyathanmaporn T., Chumnanklang R. A., Sirinuntawittaya N., Dutta A., 2008.** Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99:4887–4895.
- **Guo X., Wang J., 2019.** Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 1–36.

H

- **Hadadi N., Kananpanah S., Abolghasemi H., 2009.** Equilibrium and thermodynamic studies of cesium adsorption on natural vermiculite and optimization of operation conditions. *Iran. J. Chem. Eng*, 28:1-8.
- **Hadi J., Tournassat C., Lerouge C., 2015.** Pitfalls in using the hexa ammine cobalt method for cation exchange capacity measurements on clay minerals and clay-rocks: Redox interferences between the cationic dye and the sample. *Journal of Applied Clay Science*, 1–8.
- **Hamadi N.K., Chen X.D., Mohammed M., Farid., Max G.Q., 2001.** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84:95–105.
- **Herrmann H., Nolde J., Berger S., Heise S., 2016.** Aquatic ecotoxicity of lanthanum –A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124:213–238.
- **Hillier S., Marwa E.M.M., Rice C.M., 2013.** On the mechanism of exfoliation of vermiculite. *Clay Minerals*, 48:563–582.

Références bibliographiques

- **Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., 2000.** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29: 189–232.
- **Hong G., Shen L., Wang M., Yang Y., Wang X., Zhu M., Benjamin S., Hsiao. 2014.** Nanofibrous polydopamine complex membranes for adsorption of Lanthanum (III) ions. *Chemical Engineering Journal*, 244:307–316.
- **Hu C., Guo Q., Gong Y., He L., Yu G., 2018.** Alkaline atomic emission spectroscopy and flame temperature measurement of diesel impinging flames in an opposed multi-burner gasifier. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 98: 445–453.
- **Huggett J.M., 2019.** Clay Minerals. *Encyclopedia of Geology*, 2: 1–9.
- **Huo X., Wu L., Liao L., Xia Z., Wang L., 2012.** The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*, 224: 241–246.

I

- **Iannicelli-Zubiani E.M., Stampino P.G., Cristiani C., Dotelli G., 2018.** Enhanced lanthanum adsorption by amine modified activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 1-22.
- **Inglezakis V. J., Pouloupoulos S. G., Kazemian H., 2018.** Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Micro porous and Meso porous Materials*, 2-54.
- **Ioannidou O., Zabaniotou A., 2007.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:1966–2005.
- **İşçi S., 2017.** Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. *Applied Clay Science*, 146:7–13.
- **Işık B., Uğraşkan V., 2020.** Adsorption of methylene blue on sodium alginate–flax seed ash beads: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1–51.

K

- **Kaushal A., Singh S.K., 2017.** Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: a review. *International Journal of Hydrology*, 1: 38–47.
- **Kehal M., 2008.** Elaboration et utilisation de matériaux fonctionnalisés pour l'élimination du bore des eaux potables .thèse doctorat Chambéry en cotutelle avec l'université de Mentouri –Constantine.
- **Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M., 1999.** A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 210: 43–54.

Références bibliographiques

- **Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Bychkova Y.V., 2019.** Transformation of Structure and Adsorption Properties of Montmorillonite under Thermo chemical Treatment. *Geochemistry International*, 57: 314–330.
- **Konta J., 1995.** Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Journal of Applied Clay Science*, 10: 275–335.
- **Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Bychkov Y.V., 2018.** Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermo chemical treatment. *Geochemistry International*, 2019 57: 314–330.
- **Kulaksız S., Bau M., 2011.** Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved micro contaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 37: 973–979.

L

- **Li B., Yang Y., Wu H., Zhang C., Zheng W., Sun D., 2020.** Adsorptive removal and mechanism of monocyclic aromatics by activated carbons from water: Effects of structure and surface chemistry. *Colloids and Surfaces A*, 605:1-10.
- **Li X., Liu N., Tang L., Zhang J., 2020.** Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals. *Applied Clay Science*, 198:105814.
- **Liu D., Wang X., Zhang X., Gao Z., 2013.** Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. *Plant Soil Environ*, 59, 5: 196–200.
- **Luckham P.F., Rossi S., 1999.** The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Chemical Engineering and Chemical Technology*, 1-53.

M

- **Maček M., Mauko A., Mladenovič A., Majes B., Petkovšek A., 2013.** A comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays. *Applied Clay Science* 83–84:144–152.
- **Maisanaba S., Pichardo S., Puerto M., Gutiérrez-Praena D., Cameán A.M., Jos A., 2015.** Toxicological evaluation of clay minerals and derived nano composites: A review. *Journal of Environmental Research*, 138: 233–254.
- **Mackenzie R.C., 1959.** The classification and nomenclature of clay minerals. *Soil Research*, Craigiebukler, Aberdeen, 52-66.

Références bibliographiques

- **Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E., 2006.** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 537–546.
- **Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R., 2007.** Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* 27:1129–1138.
- **Mališ J., Křístková M., 2005.** Structure of vermiculite modified by organic molecules. *Acta Geodyn. Geomater*, 138: 105-111.
- **Mamudu A., Emeteri M., Okocha D., Taiwo S., Ishola F., Elehinafe F., Okoro E., 2020 .** Parametric investigation of indigenous Nigeria mineral clay (Kaolin and Bentonite) as filler in the Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU) of a petroleum refinery. *Alexandria Engineering Journal*. 1–11.
- **Marcos C., Rodríguez I., 2014.** Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves. *Applied Clay Science*, 87: 219–227.
- **Marcos C., Rodríguez I., 2016.** Thermo exfoliated commercial vermiculites for Ni²⁺ removal. *Applied Clay Science*, 132–133: 685–693.
- **Marwani H.M., Albishri H.M., Jalal T.A., Soliman E.M., 2017.** Study of isotherm and kinetic models of lanthanum adsorption on activated carbon loaded with recently synthesized Schiff's base. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:1032–1040.
- **Mauricio C. Palmieri., Volesky B., Garcia O., 2002.** Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy*, 67: 31–36.
- **MBadcam J.K., NGomo H.M., Avom J., Joh D.D.D., 2004.** Étude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tartrique .déchets revue francophone d'écologie industrielle, 36:38-48.
- **Mukherjee S., 2013.** *The Science of Clays Applications in Industry, Engineering and Environment*. Springer, 1-335.

N

- **Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., 2009.** Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science* 42: 583–590.
- **Ndlovu B., Forbes E., Farrokhpay S., Becker M., Bradshaw D., Deglon D., 2014.** A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Journal of Minerals Engineering*, 55: 190–200.

O

- **Omodara L., Pitkäaho S., Turpeinen E., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Riitta L. Keiski.,2019.** Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium,

Références bibliographiques

lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, 1-29.

- **Ouakouak. A.K., Youcef L., 2016.** Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite. *Larhyss Journal*, 27: 39-61.

P

- **Patrick A .G, Blaise A.N, Kouamé D.B, Ouattara D., Gildas K.G., Rokourey Albert T., 2015.** Butyl paraben adsorption on coal based on low cost of coconut shells from côte d'ivoire. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 2: 530-541.
- **Petit S., Righi D., Madejová J., 2006.** Infrared spectroscopy of NH_4^+ bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Journal of Applied Clay Science*, 34: 22–30.
- **Peynet M.V., 2003.** Rétention d'actinide et de produits de fission par des phases solides poly minérales. thèse doctorat université PARIS 6.
- **Pluart L.L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.F., 2003.** Rheological properties of organo clay suspensions in epoxy network precursors. *Applied Clay Science* 25:207– 219.
- **Pospisil M., Capkova P., Merinska D., 2000.** Structure Analysis of montmorillonite Intercalated with Cetyl pyridinium and Cetyl trimethyl ammonium: Molecular Simulations and XRD Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236:127–131.

Q

- **Qing C., 2010.** Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal. *Journal of rare earths*, 28: 125-131.

R

- **Ramírez-Valle V., Jiménez de Haro M.C., Avilés M.A., Pérez-Maqueda L.A., Durán A., Pascual J., Pérez-Rodríguez J.L., 2006.** Effect of interlayer cations on high-temperature phases of vermiculite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84:147–155.
- **Ross S.C., Hendricks B.S., 1943.** Minerals of the montmorillonite group their origin and relation to soils and clays. *Shorter contributions to general geology*, 23-79.
- **Rouessac F., Rouessac A., 2007.** Analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes.223.
- **Rangel M.D.C., Santos M.D.S., Marchetti S.G., 2010.** The promoting effect of lanthanum in heterogeneous catalysts. *Nova Science Publishers, Inc*, 191-212.

S

Références bibliographiques

- **Safa M., Larouci M., Meddah B., Valemens P., 2012.** The sorption of lead, cadmium, copper and zinc ions from aqueous solutions on a raw diatomite from Algeria. *Water Science and technology*, 65:1-10.
- **Sandomierski M., Buchwald Z., Voelkel A., 2020.** Calcium montmorillonite and montmorillonite with hydroxyapatite layer as fillers in dental composites with remineralizing potential. *Applied Clay Science*, 198: 1-9.
- **Scholtzová E., Tunega D., 2020.** Prediction of mechanical properties of grafted kaolinite – A DFT study. *Applied Clay Science*, 193: 105692.
- **Schweitzer K.G., Pesterfield L.L., 2010.** The aqueous chemistry of the elements. Oxford University Press, 1-447.
- **Sert Ş., Kütahyalı C., İnan S., Talip Z., Çetinkaya B., Eral M., 2008.** Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy* 90: 13–18.
- **Shard A.G., Schofield R.C., Minelli C., 2020.** Ultraviolet–visible spectrophotometry. Characterization of Nanoparticles, 185–196.
- **Shen C.C., Petit S., Li C.J., Li C.S., Khatoon N., Zhou C.H., 2020.** Interactions between smectites and polyelectrolytes. *Applied Clay Science*, 198: 105778.
- **Soualah A., Berkani M., Chater M., 2004.** Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5. *C. R. Chimie* 7 : 713–720 .
- **Sun L., Tanskanen J.T., Hirvi T. J., Kasa S., Schatz T., Pakkanen T.A., 2015.** Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content. *Chemical Physics*, 455:23-31.

T

- **Tawfik A. S., Sarı A., Tuzen M., 2016.** Chitosan-modified vermiculite for As (III) adsorption from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 219: 937–945.
- **Temitayo E., Oladimeji., Babatunde O., Odunoye., Francis. B., Elehinafe., Oyinlola., Obanla R., Olayemi, Odunlam I A., 2020.** Production of activated carbon from sawdust and its efficiency in the treatment of sewage water. *Heliyon*, 7: 1-6.
- **Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., Khosravi A., 2015.** Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Res Chem Intermed*, 41:559–573.
- **Touret O., Pons C., Tessier., D., Tardy. Y., 1990.** Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minéral*, 25 :217-233.
- **Thirion-Merle V., 2016.** Spectrométrie de fluorescence X. *Archéométrie et archéologie*, 1-7.

V

- **Valášková M., Martynková G.S., Smetana B., Študentová S., 2009.** Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. *Journal of Applied Clay Science*, 46: 196–201.
- **Valášková M., Martynková S.G., 2012.** Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*, 210–238.
- **Vanessa E., Anjos D., Rohwedder J.R., Cadore S., Abate G., Grass T.M., 2014.** Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Journal of Applied Clay Science*, 1–8.
- **Wan H., Yan A., Xiong H., Chena G., Zhanga N., Caob.Y, Liua X, 2020.** Montmorillonite: A structural evolution from bulk through unilaminar nanolayers to nanotubes. *Applied Clay Science* 194: 105695.
- **Wang C.J., Li Z., Jiang W.T., Jean J.S., Liu C.C., 2010.** Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 183: 309–314.
- **Wang J., Guo X., 2020.** Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving Method. *Chemosphere*, 1-79.
- **Wang W., Wang A., 2019** Vermiculite nonmaterials: structure, properties, and potential applications. Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Center of Eco-material and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 9: 415-484.
- **Wu D., Sun Y., Wang Q., 2013.** Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 409– 419.
- **Wu L., Liao L., Guocheng L.V., Qin F., Li Z., 2014.** Microstructure and process of intercalation of imidazolium ionic liquids into montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 236: 306–313.

X

- **Xie Y., Sun H., Luo L., Peng T., Tian J., 2020.** Preparation of high diameter-thickness ratio thin-layer phlogopitevermiculite nano-functional material by liquid phase exfoliation. *Applied Clay Science*, 191 :105612.

Z

- **Zarzycki P., Thomas F., 2006.** Theoretical study of the acid–base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302: 547–559.

Références bibliographiques

- **Zhang C. L., Qiao G.L., Zhao.F., Wang Y ., 2011.** Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 163:53–56.
- **Zhang D., Zhou H.C., Lin C. X., Tong D. S., Yu W. H., 2010.** Synthesis of clay. *Journal of Applied Clay Science*, 50: 1–11.
- **Zhang F., Cheng M., Sun Z., Wang L., Zhou Q., Huang X., 2017.** Combined acid rain and lanthanum pollution and its potential ecological risk for nitrogen assimilation in soybean seedling roots. *Environmental Pollution* 231,524:532.
- **Zhang J., Gupta R.K., Wilkie C., 2006.** Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites. *Polymer* 47:4537–4543.
- **Zhou H.C., Keeling J., 2013.** Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, 74: 3–9

ملخص

■ يعد تلوث المياه بالأترربة النادرة اللانثان مشكلة مقلقة في السنوات الأخيرة ،فهي تؤثر على صحة الإنسان و البيئة .الهدف من هذا العمل هو استخدام الوسائط الخام و المعدلة لإزالة تلوث المياه المحتوية على اللانثان و تحديد العوامل التي يمكن أن تحسنها.تمت تجربة الإزالة عن طريق الامتزاز باستخدام الكربون المنشط و المونتوريونيت و الفرميكليت المقشر حراريا . و قد تم إجراء الدراسات الحركية للتوازن و التبادلات الأيونية و الديناميكية الحرارية للمواد الماصة الثلاثة المستخدمة.أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إزالة اللانثان بواسطة الفرميكليت أكثر فعالية من تلك التي تحصلنا عليها بواسطة المونتوريونيت و الكربون المنشط.قد تكون آلية الاحتفاظ بايونات اللانثان على الطين ناتجة عن ظاهرتين مختلفتين : التبادل الأيوني بين أوراق الطين او الامتزاز و تشكل معقدات على حواف الصفائح.مراقبة البروتونات و الايونات NO_3^- ، Ca^{2+} et K^+ أثناء عملية امتزاز اللانثان على الطينين المستخدمين بينت أن الامتزاز يحدث عن طريق التبادل الكيوني في التراكيز المنخفضة و عن طريق الامتزاز المعقد $[La(NO_3)_2]^{2+}$ أو $[La(NO_3)_2]^+$ في التراكيز العالية. يؤدي طحن الفرميكليت إلى زيادة الكمية اللانثان القسوى المدمصة، لهذا قد تمت دراسة إدمصاص اللانثان أيضا في أحجام مختلفة من حبيبات فارميكليت و أظهرت النتائج أن كمية اللانثان المدمصة تزداد مع تناقص حجم جزيئات الفرميكليت.تأثير درجة حرارة وسط التفاعل على كمية اللانثان المدمص على المونتوريونيت غير منتظم ، كمية اللانثان المدمصة تتناقص مع زيادة درجة الحرارة في المجال 11-25° م وقد لوحضت زيادة طفيفة في المجال 50 - 110°م.

■ **الكلمات المفتاحية :** اللانثان، الامتزاز، التبادل الايوني، الفحم النشط، المونتوريونيت ، الفرميكليت المقشر حراريا .

Abstract

Water pollution by rare earths (lanthanum) is an alarming problem in recent years, it effects human health and the environment .the aim of this work is use raw and modified supports to clean water containing lanthanum (III) and to determine the parameters that can improve it .Removal by sorption is experimented with using active charcoal, montmorillonite K10 and thermally exfoliated vermiculite .kinetic studies of equilibrium and ionic and thermodynamic exchanges are carried out for the three adsorbents used. The results obtained show that the elimination of lanthanum by vermiculite is more effective than that obtained by montmorillonite K 10 and active charcoal. The retention mechanism of lanthanum ions on clays can be due to two different phenomena: exchange with interfoliar cations or adsorption and formation of complexes at the edge of the sheets. The follow of protons and NO_3^- , Ca^{2+} et K^+ ions during the lanthanum sorption process on the two used clays showed that sorption takes place by cation exchange at the law concentrations and by complex sorption $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ or $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ at high concentrations .The grinding of vermiculite led to an increase in the maximum quantity of lanthanum adsorbed. The adsorption of lanthanum is also studied at different sizes of vermiculite grains. The results of the tests show that the efficiency of vermiculite in the adsorption of ions $[\text{La}^{3+}]$ increases with decreasing of particles size. The effect of temperature of the reaction medium on the quantity of lanthanum adsorbed on montmorillonite K10 is not regular, the adsorbed quantity of lanthanum decrease with temperature in the range 11 - 25°C and a slight increase was noticed in the range 50 - 110°C.

Keywords : lanthanum $[\text{La}^{3+}]$; sorption; ion exchange; active charcoal; thermic exfoliation vermiculite; montmorillonite.

Résumé

La pollution des eaux par les terres rares (lanthane) est un problème alarmant dans ces dernières années, elle affecte la santé humaine et l'environnement. Le but du présent travail est d'utiliser des supports bruts et modifiés pour la dépollution des eaux contenant le lanthane (III) et de déterminer les paramètres pouvant l'améliorer. L'élimination par adsorption est expérimentée en utilisant le charbon actif, la montmorillonite K10 et la vermiculite exfoliée thermiquement. Des études cinétiques d'équilibre et d'échanges ioniques et thermodynamiques sont réalisées pour les trois adsorbants utilisés. Les résultats obtenus, montrent que l'élimination du lanthane par la vermiculite est plus efficace que celle obtenue par la montmorillonite K10 et le charbon actif. Le mécanisme de rétention des ions lanthane sur les argiles peut être dû à deux différents phénomènes : échange avec les cations interfoliaire ou adsorption et formation des complexes au bord des feuillets. Le suivi des protons et des ions NO_3^- , Ca^{2+} et K^+ lors du processus d'adsorption du lanthane sur les deux argiles utilisées a montré que l'adsorption se passe par un échange cationique aux faibles concentrations et par une adsorption de complexe $[\text{La}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ou $[\text{La}(\text{NO}_3)_2]^+$ aux concentrations élevées. Le broyage de la vermiculite a entraîné une augmentation de la quantité maximale du La (III) adsorbé. L'adsorption du lanthane est aussi étudiée à différentes tailles des grains de vermiculite. Les résultats montrent que la quantité maximale d'adsorption des ions $[\text{La}^{3+}]$ augmente avec la diminution de la taille des particules. L'effet de la température du milieu réactionnel sur la quantité du lanthane adsorbée sur la montmorillonite K10 n'est pas régulier, la quantité adsorbée du lanthane diminue avec l'augmentation de la température dans la plage 11 - 25°C et une légère augmentation a été remarquée dans la plage 50 - 110°C.

Mots-clés: lanthane (III) ; adsorption; échange d'ions; charbon actif; montmorillonite K10; vermiculite exfoliée thermiquement.