

## Effacité des Argiles à Piliers d'oxydes d'Aluminium et de Fer pour l'élimination du Cu (II) à partir des Solutions Aqueuses

H.Cherifi-Naci, S. Bouhrara, K. Louhab

Laboratory of Food Technology, Faculty of Engineering Sciences, University of M'HAMED Bougara, Boumerdes 35000, Algeria

\*Corresponding author: cherifi1ch@gmail.com

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received : 01/06/2015  
Accepted : 05/11/2015

#### Key Words:

Synthesis;  
Pillaring process;  
Intercalation ;  
kinetic Adsorption ;  
Copper ion.

#### Mots clés:

Synthèse;  
Processus de pilier;  
Intercalation ;  
Adsorption cinétique;  
Ion de cuivre.

### ABSTRACT/RESUME

**Abstract:** Pillared Clays with polycations of Aluminum and Iron have been synthesized from natural bentonite using the solutions of  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  and  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  as pillaring agents. The resulting pillared clays have been characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and by infrared spectroscopy (FTIR). The d-spacing of pillared clays of Aluminum and Iron is 20.25 Å and 30.23 Å, respectively. The specific surface area of the clay pillars of aluminum and iron is 290 and 360 m<sup>2</sup>/g, respectively. The kinetic study of the adsorption of copper on the modified clays showed that equilibrium is reached after 60 min. A high adsorption performance was recorded for the following optimal conditions: at the temperature  $T = 25^\circ C$ , the solid / liquid ratio = 2, the initial concentration of the ion  $Cu^{2+} = 40$  mg/l, the amount of adsorbent clay = 800 mg and pH = 6.

**Résumé :** les Argiles à piliers d'aluminium et de fer ont été synthétisées à partir de la bentonite naturelle en utilisant les solutions d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  comme agents de pontage. Les argiles à piliers obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (FX) et par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Les distances basales des argiles pontées à l'aluminium et au Fer sont de l'ordre de 20.25 et 30.23 Å respectivement. Les surfaces spécifiques des argiles à piliers d'aluminium et de Fer sont de l'ordre de 290 et 360 m<sup>2</sup>/g respectivement. L'étude cinétique de l'adsorption du cuivre sur les argiles modifiées a montré que l'équilibre est atteint après 60 mn. Un rendement d'adsorption élevé a été enregistré pour des conditions optimales suivantes à la température  $T=25^\circ C$ , le rapport solide/liquide=2, la concentration initiale de l'ion  $Cu^{2+} = 40$  mg/l, la quantité d'adsorbant argileux = 800 mg et le pH= 6. Avec les propriétés déterminées, les argiles pontées sont des matrices (nanomatériaux) très réactives qui peuvent être utilisées dans des processus de dépollution.

### I. Introduction

La pollution de l'environnement est un sujet d'actualité, la récupération et la recirculation des métaux lourds est importante pour le contrôle, la

protection des ressources de l'eau et la protection de la santé de la population [1]. Ces métaux lourds sont toxiques même à des faibles concentrations et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire [2]. Parmi ces métaux, on trouve

le cuivre qui est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. La teneur en cuivre de l'eau de consommation est donc réglementée pour des raisons d'ordre organoleptique, d'après les recommandations de la directive de la communauté européenne, au-delà de 3 mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions [3]. Cette même directive (CEE) indique comme niveau guide du cuivre dans l'eau destinée à la consommation humaine de 0.1 mg/l [4]. Les procédés d'adsorption tendent à se développer rapidement et sont principalement utilisés pour l'élimination des composés polluants. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées industrielles [5]. Mais, sa performance et son efficacité dépendent d'une façon prépondérante de la nature de l'adsorbant. En pratique, l'adsorbant le plus courant utilisé est le charbon actif, mais, sa performance est limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse. Ceci a encouragé d'autres travaux de recherche qui ont réalisé que l'argile possède, même à l'état brut, de bonnes propriétés adsorbantes [6]. Afin d'élargir le domaine d'application des argiles dans l'adsorption, il s'est avéré nécessaire de remédier au problème de la fermeture de leurs feuillets, intervenant vers 200°C. Cet inconvénient a été surmonté par pontage : l'intercalation de complexes cationiques de grandes tailles, qui par calcination, se transformeraient en piliers d'oxydes, a permis de maintenir leur structure ouverte et de créer une microporosité au sein de l'espace interfoliaire, améliorant ainsi leurs propriétés adsorptives [7]. La possibilité d'incorporer des cations multivalents ou volumineux permet aux argiles d'accroître leur acidité de surface ou leur porosité et devenir ainsi des tamis moléculaires acides à grands pores pouvant se substituer aux charbons actifs [8]. L'ultra dispersion du polycation de fer dans les argiles fournirait des matériaux susceptibles de mieux retenir les cations métalliques divalents polluants tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .... En effet, les surfaces spécifiques importantes de ces matériaux développeraient des groupes superficiels agissant comme coordinats, en plus grande concentration, ce qui permettrait une chimisorption plus conséquente des cations divalents existant dans les eaux de rejets industriels [9]. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que ces complexes inorgano-argileux reviennent moins chers que le charbon actif [10].

L'objectif de notre étude est la valorisation d'une argile très abondante de la région ouest d'Algérie et porte sur l'élimination du cuivre dissous en solution aqueuse par adsorption sur une bentonite modifiée par pontage. En testant l'efficacité des adsorbants argileux modifiés en vue de la rétention du cuivre, différents paramètres réactionnels ont été étudiés (la cinétique d'adsorption, la quantité d'adsorbant, la

concentration initiale de  $\text{Cu}^{2+}$ , le temps d'agitation). Avec les propriétés déterminées, les argiles modifiées sont des matrices très réactives qui peuvent être utilisées dans des processus de traitement des eaux usées.

## II. MATERIELS ET METHODES :

### II.1. Traitement préliminaire:

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite riche en montmorillonite. L'argile brute est broyée et tamisée à une granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . cette opération de tamisage permet de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, feldspath,..) en éliminant les grosses particules correspondantes ; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de traitement. La bentonite subit le premier traitement par une solution de ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Fluka) à 1.5 M dont le but d'avoir une argile saoudique homoionique, le deuxième traitement par une solution de ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96 %, Aldrich), de concentration 0.5 mol/L à 4 mol/L. L'activation acide de la bentonite a pour effet de rendre celle-ci adsorbante grâce à l'augmentation de sa surface spécifique et une répartition microporeuse plus grande.

### II.2. Préparation des Solutions et caractéristiques des réactifs utilisées :

La Solution de Polycations d'aluminium est préparée par la réaction de polymérisation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le tableau 1 et optimisées à différents rapports molaire ( $\text{OH}/\text{Al}=1.2 ; 1 ; 0.8$ ) et ( $\text{OH}/\text{Fe}= 1.8 ; 1.6 ; 1.4$ ). Les polycations de formule  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ont été identifiés grâce à l'analyse par la Spectroscopie  $^{27}\text{Al}$  RMN, désignés quelquefois par  $\text{Al}^{13}$  [6]. Dans cette Synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de nitrate d'aluminium à 0.4 M ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) par une solution d'hydroxyde de sodium à 0.5M ( $\text{NaOH}$ , Fluka) avec un débit discontinu goutte à goutte.

La solution de polycations de fer est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique à 0.4 M ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) par une solution basique à 0.72 M ( $\text{NaOH}$ , Fluka). Le titrage est effectué au moyen d'une ampoule à décanter gouttes à gouttes. Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur mécanique. Nous avons contrôlé quotidiennement l'évolution du pH et la couleur des deux solutions pontantes en fonction des temps de vieillissement selon les conditions présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1. caractéristiques des solutions pontantes préparées.**

<b>Solution pontante</b>	<b>Polycations d'aluminium</b>	<b>Polycations de Fer</b>
Formule des polycations	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [Nistor et al, 2006]	Non identifiant [Bacar et al, 2005]
Symbole	$Al_x(OH)_y$	$Fe_x(OH)_y$
Rapport molaire	OH/Al=1.2	OH/Fe=1.8
Temps de Vieillessement (heures)	48 h	80h

### II.3.Préparation des argiles pontées

Des suspensions d'argiles, déjà traitées à l'acide sulfurique, séchées et broyées, de concentration massique (10g/l) bien homogénéisées pendant une heure, sont titrées goutte à goutte par les solutions pontantes d'aluminium et de fer sous une agitation mécanique (500 tours/minutes) jusqu'à homogénéisation. Le mélange est mis ensuite à dialyser pendant 4 jours contre de l'eau distillée que l'on renouvelle une fois par jour. Le séchage s'effectue à 110 °C, la poudre est calcinée à 500°C, pendant 3 heures, dans un four à moufle. Les Produits obtenus sont des adsorbants argileux à piliers d'oxydes d'Aluminium et de Fer (**Al, Fe - PILCs**).

### II.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux argileux pontés

- La composition chimique de l'argile brute et celle traitée ont été déterminées par la Spectrométrie de Fluorescence X (Princeton Game Technology). Les modifications structurales des argiles modifiées ont été identifiées par :

- La Spectroscopie Infrarouge: les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000  $cm^{-1}$  et 400  $cm^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Nercolet FT-IR 560 couplé à un ordinateur numérique. Les échantillons sont mis sous forme de pastille auto cohérente dans KBr (1%).

- La Diffraction des rayons X : Les spectres de D.R.X ont été enregistrés sur un diffractomètre automatique à anticathode de cuivre excitée sous la tension 40 KV, de marque Philips, l'échantillon est préparé d'après la méthode des pates orientées de la phase argileuse.

Les propriétés physico-chimiques de l'argile brute et modifiée ont été déterminées par:

- La capacité d'échange cationique par l'adsorption du complexe aminé du cuivre; (l'éthylène diamine de cuivre, Prolabo) ;

-L'acidité de surface par l'adsorption d'une solution de (n-buthylamine, Fluka), prise en excès réagit et le reste de la solution est dosé en retour par  $HClO_4$ ;

-La propriété de gonflement par différents solvants organiques sont des produits prolabo;

-La Surface spécifique ( $S_{BET}$ ) par la méthode de BET ;

-La masse Volumique réelle ( $\rho$ ) par la méthode du pycnomètre.

Pour le dosage du cuivre, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau de marque Perkin Elmer type 1100B. La mesure du pH est réalisée avec un pH-mètre digital de laboratoire, Réf : pH 212 HANNA équipé d'une électrode combiné.

### II.5.Procédure expérimentale d'adsorption

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg /L de  $Cu^{2+}$  dans l'eau distillée en utilisant le sulfate de cuivre ( $CuSO_4, 5H_2O$ ). Les expériences d'adsorption, en utilisant les matériaux argileux intercalés au fer et à l'aluminium, ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes : le volume de la solution aqueuse est de 400 ml, la température est fixée à 25°C. La vitesse d'agitation est de 200 tr/min et le rapport solide/liquide égale à 2. Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur statique et sous agitation permanente par mise en contact de 400 ml de solution de cuivre avec des doses croissantes de bentonite modifiées. Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions  $Cu^{2+}$  résiduels permettent de suivre la cinétique d'adsorption du cuivre sur la bentonite.

Au cours de nos essais, différents paramètres opératoires ont été variés. L'influence du temps d'agitation, la dose des bentonites modifiées, le pH (2 à 9) ainsi que la teneur initiale en  $Cu^{2+}$  (20mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l).

III. Resultats et discussions

III.1. Détermination de la composition chimique par fluorescence X de l'argile brute et traitée avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tableau 2. Analyse chimique par fluorescence X de la bentonite brute et de la bentonite traitée avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% poids).

Composition Chimique	Bentonite traité au Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Bentonite traité à H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Bentonite brute (non traité) à pH=9
SiO <sub>2</sub>	61.1%	69.39%	49.74%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.10%	14.67%	18.23%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.84%	1.16%	1.46%
MgO	4.04%	1.07%	3.49%
CaO	1.00%	0.30%	0.66%
Na <sub>2</sub> O	2.15%	0.50 %	0.76%
K <sub>2</sub> O	0.28%	0.79%	0.27%
TiO <sub>2</sub>	0.05%	0.16%	0.048%
SO <sub>3</sub>	0.01%	0.91%	0.05%
As	-	0.05%	-
P.A.F	8.20%	11%	26.21%
Total	100%	100%	99.98%

@P.A.F: perte au feu

D'après les résultats du tableau 2, L'analyse par Fluorescence X a montré l'augmentation du taux de sodium après traitement de l'argile avec le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en comparant avec l'échantillon brute (sa valeur est de 0.76 % passe à 2.15 % à l'état traitée). L'analyse chimique par Fluorescence X a montré l'augmentation du taux de soufre après traitement de l'argile avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'existence du taux de sodium caractérise la montmorillonite traitée au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en comparant avec l'échantillon brute étalon. Selon la composition globale de l'échantillon naturel d'argile, il s'agit d'une montmorillonite .La valeur du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant de l'ordre de 2.72 ce qui caractérise la montmorillonite, selon certains auteurs, lorsque ce rapport varie entre 2 et 5,5.

III.2.Détermination de la capacité d'échange cationique(C.E.C)

Tableau 3 . Résultats de la CEC des échantillons argileux pontées et traitées

Les échantillons	C.E.C [meq/100g]
Ben brute	74
BentH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82
BentH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>1,2</sub>	120
BentH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Fe(OH) <sub>1,8</sub>	129

@bent:bentonite

Les résultats de la C.E.C pour la bentonite brute est en accord avec les données de la littérature, car suivant cette dernière la C.E.C de l'argile non pontée et non échangée varie entre 70 meq/100g et 100 meq/100g selon certains auteurs [1,2] .Pour l'échantillon de la bentonite traitée avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on remarque une bonne C.E.C ;les cations interfoliaires sont plus accessibles à l'échange avec d'autres cations du cuivre qui occupent un volume important à l'intérieur de l'espace interfoliaire.Pour les échantillons des bentonites modifiées ; on remarque une bonne C.E.C due à la présence des piliers (l'intercalation des espèces polymériques cationiques d'aluminium et de fer dans le volume interfoliaire) qui ont espacé le plus possible les feuillets du minéral argileux cela facilite l'opération d'échange de s'effectuer.Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [1,6].

III.3.Test de Gonflement

Tableau 4..Résultats du test de Gonflement

Ddifférents solvants	Bent brute	Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>1,2</sub>	Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Fe(OH) <sub>1,8</sub>
Bent brute	Léger	Léger	Léger
Ethanol	Léger	Léger	Léger
Acétone	Léger	Léger	Léger
Dichloréthane	Léger	Léger	Léger
Ethyléneglycole	Bon	Bon	Bon

@bent:bentonite

L'éthyléneglycole est le meilleur agent de gonflement comparativement aux autres solvants. L'argile mise en contact avec de l'eau ou une solution d'électrolytes, manifeste des propriétés de gonflement, dues à l'insertion de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, se traduisant par une modification de cette distance interfoliaire. De l'eau, des molécules organiques ou des cations

peuvent s'introduire entre les feuillets et provoquent un écartement de ceux-ci

### III.4. Mesure d'acidité de surface

D'après les résultats de l'acidité de surface du tableau 5, on remarque une bonne acidité ; On peut expliquer cela, par le fait, que les espèces que nous appelons "piliers" engendrent une certaine acidité par un apport de protons. La surface argileuse présente une certaine acidité qui est due à la grande partie aux sites acides de Bronsted et de Lewis. L'acidité croît avec l'augmentation des taux de fixation en ions métalliques. Ceci étant dû à un effet additionnel des acidités promues successivement par:

- 1-Le traitement à l'acide sulfurique.
- 2-Le pontage aux polymères hydroxy-métalliques: l'insertion des piliers entre les feuillets du minéral argileux.

Tableau 5. Résultats de l'acidité de surface.

Echantillons	Acidité de surface (meq/g d'argile)
Bent brute	1.05
Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.45
Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>1,2</sub>	1.86
Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Fe(OH) <sub>1,8</sub>	1.80

@bent:bentonite

### III.5. Propriétés physiques de l'argile brute et modifiée

L'analyse des propriétés physiques du matériau argileux brut et modifié du tableau 6, montre une amélioration de la porosité du matériau intercalé comparé au matériau brut, ce qui montre l'accroissement des espaces interlamellaires et l'amélioration de la texture poreuse des matériaux étudiés. La calcination à 500°C de l'argile intercalée fait augmenter la surface spécifique suite à la destruction de la matière organique et parfois des pépites microscopiques de CaCO<sub>3</sub>. Des observations semblables ont été rapportées par Bacar et al, pour l'effet des paramètres de préparation sur les propriétés structurales et texturales des argiles intercalées au fer(III) et par Nistor et al, avec des montmorillonites modifiées avec l'Aluminium et de Fer.

Tableau 6. Caractéristiques physiques de l'argile brute et modifiée.

Les Caractéristiques physiques	Bent brute	Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>1,2</sub>	Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Fe(OH) <sub>1,8</sub>
Masse volumique (ρ, g.cm <sup>-3</sup> )	2.34	2.59	2.62
Surface spécifique (S <sub>EFT</sub> , m <sup>2</sup> /g)	68.25	290	360
Dm pores (A°)	47.6	82.8	88.4
Distance basale (A°)	14.71	20.25	30.23

@bent:bentonite

### III.6. Résultats des diffractogrammes R.X de l'argile modifiée:

L'étude minéralogique par diffraction des rayons x des pates orientées des matériaux argileux pontés par le fer et l'aluminium (Figure N°1 et 2) montre que ces matériaux sont principalement composés d'illite qui se manifeste par l'apparition des pics à 10.099, 4.99 et 3.34 A°, de la kaolinite par l'apparition d'un pic à 2.43 A°, de la montmorillonite par l'apparition d'un pic à 14.71 A° et l'autre à 14.99 A° et l'apparition d'un pic du quartz. Le diffractogramme de l'échantillon argileux intercalé par le fer montre un accroissement de l'espace basale d'environ 20.25 A° et 30.23 A° et le diffractogramme de l'échantillon argileux ponté à l'aluminium montre un accroissement de l'espace interfoliaire de 20.25 A°. Ces espacements basaux obtenus pour les feuillets des matériaux argileux intercalés confirment le grand développement du réseau microporeux et les grandes surfaces spécifiques. On peut donc conclure qu'il y a une amélioration de la texture poreuse (une structure microporeuse rigide). La calcination provoque donc à la fois la perte des hydroxyles du fer et de l'aluminium intercalés.

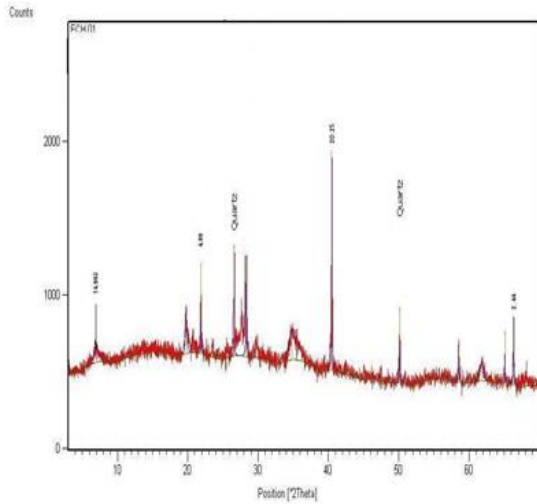


Figure 1. Diffractogramme du matériau Argileux ponté à l'aluminium

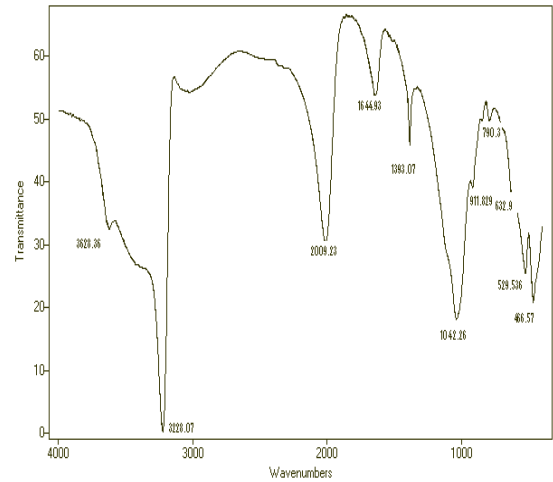


Figure 4. Spectre infrarouge du matériau argileux ponté au Fer:  $BentH_2SO_4Fe(OH)_{1,8}$

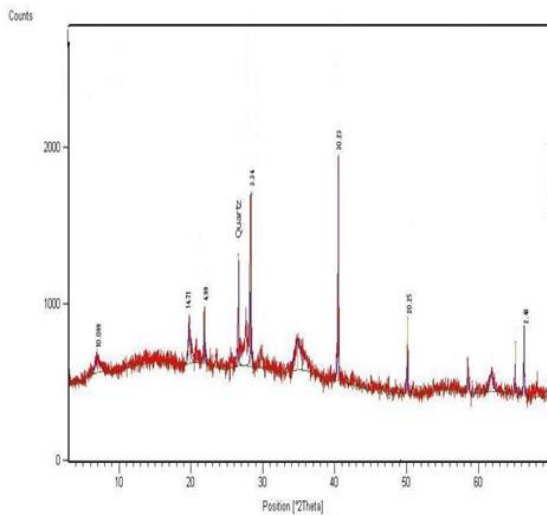


Figure 2. Diffractogramme du matériau Argileux ponté au Fer.

### III.7. Etude par Infrarouge des modifications structurales des matériaux argileux pontés

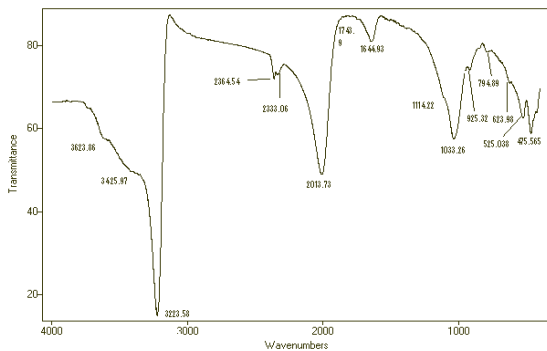


Figure 3. Spectre infrarouge du matériau argileux ponté à l'Aluminium:  $BentH_2SO_4Al(OH)_{1,2}$

La Spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution et de suivre les changements structuraux au cours de la modification et le pontage. L'examen des deux spectres (Figure N°3 et 4), fait apparaître des bandes d'absorption sont: Les bandes de Vibrations [Al-OH-Al] de valence à  $3623.86\text{ cm}^{-1}$  et de déformation de  $916.023$  à  $925.32\text{ cm}^{-1}$ , figurant dans ce Spectre, indiquent que l'argile est dioctaédrique.

#### Groupement OH

Les Spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre  $3000-3800\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ . La bande qui s'étale entre  $1600-1750\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La bande située dans l'intervalle  $3000-3800\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense des épaulements à  $3625$  et  $3200-3450\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnées à  $1\text{ Al} + 1\text{ Mg}$  ( $3640-3623\text{ cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{ Al}$  ( $3623\text{ cm}^{-1}$ ). Les vibrations de déformations des molécules  $H_2O$  sont caractérisées par la bande située entre  $3389-3452\text{ cm}^{-1}$ . La bande centrée entre  $1388-1644\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $H_2O$  adsorbées entre les feuillets.

#### Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes: La bande intense située entre  $900-1200$  est centrée vers  $1042\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans le cas de l'argile purifiée (mont-Na), elle est située vers  $1037$  et  $1033\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes situées à  $525.038$ ,  $525.04$  et  $466.57$ ,  $475.565$ ,

471.067  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuée respectivement aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{SiOAl}^{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Si-O-Fe}$ .

### Liaisons $\text{Me}^{\text{VI}}\text{-OH}$ (Me =Al, Mg, Fe)

Les bandes de vibrations des Al-OH sont observées entre 910 et 916.323  $\text{cm}^{-1}$  pour les bentonites pontés. L'intensité des bandes attribuées à Si-O et Al-O de Vibrations ont été légèrement réduite pendant le processus de pontage. La diminution de leur intensité est due à la réaction de déshydroxylation produite lors du pontage. Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 790.30, 794.89  $\text{cm}^{-1}$  et 916.323, 920.8, 925.32  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (Confondues avec celle de SiO) sont localisées à 529.53  $\text{cm}^{-1}$ .

## III.8. Etude de l'adsorption du cuivre des matériaux Argileux modifiés

### III.8.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en solution sur le matériau argileux ponté au fer dans les conditions opératoires suivantes : concentration de l'ion métallique est 40 mg/l, le volume de la solution aqueuse est de 400 ml, la température est fixée à 25°C, la vitesse d'agitation est de 250 tr/min, le rapport solide/liquide=2, le pH=6. La fixation du Cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  augmente au cours du temps, elle est rapide pendant les premières 50 mn. On remarque d'après l'allure de la courbe de la figure N°5 que la saturation des surfaces des adsorbants argileux est atteinte après 60 mn.

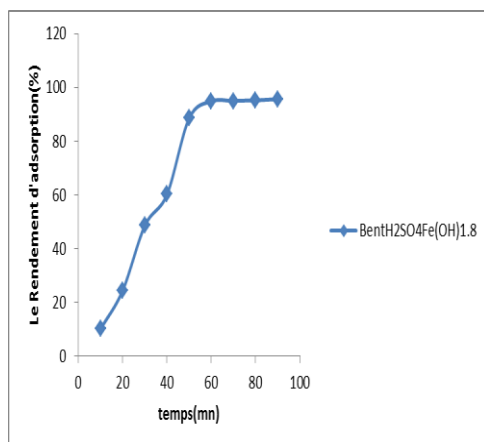


Figure 5. variation du rendement d'adsorption en fonction du temps,  $[\text{Cu}^{2+}]$ :40 mg/l,  $T= 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ , Adsorbant;  $\text{BentH}_2\text{SO}_4\text{Fe}(\text{OH})_{1,8}$

### III.8.2. Effet du temps d'agitation pour différentes concentrations initiales :

La concentration initiale de la solution est l'un des paramètres les plus importants qui influe sur le système d'échange d'ions et d'adsorption. D'après les résultats de la figure N°6, il ressort que le taux d'adsorption augmente rapidement au cours du temps pendant les premières 60 mn; c'est le temps qui correspond à la saturation de la surface des adsorbants argileux. Une concentration optimale dans ces conditions d'adsorption est de 40 mg/l en cuivre, la masse d'adsorbant est de 800 mg et le pH=6.

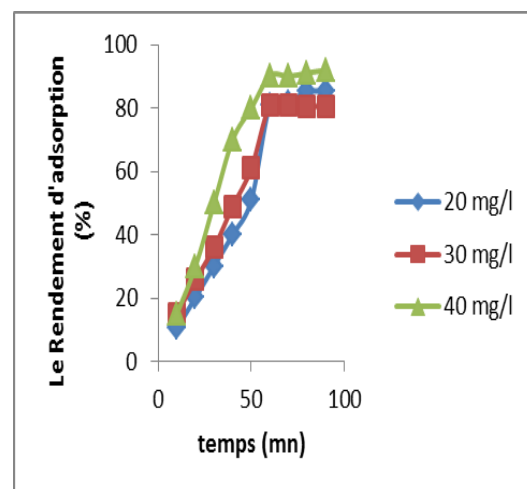
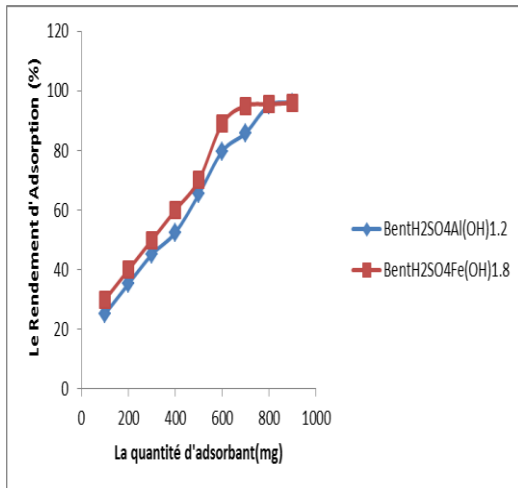


Figure 6 . la variation du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation pour différentes concentrations initiales,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ , Adsorbant;  $\text{BentH}_2\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_{1,2}$

### III.8.3. Effet de quantité d'adsorbant argileux

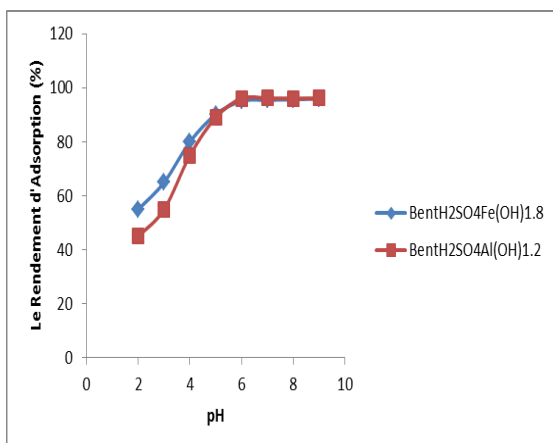
L'effet de la quantité d'adsorbant permet de déterminer la quantité de l'argile pontée nécessaire pour fixer le maximum d'adsorption du cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ . La courbe expérimentale de la Figure N°7 semble être linéaire. Pour avoir une adsorption complète il faut augmenter la quantité d'adsorbant, donc un rendement d'adsorption élevé pour une masse d'adsorbant optimale de 800 mg pour un pH=6. L'eau usée synthétique est analysée avant et après adsorption.



**Figure 7.** la variation du rendement d'adsorption en fonction de la quantité d'adsorbant pour les deux adsorbants argileux,  $[Cu^{2+}] = 40 \text{ mg/l}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

### III.8.4. Effet du pH

Au vu des résultats précédents, on peut conclure que le pH est un paramètre fondamental pour le déroulement de la réaction d'élimination du cuivre sur la bentonite modifiée. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cuivre (40 mg/l) en présence d'une masse de bentonite modifiée de 800 mg. Le pH est ajusté dans une gamme de (2, 3, 4, 5, 6, 7,8 et 9), est maintenu constant durant les premières 60 mn d'agitation en ajoutant du NaOH (0.1 M) ou HCl (0.1M). Sur le graphe ci-dessous de la Figure N°8, nous présentons l'évolution des rendements d'adsorption à différents pH. Les résultats obtenus de la Figure N°8, montrent que l'adsorption est optimum pour un  $\text{pH} = 6$  pour les deux matériaux argileux modifiés par le Fer et l'aluminium.



**Figure 8 .** Effet du pH sur le Rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur deux adsorbants pontés de masse: 800 mg,  $[Cu^{2+}] = 40 \text{ mg/l}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## IV. Conclusion

Ce travail montre clairement qu'on peut appliquer une argile algérienne dans l'élimination des ions Cu (II) issues de solutions aqueuses. La caractérisation physico-chimique de ces argiles (brute et modifiées) a montré que l'argile utilisée est constituée en majorité de montmorillonite (75 %) et contenant des impuretés (1.02 %), essentiellement du quartz (1.0%).

L'objectif principal de cette étude est le mode de préparation et l'application des argiles pontées à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Dans le procédé de préparation de la solution pontante, les principaux facteurs importants qui gèrent la polymérisation des deux ions métalliques étudiés Al (III) et Fe(III). Ces facteurs sont la concentration en ion métallique, le rapport molaire OH/Me, le temps de maturation des solutions pontantes et la vitesse d'agitation.

Les résultats de la caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées aux différents polycations métalliques présentent des surfaces spécifiques et des stabilités thermiques élevées et peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation.

Nous avons réussi à préparer des argiles à piliers avec de grands espacements basaux variant entre 20 à 30 Å° selon la nature du complexe polycationique intercalé.

L'analyse texturale par la méthode BET et par la DRX, nous a permis de confirmer la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport à l'argile naturelle, provoquée par l'intercalation de gros piliers métalliques.

L'analyse structurale par infrarouge a montré que l'intensité des bandes attribuées à Si-O et Al-O de Vibrations ont été légèrement réduite pendant le processus de pontage. La diminution de leur intensité est due à la réaction de déshydroxylation produite lors du pontage.

Notre étude a consisté en la réalisation des essais d'élimination des ions Cu(II) sur des argiles à piliers d'Aluminium et de Fer. Au cours de nos essais, différents paramètres ont été étudiés tels que ; la quantité d'adsorbant argileux, le temps d'agitation, la concentration initiale des ions Cu(II) et le pH de la solution.

L'étude cinétique de l'adsorption du cuivre sur l'argile modifiée a montré que l'équilibre est atteint après 60 mn.

Un rendement d'adsorption élevé a été enregistré pour des conditions optimales suivantes à la température  $T = 25^\circ\text{C}$  et le rapport solide/liquide = 2 : la concentration initiale de l'ion  $Cu^{2+} = 40 \text{ mg/l}$ , la quantité d'adsorbant argileux = 800 mg, le  $\text{pH} = 6$ . Avec les propriétés déterminées, les argiles pontées



sont des matrices (nanomatériaux) très réactives qui peuvent être utilisées dans des processus de dépollution.

#### V. Références bibliographique

1. Baccar, N. Batis, A. Ghorbel., (2005), Effet des paramètres et du protocole de Préparation sur les propriétés Structurales et Texturales des Argiles Intercalées au fer (III).Journal de la société Chimique de Tunisie.7.173-186.
2. Bennani, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse., (2010), Elimination du colorant Basique Bleu de méthylène en solution aqueuse par l'argile de SAFI. Revue des Sciences de l'eau. 23(4), pp. 375-388.
3. Gannouni, H. Ben Amor, M. Chlendi., (2010), Etude de l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  en solution aqueuse sur une argile naturelle. Annale de Chimie – Science des Matériaux. Vol.35 (4), pp.235-248.
4. Alemayehu, D. Singh, Dejene, S.K. Tesse, A. (2012), Assessment of the Adsorption Capacities of Fired Clay Soils From Jimma (Ethiopia) For the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution. Universal Journal of Environmental Research and Technology. Vol. 2(5), pp.411-420.
5. Chen, D. Chen, J. Luan, X. Haipeng, J. (2011), Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. Chemical engineering journal .vol.171 pp.1150-1158.
6. Nistor, D. I. Miron, N. D. Siminiceau, I. (2006), Préparation des Argiles Pontées d'origine Roumaine avec des Polycations d'Aluminium et de Fer. Scientific Study and Research .Vol.VII (3), pp.1582-5404.
7. Mohellbi, F. Bouchehou, A. Harbi, N. Hadjoudj, R. Chitour, C.E. (1999), Etude de la Purification d'Huiles Usagées de Type Moteur au Moyen d'une Argile Montmorillonitiques. Oil and Gas Science and Technology – Rev.IFP, Vol.54 (3), pp.403-418.
8. Eloussaief, M. Benzina, M. (2010). Efficacité des Argiles Naturelles et Activées par un Acide pour l'élimination de Pb(II) à partir des solutions Aqueuses. Journal of Hazardous Materials.Vol.178 (1-3), pp.753-757.
9. Boualla, N. Benziane, A. (2011), Etude Expérimentale Sur L'élimination des nitrates par adsorption sur des Argiles Activées et Non Activées de La Sebka d'Oran. Afrique Science .vol.07 (2), pp. 56-73.
10. Guiza, S. Bagane, M. ,(2013), Etude Cinétique de L'Adsorption du rouge de Congo sur Une Bentonite locale. Revue Des Sciences De l'Eau /Journal Of Water Science .Vol. 26 (1), PP.39-50.

**Please cite this Article as:**

Cherifi-Naci, H., Boughrara, S., Louhab, K., Efficacité des Argiles à Piliers d'oxydes d'Aluminium et de Fer pour l'élimination du Cu (II) à partir des Solutions Aqueuses, **Algerian J. Env. Sc. Technology**, 1:3 (2015) 74-82