

## Efficacité des Complexes Organo/Inorgano Argileux pour l'élimination des métaux lourds à partir des solutions aqueuses

H. Cherifi-Naci<sup>(1,2)\*</sup>, K. Louhab<sup>2</sup>

1. Laboratoire de recherche en Technologies Douces, Valorisation, physico-chimie des Matériaux Biologiques et Biodiversité. (LTDVPMBB), Faculté de Sciences, Université de Boumerdes, Boumerdes 35000.Algérie.
2. Laboratoire de Recherche de Technologie Alimentaire, Faculté des Sciences de L'ingénieur, Université de Boumerdes, 35000, Algérie.

\*Corresponding author: cherifi1ch@gmail.com

### ARTICLE INFO

#### Article History :

Received : 07/07/2018

Accepted : 16/02/2019

#### Key Words:

Activation; Synthesis;  
Characterization; Silver-  
pillars; complex  
organic/inorganic clays;  
Complexation.

#### Mots clés :

Activation ; Synthèse ;  
Caractérisation ; Les piliers  
d'Argent ; Les Complexes  
organo/inorgano Argileux;  
Complexation.

### ABSTRACT

**Abstract:** The objective of our study is the valorization of clay of the western region of Algeria in the environmental field. The experimental study is to determine the optimal activation conditions (concentration: 3 M at temperature  $T = 70^{\circ} \text{C}$ , activation time = 4h, adsorbed  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.45 \text{ meq} / \text{g}$  clay, CEC = 52 meq/100 g clay) to Achieve an adequate activated bentonite aimed to apply for pillaring operation with Silver polycations followed by a quaternation reaction. The Silver pillared clays and quaternary ammonium function thus obtained were characterized by different techniques (DRX, XRF and SEM) and physico-chemical analysis (CEC, specific surface area:  $S_{\text{BET}}$  and surface acidity). The d-spacing of bentonites pillars silver and that functionalized in the range of  $25.01^{\circ} \text{A}$  and  $37.01^{\circ} \text{A}$ , respectively. The specific surface area of the silver pillared clay and that functionalized are of the order of  $840 \text{ m}^2 / \text{g}$  and  $858.22 \text{ m}^2 / \text{g}$ , respectively. We have performed tests for removing heavy metals on complex organic / inorganic clays; they turn out to be very good adsorbents and complexation of heavy metals. With specific properties, the complexing clay matrices are highly reactive nanomaterial's and can be used in industrial wastewater treatment process.

**Résumé :** L'objectif de notre étude est la valorisation d'une argile de la région ouest d'Algérie dans le domaine de l'environnement. L'étude expérimentale consiste à déterminer les conditions optimales d'activation (concentration : 3M à la température  $T=70^{\circ}\text{C}$ , temps d'activation=4h, quantité d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  adsorbée=1.45meq/g d'argile, CEC=52meq/100g d'argile) en vue d'obtenir une bentonite adéquate et prête à l'opération de pontage par des polycations d'Argent suivi d'une réaction de quaternation. Les argiles à piliers d'Argent et à fonction Ammonium quaternaire ainsi obtenues ont été caractérisées par des techniques : (XRF, DRX et le MEB) et par des analyses physico-chimiques (CEC, surface spécifique, et l'indice d'acidité). Les distances basales des bentonites à pilier d'argent et celle fonctionnalisées sont de l'ordre de  $25.01^{\circ}\text{A}$  et  $37.01^{\circ}\text{A}$ , respectivement. Les surfaces spécifiques de l'argile à pilier d'argent et celui fonctionnalisé sont de l'ordre de  $840 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $858.22 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. Nous avons réalisé des essais d'élimination des métaux lourds sur les complexes organo/inorgano argileux, ces

---

*derniers sont de très bons agents d'adsorption et de complexation des métaux lourds. Avec les propriétés déterminées, les matrices argileuses complexantes sont des nanomatériaux très réactifs et peuvent être utilisés dans des processus de dépollution des eaux usées industrielles.*

---

## I. Introduction

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [1]. Ces dernières, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [2]. Aujourd'hui, les argiles sont encore l'une des plus importantes matières premières industrielles. Leurs utilisations comme adsorbants, présentent un intérêt dans le traitement des eaux. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g) et de grandes capacités d'échange cationique et ils peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption [3]. Des groupements hydroxyles de surface formés par hydratation, permet l'adsorption de cations métalliques [4,5]. Les argiles échangées présentent une acidité de surface comportant des centres acides de types Bronsted et de Lewis et peuvent, par conséquent, avoir une activité d'adsorption appréciable, l'introduction de cations bivalents et trivalents dans les structures des argiles de type bentonite a pour effet de promouvoir les propriétés adsorptives de ce matériau [6, 7,8].

Les argiles se caractérisent par leur capacité d'adsorber les métaux, ainsi que les substances organiques contenus dans des solutions aqueuses. Cette propriété est due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Leur importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé [9,10]. Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique élevée, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture inter-cristalline et leur composition chimique [11]. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini des argiles traitées ; la substitution des

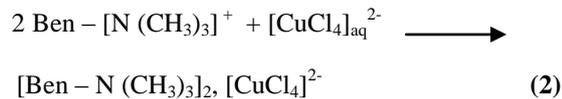
cations échangeables, l'insertion de molécules organiques et inorganique et l'activation par acide se pratique de plus en plus sur les matériaux argileux [12]. Les argiles activées par attaque acide sont généralement employées pour la préparation des terres décolorantes, des adsorbants pour la dépollution des eaux usées industriels et des catalyseurs acides [13].

Dans le domaine de l'adsorption, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, Quelques autres chercheurs ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux"(COIA) ou argiles pontées mixtes destinées exclusivement au traitement des eaux usées par adsorption [14].

La complexation des métaux lourds avec le NaCl en milieu acide ou amphotère , peut être appliquée pour la purification des eaux usées industrielles , dans ce milieu les métaux lourds forment des complexes avec le NaCl et ces derniers peuvent être éliminés par les échangeurs d'anions solides , la nature des substituants dans le réactif argileux à une grande influence sur la stabilité des complexes [15]. On fait parfois appeler l'adsorbant organo-inorgano- argileux utilisé l'échangeur d'anions solide, on peut associer sa fonction ammonium quaternaire R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ou R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> à des anions minéraux. Les métaux lourds présents dans les eaux usées forment des complexes anioniques avec les iodures, les cyanures, les chlorures... etc [16]. Le mécanisme de complexation peut être expliqué de la manière suivante : La fonction ammonium quaternaire ayant une charge positive dans un milieu neutre ou acide, forme des composés associés avec les complexes anioniques des métaux lourds sous forme ; d'iodures de métaux ou des chlorures de métaux ...etc. Par exemple : dans notre cas l'agent complexant utilisé est le NaCl .Le métal Cuivre se trouve sous forme de complexe anionique en solution aqueuse comme le montre le mécanisme de complexation (1) suivant :



Le complexe anionique  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  forme un composé associé avec la fonction ammonium quaternaire du réactif polymérique argileux ; suivant le schéma réactionnel (2) suivant :



Il se passe pratiquement le même processus d'adsorption et de complexation des métaux lourds présents dans les solutions des eaux usées industrielles et synthétiques sur des argiles modifiées.

## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1. Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un lot de bentonite riche en montmorillonite et provenant du gisement de Maghnia « ouest d'Algérie ». 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 subi le premier traitement par une solution de  $(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Fluka})$  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 0.25 mol/L à 4.5 mol/L et à différentes températures (25°C, 40°C, 70°C), dans les proportions de 10 g d'argile pour 500 ml de solution pendant 4h . L'activation 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 utilisés

La solution de polycations d'Argent est préparée en titrant une solution de nitrate d'Argent à 0.5 M  $(\text{AgNO}_3, \text{Prolabo})$  par une solution basique à 0.84 M  $(\text{NaOH}, \text{Fluka})$  .Le titrage est effectué au moyen d'une ampoule à décanter gouttes à gouttes. Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisé par un agitateur mécanique muni d'une tige

en métal afin d'éviter la formation du précipité de l'hydroxyde métallique. Nous avons contrôlé quotidiennement l'évolution du pH et la couleur de la solution pontante en fonction du temps de vieillissement selon les conditions présentées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1.** Caractéristiques de la solution de polycations d'Argent.

Solution intercalaire pontante	Polycations d'Argent (Piliers d'argent)
Formule de polycations	Nanoparticules identifiantes à l'heure actuelle [7]
Symbole	Agx (OH)y
Rapport molaire	OH/Ag = 1.6
Temps de vieillissement	90 h

### II.3. Préparation de l'argile pontée

Des suspensions d'argiles, déjà traitées à l'acide sulfuriques séchées et broyées, de concentration massique (10g/l) bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte par la solution de polycations d'Argent 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 (Ag-PILCs).

### II.4. Fonctionnalisation des Argiles pontées par une fonction Ammonium Quaternaire

Dans une Ampoule à décanter de 250 ml, on mélange 5g d'argile pontée aux polycations d'Argent avec 50 ml d'éthylène glycole. Après gonflement, on additionne 29 ml d'une solution méthanolique de (triméthylamine à 20 %, Flucka). L'Ampoule est hermétiquement fermée, l'ensemble est porté à 40 °C pendant 5 heures. Le contenu de l'ampoule est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite mélangé avec 50 ml d'une solution de NaOH à 4 %. Après 24 heures, le matériau argileux à fonction ammonium quaternaire obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, est soumis à une filtration sous vide et séchage à 120°C pendant 48 h. Le produit obtenu est le complexe organo/inorgano Argileux ou argile pontée mixte.

## II.5. Caractérisation physico-chimique des matériaux argileux

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

- 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.

-La morphologie des matériaux argileux modifiés a été déterminée sur un **M.E.B** de marque Philips L20 de la série XL 20 équipé d'un appareil photographique de Marque PENTAX.

-Pour le dosage des métaux lourds, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau de marque Perkin Elmer type 1100B.

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

- La capacité d'échange cationique par l'adsorption du complexe aminé du cuivre ; (l'éthylène diamine du 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  $\text{HClO}_4$  ;

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

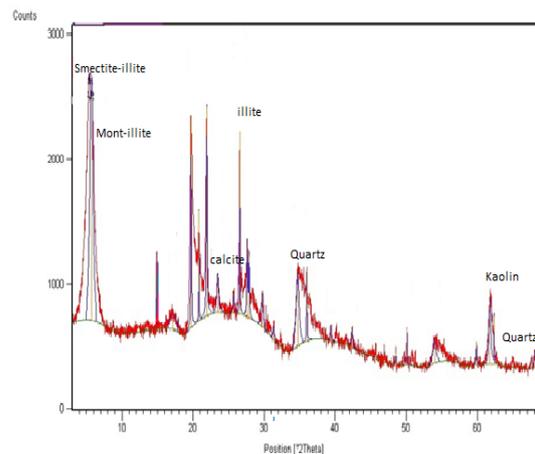
La mesure du pH est réalisée avec un pH-mètre digital de laboratoire, Réf : pH 212 HANNA équipé d'une électrode combiné.

## II.6. Procédure expérimentale d'adsorption

Des expériences ont été réalisées en régime statique pour voir l'influence des adsorbants argileux modifiés sur le rendement d'adsorption des métaux lourds à partir des solutions aqueuses synthétiques et industrielles .On prend des béchers et on met dans chacun 2g d'adsorbant argileux modifié ;  $\text{bentH}_2\text{SO}_4\text{Ag}(\text{OH})_{1,6}[\text{N}-(\text{CH}_3)_3]^+$  et 20 ml des solutions des métaux lourds synthétiques et industrielles (10 ml de solution de chaque solution est ajoutée à 10 ml d'une solution de NaCl à 2 M) ,ensuite on met directement les 4 béchers sous agitation pendant des temps bien déterminés (15 mn , 35 mn , 45mn , 60 mn) puis on filtre ; le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique.

## III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1. Détermination de la composition minéralogique de l'argile brute



**Figure 1.** Diffractogramme de rayons X de l'argile locale brute.

Le diffractogramme R X (Figure 1) met en évidence des pics d'intensité importante caractérisant de la smectire (montmorillonite) et illite en quantités majoritaires ,la calcite, le quartz et la kaolinite en quantités minoritaires .Ce Spectre de DRX sur lame orientée à l'air confirme que l'argile brute est un inter stratifié smectite-illite à dominance montmorillonite-illite et la calcite-illite renfermant la kaolinite, et le quartz comme impuretés. Il est à signaler que l'argile, renferme une fraction montmorillonitique (smectitique) importante, se prête généralement à une activation à l'acide qui conduit à l'augmentation de leur surface spécifique et leur acidité de surface. La connaissance de la quantité totale d'acide sulfurique consommée au cours de l'activation, la détermination de la composition chimique de la structure cristalline de l'argile activée sont des données très importantes pour le choix des conditions d'attaque les plus favorables conduisant à l'objectif recherché par l'activation de l'argile.

### III.2. Influence de la quantité d'acide sulfurique intervenant dans le processus d'activation en fonction de la température et de la concentration de la solution d'attaque

L'activation par l'acide sulfurique est généralement réalisée dans des conditions d'attaque très sévères (température pouvant atteindre jusqu'à 90°C, concentration de la solution acide allant jusqu'à 15 N et une durée d'attaque très longue arrivant jusqu'à 10 heures) [3,4]. Dans ces conditions l'argile subit des modifications chimiques très profondes conduisant généralement à la destruction

de son réseau cristallin [2,5]. Afin de limiter la destruction du réseau cristallin de l'argile, nous avons choisi de travailler dans un domaine de concentration d'acide sulfurique variant de 0.25 mol/L à 4.5 mol/L, dans un intervalle de température allant de 25°C à 70 °C. La durée de l'activation est fixée à 4 heures. La figure 2 ; traduit la variation de la quantité d'acide sulfurique adsorbée à la surface de l'argile, exprimée en milliéquivalent par un gramme d'argile, en fonction des paramètres température et concentration. Cette quantité augmente aussi bien avec la température qu'avec la concentration de la solution d'attaque. Compte tenu du mécanisme d'attaque, une partie de l'acide sulfurique, adsorbée à la surface du solide, assure l'échange des cations métalliques interfoliaires de l'argile contre les protons  $H^+$  avec la formation de sulfates métalliques qui sont solubles dans la solution d'attaque ce processus fait diminuer la C.E.C des argiles activées. Pour valider ce mécanisme nous avons déterminé les compositions chimiques des argiles après leur activation.

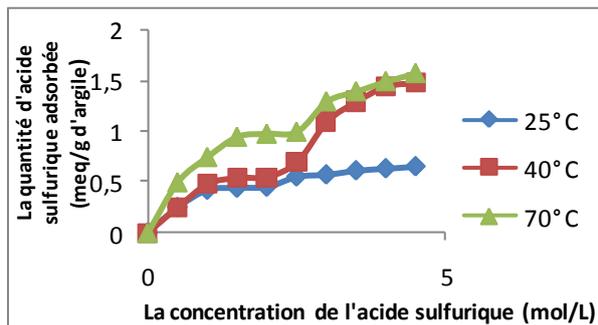


Figure 2. Variation de la quantité d'acide sulfurique intervenant dans le processus d'activation en fonction de la température et de la concentration de la solution d'acide sulfurique.

### III.3. Composition chimique élémentaire des argiles activées par XRF en pourcentage atomique et à différentes concentrations et à différentes températures

La composition chimique de l'argile locale brute et des argiles activées sous différentes conditions expérimentales sont déterminées par XRF (% atomique) et présentées dans le **tableau 2**. Les résultats obtenus montrent que les compositions chimiques des argiles activées à différentes concentrations subissent une modification très profonde par rapport à celle de l'argile brute. La présence du soufre dans toutes les argiles activées confirme le processus d'adsorption, l'acide sulfurique adsorbé à la surface de l'argile fait partie du solide et figure dans sa composition chimique. L'augmentation du pourcentage atomique du soufre montre que la quantité d'acide adsorbé augmente avec la concentration de la solution d'acide qu'avec la température. D'après les résultats du **tableau 2**. On note, parallèlement à l'augmentation du pourcentage de soufre, une diminution graduelle des pourcentages relatifs aux cations interfoliaires ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) et structuraux ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Mg^{2+}$ ) traduisant la dissolution progressive de la couche octaédrique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [1.2], qui ont montré que la cinétique d'attaque augmente avec la concentration de l'acide et la température quelle que soit l'argile utilisée. Par ailleurs, la comparaison de la composition chimique de l'argile brute et celle de l'argile activée puis lavée plusieurs fois jusqu'à la disparition des ions sulfates (**2M-70 C°**)\*, permet de mettre en évidence une perte assez importante au niveau des cations structuraux dans la composition Chimique de l'argile activée.

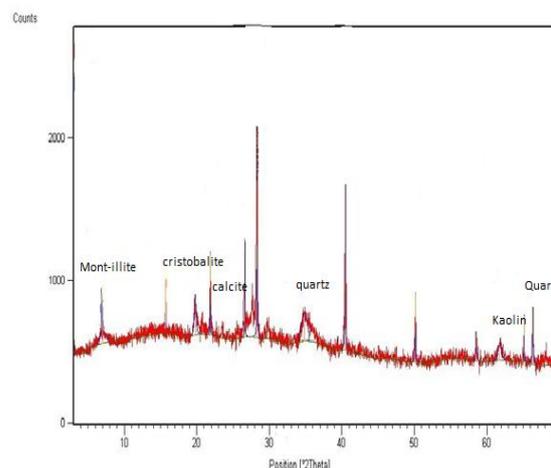
**Tableau 2.** Analyse chimique élémentaire (en pourcentage atomique) par XRF des bentonites activées à différentes concentrations d'acide sulfurique et à différentes températures

Conditions	Compositions Chimiques par Fluorescence X (% Pourcentage atomique)									CEC (meq/100g)
	Na	O	S	Al	Fe	Mg	Si	K	Ca	
<b>d'Activations</b>										
<b>L'argile brute</b>	46	-	7.2	5.5	2.5	22.2	2.0	13.1	1.18	<b>86</b>
<b>0.5 M/25°C</b>	45	3.2	7	5.2	2.3	23.2	1.8	11.2	0.91	<b>82</b>
<b>0.5 /70°C</b>	44	3.5	6.8	5.1	2.2	24.4	1.68	10.8	0.81	<b>82</b>
<b>1M/25°C</b>	45	4.5	6.6	4.8	2	25.4	1.4	09.7	0.75	<b>75</b>
<b>1M/70°C</b>	44	5.7	6.2	4.7	1.8	26.2	1.2	09.3	0.65	<b>70</b>
<b>2M/25°C</b>	43	7.2	5.9	4	1.5	30	1.1	7.16	0.54	<b>68</b>
<b>2M/70°C</b>	42	-	5.2	3.3	1.3	32.4	1	6.37	0.39	<b>60</b>
<b>3M/25°C</b>	<b>41</b>	<b>9.2</b>	<b>4.6</b>	<b>2.9</b>	<b>1.0</b>	<b>37.3</b>	<b>0.78</b>	<b>5.82</b>	-	<b>58</b>
<b>3M/70°C</b>	<b>40</b>	<b>10.1</b>	<b>4.5</b>	<b>2.7</b>	<b>0.95</b>	<b>35.2</b>	<b>0.51</b>	<b>4.25</b>	-	<b>52</b>
<b>4M/25°C</b>	39	11.1	3.9	2.6	0.88	36.7	0.4	3.96	-	<b>46</b>
<b>4M/70°C</b>	38	12.8	3.7	2.4	0.78	36	0.39	9.94	-	<b>40</b>
<b>4.5/25°C</b>	37	13.7	3.2	2.3	0.75	35.8	0.38	3.92	-	<b>38</b>
<b>4.5/70°C</b>	<b>36</b>	<b>14.7</b>	<b>3.05</b>	<b>2.04</b>	<b>0.70</b>	<b>34</b>	<b>0.37</b>	<b>3.16</b>	-	<b>35</b>

### III.4. Détermination de la composition minéralogique de l'argile activée à 3M

Les modifications structurales et texturales subies par ce matériaux activé à 3 M, T= 70° C, ont été suivies par diffraction des rayons X sur la figure.3. Il ressort de ces investigations que l'activation à l'acide sulfurique provoque une dissolution partielle de la Smectite se traduisant par la diminution de l'intensité du pic de la montmorillonite, tandis que les minéraux qui lui sont associés (cristobalite, quartz, calcite et kaolinite) ne subissent pas d'altération notable. Cette dissolution partielle, plus marquée à partir des échantillons d'argile activée à 3M/25°C et 3M/70°C (résultats du tableau 2), s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique qui passe de 68.25 m<sup>2</sup>/g de l'état brute à 200.01 m<sup>2</sup>/g à l'état activée à une concentration de 3M et à la température 70°C. Le caractère non- structural des cations échangeables (interfoliaires) offre des possibilités plus simples de leur remplacement par des ions positifs tels que les protons (H<sup>+</sup>) ; l'Activation acide procède à l'échange ionique des cations interfoliaires par les protons, il s'ensuit une baisse des valeurs de la capacité d'échange cationique des matériaux activés (résultats du tableau 2), l'augmentation de la surface spécifique des argiles activées avec l'augmentation de la

concentration de l'acide indique que ces matériaux peuvent subir des traitements à des concentrations en acide plus élevées. Les propriétés de surfaces ainsi identifiées montrent que ces matériaux activés peuvent être considérés comme des adsorbants prometteurs pour l'élimination des métaux lourds.



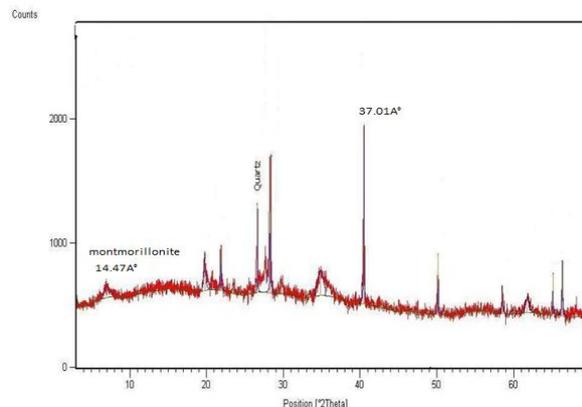
**Figure 3.** Diffractogramme de rayons X de l'argile activée à 3M à T=70°C

### III.5. Détermination des propriétés texturales des matériaux argileux brute et modifiés

**Tableau 3.** Résultats de la CEC, l'indice d'acidité, la distance basale et la surface spécifique des échantillons argileux modifiés

Echantillons	C.E.C [meq/100g d'argile]	L'indice d'acidité [meq/g d'argile]	La Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	La distance basale (Å) <sup>o</sup>
Bent brute	86	1.05	68.25	14.47
Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 3M, T = 70°C	52	1.45	200.01	15.74
BentH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag(OH) <sub>1.6</sub>	128	1.69	840	25.01
Bent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag(OH) <sub>1.6</sub> [N- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	137.8	1.79	858.22	37.01

D'après les résultats du tableau 3, on remarque une bonne acidité ; 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 : le traitement à l'acide sulfurique, le pontage aux nanoparticules métalliques (l'insertion des piliers d'Argent entre les feuillets du minéral argileux) et la fonctionnalisation des adsorbants argileux modifiés (présence de la fonction Ammonium Quaternaire protonisée). On remarque une bonne C.E.C due à la présence des piliers d'argent et la fonction ammonium quaternaire dans le volume interfoliaire qui a espacé le plus possible les feuillets du minéral argileux cela facilite le phénomène d'échange. Les propriétés physiques et texturales des matériaux argileux modifiés du tableau 3 et la figure 4, montre une amélioration de la surface spécifique et de la distance basale comparativement au matériau brute, ce qui conforme l'accroissement des espaces interlamellaires et l'amélioration de la structure poreuse des matériaux étudiés.



**Figure 4.** Diffractogramme de R X de la Composition minéralogique du matériau Argileux ponté au métal argent et fonctionnalisé ; BentH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>Ag(OH)<sub>1.6</sub> [N-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

### III.6. Caractérisation des adsorbants argileux modifiés au Microscope électronique à balayage

L'échantillon à pilier d'argent et celui fonctionnalisé ont été étudiés par le microscope électronique à balayage et sont représentés sur les photos des figures 5 et 6. Ces figures montrent la présence d'un réseau réticulé et microporeux (l'intercalation des nanoparticules d'argent entre les feuillets du minéral), leur grand pourcentage de réticulation (pontage) lui confère cette forme de nature rigide et compacte ; ce qui confirme les résultats de la caractérisation de la texture des matériaux pontés et fonctionnalisés. Ces observations ont été confirmées sur toutes les surfaces des particules des matériaux modifiés.

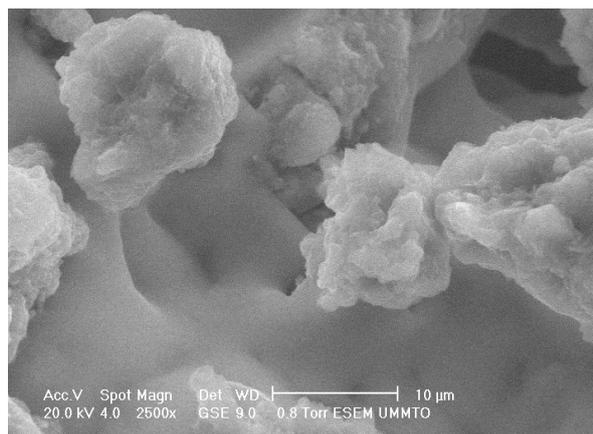


Figure 5. Imagerie par le M.E.B de l'échantillon argileux à pilier d'argent ;  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$

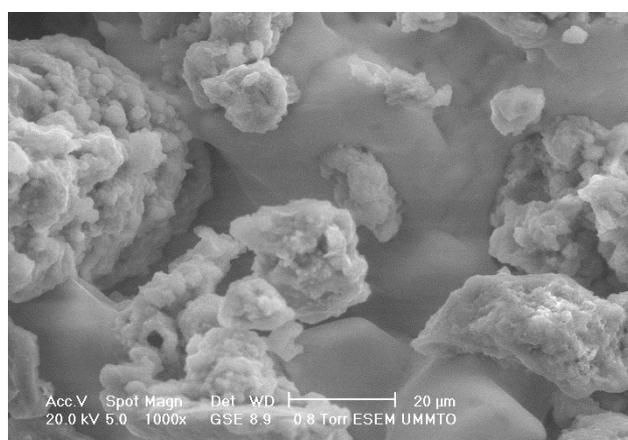


Figure 6. Imagerie par le M.E.B de l'échantillon ponté et fonctionnalisé (complexe organo/inorgano) ;  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$

### III.7. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les matériaux argileux modifiés

#### III.7.1. Influence du temps de contact sur le traitement d'une eau usée synthétique contenant différents métaux lourds en régime statique, l'Adsorbant est : $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$

Des expériences ont été réalisées en régime statique pour voir l'influence du temps de contact entre le complexe argileux modifié et l'eau usée sur le rendement d'adsorption. On prend 4 béchers et on met dans chacun 2g d'adsorbant argileux modifié ;  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$  et 20 ml des solutions synthétiques des sels de plomb, d'étain, de mercure et de zinc, ensuite on met directement les 4 béchers sous agitation pendant des temps bien déterminés (15 mn, 35 mn, 45mn, 60 mn) et on filtre. Le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les résultats de ces expériences sont représentés dans le tableau 4.

On remarque que dans le cas de l'adsorbant argileux à fonction ammonium quaternaire ;  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$ , le rendement d'adsorption augmente linéairement lors du prolongement du temps de contact de 15 à 60 minutes.

Tableau 4 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption sur l'adsorbant argileux modifié :  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$

Les ions des métaux lourds	Pb		Sn		Hg		Zn	
Concentration initiale (mg/l)	2070		1180		2006		653.7	
Temps de Contact (min)	C <sub>f</sub>	R <sub>a</sub> (%)						
15	828	60	495.	58	722.2	64	156.	76
35	310	85	212	82	240.8	88	58.9	91
45	103	95	82.6	93	150.5	92.5	19.7	97
60	9.93	99.5	11.8	99	14.5	99.3	12.3	98

C<sub>f</sub>: Concentration finale, R<sub>a</sub> (%) : Rendement d'adsorption

**III.7.2. Détermination de la propriété d'adsorption du complexe argileux à pilier d'argent en régime statique :  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6}$**

Dans un erlenmeyer de 50 ml, on met 2g d'adsorbant argileux à pilier d'argent ;  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6}$  plus 20 ml de la solution

d'une eau usée synthétique .Après l'avoir mélangé pendant 60 minutes, on filtre et on analyse le filtrat par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans de tableau 5.

**Tableau 5 : détermination du taux d'adsorption des métaux lourds de l'eau usée synthétique par le réactif argileux à pilier d'Argent :  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6}$**

Les ions des métaux	La quantité d'adsorbant (g)	La concentration initiale des solutions (mg/l)	La concentration finale des solutions (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
Zn	2	653	42	93.35
Co	2	589	35	94.06
Ni	2	587	48	91.82
Al	2	270	20	92.59
Cu	2	520	45	91.34
Cr	2	635	55	91.33
Fe	2	558.4	34	93.91
Pb	2	2070	270	86.95
Sn	2	1180	180	84.74
Hg	2	2006	150	92.52

Les résultats du tableau 5 montrent que pour avoir une adsorption complète, on doit prendre une quantité importante d'adsorbant.

**III.7.3. Détermination de la propriété d'adsorption du complexe argileux à fonction ammonium quaternaire en régime statique à partir des eaux usées industrielles (les eaux usées de traitements galvaniques), l'Adsorbant utilisé est :  $BentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6}[N-(CH_3)_3]^+$**

Sur la base des résultats mentionnés ci-dessous, nous avons réalisé une purification des eaux usées

industrielles contenant différents ions des métaux lourds. On met 20 ml de la solution d'une eau usée industrielle dans un erlenmeyer de 50 ml et on ajoute 20 ml de solution de NaCl concentrée à 2 M plus 2g d'adsorbant argileux modifié ;  $bentH_2SO_4Ag(OH)_{1,6} [N-(CH_3)_3]^+$  ; suivi d'une agitation durant 60 minutes. Les résultats de la purification des eaux usées industrielles, qui ont été Analysés par absorption atomiques, sont présentés sur le tableau 6.

**Tableau 6** : la purification des eaux usées industrielles par l'adsorbant argileux à piliers d'Argent et à fonction ammonium quaternaire :  $bentH_2SO_4Ag(OH)_{1.6} [N-(CH_3)_3]^+$

Les ions des métaux	La quantité d'adsorbant (g)	La concentration initiale des solutions (mg/l)	La concentration finale des solutions (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
Zn	2	300	38	87
Co	2	90	0.4	99
Al	2	27	4	85
Cr	2	91	11	87
Cu	2	30	01	96
Fe	2	70	7	90
Pb	2	320	35	89
Sn	2	60	9	85
Mg	2	60	8	86
Ni	2	31	6	80

Les résultats du tableau 6 montrent que pour avoir une adsorption complète, on doit prendre une quantité importante d'adsorbant.

**III.7.4. Détermination de la propriété d'adsorption du complexe argileux à pilier d'Argent en régime statique des eaux usées industrielles (les eaux usées de traitements galvaniques), L'adsorbant utilisé est :  $bentH_2SO_4Ag(OH)_{1.6}$**

Nous avons réalisé une purification des eaux usées industrielles contenant différents ions des métaux Lourds. Dans un Erlenmeyer de 50 ml, on met 2g d'adsorbant argileux ;  $bentH_2SO_4Ag(OH)_{1.6}$  plus 20 ml de la solution d'une eau usée industrielle .Après l'avoir mélangé pendant 60 minutes, on filtre et on analyse le filtrat par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans de tableau 7

**Tableau 7** : Purification des eaux usées industrielles par l'adsorbant argileux à pilier d'argent en régime statique :  $bentH_2SO_4Ag(OH)_{1.6}$

Les ions des métaux	La quantité d'adsorbant (g)	La concentration initiale des solutions (mg/l)	La concentration finale des solutions (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
Zn	2	350	32	90
Co	2	01	0.0001	99
Al	2	01	0.001	99
Cr	2	0.4	0.002	99
Cu	2	1.0	0.0016	99
Fe	2	600	19	96
Pb	2	3.2	0.15	95
Sn	2	4.0	0.1	97
Mg	2	36	5	86

Les résultats obtenus montrent que les adsorbants utilisés sont suffisamment efficaces, ils peuvent être appliqués pour la purification ou le traitement des eaux usées industrielles contenant différents métaux lourds.

#### IV. Conclusion

• L'étude expérimentale consiste dans un premier temps, à déterminer les conditions optimales d'Activation acide en vue d'obtenir une bentonite adéquate et prête à l'opération de pontage par des polycations d'Argent. Nous avons réussi à préparer des complexes organo et organo/inorgano Argileux avec de grands espacement basaux, qui présentent une structure microporeuse rigide, des aires spécifiques et des stabilités thermiques très élevées, en utilisant des facteurs optimales de synthèse.

• L'intercalation par des nanoparticules métalliques et le greffage de la fonction ammonium tertiaire confèrent aux argiles une structure des tamis moléculaires bidimensionnels et un réseau microporeux rigide et compacte.

• La modification de l'argile naturelle serait utile pour la préparation de nouveaux adsorbants dans l'objectif de traiter des eaux chargées en métaux lourds toxiques ou d'autres micropolluants organiques et biologiques.

• Nous avons procédé à l'élimination des métaux lourds à partir des eaux usées industrielles sur les adsorbants argileux modifiés, et on a trouvé des rendements d'adsorption très élevés. On peut conclure que les complexes organo/inorgano sont des adsorbants très réactifs et performants.

#### V. References

1. Boukerroui, A.; Ourari, A.; Ouali, M.S. Copper (II) ions removal from aqueous solution using bentonite treated with Ammonium chloride. *American journal of Physical Chemistry* 1(2012)1-10.
2. Naik Maya, S.; Sivapullaiah, P.V.; Syed Abu Sayeed, M. Sorption of Iron and Copper on Sand Bentonite Fly ash Mixtures. *International journal of Research in chemistry and Environment* 2(2014) 1-8.
3. Chee-Sien, W.; Nurul Aimi binit, R. Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Chicken Eggshell.

- International Journal of Engineering and Technology* 13(2013) 1392-4646.
4. Chouhane, T. ; Chouchane, S.; Boukari, A. Elimination du Manganèse en solution par le Kaolin: Etude Cinétique et thermodynamique. *Revue des Energies Renouvelables* 16 (2013) 313-335.
  5. Alfara, S.; Eman, A.; Mashita, M.Y. Removal of heavy metals by natural adsorbent. *International Journal of Biosciences* 7(2014)130-139.
  6. Cottet, L.; Almeida, C.A.P.; Naidek, N.; Viante, M.F.; Lopez, M.C. The adsorption Characteristics of Montmorillonite Clay modified with iron oxide for the removal of methylene Blue in an aqueous medium. *Applied Clay Science* 95 (2014) 25-31.
  7. Rao, F.; Shaoxin, S., Lopez, V. Synthesis and Characterization of Ag-PILC through the formation of Ag@Montmorillonite Nano Composite. *Nano: Brief and review* 10 (2015) 1550031
  8. Verma, P.; Chaudhary, P.; Kumar, A. Removal of reactive Orange 107 Dye from Textile Effluent by adsorption on acid treated Fly Ash. *Research Journal of Chemistry and Environment* 11 (2014) 18.
  9. Gannouni, A.; Ben Amor, H.; Chlendi, M. Study of Adsorption ions  $Zn^{2+}$  in aqueous Solution on natural Clay. *Annals of Chemistry – Materials Sciences* 35 (2010) 235-248.
  10. Bennani, A.; Badia, M.; Hachkar, M.; Bakasse, M. Basic elimination of the dye Methylene Blue from Aqueous solution. With the Clay of SAFL. *Journal of Water Science* 23 (2010) 375-388.
  11. Nistor, D.I.; Miron, N.D.; Azzouz, A. Kinetics Retention of Radioactive Elements on the pilla Clays originally Romanian. *Scientific Study and Research* 3(2006)5409-5413.
  12. Alemayehu, D.; Singh, S.K.; Tesse, D.A. Assessment of the Adsorption Capacities of Fired Clay Soils from Jimma (Ethiopia) for the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions. *Universal Journal of Environmental Research and Technology* 5(2012) 411-420.
  13. Gannouni, A.; Bellagui, A.; Bagane, M. Activation Of Clay for bleaching olive Oil. *Annals of Chemistry- Materials Science* 24(1999) 407-416.
  14. Elbaridji, S.; Elamine, M.; Eljazouli, H. Treatment and Recovery of Sub-wood Products, Application to The disposal of industrial Dyes, Account Rendered Chemistry 9(2010)1314-1312.
  15. Boualla, N.; Saad, F.H.; Hadj Hassan, B.; Derrich, Z.; Benzian, A. Kinetics of Elimination of dye methylene Blue by activated sludge. *Liberty Science* 4(2010) 2111-4706.
  16. Caillere, S.; Henin, S. Mineralogy of Clays. *Masson and Cie* 1983.
  17. Dali Yousef, Z.; Bouabdasselem, H. Removal of Organic compounds by local Clays. *Account Rendered Chemistry* 9(2006) 1295-1300.

#### Please cite this Article as:

Cherifi-Naci H., Louhab K., *Efficacité des Complexes Organo/Inorgano Argileux pour l'élimination des métaux lourds à partir des solutions aqueuses, Algerian J. Env. Sc. Technology, 5:3 (2019) 1009-1019*