



DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

M^{lle} BENHAMDI FATIMA ZOHRA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN SCIENCES AGRONOMIQUES

Spécialité : GESTION CONSERVATOIRE DES EAUX, DES SOLS ET DE
L'ENVIRONNEMENT

THÈME

*Etude de l'élimination des phosphates des eaux par
adsorption sur une smectite intercalée*

Soutenu publiquement le 08 /07/2019

DEVANT LE JURY

Président	HADDAD Ahmed	Pr	Université de Mostaganem
Promotrice	BELHANAFI Hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	BAKHTI Abdellah	Pr	Université de Mostaganem

Année universitaire 2018 / 2019

Remerciements

Ma gratitude à mon enseignante et promotrice Madame BELHANAFI Hamida, maître assistante de l'université de Mostaganem, département d'agronomie, pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'elle n'a pas hésité à m'accorder et le grand souci dont elle a montré pour la réalisation de ce travail. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce travail. Qu'elle reçoit l'expression de remerciements les plus sincères ;

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le professeur : HADDAD Ahmed pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury;

Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à mon enseignant, le professeur : BAKHTI Abdellah pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants du département d'agronomie, qui ont contribué à ma formation.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse ma chère mère Malika et mon cher père Houcine

A ma très chère sœur Amina et son mari

A mon cher frère Abdelhak

A mon cher fiancé Amine ainsi que sa famille

A toute la famille BENHAMDI et ZITOUNI

A toute la promotion de la cinquième année LMD
2018-2019 spécialité GCESE

A tous mes collègues le long de mes études et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.

A tous ce qui me sont chers

F. Zohra

Table des matières

Introduction générale	01
------------------------------------	----

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur les argiles

I.1. Définition et origine.....	05
I.2. Organisations structurales des argiles.....	05
I.3. Classification des argiles.....	06
I.4. Propriétés des minéraux argileux.....	08
I.4.1. L'hydratation et le gonflement.....	08
I.4.2. La capacité d'échange cationique.....	08
I.4.3. La surface spécifique.....	09
I.4.4. La densité de charge spécifique.....	09

CHAPITRE II : Notions générales sur les phosphates

II.1. Généralités sur le phosphore.....	12
II.2. Origine des phosphates des eaux usées.....	12
II.2.1. Les phosphates provenant du métabolisme humain	12
II.2.2. Les phosphates issus des produits lessiviels	12
II.2.3. Les rejets industriels	12
II.2.4. Les rejets agricoles	13
II.3. Formes du phosphore dans les eaux usées	13
II.3.1. Phosphore minéral	13
II.3.2. Phosphore organique	13

II.4. Phosphates et eutrophisation	14
II.5. Pollution des eaux par les phosphates en Algérie	14
II.6. Elimination des phosphates par adsorption	15

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I : Préparation, caractérisation des argiles et dosage des phosphates

I.1. Préparation et caractérisation des argiles étudiées.....	19
I.1.1. Nature et origine.....	19
I.1.2. Purification de la bentonite de gisement.....	20
I.1.3. Préparation de l'argile modifiée.....	20
I.1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée.....	22
I.1.5. Caractérisation par diffraction des rayons X des argiles étudiées.....	23
I.2. Dosage des phosphates.....	25
I.2.1. Préparation de la solution mère de phosphate.....	25
I.2.2. Principe du dosage.....	25
I.2.3. Préparation des solutions étalons.....	26

CHAPITRE II : Application de l'argile intercalée pour l'élimination des phosphates

II. 1. Cinétique d'adsorption.....	28
II. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	28
II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre.....	29
II. 2. Influence du pH.....	29
II. 3. Effet du rapport solide /solution.....	29
II. 4. Isothermes d'adsorption.....	30
II. 4. 1. Modèle de Freundlich.....	30
II. 4. 2. Modèle de Langmuir.....	30

II.5. Etude de l'élimination des phosphates.....	31
II.5.1. Cinétique.....	31
II.5.2. Effet de pH.....	33
II.5.3. Effet du rapport solide/solution.....	33
II.5.4. Isotherme d'adsorption des phosphates.....	34
Conclusion générale.....	37

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	6
Figure 2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite).....	7
Figure 3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres.....	7
Figure 4 : Localisation géographique du gisement de M'zila.....	19
Figure 5 : Organigramme montrant les différentes étapes suivies pour l'obtention de l'argile modifiée.....	21
Figure 6 : Variation de la conductance en fonction du volume de $ZnSO_4$ ajouté en absence de l'argile.....	22
Figure 7 : Variation de la conductance en fonction du volume de $ZnSO_4$ en présence de l'argile.....	23
Figure 8 : Diffractogramme de rayons X de A-Na.....	24
Figure 9 : Diffractogramme de rayons X de A-I.....	25
Figure 10 : Courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage des phosphates.....	26
Figure 11 : Cinétique de fixation des phosphates sur A-I.....	31
Figure 12 : Cinétique du pseudo-second ordre de la rétention des phosphates par A-I.....	32
Figure 13 : Effet du pH de la solution sur l'élimination des phosphates par A-I.....	33
Figure 14 : Effet du rapport solide/solution sur l'élimination des phosphates par A-I.....	34
Figure 15 : Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I.....	34
Figure 16 : Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I selon le modèle de Freundlich.....	35
Figure 17 : Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I selon le modèle de Langmuir.....	35

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	8
Tableau 2 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.....	9
Tableau 3 : Paramètres du pseudo-second ordre de rétention des phosphates par A-I.....	32
Tableau 4 : Constantes de Freundlich et de Langmuir pour le matériau A-I.....	36

Introduction générale

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique, pour cela la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société (Cristina, 2011), encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Les eaux usées, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. Cette pratique a fini par inhiber le pouvoir auto épurateur des milieux naturels. La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives (Deronzier et Choubert, 2004). A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec, pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques. Plusieurs études ont mis en évidence un lien étroit entre la concentration en nutriments, notamment phosphatés, et l'eutrophisation (Glennie *et al.*, 2002 ; Scheren *et al.*, 2004). Une baisse de l'apport en phosphate réduirait donc la production végétale. Le phosphore apparaît, de ce point de vue, comme le facteur limitant idéal dans ces écosystèmes sur lequel il est possible d'agir efficacement pour freiner l'eutrophisation (Bourdon *et al.*, 2004 ; Barroin, 2004). Les eaux usées étant la principale source d'introduction des phosphates dans le milieu naturel, leur déphosphatation, est une approche intéressante pour freiner l'eutrophisation et protéger les systèmes hydriques.

Il existe plusieurs techniques pour baisser le taux en phosphates des eaux (Deronzier et Choubert, 2004 ; De-Bashan et Bashan, 2004). L'assimilation des phosphates par les bactéries et les plantes constitue la principale technique biologique (El Hafiane *et al.*, 2003). Les méthodes physiques sont dominées par l'électrodialyse (Yeomane *et al.*, 1988). Cependant, la précipitation par les sels métalliques n'est pas couramment utilisée en raison des difficultés de manipulation et des fortes quantités de boues chimiques produites (Cooper *et al.*, 1993). Toutes ces méthodes engendrent des coûts d'exploitation élevés. Pour tenir compte de toutes ces difficultés, des adsorbants à base de matériaux naturels durables et abondants sont étudiés pour leur capacité à adsorber les phosphates des eaux (Li *et al.*, 2006 ; Vohla *et al.*, 2011). Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois performants et moins coûteux.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal la valorisation des propriétés absorbantes de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem) destinée essentiellement aux traitements des eaux polluées par les phosphates.

Le présent mémoire est structuré en deux parties, l'une théorique et l'autre expérimentale :

- La première partie est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles.

- Le deuxième chapitre fait une synthèse de la revue de littérature sur les phosphates.

- La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus de l'élimination des phosphates par une argile de gisement de M'Zila. Elle comprend deux chapitres :

- Le premier chapitre porte sur la préparation et la caractérisation des argiles étudiées.

- Le deuxième chapitre étudie l'influence de certains paramètres sur l'élimination des phosphates par l'argile modifiée.

Enfin, Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus.

Partie théorique

CHAPITRE I :

Généralités sur les argiles

1.1. Définition et origine

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Deux connotations englobent le mot « argile », l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue et le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 μm . Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage (Luckham and Rossi, 1999). En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2 μm . Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxydes de titane de très petite taille.

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phylites) provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium (Caillere and Henin, 1966). Cette structure en feuillets, dont la surface basale est bien plus importante que l'épaisseur, permet à certaines espèces d'argiles d'adsorber de grandes quantités d'eau par adhésion et leur confère une forte réactivité chimique et physique, ce qui leur donne leur plasticité et fait gonfler certaines variétés.

1.2. Organisations structurales des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés (Brindley, 1966), ce sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires (Cailler *et al.*, 1982).

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 1. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Cailler *et al.*, 1982).

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques (O^{2-}). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

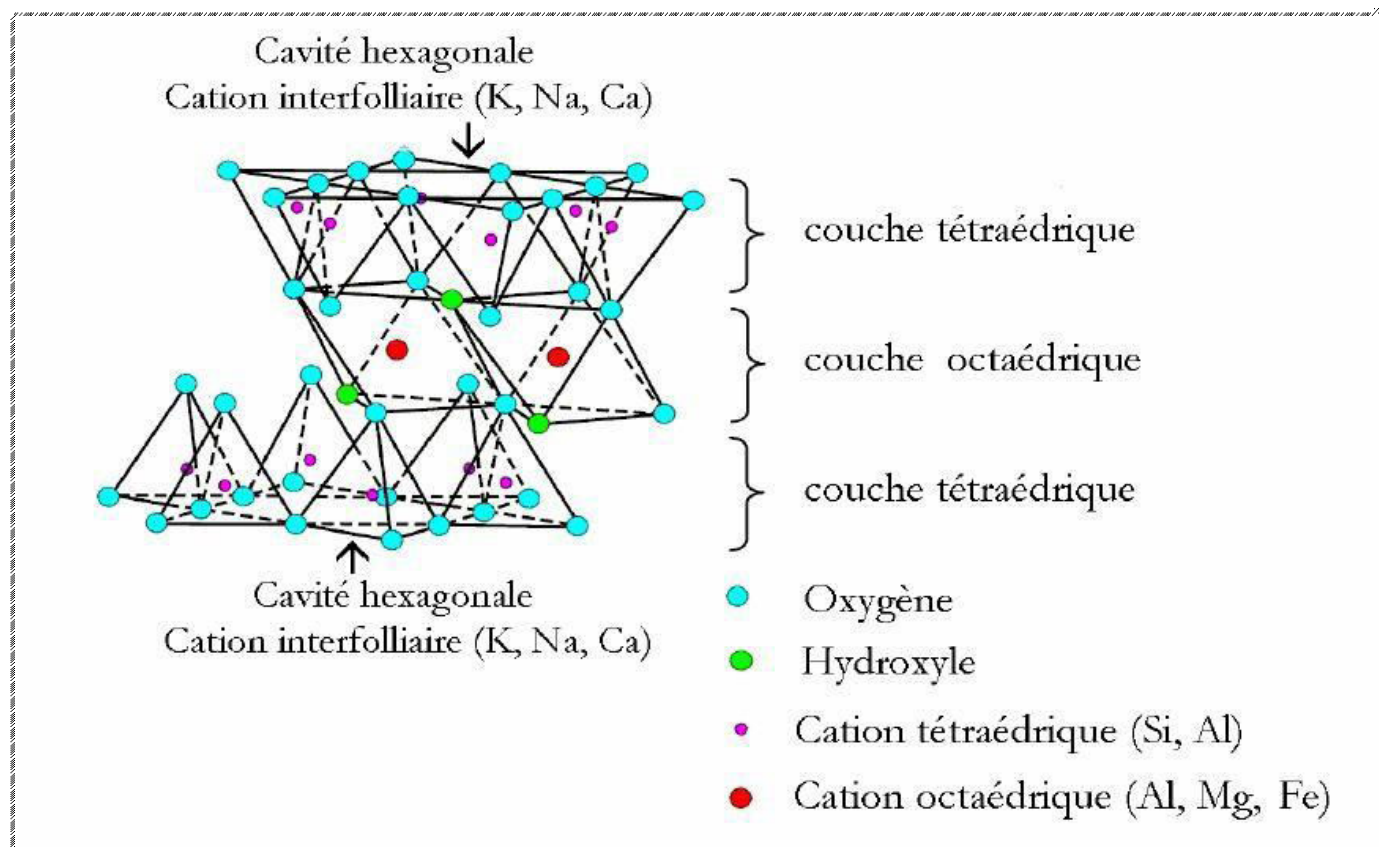


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Cailler *et al.*, 1982).

1.3. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux (tableau 1) est basée sur plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1), le type de cations dans l'octaèdre, la charge de la couche et le type d'éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...) (Ibn Ghazala, 2009). La classification classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Quatre groupes d'argiles ont été distingués (Errais, 2011) :

- **Minéraux à 7 Å** (T : O ou de type 1 : 1) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (figure 2).

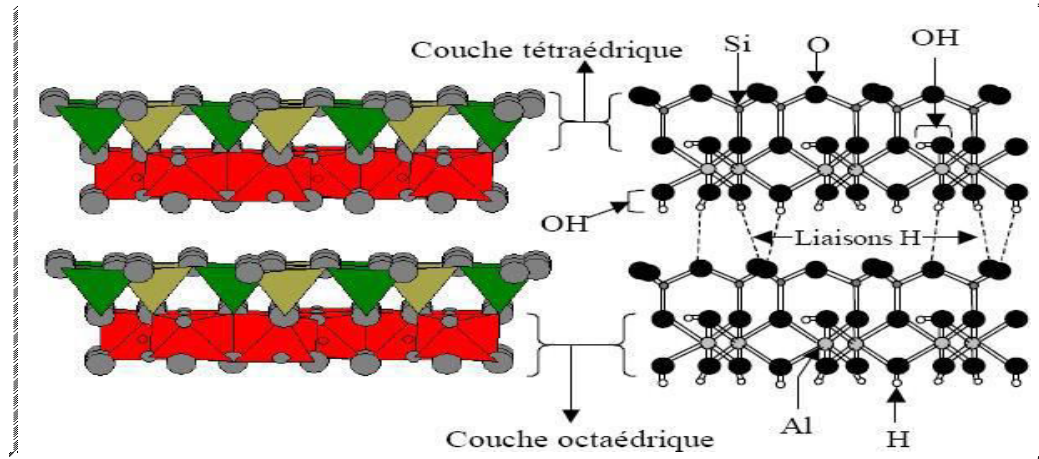


Figure 2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite) (Bensid, 2016).

- **Minéraux à 10 Å** (T : O : T ou de type 2 : 1) : le feuillet est constitué de deux couches tétraédrique et d'une couche octaédrique (figure 3).

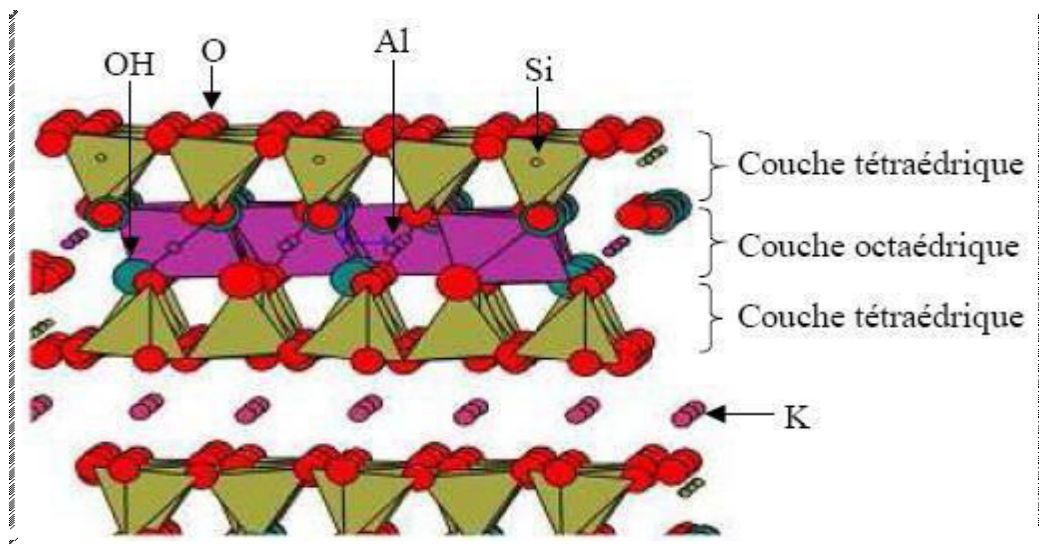


Figure 3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres. (Bensid, 2016).

- **Minéraux à 14 Å** : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires.
- **Minéraux interstratifiés** : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux autres groupes d'argiles (épaisseur du feuillet est variable).

Tableau 1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund and Lagaly, 1992).

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

1.4. Propriétés des minéraux argileux

1.4.1. L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons (Laribi *et al.*, 2005) :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp³) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

1.4.2. La capacité d'échange cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al³⁺, crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Ba²⁺.

Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile (Pédro, 1994 ; Chiu *et al.*, 1990).

I.4.3. La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer (Wakim, 2005):

- ✓ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✓ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- ✓ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N_2), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol.).

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux (Holtz et Kovacs, 1991).

Argiles	Surfaces spécifiques totale (m^2/g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15

I.4.4. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux (Wakim, 2005).

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique),
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

CHAPITRE II :

Notions générales sur les phosphates

II.1. Généralités sur le phosphore

Le phosphore est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12 %) (Beaudin, 2006) où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait parti des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux. Dans sa phase solide, le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. La forme la plus stable que l'on retrouve dans l'environnement est le phosphate qui est extrait des gisements miniers. La majorité des gisements phosphatés renferment des phosphorites qui sont des roches phosphatées constituées essentiellement de fluoroapatite (Deronzier et Choubert, 2004).

II.2. Origine des phosphates des eaux usées

Les composés phosphorés sont utilisés dans divers domaines. Suivant les différents usages, les origines des phosphates des eaux usées sont classées en quatre groupes (Stricker et Héduit, 2010) à savoir:

II.2.1. Les phosphates provenant du métabolisme humain : Un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Selon Dernat *et al.* (1994), il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau. En effet, le phosphore intervient dans le processus de synthèse des protéines, le cycle de production d'énergie au sein de la cellule et dans la formation des os et des tissus nerveux (USEPA, 1987). Le phosphore est présent dans les acides nucléiques tels que l'Acide Ribonucléique (ARN) et l'Acide Désoxyribonucléique (ADN). Le phosphore est également présent dans la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD), Flavine Adénine dinucléotide (FAD), dans la molécule de l'Adénosine Triphosphorique (ATP) et de l'Adénosine Diphosphorique (ADP).

II.2.2. Les phosphates issus des produits lessiviels : Les produits lessiviels constituent la principale source de phosphore dans les effluents domestiques. Ils constituent plus de la moitié des phosphates déversés soit 50 à 70 % (Banas et Lata, 2006 ; Rodier *et al.*, 1996). Les phosphates utilisés pour la fabrication des détergents sont surtout présents sous forme de tensioactifs ou des anticorrosifs (CEEP, 2003).

II.2.3. Les rejets industriels : Les industries les plus impliquées dans la pollution en phosphate sont donc les usines de fabrication d'engrais, les industries agro-alimentaires et de pâte à papier. Les effluents de ces industries et l'utilisation de leurs productions favorisent donc la dissémination du phosphore dans les systèmes municipaux d'eaux usées, et, par voie de conséquence dans les systèmes hydrologiques de surface (Coulibaly, 2014).

II.2.4. Les rejets agricoles : Le lessivage des sols agricoles constitue la principale source diffuse des phosphates. Cependant, elle reste minoritaire dans la pollution des plans d'eau en phosphate tant qu'ils reçoivent des apports raisonnables (Bowman et Savory, 1992). Ce faible taux est lié à la faible solubilité du phosphore présent dans les sols et particulièrement des formes minérales constituées, par des phosphates de fer et d'aluminium et par l'aptitude des phosphates issus des engrais chimiques (inorganiques) à s'adsorber sur les différents constituants du sol (Bowman et Savory, 1992). En revanche, sur les sols sableux, une grande fraction du phosphore soluble est immédiatement lessivée. La majeure partie du phosphore appliqué comme engrais ou restitué par la décomposition de la matière organique est donc rapidement convertie en formes insolubles. Pour cette raison, on rencontre fréquemment dans les sols agricoles des concentrations de phosphore dissous inférieures à 0,01mg/L. Il faut cependant noter que l'essentiel du pouvoir adsorbant dû aux particules les plus fines (< 50µm), peut être remobilisé lors de remaniement des sols par érosion naturelle, défrichage ou terrassement.

II.3. Formes du phosphore dans les eaux usées

Le phosphore dans les eaux usées est essentiellement constitué de phosphore minéral ou inorganique et de phosphore organique (Rodier, 1996). L'ensemble de ces deux formes constituent le phosphore total.

II.3.1. Phosphore minéral

Cette forme de phosphore est incluse dans des minéraux comme les apatites, les composés d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que les phosphates tricalciques associés à un calcaire actif (très peu solubles dans les milieux calcaires). Le phosphore minéral représente 30 à 98 % du phosphore total (Sommelier *et al.*, 1996) et est subdivisé en trois classes : les particules de minéraux phosphatés, les précipités de surface et les formes occluses.

II.3.2. Phosphore organique

Le phosphore organique correspond à la portion que l'on retrouve dans la matière organique fraîche de l'humus. Le pourcentage de phosphate organique varie de 25 à 30 % du phosphore total, sur les sols cultivés, à environ 80 % dans les zones dotées d'une couverture végétale permanente naturelle (forêts et prairies) (Fardeau et Conesa, 1994). Le phosphate organique dissous représente quant à lui l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui sont rapidement hydrolysés exoenzymatiquement en orthophosphates (Grouz, 2015). Le groupement phosphate entre aussi dans la composition de nombreuses molécules comme les acides nucléique (ADN, ARN), les enzymes, les phosphoprotéines et les phospholipides, ce qui lui confère un rôle structurel fondamental.

Malgré une importance indéniable dans le cycle du vivant, l'approvisionnement en P à partir du milieu reste toutefois une contrainte majeure pour de nombreux organismes vivants du sol, en particulier pour les plantes. Ceci est dû au fait que seuls les ions orthophosphates (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}) peuvent être absorbés par les êtres vivants (Plassard *et al.*, 2015). Chez les animaux et dans le corps humain, le phosphore se trouve dans les dents, les os et les nerfs (Deronzier et Choubert, 2004).

II.4. Phosphates et eutrophisation

Le phosphore est largement utilisé en agriculture et dans les activités domestiques et devient souvent excessivement abondant dans les milieux aquatiques. L'essentiel de la charge en phosphore dans les rejets liquides arrive au cours d'eau par les effluents, et la quantification de cette charge ainsi que leur évolution spatiotemporelle ne peut être admise que par le dosage continu des différentes formes de phosphore introduit au réseau hydrographique (Haridi *et al.*, 2012). L'apport exagéré de phosphore dans les écosystèmes aquatiques a plusieurs conséquences négatives sur le fonctionnement de ces derniers (Taammllah *et al.*, 2009). Assimilé par les algues, les phosphates se transforment en phosphore organique sous l'influence de la photosynthèse. Au-delà de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ en P dans les eaux naturelles, cet élément est considéré comme un facteur déterminant de l'eutrophisation des plans d'eau (Rodier *et al.*, 2009). Ce phénomène d'eutrophisation des plans d'eau douce conduit à la prolifération d'algues, diminue l'oxygène dissous, perturbe la qualité de l'eau et réduit la biodiversité dans les écosystèmes aquatiques (Huang *et al.*, 2015). De plus, le développement excessif d'algues croit la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. Il s'opère également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons (Deronzier et Choubert, 2004).

La prolifération des algues filamenteuses et l'envahissement du milieu aquatique par les plantes aquatiques peuvent également nuire l'alimentation en eau des municipalités et des industries en bouchant les filtres qui protègent les conduites d'eau. La détérioration de la qualité générale de l'eau brute d'approvisionnement et l'apparition de certains types d'algues peuvent aussi compliquer le traitement de l'eau afin de la rendre potable et affecter ses propriétés organoleptiques (Blais et Patoine, 2002).

II.5. Pollution des eaux par les phosphates en Algérie

Les barrages et les retenues, affectés par le phénomène d'eutrophisation peuvent être classés suivant leur concentration en éléments nutritifs et leur production biologique. Plusieurs tronçons d'oueds sont déjà pollués à savoir : Tafna, Mekerra, Chéelif, Soummam et Seybouse (Remini, 2007).

Les travaux de Harrat (2007) sur la qualité des eaux de surface de l'est algérien avaient montré que les teneurs en phosphates varient entre 0,07 et 2,75 mg/l. La concentration maximale est enregistrée au niveau du barrage de Hammam Debagh et Ain Dalia.

Les fortes teneurs en phosphates pourraient provenir des rejets industriels ou de l'utilisation des engrais phosphatés. Les rejets urbains au niveau de l'oued Meboudja, un des affluents de la Seybouse contribuent fortement à la pollution des eaux de surface et souterraines de la plaine de Annaba (Bougherira et Aoun-Sebaiti, 2012). Ces mêmes auteurs ont montré que les phosphates présents dans les eaux étudiées sont d'origine agricole.

L'examen des analyses réalisées au niveau de barrage Hammam Grouz (wilaya de Mila) a mis en évidence l'augmentation de la concentration des orthophosphates et elle est variable d'une station à une autre (Aissaoui, 2013). Cette augmentation peut être attribuée d'une part au lessivage des terres agricoles du bassin versant traitées par les engrais et d'autre part aux rejets occasionnels des fermes et habitations voisines.

Les travaux de Bengherbia *et al.* (2014) sur l'impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'oued Beni Aza (Wilaya de Blida) ont montré que les variations des phosphates présentent de fortes concentrations avec un pic égal à 12,008 mg/l aux mois d'aout et septembre, ceci est dû principalement aux rejets domestiques.

Les travaux de Douiche (2010) ont montré que la présence des phosphates dans les eaux souterraines de la région d'Oued Souf est due aux effets des rejets urbains et des eaux stagnantes. La variation de la teneur en phosphate en avril et Septembre 2007 était respectivement (3,5mg/l et 4,5 mg/l de PO_4^{3-}) et (0,55 mg/l et 3 mg/l de PO_4^{3-}).

Guasmi (2006) a réalisé une étude sur la qualité des eaux de l'Oued Medjerba située dans la région de Souk-Ahras qui alimente le barrage d'Ain Dalia dont l'eau est destinée à l'alimentation en eau potable de la ville de Souk-Haras et d'autres villes limitrophes. Cette étude a mis en évidence la présence d'une eutrophisation au niveau de ce cours d'eau. La concentration en phosphore a été trouvée entre 6 et 30 mg/l sur une période de 07 mois (de Septembre 2002 à Mars 2003).

II.6. Elimination des phosphates par adsorption

La réduction des taux de phosphates dans les eaux naturelles est nécessaire pour le contrôle de l'eutrophisation et pour éviter d'autres risques sanitaires liés à ce composé. A cet égard, diverses méthodes sont appliquées pour l'élimination de ce polluant et comprennent les traitements biologiques (Deronzier et Choubert, 2004), la précipitation chimique par des sels de calcium, de fer ou d'aluminium (Tchobanoglous *et al.*, 2003), l'échange ionique (Chen *et al.*, 2002), la coagulation-floculation (Youcef and Achour, 2005) et l'adsorption sur de l'argile (Shanableh et Elsergany, 2013) et sur le charbon actif (Youcef *et al.*, 2014 ; Ouakouakey et Youcef, 2016). Youcef *et al.* (2014) indiquent que l'adsorption des phosphates sur le charbon actif est assez courte en eau minéralisée (30 minutes). Par contre, ce temps devient plus long (3 heures) en utilisant l'eau distillée.

Ces mêmes auteurs ont montré que le maximum d'adsorption de phosphates ($C_0 = 5 \text{ mg/l}$) est obtenu pour une dose de charbon actif en poudre égale à 4 g/l .

Kumar et *al.* (2010) ont trouvé que le maximum d'adsorption peut atteindre une valeur de $7,7 \text{ mg/g}$ en utilisant le charbon actif du Coco-pith ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 4 g/l , $t = 3 \text{ h}$, $\text{pH} = 6$). Ils ont indiqué que le rendement est maximal à pH initial (pH_0) $6 < \text{pH}_0 < 10$ où les formes prédominantes du phosphore sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

Selon Kuo et Lotse (1972), les interactions d'adsorption sont de type physique, rapide et totalement réversible. Bostrom et *al.* (1988), ont suggéré que l'adsorption des ions PO_4^{3-} implique des liaisons chimiques, par échange de ligands ou des liaisons covalentes qui forment des précipités actifs.

Partie expérimentale

CHAPITRE I :

Préparation, caractérisation des argiles et dosage des phosphates

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude. Tout d'abord nous donnerons un aperçu sur la préparation des argiles testées et leur caractérisation par diffraction des rayons X (DRX). Nous allons ensuite décrire la méthode adoptée pour le dosage des phosphates.

1.1. Préparation et caractérisation des argiles étudiées

1.1.1. Nature et origine

Les carrières d'argiles bentonitiques désignées sous le nom de « chantier M'zila » sont situées à 35 Km à l'ENE de Mostaganem, et à 10 Kilomètres à l'Est du village d'Achastas (figure 4). Le site est accessible et atteint une centaine de mètres. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise "Bental" Alger, filiale de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'exploitation se fait à ciel ouvert, une unité de traitement et de valorisation permet d'obtenir un produit marchand, utilisé par l'ENAFOR pour la fabrication de boues de forages.

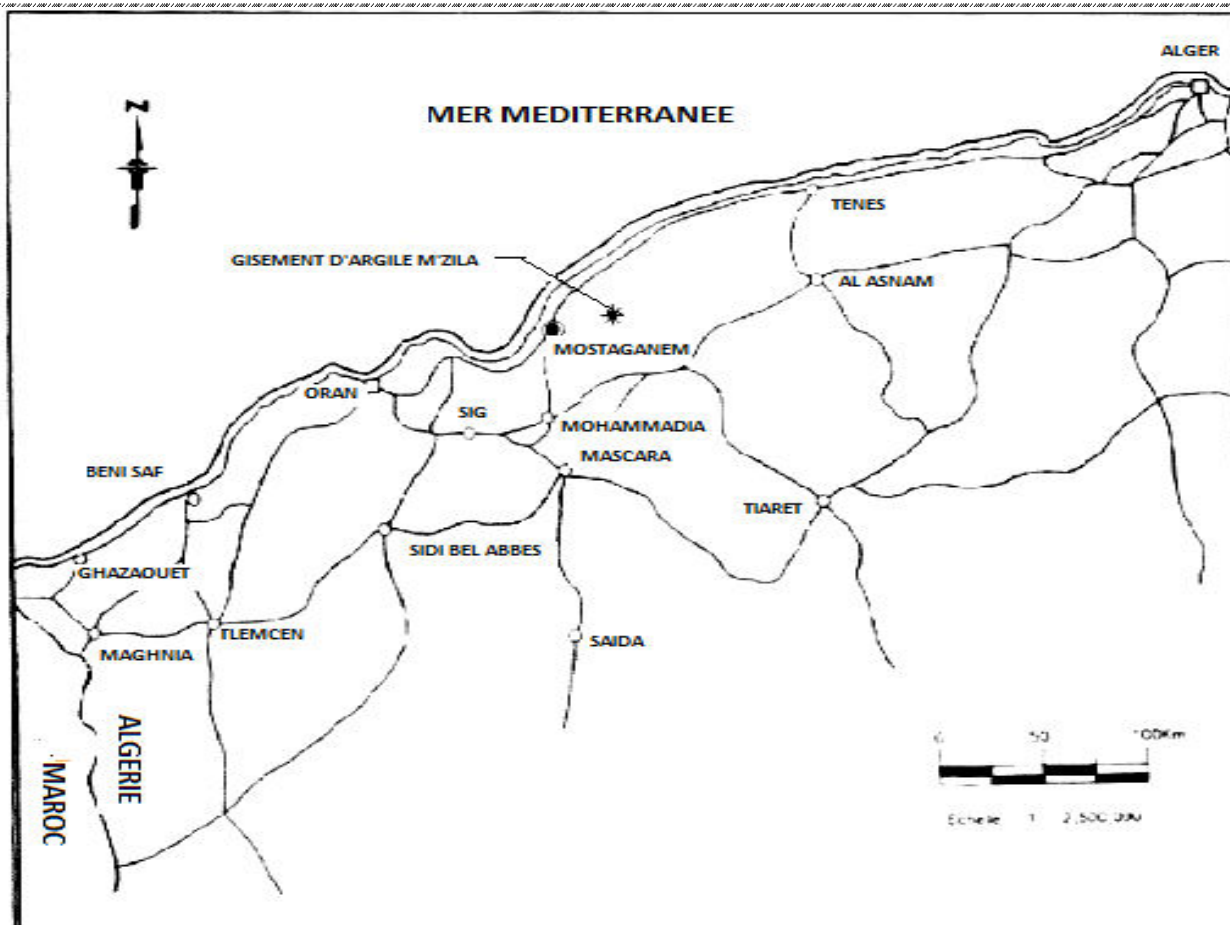


Figure 4 : Localisation géographique du gisement de M'zila (SIDAM, 1994).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le *vert gris*, non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après broyage et tamisage, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.

I.1.2. Purification de la bentonite de gisement

Le matériau argileux utilisé, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes (Khan *et al.*, 1995), qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Caillère *et al.*, 1998a ; Decarreau, 1990). Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué (Duchauffour, 1988). La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm .

L'argile brute, de masse égale à 70 g, est d'abord délayée dans un récipient haut de six litres avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50 μm , puis on l'acidifie, avec une solution centimolaire d'acide chlorhydrique, jusqu'à un pH égale à 2.

La suspension obtenue est agitée pendant 4 h, ensuite décantée. On lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. La suspension est mise en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, L'argile, en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm. Cette opération permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 μm . La suspension d'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique son pH est ajusté à la valeur 7 avec une solution décimolaire de soude ensuite, est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1 N. Grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter. On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs et à des moments déterminés. Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi obtenue est lavée à l'eau distillée plusieurs fois, homogénéisée par agitation mécanique, dialysée jusqu'à test négatif de nitrate d'argent puis séchée à 60 °C. Le solide obtenu est désigné par la suite par argile purifiée et noté **A-Na**.

I.1.3. Préparation de l'argile modifiée

La modification des argiles exploite les propriétés caractéristiques de ces matériaux qui sont la capacité d'échange et l'aptitude au gonflement, pour fixer entre leurs feuillets des espèces volumineuses.

La procédure d'insertion des espèces minérales : polycations aluminiques Al_{13} dans l'espace interfoliaire de notre argile sodique (A-Na), en vue de son utilisation dans le piégeage des polluants, est inspirée des travaux antérieurs (Furrer *et al.*, 1992 ; Bakhti *et al.*, 2005 ; Cabrera *et al.*, 2012). La figure 5 présente brièvement l'enchaînement des diverses étapes de cette préparation.

De tous les polymères cationiques étudiés, celui dont la nature exacte (composition chimique, structure et charge) est bien définie, est le polymère d'aluminium $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, noté Al_{13} . Il s'agit d'un tétraèdre d'aluminium entouré de douze octaèdres d'aluminium, l'ensemble ayant un diamètre de l'ordre de 10 Å (Bergaya *et al.*, 2006). L'hydrolyse d'un sel d'aluminium par une base est la méthode la plus utilisée pour l'obtention des polymères hydroxyaluminiques en solution.

La source des polymères d'aluminium, est une solution de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ hydrolysée par une solution de soude jusqu'à l'obtention d'un rapport $OH/Al = 2,2$ et d'une concentration totale en Al à 0,2 mole/l en fin d'hydrolyse. Après 24 h sous agitation forte, à température ambiante, le pH de cette solution est de 4,21. Elle est alors ajoutée goutte à goutte à une suspension d'argile sodique à 6,5 g/l, jusqu'à l'obtention d'un rapport $Al/Argile = 7,7$ mmol/g; le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante, puis filtré et lavé quatre fois par l'eau distillée. La phase solide est séchée dans une étuve à 60°C. L'argile intercalée par des polycations aluminiques obtenue est notée **A-I**.

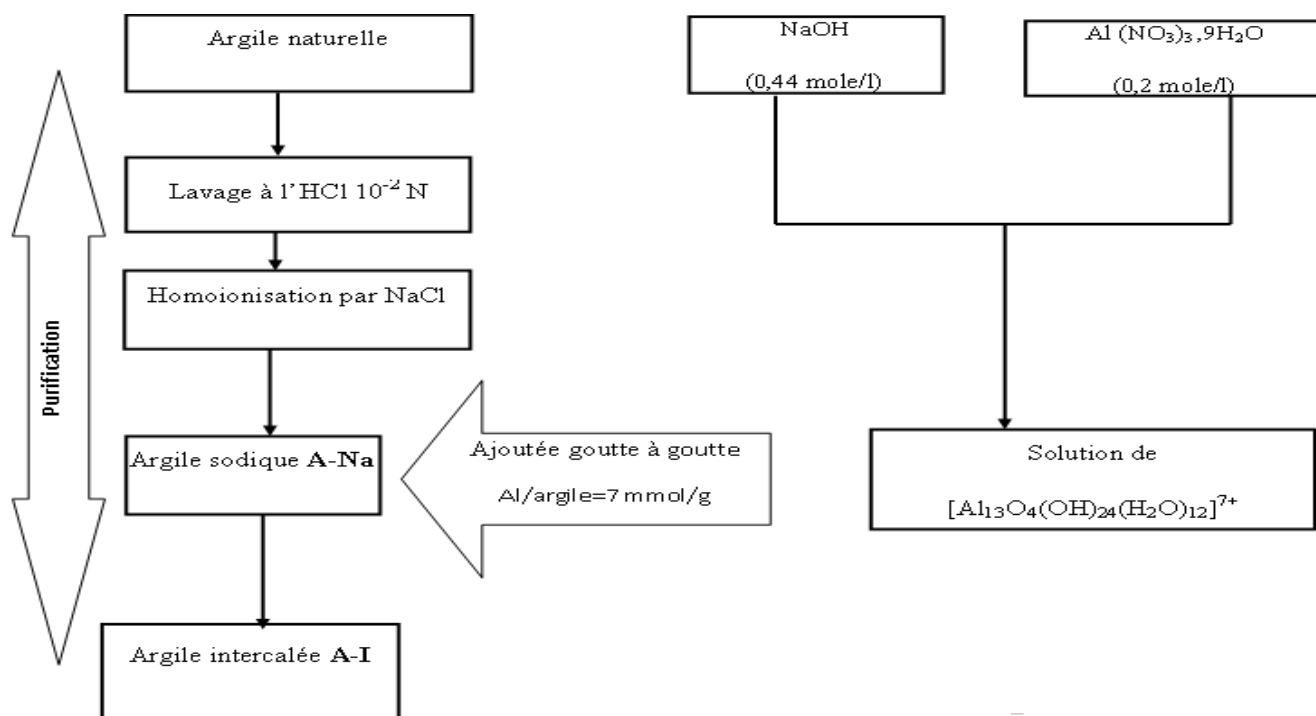


Figure 5 : Organigramme montrant les différentes étapes suivies pour l'obtention de l'argile modifiée.

I.1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée

Pour la détermination de la capacité d'échange cationique de notre matériau argileux, nous avons eu recours à la méthode conductimétrique (Chiu *et al.*, 1990).

On met en suspension 0,3 g d'argile purifiée dans 50 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution de BaCl₂ et on ajuste le pH à la valeur 7,8 par la triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. On répète cette opération afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon ensuite on filtre la solution et le solide récupéré est lavé plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (absence de chlorures) puis séché à la température de 60 °C. On met 0,1 g d'argile en suspension avec 25 ml de d'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique avec titrage classique à l'aide d'une solution de ZnSO₄ (0,0125 M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de conductance après stabilisation. Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité, on a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (équation 1).

$$C_{(\text{réelle})} = \left(\frac{V + v}{V} \right) \cdot C_{(\text{notée})} \quad (1)$$

Avec : C : la conductance ; V : le volume initial et v : le volume ajouté.

Pour le test à blanc, on a établi la courbe de titrage en absence de l'argile, pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de ZnSO₄ versé (figure 6).

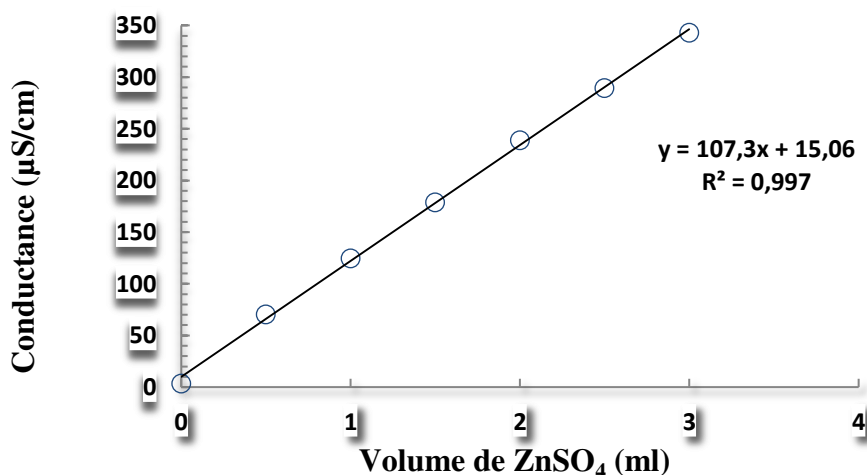


Figure 6 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄ ajouté en absence de l'argile.

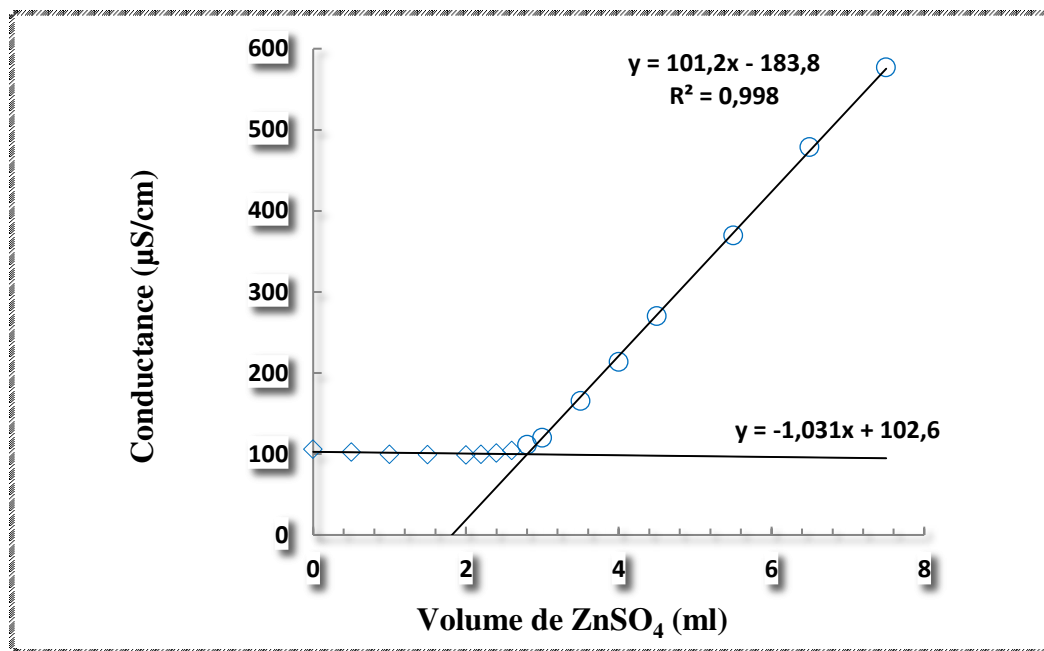


Figure 7 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄ en présence de l'argile.

Le point équivalent (l'intersection des deux demies droites) est obtenu graphiquement, par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (figure 7). Soit (v) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule (ZnSO₄, 7H₂O). (Equation 2).

$$C. E. C = (0,0125 \times 2) \times v \times 1000 \text{ méq} / 100 \text{ g argile} \quad (2)$$

Il ressort de l'examen des résultats représentés sur la figure 6, que la valeur de la capacité d'échange cationique de l'argile étudiée est :

$$C. E.C = 70 \text{ méq} / 100 \text{ g d'argile}$$

I.1.5. Caractérisation par diffraction des rayons X des argiles étudiées

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (Bruand and Prost, 1986). Dans cette étude, Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8- Advance (raie K_α du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA). La détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Bruand and Prost, 1986 ; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987).

Sur les figures 8 et 9 sont reportées les allures des diffractogrammes de rayons X des argiles sodique (A-Na) et intercalée (A-I).

Le diffractogramme RX de l'argile purifiée (figure 8) met en évidence une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 12,53 Å, raie généralement attribuée à une chlorite gonflante, smectite ou vermiculite, minéraux argileux ayant des distances interfoliaires proches. Il fait apparaître aussi les raies caractéristiques de l'illite (10,02, 4,47 et 3,34 Å), de la kaolinite (7,09 ; 3,79 ; 2,57 et 2,46 Å) et les raies caractéristiques de la calcite (2,28 et 2,12 Å) (Chevalier and Dejou, 1982).

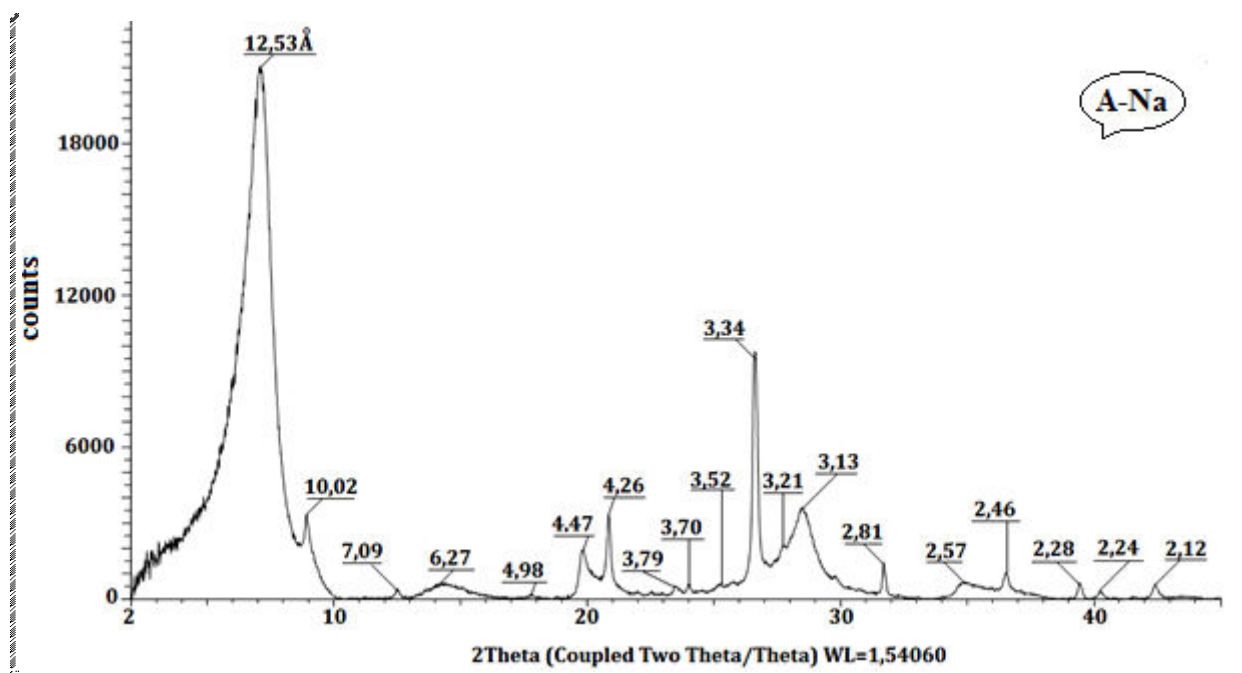


Figure 8 : Diffractogramme de rayons X de A-Na.

Nous constatons que la distance réticulaire d_{001} qui était initialement de 12,53 Å (figure 8) croît jusqu'à 17,87 Å après intercalation des polycations aluminiques entre les feuillets de l'argile sodique (figure 9). Des observations analogues ont été rapportées par plusieurs auteurs (Runliang *et al.*, 2009 ; Zonghua *et al.*, 2010). Il ressort également de la figure 9, que la raie (001) est individualisée, ce qui suggère, que les espacements sont uniformes (Bakhti *et al.*, 2001).

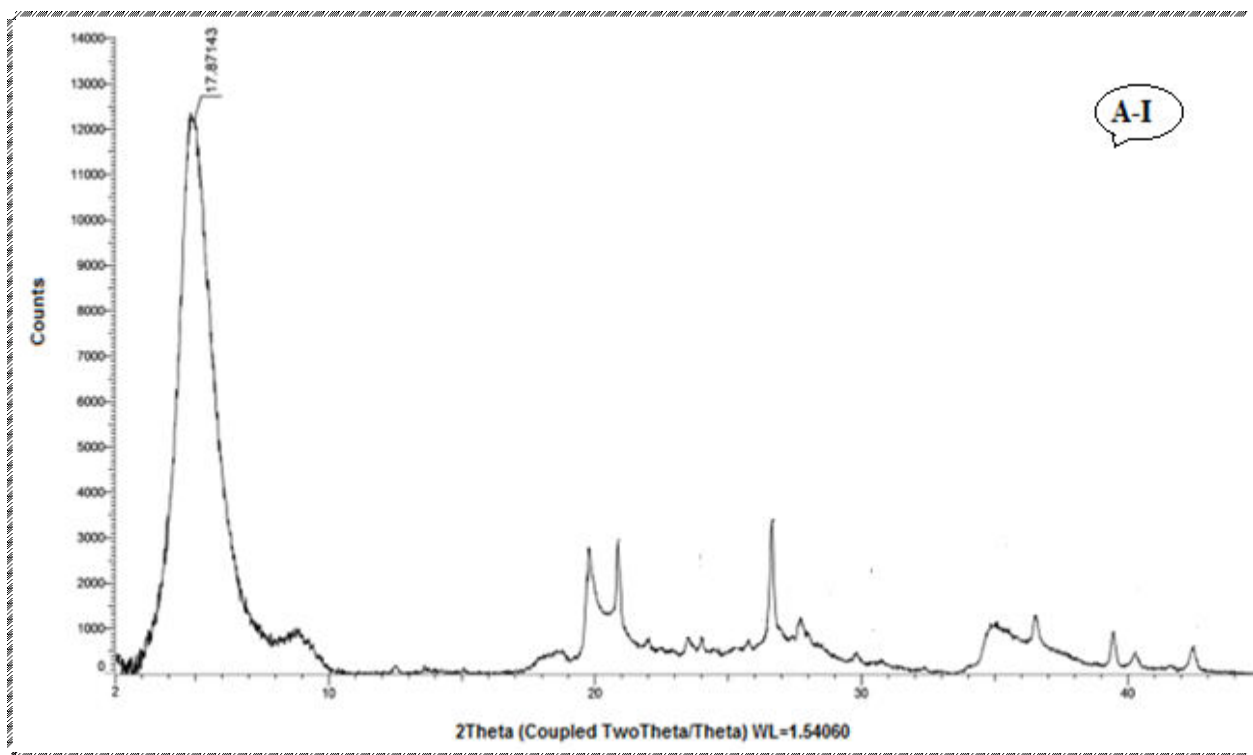


Figure 9 : Diffractogramme de rayons X de A-I.

I.2. Dosage des phosphates

I.2.1. Préparation de la solution mère de phosphate

La solution utilisée comme source de phosphate est préparée en dissolvant 0,440 g de dihydrogénophosphate de potassium séché de formule KH_2PO_4 et de masse molaire $136,09 \text{ g.mole}^{-1}$, souvent abrégé en KDP dans 1000 ml d'eau distillée. Ce choix est fait d'une part, pour être très proche de la forme de phosphate biodisponible (PO_4^{-3} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) présente dans les eaux usées (Nesbitt, 1986) et d'autre part à cause de la grande solubilité de KDP.

I.2.2. Principe du dosage

Le dosage des phosphates dans les solutions testées a été fait selon la norme européenne NF EN 1189 Janvier 1996. Les ions orthophosphates réagissent avec une solution acide contenant des ions molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimonyl-phospho-molybdate. La réduction du complexe par l'acide ascorbique donne un complexe de molybdène coloré en bleu. La teneur en phosphates peut être exprimée en mg/l de P, de PO_4^{-3} ou de P_2O_5 par la relation (Rodier *et al.*, 2009) :

$$1 \text{ mg/l } \text{PO}_4^{-3} = 0,747 \text{ mg/l } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/l P}$$

Pour déterminer la concentration en orthophosphates présents, on mesure l'absorbance de ce complexe.

L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 700nm.

I.2.3. Préparation des solutions étalons

Nous avons préparé des solutions étalons à des concentrations comprises entre 0 et 1 mg/l en P dans des fioles jaugées de 25 ml à partir de la solution mère qui a été diluée 100 fois.

Le réactif combiné a été préparé à partir de :

- 50 ml de la solution d'acide sulfurique ($d = 1,84$, à 15% environ en volume);
- 5 ml de la solution de tartrate de potassium et d'antimoine (à 2,8 g/l);
- 15 ml de la solution de molybdate d'ammonium (à 40 g/l).

Ce réactif a été conservé au réfrigérateur à 4°C.

Dans chaque fiole contenant la solution étalon, on introduit 1 ml de solution d'acide ascorbique à 20 g/l. Après agitation, on rajoute 4 ml de réactif combiné, on mélange et on complète le volume à 25 ml. Après 30 minutes, la coloration se stabilise et on peut effectuer la mesure au spectrophotomètre UV-visible.

En accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration en P (figure 10).

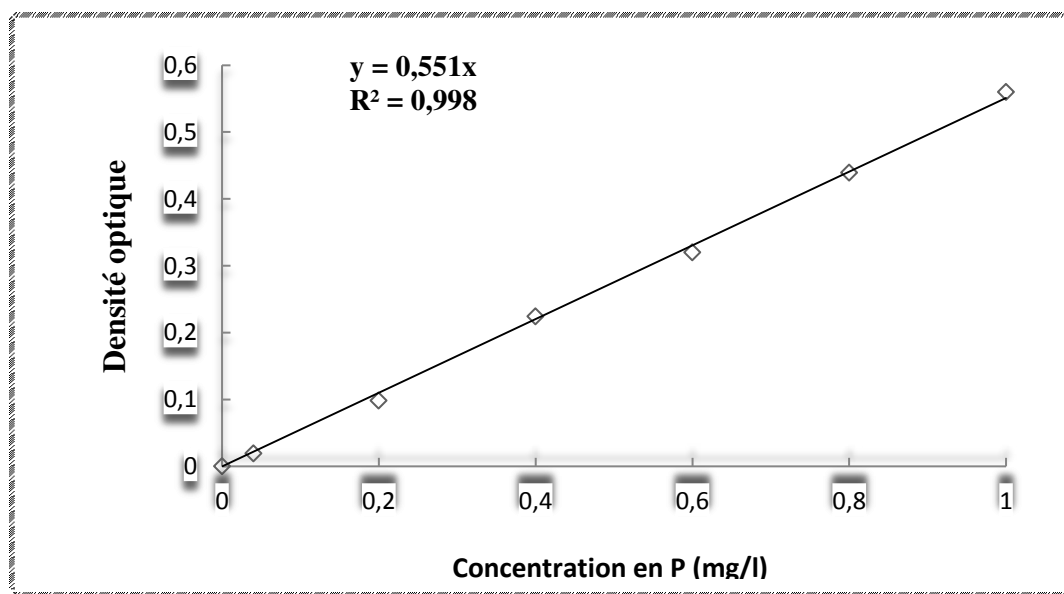


Figure 10 : Courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage des phosphates.

CHAPITRE II :

Application de l'argile intercalée pour l'élimination des phosphates

Dans ce chapitre nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination des phosphates par adsorption sur une argile intercalée. A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir adsorbant du matériau testé, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, ainsi que la concentration initiale en phosphates.

II. 1. Cinétique d'adsorption

Cette expérience nous permet de déterminer la durée minimale d'agitation permettant d'atteindre l'équilibre. Deux concentrations initiales en phosphates C_0 ont été utilisées de façon à observer l'influence de ce paramètre sur les cinétiques d'adsorption. Pour cette étude 30 mg d'argile intercalée ont été ajoutées à 50 mL de différentes solutions de phosphates aux concentrations de 10 et 100 mg/L en P. L'ensemble est hermétiquement fermé et placé sous agitation orbitale à la température ambiante (20°C). Après un temps d'agitation (t) donné, les suspensions sont centrifugées et les fractions liquides obtenues sont filtrées et dosées par colorimétrie. Pour chaque échantillon les concentrations résiduelles de phosphate en solution mesurées, permettent de déduire la quantité de phosphates retenue à chaque instant t (qt). La quantité de phosphates retenue par unité de poids de solide (Q_a , en mg/g) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps t (équation 3) :

$$Q_a = \frac{X}{m} \cdot V \quad (3)$$

Où X : la différence entre la concentration initiale et les concentrations aux temps t ; m : la masse de l'argile et V : le volume de la solution.

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption, des modèles cinétiques sont utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (équation 4) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_a) \quad (4)$$

Après intégration de l'équation 1 entre les instantes $t = 0$ et $t = t$ on obtient (équation 5)

$$\text{Log} (Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

Où Q_e et Q_a (mg/g) : les quantités absorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t ; k_1 (mn⁻¹) : la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre et t (mn) : le temps de contact.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_a)$ en fonction du temps t donne une droite de pente $\frac{K_1}{2,303}$ et d'ordonnée à l'origine $\log(Q_e)$.

II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme (équation 6) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_{e2} - Q_a)^2 \quad (6)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 7) :

$$t/Q_a = 1/K_2 Q_{e2}^2 + 1/Q_{e2} t \quad (7)$$

Où Q_{e2} et Q_a représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps t ; K_2 (g/mg * mn) : la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) : le temps de contact.

Le tracé de t/Q_a en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_2 Q_{e2}^2)$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau Q_{e2} .

II. 2. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 4,5 à 11 sur des suspensions de 30 mg de solide dans 50 ml de solution de phosphates à 25 mg/l en P dont le pH est ajusté à la valeur désirée par des solutions décimolaires d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Après 24 heures d'agitation, les mélanges sont retirés puis, centrifugés. Les surnageants sont filtrés et leurs concentrations en phosphates sont déterminées par colorimétrie.

II. 3. Effet du rapport solide /solution

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption des phosphates, des volumes de 50 ml de la solution de phosphates à 25 mg/l ont été mis en contact avec des masses de l'adsorbant comprises entre 10 et 40 mg sous agitation durant 24 heures.

II. 4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 25 mg de l'adsorbant (argile intercalée), dans 50 ml de solution à teneur croissante en phosphates (0 à 100mg/l en P). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 24 heures, puis centrifugées. Dans les surnageants filtrés, on mesure la concentration totale d'équilibre en phosphates.

Les modèles les plus couramment cités dans des travaux de la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ce type d'argile et des espèces chimiques organiques ou minérales (Bergaoui *et al.*, 1995), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

II. 4. 1. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Chevalier *et al.*, 1994). L'équation se présente sous la forme (équation 8) :

$$Q_a = K \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Avec :

Q_a : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

K ; n : constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation 8 conduit à la relation suivante :

$$\log(Q_a) = \log(K) + 1/n \log(C_e) \quad (9)$$

En traçant $\log(Q_a) = f(\log(c_e))$ on pourra déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

II. 4. 2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins ;

Ce modèle est traduit par l'équation 10 (Bakhti *et al.*, 2001) :

$$Q_e = Q_a * b * C_e / (1 + b * C_e) \quad (10)$$

Q_a : capacité maximum d'adsorption du solide (mg /g)

b : constante d'équilibre ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

Q_e : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre.

Cette équation est linéarisée sous la forme (équation 11) :

$$C_e/Q_e = (1/Q_a b) + (C_e/Q_a) \quad (11)$$

Le tracé $C_e/Q_e = f(C_e)$ permet de déduire les valeurs de Q_a et b .

II.5. Etude de l'élimination des phosphates

II.5.1. Cinétique

Les tracés des quantités de phosphates fixées sur l'argile intercalée en fonction du temps de contact pour les deux concentrations sont présentés sur la figure 11. Nous avons prolongé les expériences pendant 24 heures bien que le temps d'équilibre a été atteint après 8 heures d'agitation. L'équilibre se manifestait par une constance de la concentration résiduelle en phosphates. On note aussi que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin.

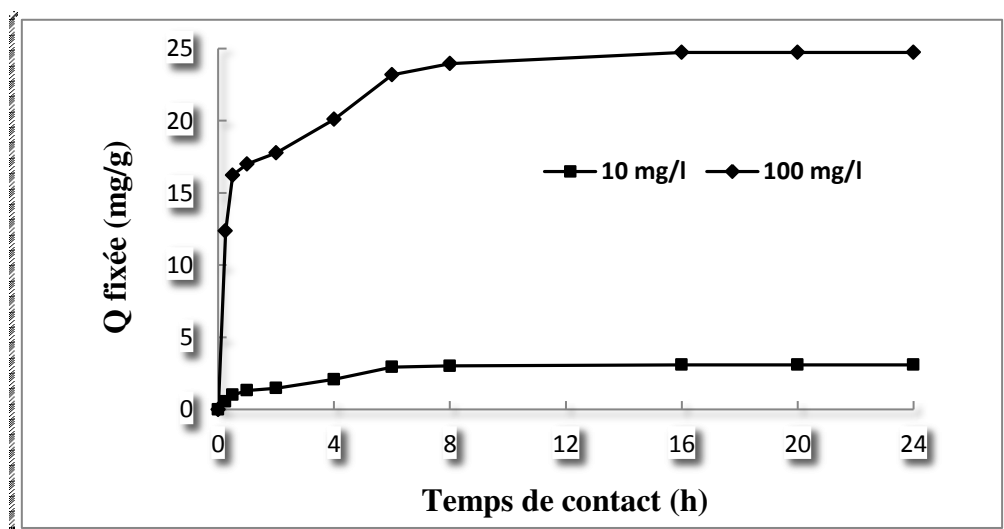


Figure 11 : Cinétique de fixation des phosphates sur A-I.

Chapitre II : Application de l'argile intercalée pour l'élimination des phosphates

Le modèle de pseudo-second ordre a été testé sur les données expérimentales issues de l'adsorption des phosphates sur l'argile intercalée. Les résultats sont présentés sur la figure 12 et les différents indices inhérents au modèle sont présentés dans le tableau 3. L'analyse des résultats montre une bonne similitude entre les valeurs de q_e expérimentales et celles de q_e calculées à partir des données du modèle avec des coefficients de corrélation supérieures à 0,99. Le modèle pseudo-second ordre est donc adapté pour décrire l'adsorption des phosphates sur notre support. Ces résultats corroborent plusieurs études (Yan *et al.*, 2010 ; Hamdi et Srasra , 2012 ; Deng et Shi, 2015 ; Huang *et al.*, 2015 ; Jiang *et al.*, 2016).

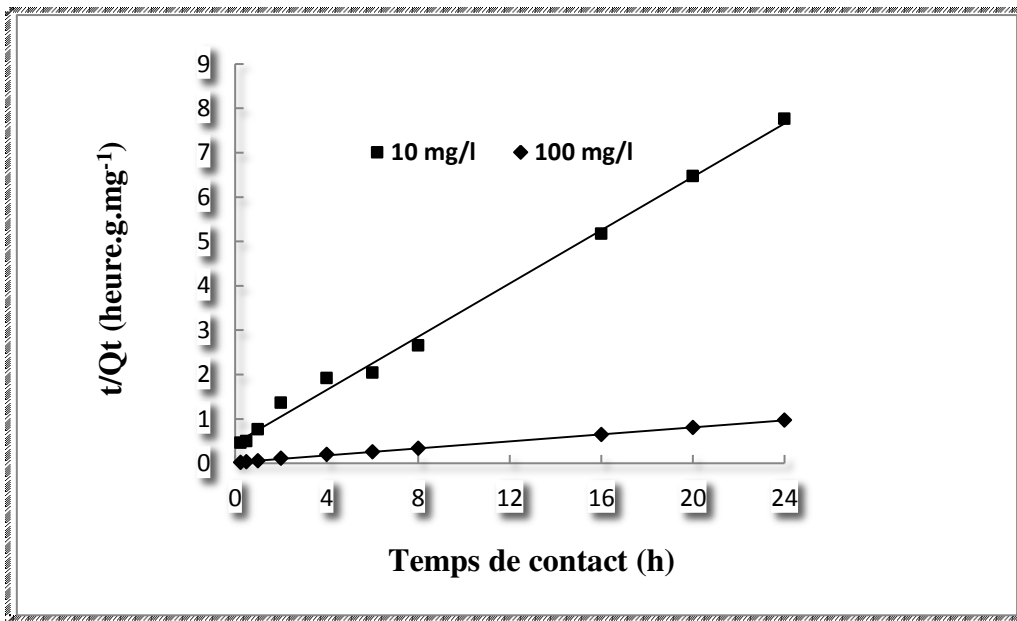


Figure 12 : Cinétique du pseudo-second ordre de la rétention des phosphates par A-I.

Tableau 3 : Paramètres du pseudo-second ordre de rétention des phosphates par A-I.

Cinétique d'ordre 2			
	$Q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	Q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
10 mg/l	3,09	3,33	0,995
100 mg/l	24,74	25,64	0,999

II.5.2. Effet de pH

Les résultats des quantités des phosphates fixées sur l'argile A-I en fonction du pH sont présentés sur la figure 13. Nous remarquons que pour un pH = 4,5, l'adsorption est maximale. Au delà de cette valeur, l'efficacité d'adsorption diminue. Cette diminution de l'adsorption est attribuée à la compétition des phosphates avec les ions carbonates pour les mêmes sites d'adsorption. Des résultats similaires sur l'effet de pH sur l'adsorption des phosphates par les argiles ont été trouvés par Hamdi et Srasra (2012), Shanableh et Elsergany (2013) et Jiang *et al.* (2016). D'après Reed *et al.* (2000), l'adsorption des phosphates sur l'argile peut s'effectuer par une interaction chimique et par des forces d'attraction électrostatiques. A des pH entre 3 et 5, il y aurait une forte attraction entre les sites positifs et les ions H_2PO_4^- qui sont les formes dominantes dans cette gamme de pH.

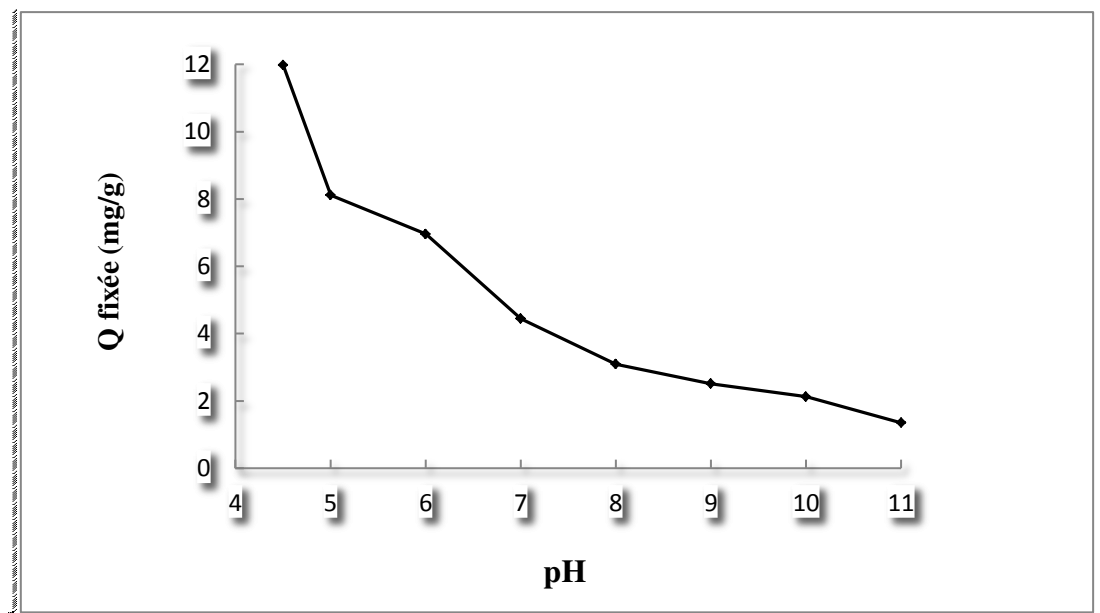


Figure 13 : Effet du pH de la solution sur l'élimination des phosphates par A-I.

II.5.3. Effet du rapport solide/solution

Pour une meilleure optimisation de l'adsorption des phosphates, une étude de l'effet de la variation du rapport solide/solution a été réalisée et les résultats sont présentés dans la figure 14.

Nous constatons que l'élimination des phosphates est affectée par une variation de la masse de l'adsorbant. Ceci provient du fait que lorsque la masse de l'adsorbant diminue, les cristallites tendent à se disperser, ce qui engendre une augmentation de la surface totale des particules de l'adsorbant disponible à la fixation des phosphates. Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés par d'autres auteurs (Deng et Shi, 2015 ; Tanyol *et al.*, 2015).

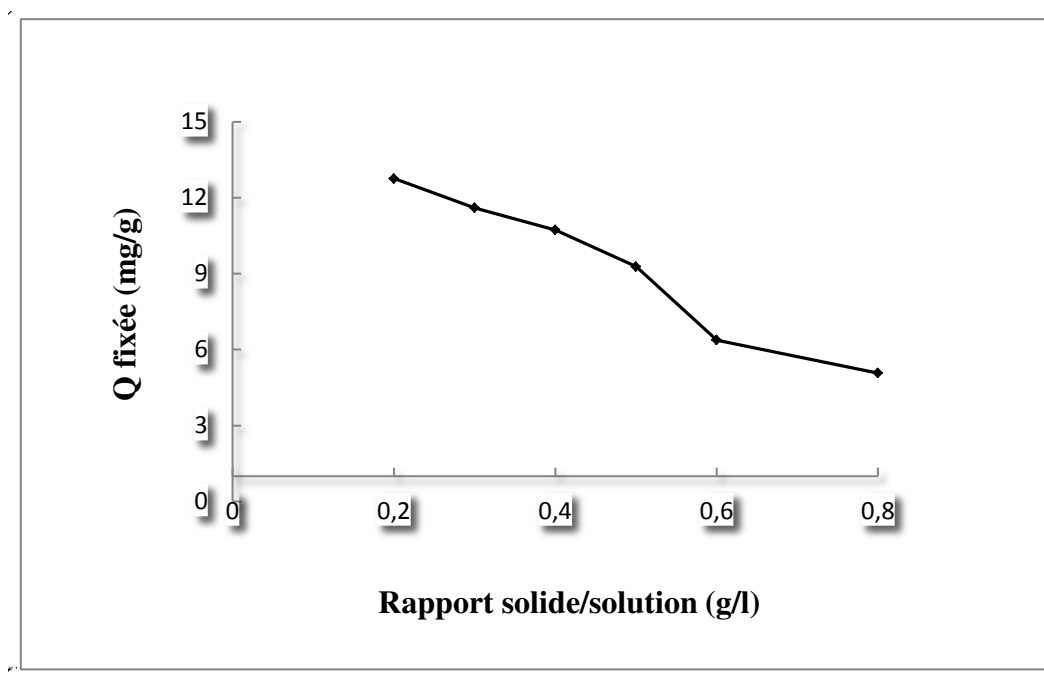


Figure 14 : Effet du rapport solide/solution sur l'élimination des phosphates par A-I.

II.5.4. Isotherme d'adsorption des phosphates

Les résultats de l'adsorption des phosphates sur A-I sont portés sur la figure 15. Nous remarquons que l'adsorption est très sensiblement influencée par la concentration initiale. Elle augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat avec une forte adsorption au départ, suivie d'une adsorption lente qui tend à un maximum indiqué par l'apparition d'un plateau.

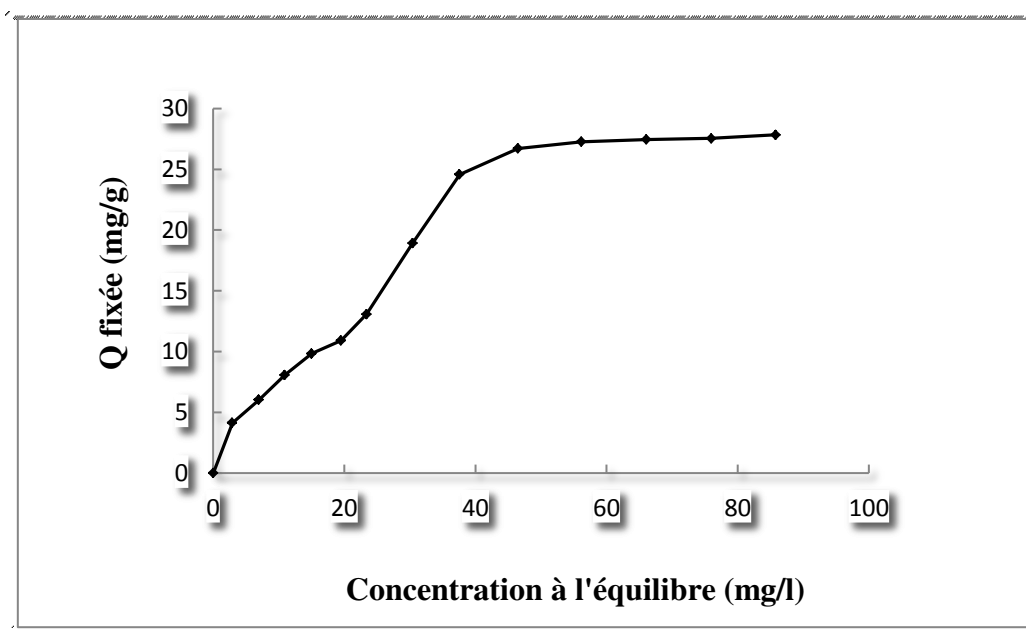


Figure 15 : Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I.

Les résultats expérimentaux de l'adsorption obtenus sont traités suivant les équations linearisées de Freundlich et de Langmuir. L'examen des résultats présentés aux figures 16 et 17 indique que le modèle de Freundlich, dans le domaine des concentrations initiales inférieures ou égales à 40 mg.L⁻¹, convient pour décrire la rétention des phosphates. En revanche, la rétention de ces polluants sur le matériau A-I apparaît bien corrélée avec le modèle de Langmuir aux concentrations supérieures à 40 mg.L⁻¹. L'exploitation des équations des droites permet de calculer les paramètres de Freundlich et de Langmuir (paramètres k, n, Q₀ et b) qui sont regroupés dans le tableau 4.

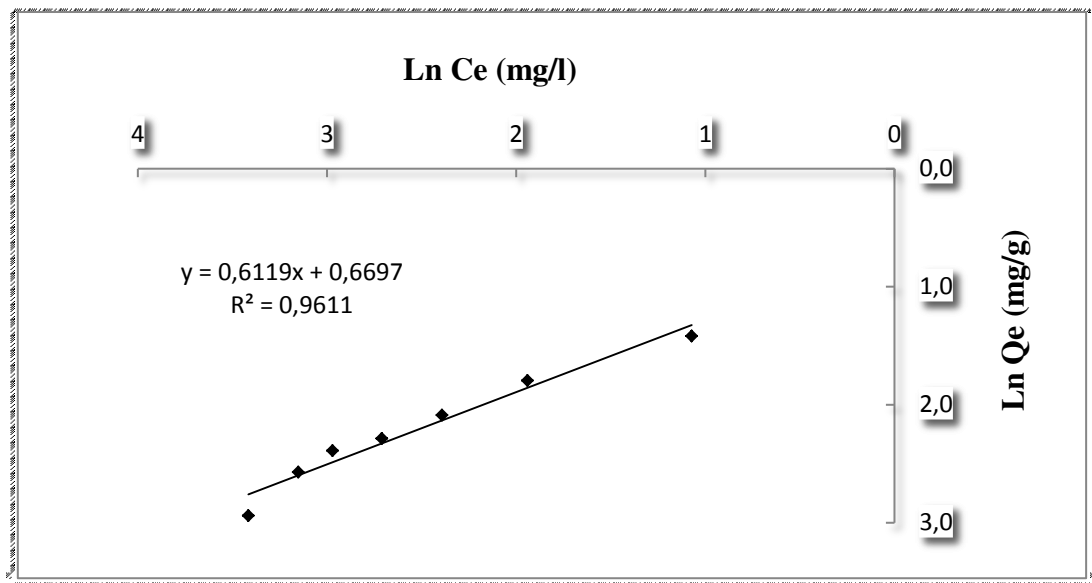


Figure 16 : Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I selon le modèle de Freundlich.

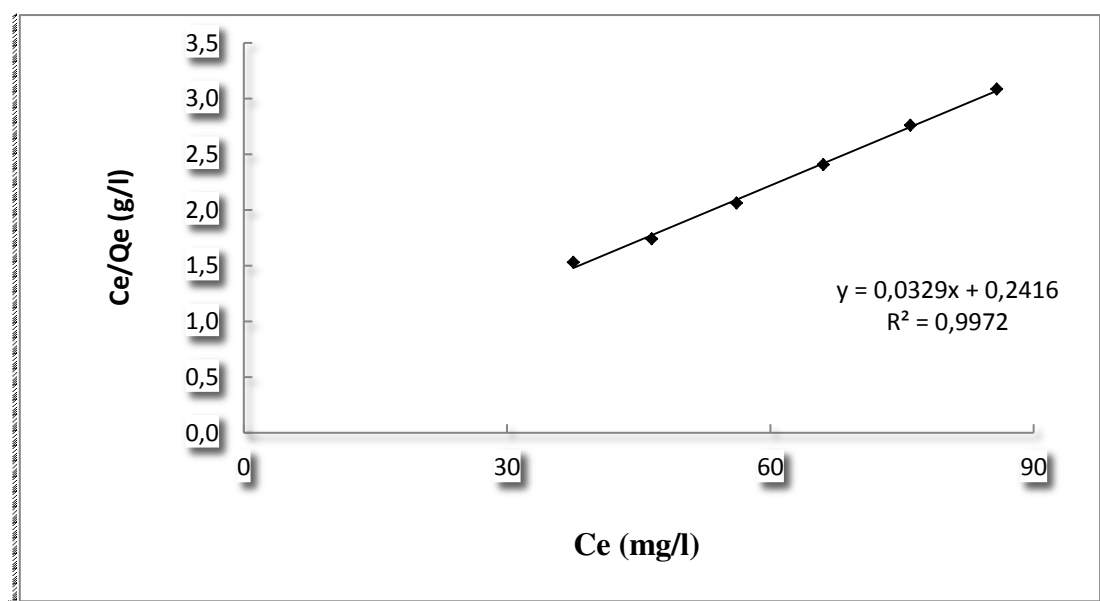


Figure 17: Isotherme d'adsorption des phosphates par A-I selon le modèle de Langmuir.

Tableau 4 : Constantes de Freundlich et de Langmuir pour le matériau A-I.

<u>Modèle de Freundlich</u>			<u>Modèle de Langmuir</u>		
K	n	R ²	Qmax (mg.g ⁻¹)	b	R ²
	5 ≤ C ₀ ≤ 40		40 < C ₀ ≤ 100		
4,67	1,64	0,961	31,25	0,133	0,997

Conclusion générale

Ce modeste travail s'inscrit dans le cadre d'une contribution environnementale. Dans ce contexte, la présente étude a eu pour objectif principal d'étudier l'élimination des phosphates par adsorption sur une argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), en étudiant l'effet des différents paramètres réactionnels sur le mécanisme d'adsorption.

L'argile naturelle utilisée est purifiée par sédimentation ensuite homoionisée par le sodium. Elle est caractérisée par des analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que ce matériau argileux est constitué d'un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés. Sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 70 méq/100g.

L'opération de la modification de l'argile purifiée a été menée dans les meilleures conditions. En effet, l'analyse cristallographique a confirmé que l'intercalation des polycations aluminiques entre les feuillets de l'argile sodique a bien eu lieu. Les caractéristiques obtenues de ce dernier correspondent bien à celles d'une argile intercalée.

Les résultats d'adsorption des phosphates par A-I ont montré que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption a été atteint après 8 heures d'agitation. La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé sa conformité au modèle pseudo- second ordre.
- L'adsorption est maximale pour un pH = 4,5. Au delà de cette valeur, l'efficacité d'adsorption diminue.
- La diminution du rapport solide/solution de 0,8 à 0,2 g.L⁻¹ entraîne une augmentation de la quantité fixée des phosphates par A-I.
- L'isotherme d'adsorption a montré que le traitement de solutions contenant de 5 à 100 mg/l a donné des résultats prometteurs.
- Le modèle de Langmuir est en adéquation avec les résultats de l'isotherme d'adsorption des phosphates où les valeurs du coefficient de détermination R² sont supérieures à 0,99.

Enfin, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'utilisation de l'argile de M'Zila dans le domaine de piégeage de polluants minéraux notamment les phosphates.

Références bibliographiques

- Aissaoui, A.** 2013, Evaluation du niveau de contamination des eaux de barrage Hammam Grouz de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila) par les activités agricole, Mémoire de Magister en biologie Spécialité : Ecologie végétale appliquée et gestion de l'environnement, Université de Tizi-Ouzou. P75.
- Bakhti, A.** 2005, Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées, Thèse de Doctorat, Université DJILALI LIABES SIDI BEL ABBES.
- Bakhti, A., Derrich, Z., Iddou, A., Larid, M.** 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52, 83–692.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou A., Larid, M.** 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, 52, 683-692.
- Banas, D., Lata, J.C.** 2006, Les phosphates. *in*, le livre blanc des polluants de l'habitat. C. Zeilas, 6p.
- Barroin, G.** 2004, Phosphore, azote, carbone du facteur limitant au facteur de maîtrise, *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, 52 : 1 - 25.
- Beaudin, I.** 2006, La mobilité du phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (C.R.A.A.Q.), 143 p.
- Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar C.** 1987, Caractéristiques Structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques, *Clay Mineral*, 22 (1987) 305-318.
- Bengherbia, A., Hamaidi, F., Zahraoui, R., Hamaidi, M.S., Megateli, S.** 2014, Impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'Oued Beni Aza (Blida, Algérie). *Lebanese Science Journal*, Vol. 15, No. 2, pp. 39-51.
- Bensid, N.** 2016, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. Thèse de doctorat en chimie physique, Université de Badji Mokhtar. Annaba. Algérie.
- Bergaoui, L., Lambert, JF., Suquet, H., Che M.** 1995, Cu n on Al₁₃-pillared saponites: Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra, *J. Phys. Chem*, 99,2155-2161.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G.** 2006, Handbook of Clay Science (developments in clay science). *Elsevier*, 2006 - 1224 pages.
- Blais, S., Patoine, M.** 2002, Le pohosphore en milieu aquatique dans les agroécosystèmes. Colloque sur le phosphore, Ordre des agronomes du Québec, canada.
- Bostrom, B., Jansson, M., Forsberg, C.** 1988, Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. BeihErgebn, Limnol.*, Vol. 18, pp 5-59.
- Bougherira, N., Aoun-Sebaiti, B.** 2012, Impact des rejets urbains et industriels sur l'eau superficielle et souterraine dans la plaine d'Annaba (Algérie), *courrier de savoir n°13*, 63-69.

- Bourdon, C., Choubert, J. M., Comeau, Y., Héduit, A.** 2004, Toward the Use of the BAP Test to Predict the Performance of Enhanced Biological Phosphorus Removal in Municipal WWTP, Ottawa, 29 October, University of Ottawa and Carleton University, 77 p.
- Bowman, R. A., Savory, D. J.** 1992, Phosphorus distribution in calcareous soil profiles of the Central Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56 : 423 - 426.
- Brindley, G.W.** 1966, Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clay and Clay Minerals*, 14 : 27-34.
- Bruand A., Prost R.** 1986, Apport des méthodes d'enrichissement sélectives et des spectrométries à l'identification des constituants minéraux d'un échantillon de sol, *Agronomie*, 6 (8), 717-726.
- Cabrera, A., Trigo, C., Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W. C.** 2012, Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. *European Journal of Soil Science*, 63 (5) : 694-700.
- Cailler, S., Henin, S., Rautureau, M.** 1982, *Minéralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimique*, 2^{ème} édition, p11.
- Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M.** 1982a, *Minéralogie des argiles: I. Structure et propriétés physico-chimiques*, Editions INRA et Masson, Paris, France.
- Caillere, S., Henin, S., Rautureau, M.** 1966, *Minéralogie des argiles : Tome I. Et II.* Paris.
- Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M.** 1982, *Minéralogie des argiles*, Masson, Tomes 1 et 2, p 184 et 189.
- CEEP (Centre Europeen d'Etude des Polyphosphates).** 2003, Rapid hydrolysis of detergent phosphates in sewage. *SCOPE Newsletter*, 49 : 2 - 3.
- Chen, J.P., Chua, M.L., Zhang, B.** 2002, Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins. *Waste Manage*, Vol. 22, pp. 711-719. doi : 10.2016/ S0956-053X(02) 00051-x.
- Chevalier, S., Franck, R., Suquet H., Lambert, J. F., Barthomeuf, D.** 1994, Al-pillared saponites. IR studies, *Journal of Chemistry Society Faraday Trans*, 90, 667-674.
- Chevalier, Y., Dejou, J.** 1982. Etude d'une smectite magnésienne de transition, à caractéristiques di et tri-octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence, *Clay Minerals*, 17, 349-357.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Huang, J. f.** 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and Surfaces, 46, 327-337.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Uang, C. M., Huang, J. F.** 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, 46, 327-337.
- Cooper, P., Dee, T., Yang, G.** 1993, Nutrient removal-methods of meeting the EC urban wastewater directive, Paper presented at the 4th Annual Conference on Industrial Wastewater Treatment, Esher, Surrey. 10 March 1993.

- Coulibaly, S. L.** 2014, Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers. Thèse de doctorat en Sciences et Gestion de l'Environnement, Université de Lorraine.
- Cristina, G., Hugo Figueiredo, Teresa Tavare.** 2011, The effect of clay treatment on remediation of diethylketone contaminated wastewater: Uptake, equilibrium and kinetic studies, *Journal Hazardous Materials*, 186 : 1241-1248.
- De-Bashan, L. E., Bashan, Y.** 2004, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Wat. Res.*, 38 (19) : 4222 – 4246.
- Decarreau, A.** 1990, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, Edition Masson, Paris, France.
- Deng, L., Shi, Z.** 2015, Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrocalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp. 188-196, doi : 10. 1016/j.jallcom.2015.03.022.
- Dernat, M., Elmerich, P., Pouillot, M.** 1994, Vers une optimisation de la déphosphatation physico-chimique. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 182 : 34 – 38.
- Deronzier, G., Choubert, J. M.** 2004, Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée, Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.
- Deronzier, G., Choubert, J. M.** 2004, Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.
- Douiche, A.** 2010, Phénomène de la remontée ; impact et conséquence sur la nappe phréatique d'Oued Souf (cas de la zone de rejet, Ville d'El Oued). Les enjeux de la qualité dans le secteur de l'eau et de l'assainissement en Algérie, Apport des techniques Nucléaires., EQSEAATN°10, Tipaza. Algérie.
- Duchaufour, P.** 1988, Abrégé de pédologie, *Edition Masson*, Paris, France.
- EL Hafiane, F., Rami, A., EL Hamouri, B.** 2003, Mécanismes d'élimination de l'azote et du phosphore dans un chenal algal à haut rendement, *J. Wat. Sc.* 16 (2) : 157 – 172.
- Errais, E.** 20011, Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France.
- Fardeau, J. C., Conesa, A. P.** 1994, Le phosphore. In : Pédologie. Tome 2 : constituants et propriétés du sol. 2e édition / M. Bonneau et B. Souchier. Edditions Paris: Masson, pp. 557- 566.
- Furrer, G., Ludwing, C., Schindler, P. W.** 1992, On the chemistry of the Al₁₃ polymer-I. Acid-base properties. *Journal of Colloid and interface Science*, 149: 56-67.
- Glennie, E. B., Littlejohn, C., Gendebien, A., Hayes, A., Palfrey, R., Sivil, D., Wright, K.** 2002, Phosphate and alternative detergent builders - Final report, EU Environment Directorate, WRc plc, Ref: UC 4011/12565-0, 172 p.
- Grouz, J.N.A.** 2015, Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées Biochimie, Biologie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France.
- Guasmi, L., Djabri, L., Hani, A., Lamoureux, C.** 2006, Pollution des eaux de l'oued Medjerda par les nutriments, *Larhyss Journal*, N° 5, pp. 113-119.

- Hamdi, N., Srasra, E.** 2012, Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zéolite. *Journal of Environmental Science*, Vol. 24 (4), pp.617-623, doi : 10.1016/S1001-0742(11)60791-2.
- Haridi, A., Taammallah, F.Z., Ziouch, O. R., Ounissi, M.** 2012, Le phosphore dissous dans la rivière – estuaire du Mafrag : Répartition et niveaux de concentrations. *Revue Nature & Technologie* N°07, pp. 102-108.
- Harrat, N.** 2007, Qualité des eaux de surface de l’Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore, thèse de magister en géologie, option Hydrochimie, université d’Annaba, p95.
- Holtz, R. D et Kovacs, W. D.** 1991, Introduction à la géotechnique. Edition de l’école polytechnique de Montréal.
- Huang, W., Yu, X., Tang, J., Zhu, Y., Li, D.** 2015, Enhanced adsorption of phosphate by flower-Like mesoporous silica spheres loaded with Lanthanum Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 217, pp 225-232 , doi :10.2016/j.micromeso.2015.06.031.
- Huang, W., Yu, X., Tang, J., Zhu, Y., Zhang, Y., Li, D.** 2015, Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum. *Microporous and Mesoporous materials*, Vol. 217, pp. 225-232, doi : 10.1016/j.micromeso.2015.06.031.
- Ibn Ghazala, M.** 2009, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat en chimie physique, Université Mohammed V. Rabat. Maroc.
- Jasmund, k and Lagaly, G.** 1992, Ton-minerale und Tone, Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», *Steinkopff Verlag, Darmstadt*.
- Jiang, S., Wang, X., Yang, S., Shi, H.** 2016, Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess. *Environ Sci. Pollt. Res.*, Vol. 23, pp. 2628-2639, doi : 10.1007/s11356-015-5443-1.
- Khan, S. A., Riaz-Ur-Rehman., Khan M. A.** 1995, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste management*, 15 : 271-282.
- Kumar, P., Sudha, S., Chand, S., Srivastava, V.C.** 2010, Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, doi : 10.1080/01496395.2010.485604.
- Kuo, S., Lotse, E.G.** 1972, Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite *Soil Sci. Soc Amer* , Pros, Vol. 36, pp. 725-729.
- Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., Kbir-Ariguib, N.** 2005, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays, *Rheol, Acta*, 44, 262-269.
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., Jia, Z.** 2006, Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater. B* (137) : 374 – 383.
- Luckham, P. F. and Rossi, S.** 1999, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions *Adv. Colloid Interface Sci*, 82 : 43-92.

- Nesbitt, J. B.** 1986, Phosphorus removal-the state of the art. *J. Wat. Pollut. Contr. Feder.*, 41, 701–713.
- Ouakouak, A.K., Youcef, L.** 2016, Phosphates Removal by Activated Carbon. *Sensor Letters Journal*, Vol 14 N° 6, pp 600-605, doi : 10.1166/sl.2016.3664.
- Pédro, G.** 1994, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie, 2-Constituants et propriétés du sol*, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B, Masson, Paris 665p.
- Plassard, C., Robin, A., Le Cadre, E., Marsden, C., Trap, J., Herrman, L., Waithaisong, K., Lesueur, D., Blanchar, E., Chapuis-Lardy, L., Hinsinger, P.** 2015, Améliorer la biodisponibilité du phosphore, comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol. *Inovations Agronomiques*, Vol, 43, pp 115-138.
- Reed, E.B., Vaughan, R., Liqiang, J.** 2000, As (III), As (V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 126 (9), pp.869-873, doi : 10.1061/(ASCE) 0733-9372(2000) 126 : 9(869)).
- Remini, B.** 2007, La problématique de l'eau en Algérie, Edition Office des Publications Universitaires, 162 p.
- Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J. P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodi, L.** 1996, L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer v 8e édition, Dunod, Paris, 1383 p.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N et coll.** 2009, L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 9^{ème} édn., Dunod, Paris.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., et coll.** 2009, L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer 9^{ème} édn. Dunod, Paris.
- Runliang, Z., Lizhong, Z., Jianxi, Z., Fei, G., Tong, W.** 2009, Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al13 intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2–3) : 1590–1594.
- Scheren, P. A. G. M., Kroeze, C., Janssen, F. J. J. G., Hordijk, L., Ptasinski, K. J.** 2004, Integrated water pollution assessment of Ebrié Lagoon, Ivory Coast, West Africa. *J. Marine Syst*, 44 : 1 - 17.
- Shanableh, A.M., Elsergany, M.M.** 2013, Removal of phosphate from water using six Al⁻, Fe⁻, and Al-Fe-modified bentonite adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, Vol. 48, pp 223-231, doi : 10.1080/10934529.2012.717820.
- Shanableh, A.M., Elsergany, M.M.** 2013, Removal of phosphate from water using six Al⁻, Fe⁻, and Al-Fe-modified bentonite adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, Vol. 48, pp. 223-231, doi : 10. 1080/10934529. 2012.717820.
- SIDAM.** 1994, Etude de développement des argiles bentonitiques de la région de Maghnia. Rapport interne.
- Sommelier, L., Morel, J. L., Morel, C., Wiart, J.** 1996, La valeur phosphatée des boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. *Collection ADEME « valorisation agricole des boues de stations dépurative »*, 172 p.
- Stricker, A. E., Héduit, A.** 2010, Phosphore des eaux usées : état des lieux et perspectives. CEMAGREF et ONEMA, document techniques, 54 p.
- Taammallah, F.Z., Boudjadja, H., Hardi, A., Ounissi, M.** 2009, Distribution du phosphore dans la rivière –estuaire du Mafrag, Résumés du séminaire CIPCA 03. *EL Goléa*. Algérie.

- Tanyol, M., Yonten, V., Demir, V.** 2015, Removal of phosphate from aqueous solution by Chemical and thermal- modified Bentonite Clay, *Water Air Soil Pollt*, Vol. 226, pp. 269-281, doi : 10. 1007/s11270-015-2538-8.
- Tchobanoglous, G., F. L. Burton, F.L., Stensel, H.D.** 2003, *Wastwater Engineering. Treatment and Reuse*, 4^{ème} édition. McGraw-Hill, New York.
- USEPA.** 1987, Phosphorus removal. United States Environmental Protection Agency, 127p.
- Vohla, C., Koiva, M., Bavorb, H. J., Chazarenc, F., Manderæet, U.** 2011, Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands , A review. *Ecol. Eng*, 37 : 70 – 89.
- Wakim, J.** 2005, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q., Du, B.** 2010, Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminium, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminium pillared bentonites. *Journal of hazardous Materials*. Vol. 179, pp. 244-250, doi : 10. 1016/ j.jhazmat.2010.02.086.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., Perry, R.** 1988, The removal of phosphorus during wastewater treatment: *a review*, *Environ. Pollut.*, 49 : 183 - 233.
- Youcef, L., Achour, S.** 2005, Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. *LARHYSS Journal*, N°4, pp. 129-140. Université de Biskra, Algérie.
- Youcef, L., Ouakouak, A., Boulanouar, D., Achour, S.** 2014, Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles. *LARHYSS Journal*, N°17, pp 35-46, Université de Biskra, Algérie.
- Zonghua, Q., Peng, Y., Jianxi, Z., Hongping, H., Dong, L., Shuqin, Y.** 2010, Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al₁₃- intercalated/Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(4) : 546–553.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو إزالة الفوسفات في محاليل مائية عن طريق الإمتزاز باستعمال الطين المستخلص من منجم "مزيلة" (مستغانم). الطين الطبيعي يعالج بالصوديوم ثم يتم تعديله بإدخال الألمنيوم بين طبقاته. يسمى الطين الذي تم الحصول عليه بالطين المعدل. دراسة التوصيف بواسطة حياد الأشعة السينية أثبتت إقحام الألمنيوم بين صفائح الطين الصودي. تم دراسة تأثير العديد من العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز مع تطبيق عدة نماذج المتعلقة بحركية و توازن الإمتزاز. أظهرت النتائج فعالية الممتز المدروس في إزالة الفوسفات. أعطت معالجة المحاليل التي تحتوي من 5 إلى 100 مغ/ل نتائج واعدة. قدرة الإمتزاز تقدر بحوالي 31,25 ميلي غرام من الفوسفات / غرام من الطين المعدل. إن هذه المادة يمكن أن تمثل وسيلة مهمة لإمتزاز هذه الملوثات.

الكلمات المفتاحية : الفوسفات ، الطين المعدل ، الإمتزاز.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination par adsorption des phosphates dans des solutions aqueuses par une argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem). L'argile naturelle utilisée est rendue sodique puis modifiée par intercalation des polycations aluminiques entre ses feuillets. L'argile obtenue est dite intercalée. L'étude de caractérisation par diffraction aux rayons X, a confirmé l'intercalation des polycations aluminiques dans l'espace inter-lamellaire de l'argile sodique.

L'effet de certains paramètres réactionnels influant l'adsorption a été étudié et l'application des modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption a été détaillée. Les résultats des essais d'adsorption ont montré une efficacité de l'adsorbant testé vis-à-vis de l'élimination des phosphates. Le traitement de solutions contenant de 5 à 100 mg/l a donné des résultats prometteurs. La capacité d'élimination est d'environ 31,25 mg en P / g d'argile intercalée. En effet, ce matériau pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de ces polluants.

Mots clés : Phosphate, argile intercalée, adsorption.

Abstract

The aim of this work is to study the removal by adsorption of phosphate in aqueous solutions by a clay extracted from the M'Zila deposit (Mostaganem). The natural clay became sodic then modified by intercalation of aluminic polycations between its layers. The clay obtained is said intercalated clay. The X-ray diffraction characterization study confirmed the intercalation of aluminic polycations in the inter-lamellar space of sodic clay. Effect of certain reaction parameters influencing adsorption was studied and the application of kinetic and adsorption equilibrium models was detailed. The results of the adsorption tests showed an effectiveness of tested adsorbent in elimination of phosphate. The treatment of solutions containing from 5 to 100 mg/l gave promising results. The removal capacity is about 31,25 mg of P / g of intercalated clay. This material could be an interesting support for the trapping of these pollutants.

Key words : Phosphate, intercalated clay, adsorption.