

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE Saad DAHLAB-BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de
MASTER

Option

Chimie de l'eau et environnement

par

Amina GRINI

THEME

FORMULATION D'UN GEO-COMPOSITE A
BASE DES OXYHYDROXYDES DE FER
(HFO, GOETHITE) ET ARGILE PONTEE AU
FER. APPLICATION A L'ADSORPTION.

Encadreurs :

M^r. O.BOURAS et M^{me} F. ZERMANE

REMERCIEMENT

Louange à Allah qui m'a accordé l'aboutissement de ce mémoire. Qui m'a donné l'envie, la force, la foi et la patience de m'avoir permis d'arriver à ce stade.

Je tiens à remercier très sincèrement Mr O.BOURAS et M^{me} F. ZERMENE mes encadreurs de mémoire. Ce fut un grand plaisir de travailler avec eux, durant la préparation du l'ingénieurat puis du Master. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec eux tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises leurs expérience et leurs conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation. Je eux serai reconnaissante de la confiance qu'il m'ont témoignée.

Toute ma gratitude va également au membres de jury pour l'intérêt qu'il ont porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de le jauger.

Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.

Enfin, j'adresse mes plus profonds remerciements et tout mon amour aux deux prunelles de mes yeux ma mère et mon père pour leur soutien, aide, confiance et encouragement et toute ma famille, particulièrement à ma tante zahra que j'aime tant, pour son amour et soutien sans faille depuis le début de ces longues années d'études.

ملخص

هذه دراسة من أجل هدف و هو تحضير ممتاز جديد (مركب مادي) بواسطة خلط اثنان من اكسيهيدروكسيد الحديد (قوتيت، HFO) والمركبات الغضارية المعقدة المختلطة (montm-Fe_x(OH)_y-CTAB) و اختبار بعدها فعاليته بواسطة امتزاز صبغة كتيونية (BC) و معدن (Cd) في النظام الأحادي و في الخليط الثنائي. يرتبط التحضير الجيد للممتاز بكمية مادة HFO, montm-Fe-CTAB و القوتيت في الخليط. نتائج الدراسة الحركية في الامتزاز الأحادي أظهرت نسب إزالة تفوق الـ 90 % على حد سواء بالنسبة لكل مصفوفة. في حين لاحظنا تحسن في نسب إزالة الـ BC في النظام الثنائي. نماذج التوازن الـ BC والـ Cd على المركب المادي المختار أثبتت وجود ترابط كبير بين ممتاز- عنصر ممتاز و امتزاز الـ BC والـ Cd تأثر بدرجة حموضة الوسط. بيد أن الكميات الممتازة لـ BC و لـ Cd في الامتزاز الثنائي كبيرة بمقارنتها مع النظام البسيط لجميع النسب الكتلية (BC/Cd).

المعالجة الرياضية للنتائج التجريبية بينت أن نموذج Freundlich يمثل أفضل نماذج التوازن الـ Cd على طول مجال وسط الحموضة المدروس بينما بالنسبة لـ BC بدا نموذج Langmuir- Freundlich هو المواتي.

الكلمات المفتاحية: المنافسة, قوتيت, HFO, امتزاز, مركب مادي

RESUME

Cette étude a pour objectif de préparer un nouveau adsorbant (géo-matériau) par mélange de deux oxhydroxydes de fer (HFO, goethite) et argile ponté au fer et de tester ensuite son efficacité par adsorption statique d'un colorant cationique(BC) et un métal (Cd) en système monocomposé simple et dans le mélange binaire.

Les conditions d'une bonne préparation de l'adsorbant sont liée a la quantité massique du l'HFO, montm-Fe_x(OH)_y-CTAB et la goethite dans le mélange.

Les résultats de la cinétique d'adsorption en système seul révèlent des taux d'élimination qui dépassent les 90% pour les deux adsorbats sur les deux matrices adsorbantes alors qu'en système binaire nous avons observé une amélioration dans les taux d'élimination de BC.

Les isothermes d'adsorption de BC et de Cd sur le géo-composite optimisé ont montré de grande affinité adsorbant-adsorbat et que l'adsorption de BC et de Cd est influencé par le pH du milieu. Par ailleurs les quantités adsorbées de BC et de Cd en système binaire sont supérieure a celles obtenus en système monocomposé simple pour l'ensemble des rapports massiques $r = (BC/Cd)$.

La modélisation des résultats expérimentaux montre que le modèle de Freundlich représente mieux les isothermes d'adsorption de Cd dans toute la gamme de pH étudiée par contre pour le BC le modèle de Langmuir- Freundlich paraît le plus favorable.

Most clés: compétition, goethite, HFO, adsorption, géo-composite.

ABSTRACT

The present study devoted/ focused initially to prepare a new adsorbent by mixing two iron oxhydroxydes (HFO, goethite) and iron pillared clay (montm-Fe_x(OH)_y CTAB). In the second time we test the efficiency of the optimized geomaterial by static adsorption of a dye cation (BC) and a metal (Cd) in single and binary system.

The conditions for good preparation of the adsorbent are related to the amount by weight of the HFO, montm-Fe-goethite and goethite in the mixture.

The results of the kinetics adsorption in single system showed that the removal yield is above 90% for both adsorbate on both adsorbent whereas for the binary mixture (BC / Cd) we observe that the BC elimination is increase.

The adsorption isotherms of BC and CD on the obtained matrix show a high affinity adsorbent-adsorbate and the adsorption of BC and CD are influenced by the pH of the medium. Furthermore, the adsorbed amounts of BC and Cd in binary system are higher than those obtained in single-component adsorption system for the entire mass ratio (BC / Cd).

The modeling of experimental results showed that the Freundlich model better represents the adsorption isotherms of Cd in all the pH range studied. Against for BC the Freundlich model appears the most favorable.

Key word: compétition, goethite, HFO, adsorption, geo-composite.

TABLE DES MATIERES

RESUME	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIERES	vi
LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX	viii
NOMENCLATURE	viie
INTRODUCTION	1

SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUE

I-1-Etude de l'adsorption

I-1- Généralité	
I-2- Mécanisme d'adsorption	3
I-3- Modèles d'adsorption	5
I-4- Théorie de l'adsorption des mélanges binaires (co-adsorption)	7

I-2- LES ARGILES ET LES OXYHYDROXYDES DE FER

I-2-1. ARGILES	11
I-2-1-1. Généralités	11
I-2-1-2 Structures et propriétés des argiles	11
I-2-1-3. Argiles pontées	13
I-2-1-4 Rôle des argiles dans la rétention des polluants	14
I-2.2 LES OXYHYDROXYDES DE FER	14
I-2.2.1 Propriétés et structures	15
I-2.2.2 L'utilisation des oxyhydroxydes de fer dans la dépollution des eaux	16
I-3. Géométraux	17
I-3-1 Application des géo-composites dans le domaine de la dépollution des eaux	17

PARTIE PRATIQUE

II- Matériel et méthodes	20
II.1.1. Purification et homoionisation sodique de la montmorillonite	20

II.1.2. Préparation de la solution pontante	21
II.1.3. Complexes inorgano-argileux (CIA)	21
II.1.4. Complexe organo-inorgano-argileux (COIA)	22
II.1.5. Préparation des (oxy) hydroxydes de fer	24
II.1.5.1. Hydroxyde de Fer cristallin (goethite)	24
II.1.5.2. Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO)	25
II.1.6. Préparation d'un géo-composite	25
II.1.7. Propriétés acido-basiques de surface (le pH_{PZC})	26
II.2. Application à l'adsorption	27
II.2.1. Choix des adsorbats	27
II.2.2. Préparation des solutions	28
II.3. Méthodes de dosage	28
II.4. Adsorption en systèmes discontinus	28
II.4.1. système monosoluté simple	28
II.4.1.1. Cinétiques d'adsorption	28
II.4.1.2. Isothermes d'adsorption	29
II.4.2. Systèmes binaires	30
II.4.2.1. Cinétiques d'adsorption	30
II.4.2.2. Isothermes d'adsorption	30
III. Résultats et discussion	32
III-1-Formulation de géo-matériaux	32
III-1-1. Matrices composites binaires	32
III-1-2. Matrice composite ternaire	33
III-1-3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})	34
III-2-1- Adsorption en systèmes monocomposés simples	35
III-2-1-1- Cinétiques d'adsorption	35
III-2-1-2- Isothermes d'adsorption	36
III-2-2- Adsorption en systèmes binaires	39
III-2-2-1- Cinétiques d'adsorption	39
III-2-2-2- Isothermes d'adsorption	40
IV-2- Modélisation dans les systèmes monosolutés simples	42
Referance bibliographique	

Annexe

Le présent travail a pour objectif d'optimiser une formulation à base des oxyhydroxydes de fer (HFO, goethite) et argile pontée de fer et de valoriser cette matrice adsorbante par des tests d'adsorption des micropolluants en système seul et binaire.

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes

-La matrice triple préparée possède des propriétés adsorptionnelles importantes vis-à-vis des micropolluants étudiés.

-L'étude des propriétés acido-basiques de surface montre que les pH_{PZC} sont égales à 7,44 et 7,32 respectivement pour les deux matrices (montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB/goethite) et (HFO/ montm- $Fe_x(OH)_y$ /goethite).

-Dans la partie d'application (deuxième partie), la cinétique d'adsorption nous a permis de déterminer un temps de contact de 24h pour les deux adsorbants. Alors qu'en système binaire, le temps de contact pour les efficacités d'élimination de BC sont améliorées avec (montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB/goethite).

- L'étude de différentes isothermes a montré globalement que les meilleures rétentions sont obtenues à $pH=5$ pour le Cd et $pH=7$ pour le BC.

-La matrice (montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB/goethite) présente une affinité beaucoup plus élevée envers les espaces polluants organiques (BC) que l'inorganique, et contrairement pour l'autre matrice.

- pour l'adsorption en mélange binaire nous avons montré que l'adsorption de BC et/ou Cd est améliorée en présence de Cd et/ou BC par l'effet synergique.

-La modélisation des résultats de l'adsorption en système monocaténaire simple montre le modèle Freundlich paraît le plus représentatif pour l'adsorption de Cd dans toute la gamme de pH étudiée. Cependant pour les molécules de BC les deux modèles Freundlich et Langmuir- Freundlich s'avèrent les plus représentatifs sur les deux matrices.

D'autre part, afin d'enrichir notre étude, on propose les volets de recherches suivants

- L'équilibre adsorption-désorption
- Adsorption sur colonne

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	3
Figure I-2 : Figure I.2 : Classification des isothermes d'après Giles et al.....	4
Figure I-3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	12
Figure I-4: Modèle structural de la goethite d'après Calvet.....	15
Figure II-1: Organigramme montrant les différentes étapes de préparation de l'adsorbant (montm Fe _x (OH) _y -CTAB).....	24
Figure III-1 : Isothermes d'adsorption du VM à pH=6 sur différents géo-matériaux (A): HFO/goethite, (B): montm-Fex(OH)y-CTAB /goethite.....	32
Figure III-2 : Isothermes d'adsorption du VM à pH=6 à différents rapports massiques sur la matrice composite ternaire (HFO/goethite/montm-Fex(OH)y-CTAB.....	33
Figure III-3 : Courbes potentiométriques de deux matrices composites triples utilisées.....	34
Figure III-4 : Cinétiques d'adsorption de BC et Cd sur les deux géo-composites préparés.....	35
Figure III-5 : Isothermes d'adsorption du BC sur les deux géo-matériaux utilisés : (A): HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB /goethite, (B): HFO/ montm-Fe _x (OH) _y /goethite.....	37
Figure III-6 : Isothermes d'adsorption du Cd sur les deux adsorbants utilisés : (A): HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB /goethite, (B): HFO/ montm-Fe _x (OH) _y /goethite.....	38
Figure III-7: Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple (r = BC/Cd = 1) sur (HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB goethite).....	39
Figure III- 8: Isothermes d'adsorption du BC sur (HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB /goethite) en présence du Cd à différents rapports r.....	40
Figure III- 9: Isothermes d'adsorption du Cd sur (HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB /goethite) en présence du BC à différents rapports r.....	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	20
Tableau II-2 : Caractéristiques du CTAB utilisé.....	23
Tableau II-3 : Caractéristiques des polluants étudiés.....	27
Tableau III-1 : Résultats de la modélisation obtenus dans le cas de l'adsorption en systèmes monocomposés simples sur la matrice triple (HFO/ montm-Fe _x (OH) _y -CTAB /goethite).....	43
Tableau III-2 : Résultats de la modélisation obtenus dans le cas de l'adsorption en systèmes monocomposés simples sur la matrice triple (HFO/montmFex(OH)y/goethite)...	44

NOMENCLATURE

- SDS : dod ecylsulfate de sodium
- AH : acides humiques
- CAP : charbon actif en poudre
- PCP : pentachlorophénol
- JB28 : colorant jaune basique 28
- CTAB : Bromure de cetyltrimethyl ammonium
- VM : vert du malachite
- CIA : complexes inorgano argileux
- COIA : Complexes Organo-Inorgano-Argileux
- montm-Fe_x(OH)_y : montmorillonites inorgano à piliers de fer
- montm-Fe_x(OH)_y-CTAB : montmorillonites inorgano-organiques à piliers de fer
- HFO : oxo-hydroxydes de fer amorphe
- MACC : montmorillonite-Na, charbon actif et ciment
- ECOSOLS : ciment, argile et charbon actif
- BC : colorant bleu cibecet
- Cd : cadmium
- R² : Coefficient de corrélation
- r: rapport massique.
- Ce: Concentration résiduelle (mg/l).
- Q: Quantité adsorbée (mg/g).
- 4-NP : 4-nitrophenol
- p-BCN : penta-nitrochlorobenzene
- CET : centre d'enfouissement technique.
- Montm-Na : montmorillonite sodique.
- PCBF : solution pontante fournissant le polycation à base de fer.
- λ_{max} : longueur d'onde maximale d'absorption (nm).
- UV-VIS : Ultraviolet Visible.
- (H/Fe-C/G) : HFO/montm-Fe_x(OH)_yCTAB/goethite.
- (H/Fe/G) : HFO/montm-Fe_x(OH)_y/goethite.

I-I-ETUDE DE L'ADSORPTION

I-I-1 Généralités

L'adsorption peut être définie comme étant une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leurs surfaces les constituants d'une solution permettant ainsi leurs séparations. Le solide est appelé adsorbant et les substances adsorbées sont nommées adsorbats. Il est à rappeler qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leurs natures.

➤ **Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Généralement, les liaisons sont de plus forte énergie et sont supérieures ou égale à 40 kJ/mol [1]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

➤ **Adsorption physique (ou physisorption)**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Elle s'effectue entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée. Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de type **VAN der WAALS**. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

Généralement, la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 kJ/mol [1]. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu les plus fortes dans les physisorptions rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions les plus faibles.

I-I-2 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I.1 représente l'adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

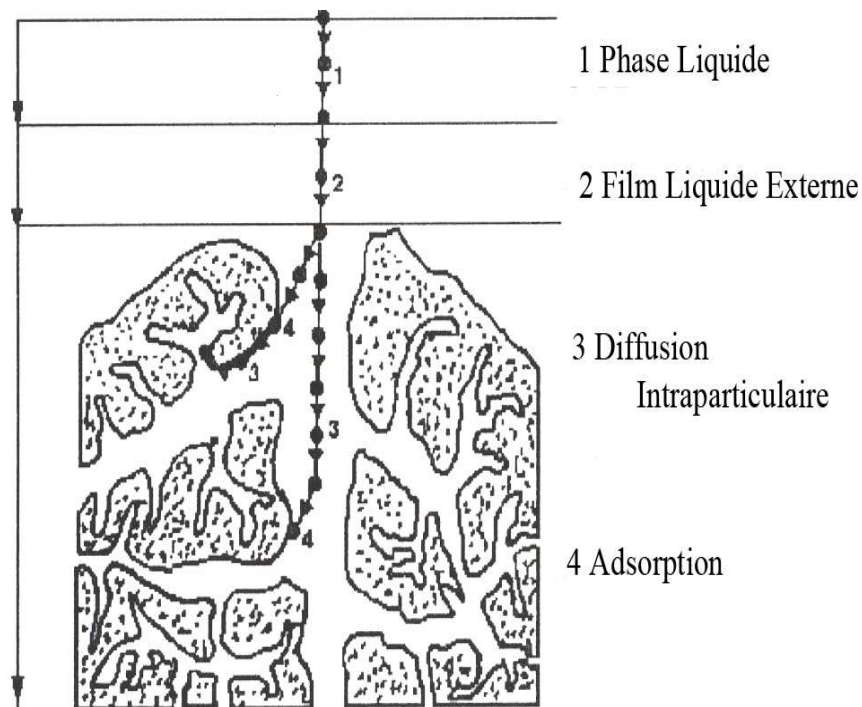


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [2].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-I-3 Classification des isothermes :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbât. Giles et ses collaborateurs [3] ont classé les isothermes en système (liquide/solide) en quatre groupes principaux.

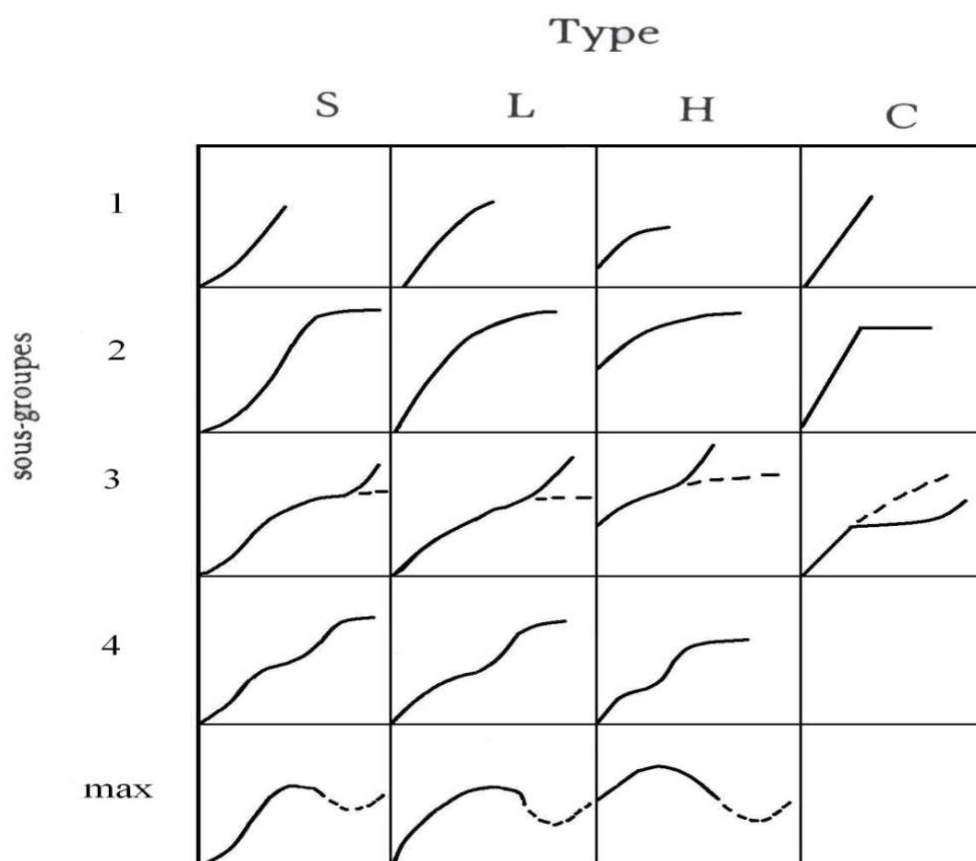


Figure I.2 : Classification des isothermes d'après Giles et al. [3]

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter de la manière suivante.

A-TYPE S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

B-TYPE L (dite de Langmuir)

Il est le plus fréquent et l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

C-TYPE H

Il s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

D-TYPE C

Il est caractérisé par un coefficient de partage constant du soluté entre le solide et la solution. On le rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses.

I-4-Modèles d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont utilisés pour décrire l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse sur un matériau solide. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté restante et celle adsorbée. Certains auteurs [4] ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant ; il s'agit de relations non cinétiques appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature [5]. Les relations les plus utilisées sont présentées dans la section suivante:

I-4-1 Modèle de Freundlich (1926)

Cette relation permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface du support solide.

Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{(Eq-I-1)}$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

I-4-2 Modèle de Langmuir (1915)

Ce modèle s'applique lors de l'adsorption mono moléculaire de soluté à la surface de l'adsorption à l'équilibre.

$$Q = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C)) \dots \dots \dots \text{(Eq-I-2)}$$

Q : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

Q_m : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation

K : Constante d'équilibre de l'adsorption L/mg

C_e: Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide mg/L

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan, 1981

I-4-3 Modèle de Langmuir- Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et le toluène dans une phase aqueuse sur charbon actif

Il a comme expression :

$$Q = \left(\frac{b \times Q_m \times C_r^{\frac{1}{n}}}{1 + b \times C_r^{\frac{1}{n}}} \right) \dots \dots \dots \text{(Eq-I-3)}$$

Q: Capacité d'adsorption (mg/g).

Q_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b (1/mg), n: Paramètres du modèle.

C_r : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/L).

Q: Capacité d'adsorption du soluté (mole /kg).

I-8-Théorie de l'adsorption des mélanges binaires (co-adsorption) :

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant. Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intraparticulaire, l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interaction entre les différents solutés qui s'élaborent durant les étapes de la diffusion à la surface du solide [6].

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbats, plusieurs travaux ont été réalisés. Nous les présentons par ordre chronologique:

Yaacoubi et al. [7] ont étudié l'influence de certains composés organiques de types alcools aliphatiques linéaires sur l'adsorption d'un tensioactif anionique (le dodécylsulfate de sodium-DSS) sur un charbon actif. Il a été montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires induirait une inhibition de l'adsorption de ce tensioactif. Cette inhibition est d'autant plus accentuée que la longueur de la chaîne carbonée des alcools est importante. En effet, la solubilité de l'adsorbat joue un rôle prépondérant lors de l'adsorption sur charbon actif. Plus la solubilité est grande (adsorbat hydrophile), plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et donc plus l'adsorption est faible (Weber..., 1972) [7]. Ainsi donc, la longueur de la chaîne carbonée hydrophobe des alcools intervient sur leur solubilité et donc sur l'adsorption de ce soluté.

La présence de composés aromatiques comme le phénol, n'entraînent aucune gêne dans l'adsorption du tensioactif. Par contre l'ajout du 2-naphtol au tensioactif pourrait induire une inhibition réciproque de l'adsorption de ces deux composés. On peut en déduire l'existante d'une compétition entre ces deux composés pour un certain nombre de sites communs à la surface du charbon [7].

Les recherches de Fabre [7] indiquent que la présence de substances humiques dissoutes gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine, le pentachlorophénol PCP et le lindane sur du charbon actif en poudre.

Mahi et al. [7] ont réalisé une étude concernant l'influence de tensioactifs sur l'adsorption d'acides humiques (AH) sur un charbon actif en poudre CAP. Il s'agit d'une interaction de nature compétitive résultant à la fois:

-D'une compétition entre les molécules de DSS et AH sur les mêmes sites d'adsorption sachant que le DSS possède une meilleure affinité vis-à-vis du charbon actif.

- D'une compétition cinétique envers les CAP car la vitesse d'adsorption du DSS est supérieure à celle des AH.

Costarramone et al. [7] ont travaillé sur l'électrosorption et l'adsorption compétitive du chloroforme et de deux composés aromatiques (le phénol ou l'acide benzoïque) sur un charbon actif. Il a été montré que l'électrosorption du chloroforme placé en situation de compétition avec l'acide benzoïque ne varie pas de celle obtenue lorsqu'il est utilisé seul. Par contre, le phénol inhibe quasi complètement l'électrosorption du chloroforme sur le charbon actif.

Etudier l'adsorption sur CAP de plusieurs co-adsorbats revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chacun des solutés utilisé en système monosoluté simple. En mélange, il y a donc possibilité de compétition de ces solutés mis en présence envers les sites d'adsorption similaires ou voisins du charbon. Dans de telles conditions, ils, génèrent ainsi une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule. De plus, on ne peut pas négliger l'influence des interactions susceptibles d'intervenir entre les co-solutés libres ou déjà fixés au CAP.

Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques Ni, Zn, Ca sur goethite, Paras. T et al. [8] ont démontré que l'adsorption de ces solutés sur goethite est de type chimique et que l'affinité adsorbant-adsorbat suit l'ordre inverse du degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la solvatation selon la séquence suivante : (Zn > Ni > Ca). Les résultats d'isothermes d'adsorption révèlent aussi une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration dans la solution. En effet, la saturation de l'adsorbant est atteinte lorsque la concentration de goethite est de 0,12g.L⁻¹.

Monneyron et al. [8] ont étudié des mélanges binaires à base de composés phénoliques ayant des solubilités et des hydrophobicités variées sur la matrice adsorbante. Les couples d'adsorbats à base de phénol, d'acide benzoïque et p-chlorophénol dont les solubilités sont respectivement de 95 ; 2,9 et 28 g.L⁻¹ ont été examinés. Il a été montré que le paramètre le

plus déterminant de cette étude est l'hydrophobicité notamment pour le mélange binaire (phénol/acide benzoïque. Ce constat est d'autant plus significatif, à faible concentration, où la solubilité n'a que très peu d'effet. Pour le mélange (phénol/p-chlorophénol) par contre, ces deux effets semblent se cumuler puisque le p-chlorophénol, plus hydrophobe et moins soluble, s'adsorbe préférentiellement sur la matrice adsorbante .

De leur côté, Noroozi et al. [9] se sont intéressés à étudier l'adsorption en mélanges binaires de trois colorants cationiques sur un charbon actif granulé CAG. Il a été constaté que l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux pour le bleu basique 41. En revanche, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du couple (rouge basique 18 et du bleu basique 41). Dans ce même contexte, l'utilisation des modèles spécifiques comme IAST (ideal adsorbed solution theory) au mélange semble donner une bonne prédiction dans l'adsorption en système binaire des colorants sur charbon actif.

Les travaux de Shaobin.W et Ariyanto [9] sur l'adsorption compétitive en batch du malachite (colorant) et du Pb sur les zéolites naturelles ont permis de mieux comprendre l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. Ils ont montré, en effet, que la cinétique d'adsorption en système monosoluté simple de chaque adsorbat (Pb^{2+} et malachite) est de premier ordre et l'adsorption est de type diffusionnelle avec une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le colorant.

Dans le même contexte, Balkos et al. [9] ont montré que le bleu de méthylène présente une grande affinité envers les zéolites. Au contraire, Ozdnir et al. [9] ont étudié l'adsorption de certains colorant azo sur des zéolites et ont montré, qu'il n'a pas adsorption totale de tous les colorants ciblés à cause de sa structure microporeuse.

Singh et Yenkie [9] ont étudié l'adsorption compétitive du mélange (p-nitrophénol/phénol) et ont montré que le p-nitrophénol le moins soluble s'adsorbe en plus grande quantité que le phénol.

Zhi-rong et al. [10] ont montré que l'adsorption du Cu, Cd et Ni sur la tourbe est dépendante du pH sur toute la gamme étudiée allant de 2 à 6 dont les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Langmuir. En systèmes monocomposés simples, les rétentions d'adsorption obéissent à l'ordre séquentiel suivant : $Cu > Ni > Cd$. En mélanges binaires par contre, elles tombent dans l'ordre décroissant

Des études effectuées par Tingzhi Su et al. [11] sur le comportement concurrentiel d'adsorption en mélanges binaires des éléments (As, Sc et V) sur l'alumine activée sous différents pH indiquent que chaque élément anionique du couple d'adsorbat exerce une interférence avec son co-adsorbat lors de l'adsorption. Un modèle basé sur la spéciation de ces éléments pour quantifier le comportement compétitif de ces espèces a été développé afin de quantifier avec exactitude la capacité d'adsorption de l'alumine.

Des travaux relatifs à l'effet de l'ajout des acides humiques sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur montmorillonites inorgano-organiques à piliers de fer et d'aluminium ont été menés par Bouras et ces collaborateurs [12]. Il a été montré selon les isothermes en systèmes monosolutés seuls que l'adsorption de PCP ou HA est favorisée en milieu acide et que l'argile à piliers de fer s'est avérée la plus efficace. En conditions de compétition, l'étude de l'effet du rapport molaire PCP/HA à pH=6 a montré que la présence des HA comme co-adsorbat dans le système réduit l'adsorption du PCP à travers une gêne stérique.

Dans la même équipe, Zermane et al. [13] ont étudié l'adsorption du colorant jaune basique 28 (JB28) et du 4-nitrophenol (4-NP) sur une montmorillonite inorgano-organique à piliers de fer et de cetyltrimethyl ammonium. L'étude a été effectuée d'abord en systèmes monosoluté simple puis en binaire du couple (JB28/4-NP). En examinant les effets du pH et du rapport JB28/4-NP.

Il a montré que l'adsorption du 4NP augmente en présence de colorant JB28 dans le mélange à cause des interactions hydrophobes entre adsorbant-adsorbat.

Pour leur part, B. Cheknane et al. [14] sont intéressés à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (diamètre des particules < 50 μm). Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

Les travaux de C.M. Futralan et al [15] relatifs à l'emploi du chitosane immobilisé sur une bentonite pour éliminer les métaux lourds en système monosoluté seul et en binaire indiquent

que les isothermes d'adsorption du Cu et Pb sont bien décrites par le modèle de Freundlich alors que c'est le modèle de Langmuir qui paraît le plus favorable pour le Ni.

En système binaire, l'adsorption de chaque métal est diminuée en présence de co-adsorbats selon l'ordre suivant $Pb > Cu > Ni$.

I-2- ARGILES ET OXYHYDROXYDES DE FER

I-2-1 Les argiles

I-2-1-1 Généralités

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu m$) [16].

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. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

I-2-1-2 Structures et propriétés des argiles

a) Structures

Pour bien comprendre ces différences de propriétés chimiques, il est important de connaître la structure cristallographique des phyllosilicates.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. 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 [17]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la **Figure I-3**. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [18]. 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 (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent des déficits de charge qui sont compensés à l'extérieur du feuillet par des cations compensateurs.

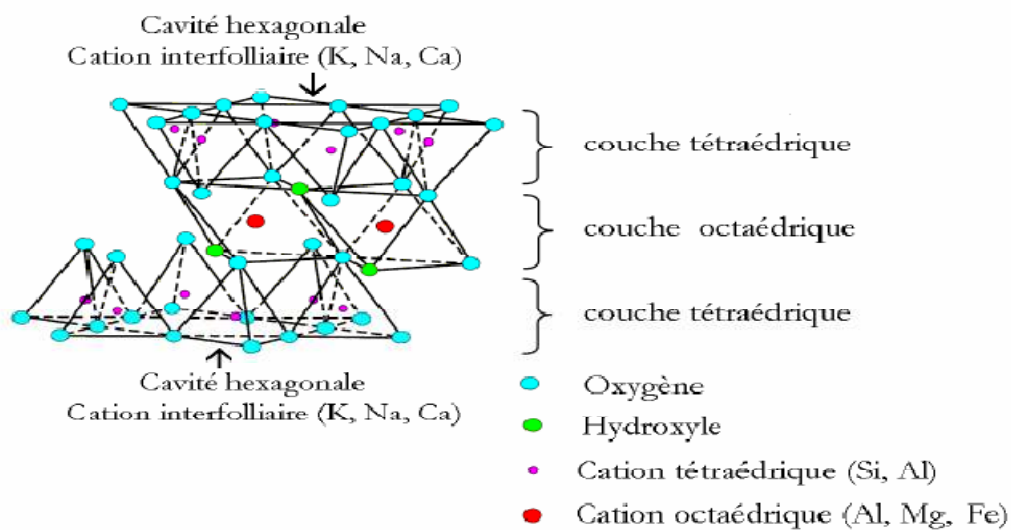


Figure.I.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [19].

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches (se manifestant par différentes propriétés caractéristiques au niveau du comportement des feuillets : modification des équidistances, importance de la capacité d'échange, rétention d'eau, etc...).

b) Propriétés

Les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents floculants : Al^{3+} , Ca^{2+}) et jouent

de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments [20].

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'absorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui équilibrent les charges. Les caractéristiques structurales sont responsables du potentiel d'adsorption élevé et de la capacité d'échange ionique importante de nombreux minéraux argileux. La capacité de l'argile à lier des cations de manière interchangeable est un effet de l'adsorption pour équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre [20]. La capacité d'échange est élevée puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets.

De plus, les particules minérales fines génèrent des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à 800 m²/g.

I-2-1-3 Argiles pontées

A cause de leur performance et surtout de leur stabilité thermique et dans une dynamique de recherche scientifique de différents horizons et de différentes spécialités, de nombreux laboratoires se sont intéressés ces dernières années aux argiles pontées.

Selon **Schoonheydt et al.** [21] on appelle argile pontée : une argile modifiée par intercalation de piliers entre les feuillets. La séparation entre les feuillets peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistantes.

La modification des argiles par les composés organométalliques conduit à des argiles modifiées avec des propriétés adaptées à l'objectif d'utilisation du matériau traité notamment dans l'augmentation des propriétés d'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelée complexe organo-inorgano-argileux COIA a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurales [22-23].

De nombreuses études ont été effectuées sur l'application de plusieurs matériaux à base d'argiles pontées et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques) de natures différentes dans les tests d'adsorption de certains composés phénolés (Zielke et al. [24] ; Michot et al. [25] ; Srinivasan et Fogler [26, 27], Montarges et al [28], Jiang et al. [29],

Bouras et al. [30,31]). Globalement, les résultats obtenus ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que le charbon actif utilisé à titre comparatif. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus les propriétés d'hydrophobie et d'organophilie des COIA sont élevées. De plus, il a été confirmé que les complexes organo-inorgano-argileux COIA demeurent plus efficaces que les complexes inorgano-argileux CIO) et les organo-argileux (COA).

I-2-1-4 Rôle des argiles dans la rétention des polluants

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problème environnemental et leurs applications augmentent considérablement. De nombreuses expériences ont été réalisées pour étudier le degré d'efficacité de cette matière pour éliminer des micropolluants susceptibles d'exister dans les différents écosystèmes. Les argiles sont aussi utilisées comme une barrière contre la pollution des nappes.

À cet effet, A.M'leyeh et al. [32] ont fait des études sur un échantillon du substratum à base de smectite broyé et analysé par plusieurs méthodes physico-chimiques. Ce dernier contenant du quartz et de la calcite a été appliqué à l'adsorption des métaux Cu, Cd, et Zn en solution aqueuse. Les isothermes d'adsorption effectuées à pH 3 et 5 montrent que les capacités de rétention des métaux par cette argile sont importantes à pH=5

Tout récemment, Bingjie Hu et al. [33] ont dirigé leur travaux vers le traitement de p-BCN et chromate qui présente des toxicités élevées, en utilisant les complexes inorgano-organo-argileux (montm-Al-CTAB). Les chromates sont mieux adsorbés par la matrice que p-BCN notamment en milieu acide (pH = 4).

I-2-1 Les oxyhydroxydes de fer

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [34,35].

Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols poldzologiques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ces oxydes

peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu en présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [34].

On énumère quinze oxydes et oxyhydroxydes de fer connus [36]. Tous se composent d'atomes Fe, O et/ou OH. Ils diffèrent en composition, dans la valence de Fe et surtout dans la structure du cristal. Parmi ces oxydes, on peut donc citer : α -Fe₂O₃ (Hématite), γ -Fe₂O₃ (Maghémite), α -FeOOH (Goethite), β -FeOOH (Alsaganétie), γ FeOOH (Lépidocrocite). Les 2 formes cristallines principales : la Goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃)

La goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation. La formation de l'hématite, quant à elle, résulte d'une cristallisation rapide en l'absence de matière organique complexant, et elle est favorisée par les températures élevées [20].

La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures. Son nom provient de l'écrivain allemand **Johann Wolfgang Von Goethe** qui s'intéressait à la minéralogie [37].

La goethite est un minéral, oxy-hydroxyde de fer trivalent, polymorphe α du composé FeO(OH). La structure est orthorhombique de groupe d'espace. Les paramètres de la maille ont pour valeurs:

$$a = 9,95 \text{ \AA}, \quad b = 3,01 \text{ \AA}, \quad c = 4,62 \text{ \AA}$$

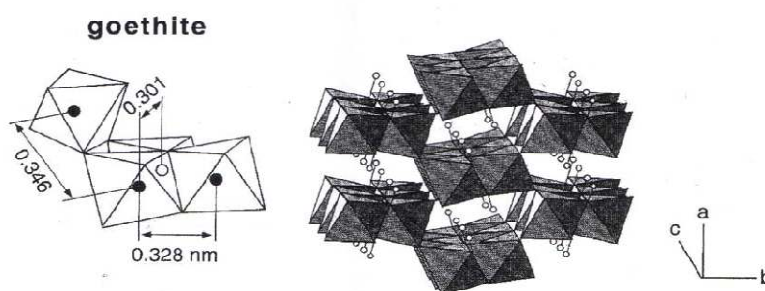


Figure.I.4 : Modèle structural de la goethite d'après Calvet [38].

Les oxygènes et oxyhydroxyles forment des couches à empilement hexagonal compact alors que les cations fer (III) remplissent la moitié des cavités octaédriques. Le polymorphe à empilement non compact, moins stable, est la lépidocrocite, γ -FeO(OH) [7].

Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption sur la goethite ont été rapportées. Barrow et al. [37] ont effectué des études sur l'adsorption de certains métaux sur la goethite et ont montré que la rétention s'effectue en deux phases; une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par une étape de diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes pour s'y fixer.

Lise Roncourt [39] a consacré ses travaux dans l'étude de l'adsorption de l'arséniate As(V) sur quatre oxyhydroxydes de fer (la goethite, lépidocrocite, HFO et Si-Ferrihydrite). Il a été prouvé que la Si-Ferrihydrite et la goethite contrairement à l' HFO et lépidocrocite s'associent bien avec l'As(V).

Le mécanisme d'adsorption de l'arséniate sur les oxyhydroxydes de fer semble résulter de la formation de liaisons covalentes entre l'arséniate et le fer à la surface des adsorbants utilisés et d'interactions électrostatiques.

Pour leur part, LENOBLE.V et al. [40] ont réalisé des tests d'adsorption d'arsenic sur la goethite, l'hydroxyde de fer amorphe et des matrices plus complexes telles que les argiles à piliers de titane (IV), de fer (III) et de l'aluminium (III). A travers les résultats obtenus, l'oxyde HFO a manifesté des capacités d'adsorption plus élevées à la fois vers l'arséniate et l'arsénite. Les capacités d'adsorption de goethite et d'argile à piliers de fer et de titane envers l'arséniate étaient similaires, mais celles envers l'arsénite étaient beaucoup plus différentes.

Des études menées par Kaijun Wang et al. [41] sur l'adsorption et la désorption de Cd sur une goethite prétraitée avec du phosphate ont montré que le phosphate améliore, non seulement, l'adsorption du Cd, mais accéléré aussi le processus d'adsorption.

De leur côté, Lackovic et al. [42] ont trouvé que l'adsorption du Cd au pH étudiés (pH4 et pH6) sur goethite reste influencée par la présence d'acide citrique.

Plus tard, Antelo et al. [43] se sont intéressés à l'adsorption des acides humiques (AH) du sol sur la surface des oxydes. Ces auteurs ont montré l'existence d'une compétition entre les HA et le phosphate.

Dans ses travaux, Boukhalifa [44] a étudié l'adsorption en solution aqueuse des ions sulfates en présence de quelques cations métalliques sur les oxyhydroxydes de fer.

De cette étude, il en ressort les points suivants :

- La présence des ions Zn^{+2} ou Cu^{+2} inhibe l'adsorption des ions sulfates à partir de $pH > 5,5$. Par contre l'adsorption des ions acétates augmente en présence d'oxalate et de phosphate.
- L'analyse IR montre que seule les ions phosphates ont un effet sur l'interaction des ions sulfate avec l'oxyhydroxyde. La formation de complexe de sphère externe parait plus probable en leur présence.

Dans un autre laboratoire, J. Krýsa et al. [45] ont constaté l'existence de compétition entre le salicylate et l'oxalate vis-à-vis de la goethite utilisé comme support adsorbant. Il a été remarqué une adsorption préférentielle de l'oxalate qui semble gêner la rétention du salicylate même à très faibles concentrations notamment à $pH=6$.

I-2-3 Application des géo-composites dans le domaine de la dépollution des eaux

Les géo-matériaux ont été largement utilisés dans le traitement des eaux en tant que supports adsorbants ou sous forme de barrières d'étanchéité entre les décharges et les sols géologiques.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de présenter en revue et pour les deux cas de traitements une courte synthèse bibliographique relative à ces différents travaux.

Hui et al. [46] ont étudié l'adsorption des deux composés organiques 1, 1, 2,2 tétrachloroéthane (TCE) et le 1,2 dichloroéthane (DCE) sur un charbon actif et sur un mélange (ciment + bentonite). Les résultats obtenus montrent que le charbon actif semble inhiber l'adsorption de TCE puisque de fortes rétentions de TCE sont réalisées par le géo-matériau en comparaison à celles obtenues par le charbon actif à des faibles concentrations. En revanche, l'adsorption de DCE est identique sur le charbon actif et sur le mélange.

De leur côté, Hamdi et al. [47] ont préparé des géo-matériaux à partir de bentonite, du ciment, du charbon actif et d'un polymère qu'ils ont utilisé à l'entreposage des déchets dangereux. A travers les résultats obtenus, ils ont prouvé l'efficacité de ces géo matériaux surtout dans la rétention de certains composés organiques volatils (phénol, chlorobenzène, o-xylène).

Par la suite et dans le même laboratoire, HOUARI et al. [48] ont préparé un nouveau type de géo matériau adsorbant composé d'un mélange de montmorillonite-Na, de charbon actif et du ciment (MACC) qu'ils ont utilisé dans l'élimination de certains composés phénoliques et du xylène par adsorption dynamique à différents pH. Dans la continuité de cette recherche, il a été montré que les interactions du phénol et du p-nitrophénol avec la matrice composite solide

(MACC) dépendent de la vitesse moyenne d'écoulement, de la concentration en phénol et p-nitrophénol, du pH et de la hauteur de lit fixe [49].

AGGOUN et TOUMI [50] se sont intéressés, eux aussi, à préparer un géomatériau à partir de l'assemblage d'une argile benthonique, d'une silice et d'un charbon actif. Les constituants du géo-matériau préparé ont été choisis de manière à associer la solidité mécanique par le noyau silicique et les propriétés de rétention due à la présence du charbon actif

Hadjer et al. [51] ont développé de nouveaux matériaux composites adsorbants à base du Kieselguhr qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de métaux lourds. Les effets de la quantité de silice dans le mélange ainsi que le comportement de ces matrices ont été examinés.

L'étude entreprise par Serpaud et al. [52] relative à l'adsorption des métaux lourds par les sédiments d'un cours d'eau pollué a confirmé l'importance de certains paramètres expérimentaux tels que le pH, la température et la composition sédimentaire. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation du pH favoriserait l'adsorption de Zn, Cu et Cd. De plus, il a été montré le rôle particulier des fractions réductibles minérales (oxydes de fer et de manganèse) et organiques (substances humiques) dans les échanges ioniques et les complexations.

Récemment en 2009, Meldina et al. [53] ont étudié l'adsorption du cadmium sur des mélanges de HFO, du quartz et de la kaolinite. La rétention du cadmium a été mesurée en fonction de la force ionique (de 0,001 à 0,1 M NaNO₃) en utilisant une gamme de rapports d'adsorbat/adsorbant.

Dans son étude, **Didier** [54] a optimisé un géo-matériau composé de ciment, d'argile et de charbon actif, breveté sous le nom « ECOSOLS» qu'il a proposé comme barrière de confinement vis-à-vis de micropolluants organiques de type phénoliques.

De même, les travaux de Hui.F et al. [55], Cherel [56] ont prouvé que les géo-composites en tant que matériaux de confinement peuvent fixer les métaux lourds et les composés organochlorés

Kouloughli [57] a étudié la possibilité d'utiliser des mélanges sable/bentonite comme matériaux alternatifs dans la réalisation des barrières de confinement dans les constructions des centres d'enfouissement techniques (CET) et ont conclut que :

- Les métaux peuvent influencer les propriétés de ces mélanges étanches.

- Le rôle de la fraction sableuse considérée comme un élément inerte dans le mélange se limite au remplissage du volume.
- Le comportement de compostage des mélanges sable/bentonite est fortement lié à la fraction argileuse qui y est incorporée.
- Une très bonne rétention des métaux lourds (Cu, Pb, Zn) vis-à-vis de ces géomatériaux..

L'eau intervient dans tous les domaines notamment dans l'industrie qui consomme et rejette une partie considérable dans la nature. Ces effluents pollués sont généralement rejetés sans traitement préalable et engendrent des méfaits plus au moins graves sur l'environnement. Parmi ces polluants on peut distinguer les métaux lourds et les colorants. Ainsi il est nécessaire de traiter ces rejets qu'ils soient déversés dans les réseaux d'assainissement. Il existe de nombreuses techniques pour le traitement de ces micropolluants, mais la recherche de matériaux naturels et économiques est d'actualité.

En raison de leur perméabilité, leur grande surface spécifique, leur réactivité et leur capacité d'adsorption les argiles et les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle déterminant dans le devenir des polluants.

Dans cette optique nous avons préparé un géo-composite à partir des oxyhydroxydes de fer (HFO et goethite) en ajoutant l'argile pontée au fer. Afin d'examiner les performances de ce nouveau matériau, des essais d'adsorption ont été menés en batch d'un colorant cationique (le bleu cibac "BC") et le cadmium(Cd).

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- le premier chapitre fera une synthèse Bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet [l'adsorption compétitive, les oxyhydroxydes ferriques (goethite, HFO), les argiles et les applications des géo-matériaux dans la dépollution des eaux]
- le second chapitre présentera une partie expérimentales traitée :
 - La préparation des adsorbants (goethite, HFO) et montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB.
 - Etude de l'adsorption de solutés dans le système seul (BC, Cd) (cinétique, isothermes).
 - Etude de l'adsorption de solutés dans le mélange binaire (BC, Cd) (cinétique, isothermes).
 - Modélisation des isothermes d'adsorption.
 - Résultats et discussion

Enfin, une conclusion apportera quelques perspectives pour la poursuite de l'étude.

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1. Purification et homoionisation sodique de la montmorillonite

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau II-1 [23].

Tableau II-1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

composition	SiO ₂	Al ₃ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PFA
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite devrait d'abord être purifiée selon la méthode décrite antérieurement par Bouras et al. [30, 31]. Cette technique de purification consiste à disperser une masse donnée m (g) de bentonite brute naturelle dans un volume d'eau distillée V (mL) avec un rapport solide/liquide d'environ 4 %. Le mélange est agité pendant 4 heures, à température ambiante, jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Afin d'imposer la présence d'un seul type de cation dans l'espace interfoliaire, les échantillons sont mis en suspension dans une solution de chlorure de sodium NaCl (1M).

Pour cela, la procédure du cycle (agitation/décantation) des suspensions argileuses dans des solutions de NaCl a été suivie afin de réaliser l'homoionisation sodique totale de la montmorillonite que nous symbolisons par montm-Na [30, 31].

Au terme de plusieurs traitements successifs avec la solution NaCl, les ions chlorures sont éliminés, par la suite, grâce à une série de 5 lavages avec l'eau distillée en utilisant des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2L). L'opération est poursuivie jusqu'à la non décantation des suspensions montmorillonitiques. Selon la loi de Stokes, la séparation de la fraction argileuse dont la taille est inférieure à 2 μm pourra être obtenue par siphonage des dix premiers centimètres après huit heures de repos des différentes suspensions à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. Par la suite, le reste de la suspension est reconstitué de nouveau avec un même volume d'eau distillée puis soumis de nouveau à une ré-agitation pendant 15 minutes.

Cette opération est réalisée plusieurs fois jusqu'à l'épuisement de la fraction montmorillonitique. Chaque fraction siphonnée est lavée par l'eau distillée puis séparée par

centrifugation à grande vitesse pendant 15 minutes afin d'éliminer tous les sels résiduels existants.

Par la suite, les montmorillonites sodiques ainsi obtenues (montm-Na) sont placées dans des membranes à dialyse et plongées dans des récipients d'eau distillée. Grâce à la diffusion, (basée sur la loi de diffusion de Fick), les ions chlorures traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celles-ci soient égales.

Les ions chlorures encore présents sont totalement éliminés au terme de quatre renouvellements successifs de l'eau distillée. L'élimination totale des ions Cl^- est contrôlée à travers l'absence de précipité blanc en utilisant le test au nitrate d'argent. La fraction argileuse montm-Na est ensuite, séchée à 40 °C pendant 72 heures puis gardée dans un flacon sombre à l'abri des éventuelles contaminations chimiques.

II.1.2. Préparation de la solution pontante

Cette solution est préparée en titrant goutte à goutte (débit discontinu de 0,6 mL.mn⁻¹) une solution de nitrate ferrique 0,43 M ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Normapur Prolabo) par une solution NaOH 0,75 M (p.a.- Fluka).

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée grâce à l'emploi d'un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale de la solution. Celle-ci peut, en effet, déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde ferrique [$\text{Fe}(\text{OH})_3$].

Tout au long de cette étude, reviendra la notion " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ " qui désignera à chaque fois les polycations fournis par la solution pontante symbolisée par "PCBF". Cette solution est gardée à l'obscurité pour une durée de maturation de 10 jours [58].

Les différentes conditions de préparation de cette solution pontante (PCBF) sont :

Un rapport molaire : $\text{OH}/\text{Fe}=2$

Une concentration finale $[\text{Fe}]_f$: 0,2 mol.L⁻¹

Un temps de vieillissement : 10 jours.

II.1.3. Complexes inorgano-argileux (CIA)

L'intercalation de la montmorillonite par des polycations hydroxy ferriques est réalisée selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont : l'échange cationique suivi d'un traitement thermique dans le cas des complexes inorgano argileux CIA destinés à la catalyse [58]

Des suspensions de montm-Na de concentration massique généralement égale à 0,5%, initialement bien homogénéisées pendant une heure, sont tirées goutte à goutte (8.1 ml.mn⁻¹) à

l'aide d'une pompe péristaltique par la solution pontante PCBF sous agitation rapide et permanente [23]

A la fin du titrage, ces suspensions de montmorillonites sont maintenues en contact avec la solution PCBF pendant encore 4 heures afin d'assurer une bonne insertion des polycations $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$.

Après filtration et plusieurs lavages à l'eau distillée, les complexes CIA sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatiles et récupérés pour les utilisations ultérieures.

Dans cette étude, plusieurs expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées insérées ou expansées désigneront toujours des montmorillonites mixtes en contact avec la solution pontante et sont appelés complexes inorgano- argileux (CIA) que nous symboliserons dans notre cas par $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$

Les conditions opératoires adaptées pour la préparation du complexe $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ sont [23] :

$$\text{Fe/montm} = 5 \text{ mmol.g}^{-1}$$

$$[\text{Fe}]_f : 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Concentration de la suspension = 0.5 (% en poids)

Temps de maturation = 10 jours

II.1.4. Complexe organo-inorgano-argileux (COIA)

a) Solution de tensioactif cationique (CTAB)

Le tensioactif cationique que nous avons utilisé est le bromure de cetyl triméthyl ammonium (CTAB). Ce dernier est formé par des molécules amphiphiles constituées de deux parties :

 Une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique)

 Une queue hydrophobe.

Les caractéristiques de CTAB utilisé sont classées dans le Tableau IV.2

Tableau II-2 : Caractéristiques du CTAB utilisé

Tensioactif	Bromure de cétyletriméthyl ammonium
Formule chimique	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(NH}_3\text{)}^+\text{ Br}^-$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	363,9
Concentration micellaire critique CMC ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$0,89\cdot 10^{-3}$
Symbole	CTAB

La solution de CTAB est préparée par dissolution d'une quantité appropriée de tensioactif cationique (CTAB 99%, Acros) dans l'eau distillée. Elle est réagitée avant chaque utilisation.

b) Préparation du complexe COIA

Le but de cette partie de notre étude est de préparer de nouvelles matrices adsorbantes à la fois hydrophobes et organophiles que nous appellerons Complexes Organo-Inorgano-Argileux (COIA) ou argiles pontées mixtes. La préparation de ces matrices consiste à homogénéiser, grâce à une agitation mécanique, une suspension du complexe CIA (0.5%) que nous titrons, par la suite, par une solution de CTAB selon le rapport CTAB/montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ choisi à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de $8.1 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ [23]

A la fin du titrage, l'agitation du mélange est encore poursuivie pendant 3 heures. Le complexe obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tension actif qui apparait sous forme de mousse.

Le produit solide ainsi obtenu désigné par COIA ou montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB est séché à 40°C pendant 24 heures. Après broyage, il est conservé dans un flacon en verre teinté pour les tests d'adsorptions ultérieurs loin de toutes contaminations par les produits chimiques.

Les conditions de préparation du complexe COIA (mont- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$) sont :

- Rapport molaire CTAB/CIA=4mmoles. g^{-1} .
- Concentration de la suspension CIA=0,5 %5 (en poids).
- Une solution CTAB de concentration $C_0=2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'ensemble du protocole de préparation de l'adsorbant (montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB) est schématisé dans l'organigramme suivant (Figure II-1)

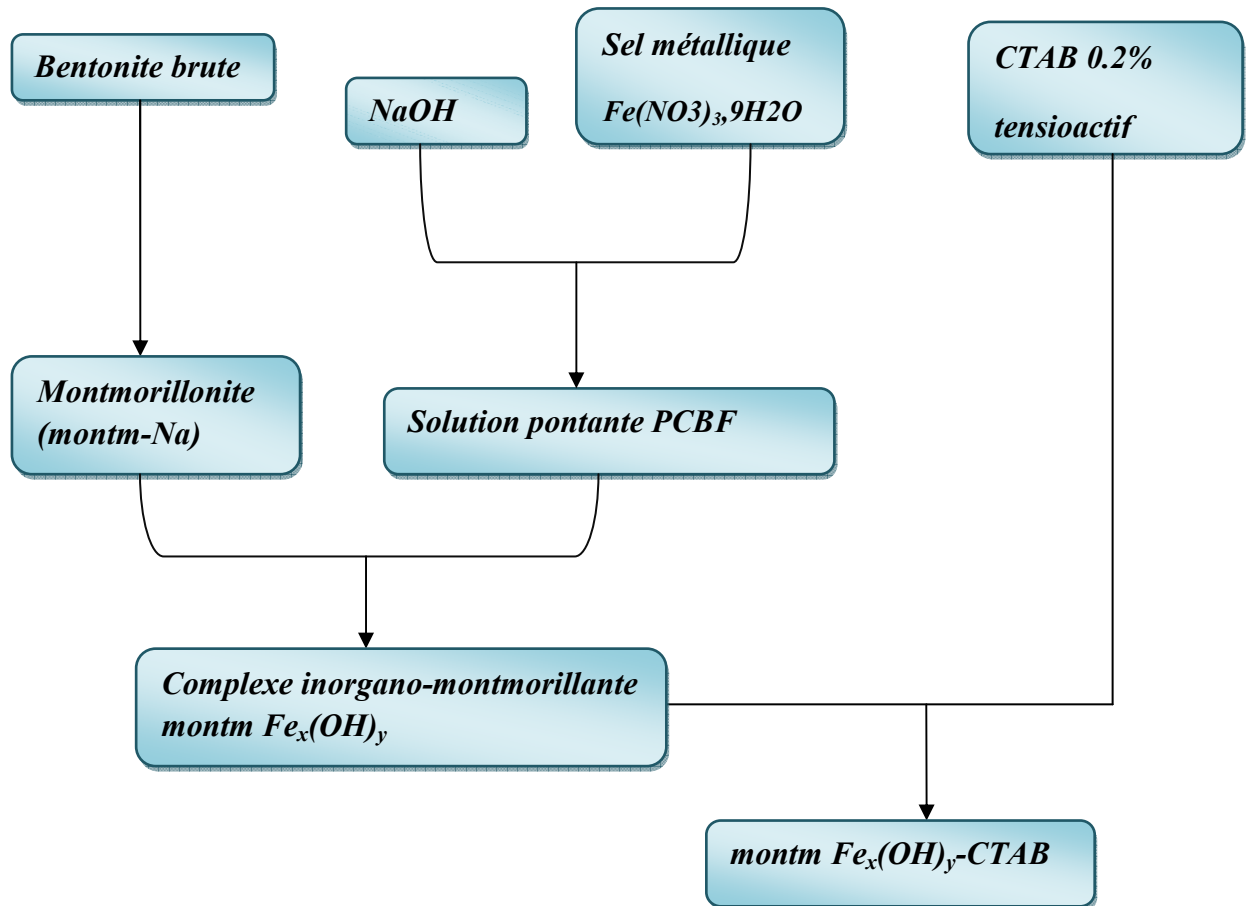


Figure II-1 : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation de l'adsorbant ($montm Fe_x(OH)_y-CTAB$)

II.1.5. Préparation des (oxy) hydroxydes de fer

II.1.5.1. Hydroxyde de Fer cristallin (goethite)

La synthèse de la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ a été réalisée par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell (1996) [4].

Le procédé consiste à mélanger rapidement sous agitation et bullage d'azote (afin d'éviter la carbonatation par CO₂ atmosphérique) 100 ml de Fe(NO₃)₃,9H₂O (1M) (>98%, Prolabo) avec 180ml de NaOH (5M) (> 98%, prolabo).

Ce mélange qui est dilué à 2L par de l'eau ultra-pure est placé par la suite dans une étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est ensuite centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois avec 500 ml d'eau ultra-pure, afin d'éliminer l'excès des nitrates [4].

Le produit obtenu est immédiatement séché à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures puis broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre brune solide et homogène.

II.1.5.2. Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO)

L'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ désigné par HFO (Dzombak et Morel, 1990) a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell (1996) [4].

Nous dissolvons lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60g de soude en pastille par 500 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5M. La suspension obtenue est laissée par la suite au repos jusqu'à la décantation du précipité. La séparation solide-liquide est réalisée grâce à la centrifugation pendant 20 minutes. Le solide obtenu est lavé trois fois avec de l'eau ultra-pure, séché à l'air libre ou dans une étuve à 25°C, puis broyé jusqu'à obtention d'une poudre homogène [4].

II.1.6. Préparation d'un géo-composite :

L'objectif de cette partie de notre étude consiste à optimiser la formulation de la préparation d'un géo-matériau à base d'HFO, de goethite et du support montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs mélanges à différentes fractions massiques de ces trois fractions suscitées.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées sur un mélange de trois adsorbants en variant les préparations massiques de chaque solide.

Matrice triple	Pourcentage massique	
(HFO/ montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB/goethite)	Série 1	50%/25%/25%
	Série 2	25%/50%/25%
	Série 3	25%/25%/50%
	Série 4	70%/10%/20%
	Série 5	20%/10%/70%
	Série 6	20%/70%/10%
	Série 7	85%/5%/10%

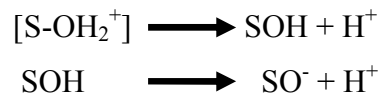
II.1.7. Propriétés acido-basiques de surface (le pH_{PZC}) :

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981).

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO_3 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3M).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SOH}]/[\text{S} - \text{OH}_2^+]$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}^-]/[\text{S} - \text{OH}]$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH_{zpc}

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (\text{C}_a - \text{C}_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

Q : charge de surface en mol.g^{-1}

C_a : quantité d'acide ajoutée en mol.L^{-1}

C_b : quantité de base ajoutée en mol.L^{-1}

m : prise d'essai en g.L^{-1}

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q = (\text{C}_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

$$Q = (-Cb + [OH^-] - [H^+])/m$$

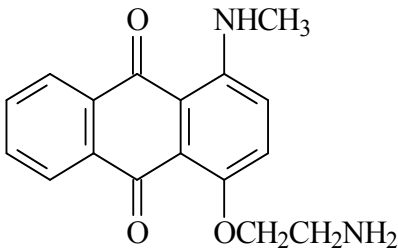
On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.* 2003) [58].

II.2. Application à l'adsorption :

II.2.1. Choix des adsorbats :

Le choix ainsi que les différentes caractéristiques des polluants utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II-3- Caractéristiques des polluants étudiés

propriétés	Bleu cibacet	Cd
Structure		
Formule brute	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	Cd(NO ₃)
Poids moléculaire (PM)	296.325	112
Point de fusion	332°C	321.07°C
Pka	8,30	/
λ _{max}	626	228
Solubilité	Soluble dans *acétone *éthanol *benzène *huile de lin *eau distillée	dans HCl

Dans cette partie relative aux tests d'adsorption, nous avons utilisé les matrices adsorbantes (HFO/montm-Fe_x(OH)_y/goethite) et (HFO/montm-Fe_x(OH)_y/CTAB/goethite) dans l'adsorption du colorant BC, du Cd et du mélange (BC/Cd).

II.2.2. Préparation des solutions :

Les deux solutions polluantes (BC et Cd) sont préparées à des concentrations initiales de 20 mg L⁻¹ dans des flacons sombres à bouchons. .

II.3. Méthodes de dosage :

II.3.1.Spectroscopie UV-VIS :

Les absorbances des différentes solutions du BC sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre de type «SCHIMADZU 1700» équipé de cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

II.3.2.Spectroscopie d'adsorption atomique « SAA »

La quantification du Cd dans les différentes solutions est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique du type PYE UNNICAM SP9 (Philips)

Toutes les mesures sont réalisées à 228,8 nm avec une lampe a cathode creuse. Le domaine de mesure s'étend de 0 à 20 mg.L⁻¹ de Cd pour chaque analyse.

II.4. Adsorption en systèmes discontinus

II.4.1. système monosoluté simple :

II.4.1.1.Cinétiques d'adsorption

L'adsorption de chaque soluté choisi (BC et/ou Cd) est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verres sombres de 250 ml. Des masses d'adsorbants de 100 mg sont mélangées avec des volumes de 100 ml de chaque solution polluante de concentration initiale de 20 mg.L⁻¹ et soumises à des agitations grâce à l'emploi d'un secoueur de type «EDMUND BUHLER GmbH SM-30» fonctionnant avec une oscillation horizontale de 200 coups par minutes (cps.mn⁻¹). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant de 0 min jusqu'à 24 h.

Pour chaque prélèvement, le contenu de batch est filtré sous vide sur des membranes sartorius de porosité 0,45µm et le filtrat est analysé par UV-Visible à la longueur d'onde appropriée (626 nm) pour le colorant BC et par absorption atomique à 228.8nm pour le Cd.

Le pH final pour chaque solution est contrôlé grâce à un pH-mètre «modèle HANNA instruments pH211».

II.4.1.2. Isothermes d'adsorption :

L'étude des équilibres en batch consiste à mettre en contact des masses allant de 5 à 100 mg de solide d'adsorbant. Le pH de la solution est ajusté soit par l'acide nitrique (0.1 M) soit par l'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant un temps de contact moyen de 24 h jugé suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre.

Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0,45 μ m et les filtrats obtenus sont analysés par spectroscopie UV visible et Spectroscopie d'adsorption atomique « SAA » aux longueurs d'ondes appropriées.

Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée exprimée en μ g (μ mol ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité de polluant par unité de masse (mg/g)

C₀ : Concentration initiale (mg/L)

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

II.4.2. Systèmes binaires :

II.4.2.1. Cinétiques d'adsorption :

Pour les cinétiques d'adsorption dans les systèmes binaires, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les systèmes monosolutés simples.

II.4.2.2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption en mélanges binaires ont été tracées en suivant le même protocole expérimental utilisé dans les systèmes monosolutés simples.

Dans cette partie de notre étude, nous avons choisi de travailler avec le couple d'adsorbat (BC/Cd) en examinant les trois rapports massiques suivants $r = \text{BC/Cd} = 25/75, 50/50$ et $75/25$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Lian-Min.S. and Meunier .F.**; "Adsorption, Aspects théorique" Technique de l'ingénieur. F. 27. (2003), pp.300.
- [2] **Weber. WJ.; Vanvliet. B.M.;**" Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase", Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [3] **Giles C.H.;Pdsilva A and Easton.AJ.**, Colloid, V .47, (1974) pp.775-765.
- [4] **Lenoble.V. ;** (2003),"Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants "thèse de doctorat, Université de Limoges, chimie microbiologie de l'eau.
- [5] **Edeline .F. ;** "L'épuration physico-chimique des eaux " Théorie et Technologie Lavoisier Tech et doc, Ed, Cebe d'eau.
- [6] **Van der zee.C.; Roberts.D.; Rancourt.G and Slomp. C.P.;** " Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. " Geology ; 31,(2003), 993-996.
- [7] **Leclerc.V. ;** (1995), " Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs"thèse de doctorat, Université de Limoges, N°d'ordre 28
- [8] **Garcia-araya.J.F.; Beltran.F.J.;Alvarez.P.; Masa.F.J.;**" Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, adsorption", (2003), 9, 107-115.
- [9] **Mavole carmen creanga.;**(2007), " procédé AD-OXd'élimination des polluants organique non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)" thèse de doctorant, toulouse .
- [10] **Zhi-rong.; Liu Li-min Zhou. ; Peng Wei. ; Kai Zeng.; Chuan-xi.Wen and Hui-hua Lan.;** " Competitive adsorption of heavy metal ions on peat" Journal of China University of Mining and Technology , 18, (2008), 255-260.
- [11] **Tingzhi Su.;Xiaohong Guan.;Yulin Tang.;Guowei Gu and Jianmin Wang.;**" Predicting competitive adsorption behavior of major toxic anionic elements onto activated

alumina: A speciation-based approach " Journal of Hazardous Materials, 176,(2010) Page 466-472.

[12] Bouras Omar.; Bollinger Jean-Claude. ; Baudu Michel. ; "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites" Applied clay science, 50, (2010), n^o1, pp. 58-63.

[13]Zermane Faiza.; Bouras Omar.; Baudu Michel. ; Basly Jean-Philippe. ; "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay" Journal of Colloid and Interface Science , 350, (2010), 315–319.

[14] Cheknane B.; Baudu M.; Basly J.P.; Bouras O.;"Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays"Environ. Technol, 31 (2010) ,815.

[15] Cybelle Morales Futralan.; Chi-Chuan Kan. ;Maria Lourdes Dalida. ; Kuo-Jung Hsien. ; Chelo Pascua and Meng-Wei Wan.;" Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite "Carbohydrate Polymers 83, (2011),528-536.

[16]. Caillère.S. ; Henin.S et Rautureau.M. ;" Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) " Ed. Masson, (1982), Paris.

[17] Le Pluart.L. ; (2002),"Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux" Thèse de doctorat ,de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[18] Caillère.S.; Hénin S. ; and M. Rautureau. ; "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et2, 184p et 189p (1982).

[19] Luckham.P.F and Rossi.S.;"Colloidal and rheological properties of bentonit suspensions» Adv. Colloid Interface Sci, 82, (1999). 43-92.

[20]Duchaufour P. "Introduction à la Science du Sol", 6ième édition, Dunod, Paris. (2001)

[21] Schoonheydt R.A.;Pinnavaiai.T.; Lagaly.G.; Gangas.N.;"Pillared clays and pillared layered solid,Pure" Appl.Chem.,71, (1999),2367-2371.

[22] Zhu.R.; Wang.T.; Ge.F.; Chen.W.; You.Z.; "Intercalation of both CTAB and Al13 into montmorillonite" J. Colloid and Interface Sci, 335, (2009),77–83.

[23] **Khalaf.H.; Bouras.O.; Perrichon.V.;** "Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite". *Microporous Mater.*, 8, (1997),141–150.

[24] **Zielke R.C.; Pinnavia J.J.;** "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxyl-interlayered smectite" *Clays Clay Miner.*, 36, (1998), 403-408.

[25] **Michot L.J.; Pinnavaia J.J.;** "Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays" *Clays clay Miner.*,39, (1991), 634- 641.

[26] **Srinivasan K.R.; Fogler S.H.;** "Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects" *Clays clay Miner.*, 38, (1990a),277-286.

[27] **Srinivasan K. R.; Fogler S.H.;** "Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions" *Clays Clay Miner.*, 38, (1990 b), 287-293.

[28] **Montarges E.; Moreau A.; Michot L.J.;** "Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay" *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.

[29] **Jiang J.Q.; Cooper C.; Ouki S.;**"Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption" *Chemosphere.*, 47, (2002), 711–716.

[30] **Bouras O.; Bollinger J. C.; Baudu M.; Khalaf H.;** "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays" *Appl. Clay Sci.*, 37, (2007), 240–250.

[31] **Bouras O.; Houari M.; Khalaf H.;** "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chem.*, 70, (1999), 221-227.

[32] **M'leyeh A.; Srasra E et Cheref A.;** " Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir" *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*,(2002), p.533-546.

[33] **Bingjie Hu.; Hanjin Luo.;Hua Chen.; Tingting Dong** "Adsorption of chromate an paranitrochlorobenzene on inorganic–organic montmorillonite" *Applied Clay Science* 51 , (2011),198–201.

[34] **Schwertmann U.; Cornel R.M.;** "Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization", edition VCH 1991.

[35] **Jolivet J.P. ;** "L'interface oxyde-solution", chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254, 1994.

[36] **Schwertmann U and Cornell R.M.**; " Iron oxides in the laboratory preparation and characterization" Second, Edition Germany Wiley-VCH (2000).

[37] **A. ARAREM.** ; (2008), "étude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifiés a base d'une bentonite algérienne"thèse magister, université SAAD DAHLEB-Blida.

[38] **Flogeac K.** ; (2004)" étude de la capacité de rétention de produits Phytosanitaires par deux solides modèles des sols influence de la présence des cations métalliques"thèse de doctorat, universite de reims champagne-ardenne.

[39] **Roncourt Lise.** ; (1993),"adsorption de l'ion arséniate sur oxytydroxydes de fer"mémoire présenté comme exigence partielle de la maitrise sciences de l'eau université du QUEBEC.

[40]**Lenoble Véronique.;Bouras Omar.;Deluchat Véronique. ;Serpaud Bernard.;Bollinger Jean-Claude.** ;"Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides" vol. 255, (2002),n°1, pp. 52-58 .

[41] **Kaijun Wang.; Baoshan Xing.**; "Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate" chemosphere, 48,(2002),665-670.

[42] **Lackovic Kurt.; J Angove Michael.; Wells John D and Johnson Bruce B.**; " Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid"Journal of Colloid and Interface Science 269, (2004), 37-45.

[43] **J. Antelo. ; F. Arce . ; Avena M. ; S. Fiol . ; R. López. ; F. Macías.** ; "L'adsorption d'un acide humique du sol à la surface de la goethite et sa compétitivité interaction avec le phosphate " Geodrama ,138, (2007), 12-19 .

[44] **Boukhalfa.C.**; "Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals end competitive anions macroscopic and spectroscopic analyses" Desalination, 250 ,(2010),428-432.

[45] **Krýsa J.; Jirkovský .J.; Bajt O. and Mailhot .G.**;" Competitive adsorption and photodegradation of salicylate and oxalate on goethite» Catalysis Today, 161, (2011),221-227.

[46] **Hui.F. ; XIF.J. ; Rosset.R.** ; "l'adsorption d'un mélange binaire de deux polluants organochlorés volatils sur un géomatériau" Analusis, vol n° 6, (1996),267-269.

[47] **Hamdi B.; Houari M.; Ait Hamoudi S.; Kessa'issia Z.;** "Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials" *Desalination*, 166, (2004), 449-455.

[48] **Houari M.; Hamdi B.; Brendle J.; Bouras O.; Bollinger J.C and Baudu M.;** "Dynamic sorption of ionisable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite. " *Hazard. Mater* ,147, 25,(2007), pp.738-745.

[49] **Houari .M. ;** (2010), "Elaboration, caractérisation et application de matériaux à base d'argiles (géo-matériaux et autre)" thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene.

[50] **Aggoun I & Toumi. M. ;** " adsorption dynamique de quelques composés organiques sur geomateriau " université SAAD DAHLEB-Blida (2003).

[51] **Hadjar H.; Hamdi B.; Kessaïssia Z.;** "Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica " *Microporous and Mesoporous Materials*,V 107 ,(2008), pp: 219-226.

[52] **B. Serpaud.; r. al-shukry.; m. casteignau et g. matejka1.;** "heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb) by superficial stream sediments: effects of pH, temperature and sediment composition" *revue des sciences de l'eau*, 7, (1994),343-365.

[53] **Melinda S. Schaller .; Carla M. Koretsky.; Tracy J. Lund .;Christopher J. Landry.;** «Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite» *journal of colloide and interface* ,339,302-309; (2009).

[54] **Didier F.;**(1997)," Interaction mechanisms between non volatile organic pollutants and activated carbons in new confinement materials" thèse de doctorat France N °:97 INPL 009 N.

[55] **Hui.F. ;Sassiat.P. ;Sahraoui.Z. ;Rosset.F. ;**"Isothermes d'adsorption de polluants organochlorés volatils sur des géo-matériaux" *Analisis*, vol.23, n°6, (1995), p.268-273.

[56] **Cherel-Tassou Anne. ;** (1991),"Sorption of organic pollutants by new adsorbents with activated carbon" thèse de doctorat, université de Paris N° 91 PA06 6441.

[57] **kouloughli salim. ;** (2007), "Etude expérimentale des mélanges sable bentonite (leurs performances comme barrières de confinement dans les cet)"université mentouri Constantine n° ordre : 106 / t.e /.

[58] Bouras. O. ;(2003), "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation "thèse de doctorat, université de Limoges.

[59] Youcef .L, Achour S.; "copper removal by processes of chemical precipitation and adsorption" Courrier du Savoir – N°07, Décembre 2006, pp.59-65.

[60] Achour. S., Seghairi. N.; " possibilités de rétention de substances humiques par adsorption sur la bentonite" LARHYSS Journal, N°.01, Mai 2002.