

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université de Blida 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Thème

**Etude de l'adsorption du Toluène et Xylène sur une argile algérienne modifiée**



**Encadré par :**

Omar BOURAS



**Co-encadré par :**

Samir CHAIBI



**Réalisé par :**

BEKKOUCHE Amal

ZINAI Fatma Zohra

Année Universitaire 2020/2021

## Dédicaces

Grâce à ALLAH tout puissant, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire plus particulièrement

A mes très chers parents qui m'ont encouragé durant toute la période de mes études. Ils restent toujours la bougie qui éclaire ma vie, qu'ALLAH me les garde.

A mes sœurs et mon frère.

Je ne cesserai de les remercier pour leur encouragement. Ils m'ont donné la force pour pouvoir continuer.

A Toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous ceux qui me sont chers et à ceux qui ont contribué à ma formation. Je leur dis merci.



FATMA.ZOHRA

## **DEDICACE**

Je dédie ce travail:

A mes parents :

Mon père : Merci à toi pour le sacrifice opéré pour ma réussite et les différents conseils prodigués à ma personne qui m'ont forgé et ont contribué à la réalisation de ce travail.

Qu'ALLAH te récompense pour le travail bien accompli envers ma personne.

Ma mère : je te remercie pour toutes les prières et les paroles de bénédiction, le soutien que tu m'as apporté durant les moments difficiles que j'ai traversé tout au long de ma vie. J'espère que la réalisation de ce travail sera pour nous le début d'une existence meilleure et effacera toutes les larmes que j'ai pu occasionner dans ta vie.

Mes frères et sœurs : je vous remercie pour le soutien que vous m'aviez apporté chacun à sa manière.

Ma famille.

A mes meilleurs amis.



**AMAL**



## Remerciements

Un grand merci, un petit merci, peu importe sa taille n'a pas de dimension... c'est un petit mot tout simple mais qui pèse lourd quand il vient du fond du cœur. Tout d'abord nous remercions grâce à ALLAH qui nous a donné la force et le courage de mener à terme ce travail.

Nous remercions vivement nos promoteurs M. Omar BOURAS et Samir CHAIB pour nous avoir encadré, suivi et encouragé tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour le temps consacré à évaluer ce travail qui nous accompagnera tout le long de notre vie professionnelle.

Toute fois, nous adressons nos remerciements sincères à tout le système éducatif de l'Université BLIDA 1 qui s'est attelé corps et âme depuis le début de notre formation et à faire de nous des ingénieurs aguerris.



## الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة عوامل الامتزاز لمادة التوليان و كذا مادة الزيلين بدلالة حموضة الوسط بواسطة طين جزائرية معدلة بواسطة المادة الفعالة CTAB (Bromure de cetyltrimethyl d'ammonium) للحصول على طين ذات خصوصية هيدروفوبكية (Hydrophobique) و أورقنفيلية (Organophilique).

نوعية المواد المستعملة تم تقييمها الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

من خلال المعلومات و النتائج المتحصل عليها تم الاستنتاج بأن امتزاز التوليان و الزيلين ذو طبيعة كيميائية, أما حركية امتزاز المادتين فهي من الدرجة الثانية موافقة لما تم الحصول عليه من قبل .

النتائج المتحصل عليها تم تطبيقها باستعمال نماذج لونغمير (Langmuir) و فروندليتش (Freundlich) حيث إن نموذج فروندليتش هو الأكثر مطابقة للنتائج التجريبية. ( $R^2 > 0,98$ )

الكلمات المفتاحية : امتزاز , توليان, الزيلين , لونغمير , فروندليتش FTIR ,

## **RESUME**

L'objectif de ce travail est l'étude des paramètres de l'adsorption de Toluène et Xylène en systèmes monocomposés en fonction du pH sur une montmorillonite algérienne intercalée au fer et modifiée par des molécules de bromure de cetyltrimethyl ammonium.

Les matériaux préparés sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).

Les cinétiques d'adsorption de toluène et de Xylène sont de deuxième ordre. L'adsorption de Toluène et Xylène est de type chimique.

Les résultats modélisés par les modèles de Langmuir, Freundlich montrent que le modèle de Freundlich s'adapte mieux aux résultats expérimentaux avec des coefficients d'ajustement très élevés ( $R^2 > 0,98$ ).

Mots clés: Adsorption, Toluène, Xylène, Langmuir, Freundlich, IR.

## **ABSTRACT**

The objective of this study consist in adsorption of Toluene Xylene in simple-component system and as a function of pH. an Algerian montmorillonite intercalated and modified by the cetyltrimetyl ammonium bromide in order to obtain a hydrophobic and organophylique clay.

Used materials were characterized by infrared spectroscopy (IRTF).

From data treatment, Toluene and Xylene adsorption is chemical. The kinetic of Toluene and Xylene adsorption is second order. The isotherms adsorption of Toluene and Xylene can be described both by Freundlich model.

The results of adsorption are ajusted used the Langmuir, Freundlich models where Freundlich model is the most adequate ( $R^2 > 0,98$ ).

Key words: Adsorption, Toluene, Xylene, Langmuir, Freundlich, IR.

## **LISTE DES FIGURESE ET DES TABLEAUX**

Figure I.1.1. Schéma montrant le phénomène de l'adsorption physique.

Figure I.1.2. Schéma présentant le mécanisme d'adsorption.

Figure I.1.3. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide.

Figure I.1.4. Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux.

Figure I.1.5. Représentation schématique des différents types de pores.

Figure I.2.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.

Figure I.2.2. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Figure I.2.3. Structure de la montmorillonite d'après Grim (1968).

Figure II.1. Schéma du tensioactif et d'une goutte de phase dispersée d'une émulsion inverse.

Figure II.2. Spectre UV de Toluène et Xylène.

Figure II.3. Courbe d'étalonnage de Toluène et Xylène.

Figure III.1. Spectres IR de Brute-Fe.

Figure III.2. Spectres IR de Mont-Fe.

Figure III.3. Spectres IR de Brute-Fe-CTAB.

Figure III.4. Spectres IR de Mont-Fe-CTAB.

Figure III.5. Détermination de point de charge nulle de Mont-Fe-CTAB et Bentonite-Fe-CTAB.

Figure III.6. Cinétiques d'adsorption des deux adsorbats.

Figure III.7. Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre de Tol sur Bentonite Fe, Xylène sur Bentonite Fe.

Figure III.8. Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre de Toluène sur Bentonite-Fe-CTAB, Xylène sur Bentonite-Fe-CTAB.

Figure III.9. Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre de Toluène sur Bentonite-Fe-CTAB, Xylène sur Bentonite-Fe-CTAB.

Figure III.10. Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre de Toluène sur Mont-Fe-CTAB, Xylène sur Mont- Fe-CTAB.

Figure III.11. Application de modèle d'Elovich sur l'adsorption de Toluène et Xylène sur différents adsorbants.

Figure III.12. Application de modèle de diffusion extra-particulaire de Toluène et Xylène sur les différents adsorbants.

Figure III.13. Application de modèle de diffusion intra-particulaire de Toluène et Xylène sur les différents adsorbants.

Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Toluène et Xylène des quatre adsorbants.

Figure III.15. Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Bentonite-Fe.

Figure III.16. Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Mont-Fe.

Figure III.17. Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Bentonite-Fe-CTAB.

Figure III.18. Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Mont-Fe-CTAB.

Tableau II.1. Caractéristiques de la bentonite brute.

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques de Toluène.

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques de Xylène.

Tableau III.1. Taux de Rétention de Toluène et Xylène sur différent adsorbants.

Tableau III.2. Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.3. Constantes de cinétiques d'adsorption de Toluène et Xylène pour les modèles de diffusion intra et extra-particulaire.

Tableau III.4. Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de Toluène et Xylène.

# Sommaire

DEDICACES

REMERCIEMENTS

RESUMES

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

TABLE DES MATIERES

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

INTRODUCTION .....	1
I.1. ADSORPTION .....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Types d'adsorption .....	3
I.1.2.1 Adsorption physique .....	3
I.1.2.2 Adsorption chimique .....	4
I.1.3. Mécanismes de l'adsorption .....	4
I.1.3.1. Cinétique de l'adsorption .....	4
I.1.3.1.1. Transfert de surface externe .....	5
I.1.3.1.2. Transfert de surface interne .....	6
I.1.3.1.3. Cinétique d'adsorption intrinsèque .....	6
I.1.3.2. Isotherme de l'adsorption .....	7

I.1.4. Modélisation de l'adsorption .....	8
I.1.4.1. Modèle de Langmuir .....	8
I.1.4.2. Modèle de Freundlich .....	9
I.1.5. Paramètres influençant l'adsorption .....	10
I.1.5.1. Température .....	10
I.1.5.2. pH .....	11
I.1.5.3. Structure poreuse .....	11
I.1.5.4. Nature de l'adsorbat .....	12
I.1.5.5. Surface spécifique .....	12
I.1.6. Adsorbants .....	13
I.1.6.1. Argiles .....	13
I.2. ARGILES .....	13
I.2.1. Structure des argiles .....	14
I.2.2. Propriétés des argiles .....	15
I.2.3. Adsorption sur les argiles .....	16
I.2.4. Modification des argiles .....	18
I.2.4.1. Activation chimique .....	18
I.2.4.2. Intercalation et pontage.....	20

## **Chapitre II : MATERIELS ET METHODES**

II.1. Préparation des adsorbants .....	23
II.1.1. Purification .....	23
II.1.2. Préparation de la solution pontante à base de fer .....	24
II.1.3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux .....	25
II.1.4. Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux .....	25
II.2. Adsorption .....	26
II.2.1. Choix des molécules étudiées .....	26
• Toluène .....	26
• Xylène .....	27
II.2.2. La courbe d'étalonnage .....	28
II.2.3. Cinétique d'Adsorption .....	29
II.2.4. Isotherme d'adsorption .....	30
II.3. Méthodes de caractérisation .....	30
II.3.1. Infrarouge .....	30
II.3.2. Détermination de point de charge nulle .....	31

## **Chapitre III : RESULTAT ET DISCUSSION**

III.1. Résultats de caractérisation .....	33
III.1.1. Caractéristiques de la solution pontante .....	33
III.1.2. Caractérisation des adsorbants .....	33
III.1.2.1. Spectrophotométrie IRTF .....	33

III.1.2.2. Point de charge nulle .....	36
III.2. Résultats d'adsorption .....	37
III.2.1. Cinétiques d'adsorption .....	37
III.2.1.1. Ordre de la cinétique .....	39
III.2.1.2. Nature de l'adsorption .....	43
III.2.1.3. Application de modèles de diffusion interne et externe .....	44
III.2.1.4 Isotherme d'adsorption .....	47
CONCLUSION .....	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
ANNEXES	

## INTRODUCTION

La pollution de l'eau de tous types et origines se manifeste sous de nombreuses formes. Elle peut être d'origine microbiologique, organique ou d'origine minérale à travers les rejets contenant des ions métalliques.

Les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) sont des composés organiques volatils de la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Les principaux composés de la pollution de l'air dans ces villes sont également impliqués dans la formation de polluants secondaires tels que l'ozone.

Selon l'OMS (Organisation mondiale de la santé) [1]. Le benzène fait partie des substances hautement toxiques et cancérigènes pour l'homme.

En raison de leur toxicité importante, les recherches sur leur élimination sont devenues très importantes.

Du point de vue de la protection de l'environnement, les agences internationales ont fixé des normes et des concentrations maximales admissibles pour chaque type de polluant.

Parce qu'ils ne sont pas fermentescibles, l'élimination même de traces de ces composés est toujours un problème, car ils passent souvent par des systèmes d'épuration chimique sans modification [2].

Du point de vue de la transformation, des méthodes physico-chimiques et biologiques sont généralement utilisées pour éliminer les BTEX. Dans ce cas, en raison des conditions opératoires simples, l'adsorption est souvent utilisée.

Dans le domaine du traitement d'adsorption par emploi d'argiles, un certain nombre d'études [3,4] ont montré les avantages de l'argile modifiée comme matériau d'adsorption et des échangeurs d'ions. Ceci est mis en évidence par l'importance de la surface développée par le matériau, la possibilité d'échange de cations, une stabilité mécanique et chimique élevée, la diversité de la structure et des propriétés de surface, et sa grande disponibilité dans la nature

Notre travail qui fait suite aux différentes taches au niveau du laboratoire eau, environnement et développement durable, consiste à étudier l'adsorption de deux molécules de BTEX (Toluène, Xylène) en utilisant une argile algérienne modifiée.

# CHAPITRE I

## **I.1. ADSORPTION :**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [5].

### **I.1.1. Définition :**

L'adsorption est un phénomène complexe. Dans ce processus, les solutés appelés adsorbats qui existent en phase fluide, liquide ou gazeuse adhèrent à des solides poreux appelés adsorbants (sol, charbon actif, zéolite, oxydes métalliques, divers types de résidus) sur la surface interne [6].

La relation entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être exprimée par suivante : [7]



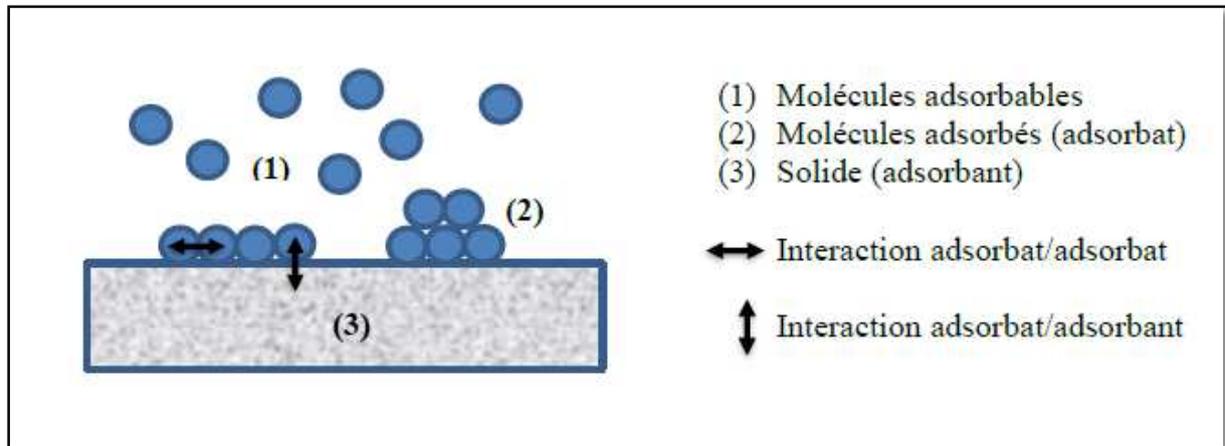
### **I.1.2. Types d'adsorption :**

Les forces mises en jeu lors de l'adsorption sont des interactions de natures physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) selon les natures de l'adsorbant et des adsorbats.

#### **I.1.2.1 Adsorption physique :**

L'adsorption physique est un phénomène réversible. Elle est causée par la force d'attraction entre les molécules d'adsorbant constituant la surface solide et les molécules de soluté liquide. Ces forces d'attraction ont des propriétés physiques, y compris les forces dites de Van der Waals qui ne détruisent pas l'individualité des molécules, et lorsqu'elles en fonctionnement, cela correspond à une énergie faible de l'ordre de plusieurs kilocalories par

mole. Ce phénomène est principalement dû à la condensation de molécules sur la surface solide, il est donc utile d'abaisser la température [8].



**Figure I.1 :** Schéma montrant le phénomène de l'adsorption physique [9].

### **I.1.2.2 Adsorption chimique :**

Elle est causée par l'interaction chimique entre les molécules d'adsorbant et les molécules de soluté qui composent la surface solide.

L'attraction de ces propriétés chimiques peut conduire au transfert ou à l'agrégation d'électrons, détruisant ainsi la personnalité de la molécule et formant des composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à des températures élevées et implique une énergie de conversion élevée [8].

### **I.1.3. Mécanismes de l'adsorption :**

#### **I.1.3.1. Cinétique de l'adsorption :**

Les études cinétiques fournissent des informations sur le mécanisme d'adsorption, en particulier le mécanisme de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Il permet également l'établissement de conditions d'équilibre avant l'isotherme d'adsorption.

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration d'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact avec le matériau [10,11]. L'adsorption des

molécules de soluté initialement présentes sur l'adsorbant solide poreux dans la solution au cours du temps peut comprendre quatre étapes:

- 1- Première étape : correspond au transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant (CA).
- 2- Deuxième étape : comprend le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant
- 3- Troisième étape : la diffusion des solutés à l'intérieur des pores de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4- Quatrième étape : correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

Chacune de ses étapes peut contrôler la cinétique globale d'adsorption et peut être limitante [7].

#### **I.1.3.1.1. Transfert de surface externe :**

Les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires par exemple [9].

L'expression cinétique très souvent citée et utilisée pour décrire l'étape de diffusion externe est celle du modèle de transfert de masse basé sur la loi de Fick [11].

$$\ln \left( \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right) = K \left( \frac{n}{v} \right) t = K' t \quad (\text{I.1.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/l);
- $V$  : Volume de la solution (l);
- $K$  : Coefficient de transfert externe ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### I.1.3.1.2. Transfert de surface interne :

Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur du l'adsorbant se fait sous l'influence du gradient de concentration. En général on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion a la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées.

Weber et al [12] Ont rapporté que si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, on obtient une droite [13].

$$q = K_{d,int} \times \sqrt{t} \quad (\text{I.1.2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $q$  = quantité sorbée au temps  $t$  (mg/g),
- $t$  : temps, ( $\text{min}^{-1/2}$ )
- $K_{d,int}$ . constante de vitesse de diffusion dans les pores ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )

### I.1.3.1.3. Cinétique d'adsorption intrinsèque :

Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique [9].

**Lagergren** a proposé en 1898 un modèle cinétique du pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante : [14]

$$q_t = q_e (1 - e^{-Kt}) \quad (\text{I.1.3})$$

Où:

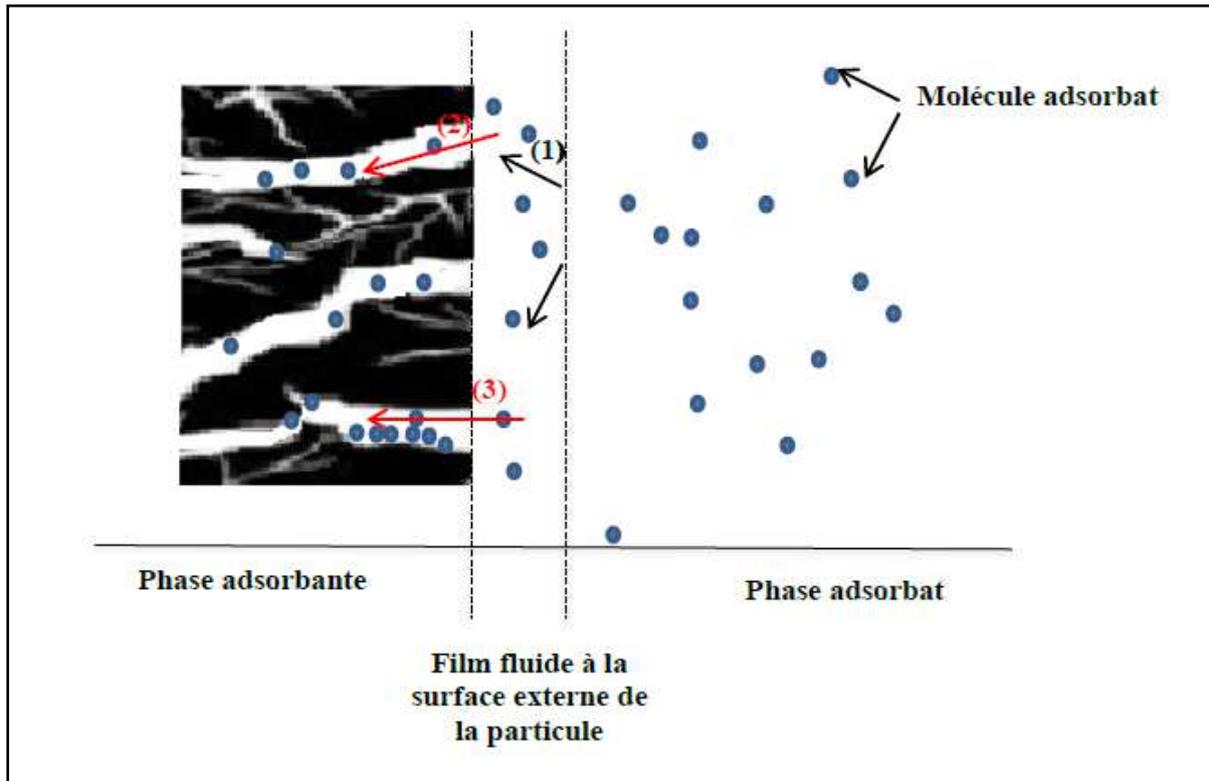
- $q_t$  et  $q_e$  (mg/g) représentent respectivement les quantités de solutés adsorbés à à l'instant « $t$ » et à l'équilibre;
- $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de **Ho** et **Mckay** est la suivante :

$$q = \frac{q_e^2 k't}{(1+q_e k't)} \quad (\text{I.1.4})$$

Où :

$k'$  (mg/g.min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.



**Figure I.1.2 :** Schéma présentant le mécanisme d'adsorption.

### I.1.3.2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption peuvent être également définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée.

Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution en présence du solide, soit un équilibre adsorbate-adsorbant [10].

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse.

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Le bilan de matière entre les deux phases donne l'équation suivante : [15]

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (\text{I.1.5})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- V : volume de solution,
- m : masse de solide adsorbant,
- C<sub>0</sub> : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,
- q<sub>0</sub> : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nulle ou négligeable),
- C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre.

Gilles et al. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considéré comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observés (Limosin et al, 2007) [16,17].

#### **I.1.4. Modélisation de l'adsorption :**

La modélisation de l'adsorption d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles (Atkins, 1986) [19].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat [17].

##### **I.1.4.1. Modèle de Langmuir :**

Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche mono moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant [11].

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Adsorption de soluté en sites localisés et d'une seule molécule par site,

- Adsorption de soluté en couche mono moléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante : [19]

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1.6})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $q_e$  : Quantité d'adsorbat retenue par le solide ( $\text{mol.g}^{-1}$  adsorbant);
- $q_m$  : Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mol.g}^{-1}$  adsorbant).
- $K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption (rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption, il dépend de la température) dite constante de Langmuir ( $\text{l.mol}^{-1}$ ) ou ( $\text{l.mg}^{-1}$ );
- $C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) ou ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) (15).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \left[ \left( \frac{1}{C_e} \right) \left( \frac{1}{K q_m} \right) \right] + \left[ \frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{I.1.7})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \times K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$

#### **I.1.4.2. Modèle de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, 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 du solide [8,20].

Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (\text{I.1.8})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g<sup>-1</sup> ou mg.g<sup>-1</sup>adsorbant);

$C_e$  : Concentration de soluté à l'équilibre (mol.l<sup>-1</sup> ou mg.l<sup>-1</sup>).

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.1.9})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K [20].

### **I.1.5. Paramètres influençant l'adsorption :**

Actuellement, il est connu et il a été prouvé dans plusieurs études que l'adsorption d'un soluté sur un support adsorbant reste toujours liée aux différentes interactions adsorbat-adsorbant-solvant, pH du milieu, solubilité du soluté ainsi qu'à ses dimensions moléculaires (poids moléculaire, volume moléculaire, aromaticité, etc....) [11].

#### **I.1.5.1. Température :**

De nombreux auteurs ont finalement conclu que la température du milieu aura un effet sur la solubilité des composés organiques est très importante, donc pour leur adsorption. Par conséquent, lorsque la rétention de composés organiques diminue hausse de température.

La température semble avoir deux effets distincts sur l'adsorption. C'est pourquoi elle doit être quantifiée pour chaque système adsorbat/adsorbant et chaque milieu donné. Ainsi donc, une augmentation de la température conduirait à :

une vitesse de diffusion plus rapide de la solution vers l'adsorbant et même à l'intérieur de l'adsorbant.

une désorption des molécules préalablement adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

Ces conclusions ont été proposées aussi par Summers et Robert qui ont constaté que l'adsorption des substances humiques diminue dans le même sens que la température [11].

### **I.1.5.2. pH :**

Généralement, il a été trouvé que la valeur du pH a un effet direct sur la capacité d'adsorption. Cela dépend principalement de la valeur pKa des composés aromatiques hydrosolubles et des matières organiques naturelles MON. En particulier, il est montré que la quantité de substances neutres dans la solution et la charge à la surface de l'adsorbant dépendent également de la valeur du pH.

La valeur du pH de la solution affecte également l'adsorbat à travers le groupe fonctionnel, et c'est sur l'adsorbant. De nombreuses études ont été menées dans ce sens pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques et/ou inorganiques.

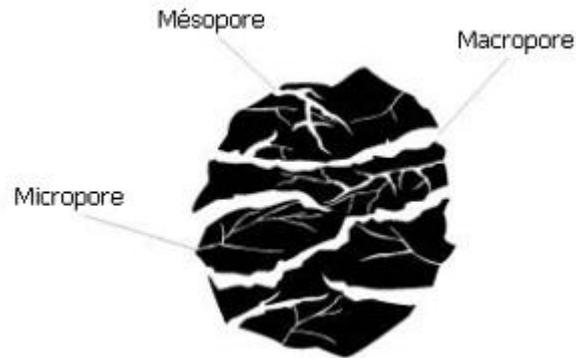
La valeur du pH a parfois une influence importante sur les caractéristiques d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats peuvent être obtenus à la valeur de pH la plus basse, cette fonction est particulièrement adaptée à l'adsorption de substances acides [11,16].

### **I.1.5.3. Structure poreuse :**

Les solides poreux peuvent être définis comme le volume de matériau adsorbé nécessaire pour saturer tous les pores ouverts avec un gramme de ce solide. Une ouverture est un trou qui peut entrer dans la surface d'une particule, donc le fluide peut entrer. Par conséquent, le volume des pores en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  n'est qu'une caractéristique de la porosité ouverte.

Selon I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), la taille des pores est divisée en 3 groupes :

- Micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.



**Figure I.1.5 :** Représentation schématique des différents types de pores [9].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption.

- Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du adsorbant.
- Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.
- Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un solide : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [9].

#### **I.1.5.4. Nature de l'adsorbat :**

Selon la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et al., 2002) : « Plus la solubilité d'une substance dans un solvant est faible, meilleure est son adsorption ». Selon la règle de Traube (Adamson 1960), en traversant une série d'homologues, l'adsorption de la solution aqueuse augmente (Edeline, 1998) [16].

#### **I.1.5.5. Surface spécifique :**

La surface spécifique ou surface massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en tant qu'unité) est la surface totale par unité de masse de l'adsorbant que la molécule peut entrer en contact.

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne de l'adsorbant, en considérant toute la surface des particules d'adsorbant, y compris la porosité ouverte. Par conséquent, la surface spécifique combine les surfaces internes de tous les pores qui composent les particules adsorbantes.

Une discussion approfondie de la surface de l'argile nécessite de se rendre compte que chaque échantillon d'argile a une "surface" différente. Différentes méthodes donnent des résultats différents [9,21].

#### **I.1.6. Adsorbants :**

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption.

La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tels adsorbant pour une séparation particulière [22].

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les argiles.

##### **I.1.6.1. Les argiles :**

Les argiles constituent l'un des adsorbants les plus importants et sont utilisés actuellement dans des domaines très variés.

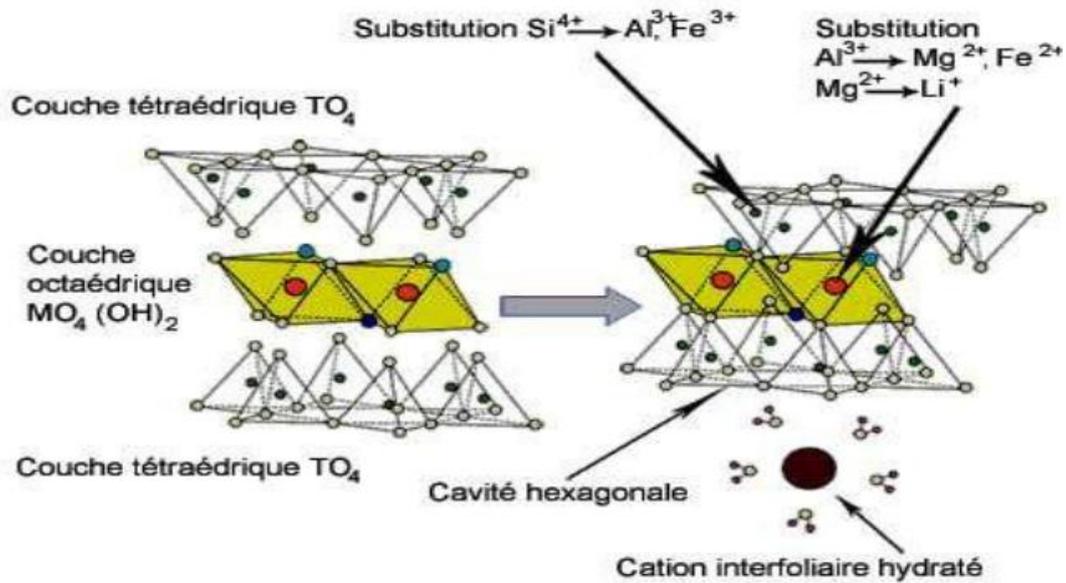
Dans ce présent travail, nous nous intéresserons à la synthèse et l'application d'une argile modifiée organophyle.

## **I.2. ARGILES :**

Le sol est la couche superficielle meuble de la lithosphère terrestre et existe dont l'épaisseur varie de quelques centimètres à quelques mètres. Il se compose d'un mélange de minéraux et de matières organiques utilise à la fois comme support et l'environnement naturel dans lequel poussent les plantes .cette couche est aussi appelée couverture du sol, au fil du temps, est le résultat du substratum rocheux sous plusieurs influences facteurs génétiques et environnementaux tels que le climat, la topographie et la végétation.

De plus, le sol est considéré comme un système hétérogène, poreux et multiphasique ; Il se compose de trois phases : solide, et gazeuse.

A l'interface entre ces différentes étapes, le phénomène remarquable de rétention d'eau et de matière des échanges chimiques, ioniques et moléculaires peuvent se produire [23].



**Figure I.2 :** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [24].

### I.2.1. Structure des argiles :

Les argiles proviennent essentiellement de l'altération et de la dégradation des roches (altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines). Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [11].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques [25].

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique [7].

La couche de base des particules d'argile est définie par deux unités ou éléments structurels de base (deux unités structurales) : tétraèdre de silice et octaèdre d'aluminium [26].

Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes l'oxygène occupe le sommet de la montagne. Les trois atomes d'oxygène qui forment la base sont mis en identique aux trois autres tétraèdres adjacents. Une combinaison de plusieurs tétraèdres une couche tétraédrique est formée sur un plan.

L'octaèdre est composé de six atomes d'oxygène, dont certains peuvent interagir avec un des atomes d'hydrogène ou des groupes hydroxyle, sont disposés au sommet du bâtiment. La partie centrale de l'unité octaédrique est recouverte de cations trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Le même comme les tétraèdres, la combinaison d'octaèdres forme une couche octaédrique.

Ces deux couches sont maintenues ensemble par la mise en commun des atomes d'oxygène. Cette association peut se produire dans une couche d'octaèdre et un ou deux couches tétraédrique. Les éléments combinés avec cette table sont de nature ionique et extrêmement stables. La nature de la force interplaque détermine la stabilité du cristal [19,26].

Ces feuillets sont séparés par l'espaces interfoliaires (distance de base). Divers cations, hydroxydes ou groupes hydroxyle y sont placés. La différence entre les différentes argiles (illite, montmorillonite, kaolinite, etc.) réside dans leur structure et composition chimique de la couche et différents espacements foliaires : espacement et la nature de l'élément incorporé (eau, cations divers, tels que,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) [19,25].

L'intercalaire est composé de fluide (généralement des molécules d'eau) fournit une liaison électrochimique entre les deux pièces. Selon la nature du remplacement il existe différents types d'inter-liaisons [11].

### **I.2.2. Propriétés des argiles :**

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 un rôle importants dans la formation d'agrégats dont elles constitue avec la matière organique : les ciments ) [19].

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption 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 assurent la neutralité électrique des charges. Les caractéristiques structurales des minéraux argileux sont responsables du fort potentiel d'adsorption et de la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux [24].

Les capacités d'échange cationiques sont généralement plus élevées puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets de plus, les fines granulométries minérales génèrent des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g [19].

### **I.2.3. Adsorption sur les argiles :**

De nombreuses études scientifiques sur l'utilisation de l'argile dans l'adsorption de plusieurs solutés organiques hydrosolubles montrent généralement une bonne affinité adsorbant-adsorbat [11].

Dans ce contexte et en 2002, A.M'leyeh et al. [3] ont étudié la fixation des métaux lourds « Cu, Zn, et Cd » par les argiles de Borj Chekir en Tunisie. Les résultats obtenus montrent que l'argile utilisée est une smectite calcique contenant de quartz et de carbonates comme impuretés ; la fixation des métaux sur ces argiles montre une certaine sélectivité  $Cu > Zn > Cd$ .

En 2005, Pavlovica et al. [27] ont étudié l'élimination des pesticides acides des eaux contaminées dont ils ont montré l'efficacité d'utiliser des argiles anioniques dans l'adsorption des 2,4-dichlorophenoxyacetic acid), Clopyralid (3,6-dichloropycolinic acid) et Picloram (4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid).

De leur part, Lu Lv et al. [28], ont testé les caractéristiques d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en système binaire et ternaire sur titanosilicate ETS10 ( $TiO_6$ ) en système de traitement par lots. Les informations issues de la cinétique d'équilibre et d'adsorption montre que ETS10 présente une sélectivité élevée pour les métaux dans le système binaire et ternaire avec une l'affinité de  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ . Les comportement d'équilibre des métaux lourds à haute affinité pour ETS10 peuvent être décrits par le modèle de Langmuir donc la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.

Dans un autre laboratoire, L. Bergaoui et al. [29] ont examiné les interactions des cations de césium ( $\text{Cs}^+$ ) avec une argile. Ils ont constaté que l'échantillon étudié est sélectif pour des concentrations  $<2.10^{-3}$  mol/l dans la solution. L'analyse par IRTF a montré la présence de deux sites d'adsorptions. Pour des concentrations élevées les analyses par RMN a montré que la plus part de césium est adsorbé dans les sites externes qui ne sont pas très sélectifs. Sur la base de ces informations, ils ont conclu que l'illite est le responsable de la sélectivité observée à des concentrations basses et qu'il est un adsorbant de césium pour les solutions diluées mais ce n'est pas le cas à des concentrations élevées.

Une année plus tard, l'étude réalisée par A. Eladio et al. [30] dans le même laboratoire ; Concernant l'élimination de la 1,10-phenanthroline (OP) par l'adsorption sur la montmorillonite calcique, sodique et montmorillonite-alcool poly vinyl alcohol (PVA) en fonction de la concentration initiale de soluté et le pH du milieu. Il a été montré que l'adsorption de (OP) sur ces matériaux est très dépendante de la valeur du pH, et leur rétention maximale dépend de la valeur du pH (4,6 et 8). Cette rétention est réduite (dans le cas de la montmorillonite sodique), lorsque La quantité de PVA adsorbé augmente. Sur la base de ces résultats, ils ont conclu que ces matériaux sont des bon adsorbants pour (OP), et la montmorillonite sodique est plus bénéfique parce qu'elle favorise l'adsorption du PVA et (OP).

Dans une autre recherche, L. Youcef et al. [31] ont étudié la possibilité d'élimination de cuivre à travers le processus de précipitation à la chaux par l'adsorption de deux types de bentonite l'une provient de Maghnia et l'autre de Mostaganem. Ils ont constaté que la précipitation aboutit à des excellents rendements avec une élévation de pH de sol et à la formation d'hydroxyde de cuivre. Les résultats d'adsorption montrent que la vitesse de fixation est très rapide et la vitesse d'adsorption est plus rapide. Le rendement augmente avec la teneur initiale en cuivre et la qualité de la bentonite à mesure que la valeur du pH augmente. Pour ces deux procédés, la bentonite de magnésie sodique est il est plus efficace que la bentonite calcique de Mostaganem.

En étudiant l'élimination des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption, O. Abollino et al. [32] en 2008, ont comparé le comportement de la montmorillonite et de la vermiculite dans l'adsorption de ces ions. Il a été constaté que l'adsorption de ces ions métalliques montre une certaine sélectivité selon l'ordre séquentiel suivant:  $\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+} >$

$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  pour la montmorillonite et  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  pour la vermiculite.

L'étude menée par S. Zermane et al. En 2012 [33] sur l'élimination des métaux lourds concurrents (Cu, Cd, Zn) et phtalate de dibutyle DBP (composé organique présent dans l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) par emploi de plusieurs adsorbants (Charbon actif, bentonite et charbon d'olives). Il a été montré que l'adsorption dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques (concentration initiale en acide et en polluants, rapport solide/liquide, sélectivité d'adsorption des adsorbants). L'élimination des polluants augmente à mesure que la valeur du pH augmente selon l'ordre sélectif suivant :  $\text{Zn} > \text{DBP} > \text{Cu} > \text{Cd}$ .

#### **I.2.4. Modification des argiles :**

L'argile modifiée a fait l'objet de nombreux travaux, qu'ils soient expérimentaux ou théoriquement, son seul objectif est d'améliorer sa méthode de synthèse. Globalement, L'argile modifiée peut être préparée par trois méthodes chimiques différentes, à savoir : Enrobage et pontage et activation chimique [7].

##### **I.2.4.1.Activation chimique :**

Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique [7] L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des argiles. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [19].

Dans ce contexte, en 2003, N. Seghair et al. [34] ont étudié l'activation chimique de la bentonite de Mostaganem brute par l'acide sulfurique en fonction du temps et de la vitesse d'activation sur l'adsorption d'aniline "aminobenzène, amine aromatique". Ils ont constaté que la performance et l'efficacité de cette activation est évidente, un rapport acide/bentonite= 0,2 et un temps d'activation de 30 minutes donne des meilleurs résultats d'adsorption.

Une année plus tard, et dans le même laboratoire, N. Seghair et son groupe. [35] ont utilisé une bentonite de Mostaganem (brute et activée par l'acide sulfurique) pour l'adsorption des substances humiques. L'étude a confirmé l'efficacité de l'activation de la bentonite puisque les meilleurs résultats ont été obtenus avec un rapport de acide/bentonite= 0,2 et un temps d'activation d'une heure.

Les recherches menées par T. Shahwan et son équipe [36] en 2005, sur le comportement de l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  sur une kaolinite en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration initiale et temps de contact) indiquent les résultats d'adsorption obéissent au modèle de Freundlich ainsi que les ions  $Pb^{2+}$  sont adsorbés rapidement que les ions  $Zn^{2+}$ .

Dans le même contexte, les travaux de G. Zhang et al. [37] à propos de l'adsorption de zinc (Zn) sur la rectolite sodique (argile minérale rare) et l'effet de traitement magnétique au cours de l'opération, il a été montré que la meilleure adsorption était obtenue à un pH de 4 à 5. Le traitement magnétique augmente le potentiel Zêta de la dispersion de rectolite en absence des cations  $Zn^{2+}$  et le réduit en présence de cations  $Zn^{2+}$ .

Une année après, Cai-Hong Hu et son groupe [38] ont étudié l'élimination de la bactérie Escherichia coli K28 par adsorption sur argiles où ils ont utilisé la montmorillonite sodique (Mont-Na), la montmorillonite calcique (Mont-Ca), la montmorillonite activée par l'acide chlorhydrique (Mont-A) et ces trois argiles homoionisées par le cuivre (Mont-Na\*Cu) (Mont-Ca\*Cu) (Mont-A\*Cu). Les supports (Mont-A), (Mont-Na) et (Mont-Ca) montrent une certaine capacité d'élimination des bactéries dont elles ont donné des rendements de 37.4%, 14,2% et 13,4% respectivement.

De leur part, S.Vreysen et al. [39] ont étudié l'adsorption de l'acide fulvique (FA) sur une bentonite intercalée par des groupes hydroxy d'aluminium en fonction du pH, la nature du milieu (NaCl ou  $CaCl_2$ ) et la force ionique. Les résultats obtenus ont montré qu'en présence de NaCl. L'adsorption de (AF) peut être attribuée aux ligands entre le groupe (poly hydroxy-aluminium) et les groupes carboxyliques déprotonés. L'adsorption réduit (AF) en raison de la réaction d'échange de ligand avec l'augmentation du pH. Ils ont également découvert qu'en présence d'ions  $Ca^{2+}$ , l'adsorption est améliorée par rapport à la présence de  $Na^+$ .

En 2007 .M. Salman et al [40] ont étudié l'adsorption des acides humiques sur la bentonite à Ain Albaida (Jordanie). Les isothermes d'adsorption ont été établies à différentes valeurs de pH (3 et 6) et températures.

Une année plus tard, L.Rozie et al. [41] ont étudié d'une activation chimique de la bentonite (de serbie) par l'acide chlorhydrique pour éliminer les impuretés et les différents

cations échangeables. Ce traitement a pu augmenter la surface spécifique et le volume poreux moyen de la bentonite.

En 2009, M.Eloussaief et ses collègues [42] ont testé l'effet de pH et température sur l'adsorption de l'ion cuivre sur deux types de montmorillonite d'origine tunisienne (vert et rouge) modifié par l'acide sulfurique. L'activation chimique augmente la capacité d'adsorption, en particulier à des faibles valeurs pH.

#### **I.2.4.2. Intercalation et pontage :**

Le pontage de l'argile consiste à insérer de gros polycations métalliques simples ou mixtes entre leurs feuilles pour obtenir un matériau microporeux à structure rigide et à grand espacement des feuilles [19,20].

D'un point de vue applicatif, de nombreuses expériences et études ont été menées sur l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques sur des argiles d'intercalation ou de pontage.

Dans ce contexte, S.M. Koh et ses collaborateurs [43] en 2002 ont utilisé une argile organique pour adsorber le toluène, le benzène et le phénol. Ces argiles ont été préparées par intercalation de montmorillonite sodique ou de séricite par différents tensioactifs de différents poids moléculaires, tels que le benzyldiméthyltétradécyl ammonium BDTDA, l'hyamine 1622 et Benzyltriméthyl ammonium (BTMA). Il a été constaté que la capacité d'adsorption de la montmorillonite pour ces cations organiques est plus grande que celle de la sericite. Ils ont trouvé que la distance basale de la montmorillonite augmente avec l'augmentation de la quantité de tensioactif. Ils ont finalement approuvé l'efficacité de ces argiles organiques à adsorber les composés organiques non ioniques.

Plus tard, O.Bouras et al. [44] se sont intéressés à étudier l'élimination de colorants textiles anioniques sur une argile organophile à base de montmorillonite pontée en fer. Les isothermes d'adsorption montrent que la modification organique augmente la quantité adsorbée de soluté. Les tests d'adsorption montrent qu'un rapport de 3 mmoles de tensioactif par 1g d'argile et pH=4 sont les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement d'adsorption.

Dans un autre laboratoire, R.S. Juang et son équipe [45] en 2002 ont étudié l'élimination de phénol, le m-nitrophénol (m-NP) et l'o-crésol par adsorption sur la montmorillonite modifiée par le tensioactif CTAB, en fonction du pH, de la température et de la concentration de soluté dans un système simple et binaire. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption suit l'ordre suivant : Phénol > Crésol > m-NP.

En (2005), S. Lee et al. [46] se sont intéressés à évaluer les caractéristiques d'une montmorillonite modifiée par le tensioactif (HDTMA) (hexa décyl triméthyl ammonium bromide). Il a été montré que la structure intercalaire du Mont-HDTMA est affectée par plusieurs facteurs, dont la densité de charge de la couche, le degré d'échange et l'interaction des chaînes d'alkyl ammonium.

M.J. Sanchez-Martin et al. [47] ont étudié l'efficacité d'une série des argiles minérales modifiées (montmorillonite, illite, muscovite, sépiolite et palygorskite) modifiées par le tensioactif ODTMA (bromure d'octadécyl triméthyl ammonium) qu'ils ont utilisé, dans l'adsorption de pesticides. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la densité de l'argile modifiée implique la formation de phase organique distribuée plus efficace pour la partition des pesticides à plus forte hydrophobie.

Un an plus tard, Yan liang guo et al. [48] ont examiné l'influence de divers facteurs, à savoir la concentration initiale, la force ionique, le temps d'équilibre et la valeur du pH sur l'élimination de l'acide benzoïque (acide faible) par adsorption sur montmorillonite insérée par le surfactant CTAB. L'adsorption la plus élevée est obtenue à pH = 9, force ionique = 0,004 mol/L, Concentration initiale = 0,002 g/ml en utilisant CaCl<sub>2</sub> en tant qu'électrolyte. La cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque montre que l'équation est une isotherme de pseudo-second ordre. L'adsorption à différents pH est linéaire, indiquant que le mécanisme est une partition. Ce taux d'élimination obtenu est de 61 %.

F. Zermane et son équipe. [49] ont étudié en 2010, l'influence de BY28 sur l'adsorption de 4NP et l'influence de 4NP sur l'adsorption de BY28 en faisant des différents rapports BY28 / 4NP et 4NP / BY258. Il a été constaté la capacité d'adsorption de 4NP augmente avec l'augmentation de rapport BY28 / 4NP alors que la capacité d'adsorption de BY28 augmente légèrement avec l'augmentation de rapport 4NP / BY258.

Dans le même laboratoire, A. Ararem et al. [50] en 2013, se sont intéressés à vérifier l'adsorption du césium et du stornium en modes (batch et continu) par la montmorillonite revêtée par des hydroxydes de fer. En mode statique, ils ont étudié l'effet du temps de contact et du pH des systèmes à soluté unique et à double soluté. En mode dynamique, ils ont vérifié l'effet de la hauteur du lit, de la concentration initiale et du débit aliments.

Dans autre laboratoire et en même année, S. Bedin et al [51] ont évalué la cinétique d'adsorption du toluène (pseudo-second ordre) sur une smectite naturelle et smectite-hexadecyltrimethyl ammonium bromide, ont montré que l'adsorption de toluène sur les deux types d'argile est très rapide dès la première heure notamment avec l'argile organique.

En 2014, Youcef et al.[52] ont testé l'efficacité de l'élimination des phosphates des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP). Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de phosphate en eau distillée et en deux eaux souterraines de la région de Biskra. Les essais d'adsorption de phosphate ont montré que la rétention de phosphate sur le CAP est un phénomène réversible. Le temps d'équilibre est moins long en eaux minéralisées (30 minutes) qu'en eau distillée (3 heures). Les rendements sont améliorés avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,1 à 4 g/L).

Une année plus tard, Mohamed Laabd, et al. [53] ont étudié la capacité de la polyaniline (PANi) à adsorber deux colorants monoazoïques : le rouge trimarène CL-5B (RD) et l'orange G (OG) en solution aqueuse. Les résultats obtenus montrent que les deux colorants s'adsorbent assez rapidement pendant les premières minutes pour atteindre un rendement de décoloration supérieur à 97 % au bout de 30 min de contact adsorbant-adsorbé. La modélisation cinétique d'adsorption du RD et l'OG montre un meilleur ajustement au modèle pseudo second ordre.

En 2018, Kifline Milebudi Kifuani et son équipe [54] ont étudié l'adsorption en réacteur discontinu du bleu de méthylène sur un bioadsorbant à base des téguments des graines de *Cucumeropsis mannii* Naudin (BCM).. Les effets des paramètres ci-après ont été étudiés pour l'optimisation de l'adsorption : masse de bioadsorbant, temps d'adsorption, concentration et pH de la solution de BM. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption augmente avec la masse de bioadsorbant à cause de la disponibilité des sites libres. L'adsorption de BM sur BCM est meilleure en milieu basique et les isothermes obtenues sont toutes de type S.

## CHAPITRE II

### MATERIEL ET METHODE

La bentonite brute utilisée dans ce travail est fournie par (BENTAL, El Harrach) qui est une filiale à 100% de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'origine de cette argile est le gisement de Roussel à Maghnia (ouest d'Algérie)

Cette bentonite a été déjà caractérisée antérieurement par Bouras [44] et Khalaf [55] et al.

**Tableau II.1 :** Caractéristiques de la bentonite brute.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

#### II.1. préparation des adsorbants :

##### II.1.1. Purification de l'argile brute :

Le traitement préalable de la bentonite naturelle par homogénéisation au sodium comprend non seulement l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, etc.), mais également le remplacement de tous les cations échangeables par des cations sodium. Elle permet également d'avoir une fraction granulométrique bien définie inférieure à 2 microns (<2 microns) [11,44].

La purification s'effectue selon la procédure suivante :

On disperse 200 grammes de bentonite brute dans 2 litres d'eau distillée. La suspension ainsi obtenue a été soumise à une agitation mécanique pendant 8 heures pour l'homogénéiser complètement.

Après une décantation d'environ 8 heures, le surnageant est remplacé par le même volume de solution de chlorure de sodium (1M). Cette opération est répétée 5 à 6 fois.

Pour la séparation granulométrique par sédimentation, nous avons utilisé la méthode de la pipette de type "Robison-Kohn".

Le but de l'analyse granulométrique est de déterminer la distribution des diamètres des particules de l'argile utilisée. La méthode est basée sur la loi de Stokes qui donne le taux de déclin des particules sphériques dans un liquide en fonction du diamètre. La différence entre la densité des solides et des liquides et la viscosité des liquides. Si la résistance qu'elles reçoivent est équilibrée, le mouvement des particules est uniforme selon leur poids apparent.

Les sels encore présents sont éliminés grâce à la dialyse. Celle-ci consiste à immerger des sacs perméables en acétate de cellulose, contenant la fraction de montmorillonite déjà centrifugée, dans des béchers remplis d'eau distillée. L'eau d'immersion est changée toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

La montmorillonite sodique obtenue est séchée à 40°C dans une étuve, broyée, puis conservée dans des flacons loin de toute contamination par les produits organiques volatils. Le nom réservé pour ce produit dans tout le reste de travail est Mont-N.

### **II.1.2. Préparation de la solution pontante à base de fer :**

Pour la préparation de la solution pontante fournissant les polymères hydroxy-ferriques consiste à titrer par une pompe péristaltique une solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Biochem, Min 98%) par la soude caustique NaOH (Panreac, 98%) selon les conditions suivantes optimisées antérieurement par Bouras [44].

$\text{Fe} / \text{Mont-Na} = 5 \text{ mmol /g}$ ;

$[\text{Fe}]_f = 0,2 \text{ mol /L}$ ;

$[\text{Fe} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0,43 \text{ mol /l}$ ;

$\text{OH} / \text{Fe} = 2$ ;

$[\text{NaOH}] = 0,75 \text{ mol /L}$ ;

La suspension argileuse : 0,5 %;

Débit = 0,6 mL/min.

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale et d'empêcher la formation des éventuelle précipités  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

La solution obtenue doit être soumise à des fortes agitations pour assurer l'homogénéisation totale. Et gardée à l'obscurité pour maturation pendant des durées de 10 jours.

### **II.1.3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux :**

Dans le but de bien hydrater les couches de la bentonite brute ou la montmorillonite de sodium préparée, ces dernières sont dispersées dans de l'eau distillée en proportion de 0,5% (p/v) pendant 24 heures, puis intercalés par les polymères de fer hydroxylés.

La mise en pratique de cette opération consiste à utiliser une pompe péristaltique et titrer goutte à goutte la suspension de la bentonite brute ou de la Mont-Na par la solution pontante avec un débit de (8,1 mL.min<sup>-1</sup>) sous agitation rapide et continue. La suspension est totalement homogénéisée pendant une heure au début.

Pour assurer une insertion correcte, la suspension obtenue après ajout de la solution de pontage a été agitée pendant 8 heures supplémentaires puis laissée au repos.

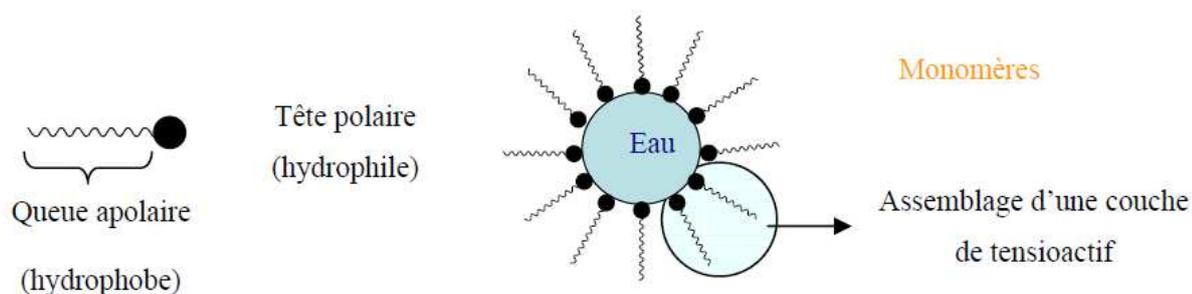
Les composés argileux inorganiques obtenus ont été filtrés et lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois, séchés dans un four à 40 °C, et finalement broyés et stockés.

Les noms réservés pour ces matrices argileuses sont Brute-Fe et Mont-Fe respectivement.

### **II.1.4. Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux :**

Pour rendre les complexes inorganiques (déjà préparés) plus hydrophobes et organophiles, nous avons procédé à l'insertion de bromure de cétyl triméthyl-ammonium CTAB sur les piliers des espaces interfoliaires du complexe inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées par Bouras [44]:

- $C_0 = 2 \text{ g /L}$ ;
- $\text{CTAB / Mont-Fe} = 4 \text{ mmol/g}$ ;
- Concentration massique de la suspension (Mont- Fe).



**Figure II.1 : Schéma du tensioactif et d'une goutte de phase dispersée d'une émulsion inverse.**

Le tensioactif cationique (CTAB) est formé par des molécules amphiphiles constituées de deux parties :

- Tête hydrophile (groupe fonctionnel ionique) ;
- Queue hydrophobe ;

La formule chimique est  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(CH}_3\text{)}_3^+\text{Br}^-$ , la masse molaire du CTAB est de 363,9g/mol ; la concentration micellaire critique (CMC) du CTAB est de  $0,89 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Nous avons effectué cette étape en utilisant une ampoule à décanter pour titrer la suspension d'argile Brute-Fe ou Mont-Fe avec une solution de CTAB à un débit de 8, 1 mL/min sous agitation mécanique rapide.

Le produit est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée La disparition de la mousse représente la présence ou l'excès de CTAB.

Les noms réservés pour les composés argileux inorgano-organiques sont Brute-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB respectivement.

## II.2. Adsorption :

### II.2.1. Choix des molécules étudiées :

#### ❖ Toluène :

Les composés organiques volatils sont tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène, où l'hydrogène peut être remplacé en tout ou en partie par un halogène, du soufre ou de l'azote. Ces composés ont une pression de vapeur inférieure à 0,01 kPa à 293,15 K [56].

Parmi les aromatiques de première génération les plus utilisés, les BTEX sont constitués des trois isomères du benzène, du toluène, du xylène et de l'éthylbenzène [18]. Elles sont principalement extraites des essences obtenues par vapocraquage ou reformage catalytique d'hydrocarbures. Ces essences sont traitées pour séparer différents produits. Par l'isomérisation de composés aromatiques en C8, en particulier l'éthylbenzène et le métaxylène, on peut également obtenir du o-xylène et du p-xylène.

Ils sont les principaux composés de la pollution atmosphérique urbaine et participent également à la formation de polluants secondaires comme l'ozone. Le benzène est l'une des substances répertoriées comme cancérogènes pour l'homme par l'OMS [1].

En raison de leur toxicité importante, des recherches sur leur comportement sont indispensables et nécessaires avant de mettre en œuvre des techniques de réduction pour s'assurer qu'elles ne puissent pas atteindre les receveurs potentiels [57].

#### ❖ Xylène :

Les xylènes (ou diméthylbenzènes) sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques appartenant à la famille des composés organiques volatils (COV).

Il existe trois isomères qui se différencient par la position de leur seconde chaîne latérale (e.g. : l'ortho- ou o-xylène, le méta- ou m-xylène et le para- ou p-xylène).

Les trois isomères sont présents dans le pétrole et plusieurs de ses coupes de distillation légères.

Le xylène technique contient des pourcentages variables des trois isomères le m-xylène étant toujours majoritaire (40 à 70 %). Il contient également de 6 à 15% d'éthylbenzène en plus des isomères de xylène.

Ainsi, le xylène technique est un solvant très utilisé dans la fabrication de peintures, vernis, colles et encres d'imprimerie, la préparation d'insecticides et de matières colorantes, l'industrie du caoutchouc et l'industrie pharmaceutique (INRS, 2009).

Les xylènes sous forme liquide ou de vapeur sont faiblement absorbés par contact cutané. Des expériences humaines montrent cependant que l'immersion des deux mains dans du m-xylène liquide pendant 15 minutes engendre une exposition systémique équivalente à une inhalation de 100 ppm pendant la même durée (Engstrom et al., 1977 cité dans ATSDR, 2007) [58].

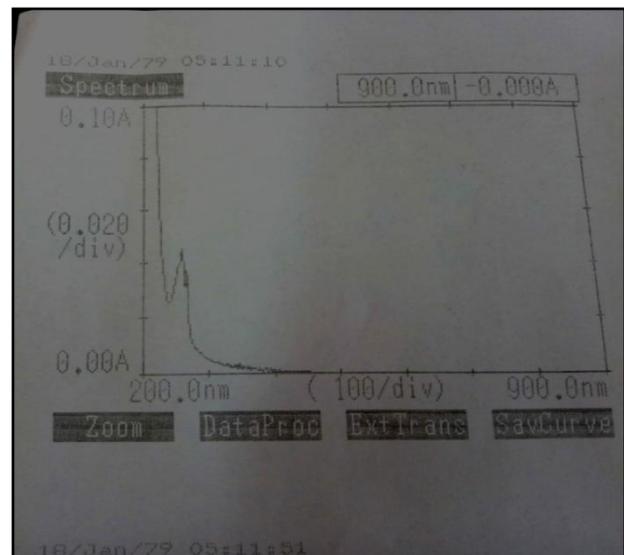
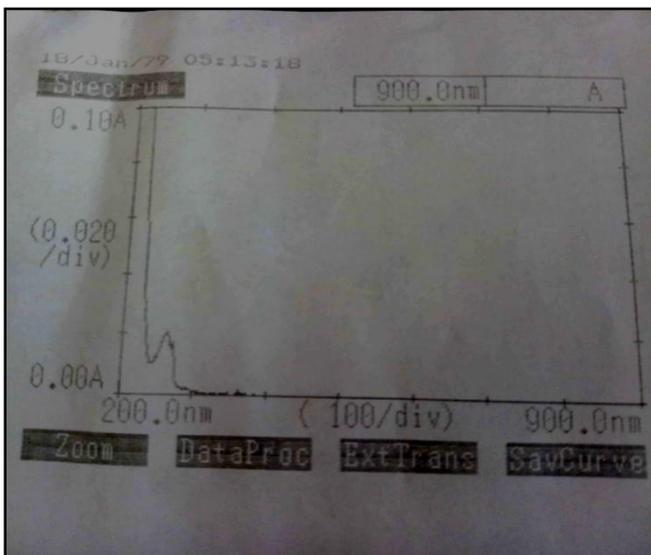
### II.2.2. La courbe d'étalonnage :

L'analyse des solutions de toluène et xylène a été effectuée avec un spectrophotomètre UV-Visible (UV-1600 pharma spec, SHIMADZU).

Le but de l'analyse par UV est de trouver par balayage les longueurs d'onde maximales  $\lambda_{max}$  pour réaliser les mesures des densités optiques de toutes les solutions. Après l'étude des spectres à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm, les longueurs d'onde utilisées pour le toluène et xylène sont 261,5 et 264,5 nm respectivement.

(a)

(b)



**Figure II.2** : Spectres UV : (a) Toluène, (b) Xylène.

La construction de la courbe d'étalonnage consiste à préparer, à partir d'une solution mère de concentration de 50 mg/l, des solutions filles de concentrations comprises entre 5 et 45 mg/l par des dilutions successives. Celles-ci sont analysées par UV.

Les figures (II.3, II.4) présentent les courbes d'étalonnages de toluène et xylène, le traçage de leurs densités optiques en fonction de leurs concentrations donne une courbe sous forme d'une droite obéissant à loi de Beer Lambert, son expression théorique est donnée par la relation :

$$A = \epsilon l C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- $A$  : densité optique, nombre sans dimension;
- $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );
- $l$  : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$ ;
- $C$  : concentration de l'espèce à doser ( $\text{mg/l}$ ).

Les concentrations inconnues de différentes solutions de toluène et xylène sont déterminées directement par extrapolation de la courbe d'étalonnage correspondante. (B)

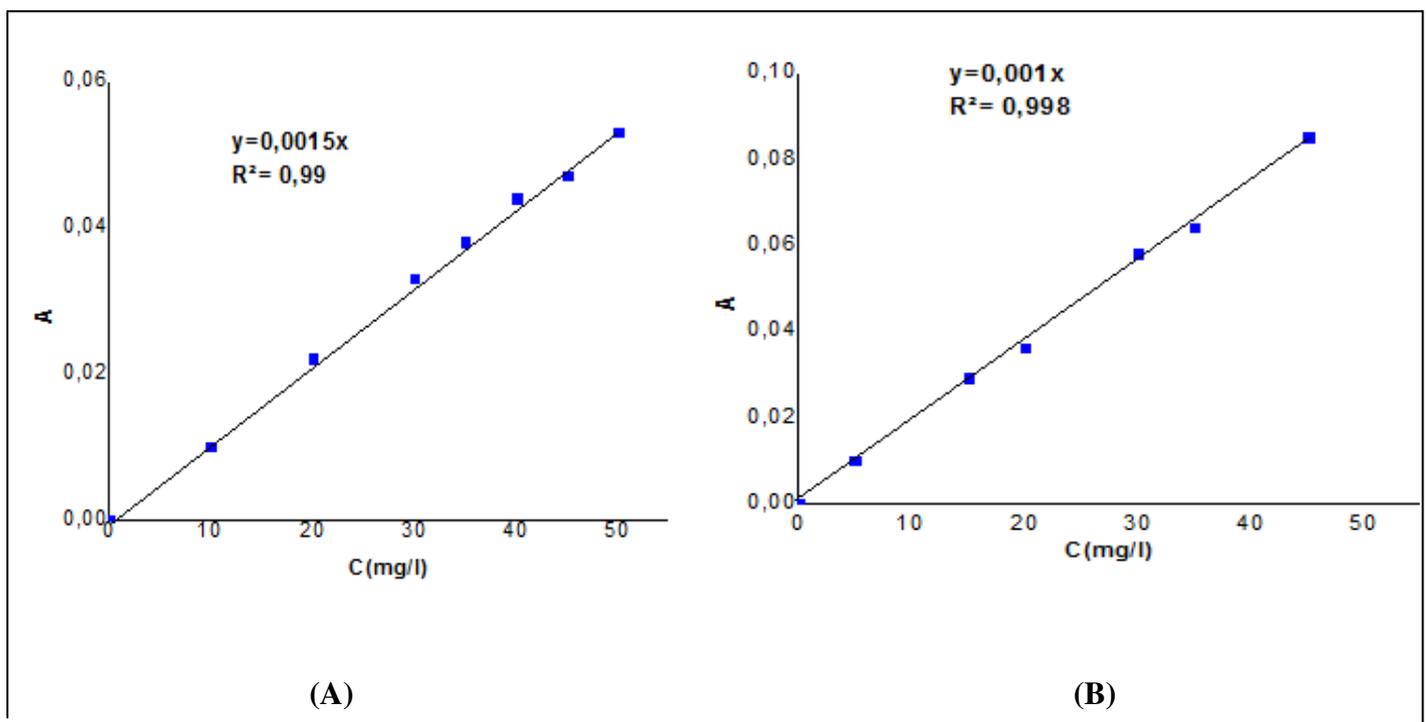


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage de Toluène (A), Xylène (B).

### II.2.3. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est réalisée dans des flacons sombres de 250 mL en mettant 100 mg de l'adsorbant en contact avec 50 mL de solution de toluène (50mg/L) ou de xylène (50mg/L).

Les flacons ont subi les mêmes oscillations horizontales de 225 cps/min à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH».

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps allant de 5 min à 7 heures et filtrés à l'aide d'une membrane Sartorius à 0,45 µm de porosité puis analysés immédiatement par spectrophotomètre UV-Vis. Les prélèvements et les tests sont poursuivis jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide.

On peut calculer la quantité adsorbée ( $q_t$ ) par le bilan de matière de la solution en équilibre :

$$q_t = \frac{v}{m} (C_0 - C_t) \quad (\text{II.2})$$

Où :

- $m$ : représente la masse (g) d'adsorbant ;
- $v$ : le volume (L) de la solution polluante ;
- $C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/L) ;
- $C_t$  : concentration du soluté à l'instant  $t$  (mg/L).

#### **III.2.4. Isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand l'adsorption atteint l'équilibre.

Les conditions de température et de vitesse d'agitation de l'isotherme sont les mêmes que la cinétique d'adsorption.

Dans des flacons sombres, nous avons mis des masses d'adsorbant variant de 10 à 100 mg auxquelles nous avons ajouté les mêmes volumes de polluant (50 mL de toluène ou de xylène). Ces flacons sont soumis à la même agitation de 225 cps/min pendant une durée de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre.

### **II.3. Méthodes de caractérisation :**

#### **II.3.1. Infrarouge :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour distinguer plusieurs types d'argiles et obtenir des informations sur la structure, la composition et les propriétés chimiques de ces supports [59].

Cette technique est très sensible à l'énergie vibrationnelle des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse de l'environnement local quel que soit l'état physique du système étudié [7]. Elle est basée sur l'absorption d'énergie photonique ( $h\nu$ ) pour exciter les vibrations moléculaires. En absorbant une faible énergie dans la plage de 0,8 à 500  $\mu\text{m}$ , différentes vibrations mécaniques d'atomes ou de groupes fonctionnels sont excitées dans la molécule.

La source lumineuse du spectromètre infrarouge est composée d'une tige de Nernst (matériau céramique), qui est chauffée à environ 1600°C pour générer un rayonnement infrarouge [60].

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr / échantillon de 1% en poids).

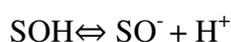
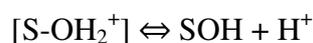
### III.3.2. Détermination du point de charge nulle :

Selon Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981), les caractéristiques acido-basiques de surface de divers solides ont été déterminées par titrage potentiométrique.

Le dosage acido-basique s'effectue à l'aide d'une burette graduée en utilisant de l'acide chlorhydrique HCL 0,01 M et de l'hydroxyde de sodium NaOH.

La constante d'acidité de surface est déterminée selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle montre que la charge statique sur la surface solide est générée par la réaction acide-base de surface [44].

Ces réactions ne sont décrites que par l'équation de conservation de masse basée sur la réaction hydroxyle de surface, qui est déterminée par analogie avec les composés amphotères :



Avec:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][SOH]}{[SOH_2^+]} \quad (II.3)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO^-]}{[SOH]} \quad (II.4)$$

Le nombre total de site de surface :

$$[S]_{TOT} = [SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-] \quad (II.5)$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH<sub>Zpc</sub>.

$$pH_{Zpc} = \frac{1}{2} (PKa_1 + PKa_2) \quad (II.6)$$

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

$$Q = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (II.7)$$

- Q : charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>;
- C<sub>a</sub> : quantité d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>;
- C<sub>b</sub> : quantité de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>;
- m : prise d'essai en g.L<sup>-1</sup>.

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

$$Q = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (II.8)$$

$$Q = \frac{(-C_{ba} + [OH^-] - [OH^+])}{m} \quad (II.9)$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [20] .

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

Le dernier chapitre comprend le regroupement des différents résultats de la caractérisation de nos adsorbants ainsi les résultats de l'adsorption proprement dite de nos polluants (cinétique et isotherme).

#### **III.1. Résultats de caractérisation :**

##### **III.1.1. Caractéristiques de la solution pontante :**

La solution pontante utilisée pour la préparation de composés inorgano-argileux est initialement de couleur marron (couleur de nitrate ferrique). Elle est caractérisée par un pH de 1,01 et une longueur d'onde maximale de 806 nm.

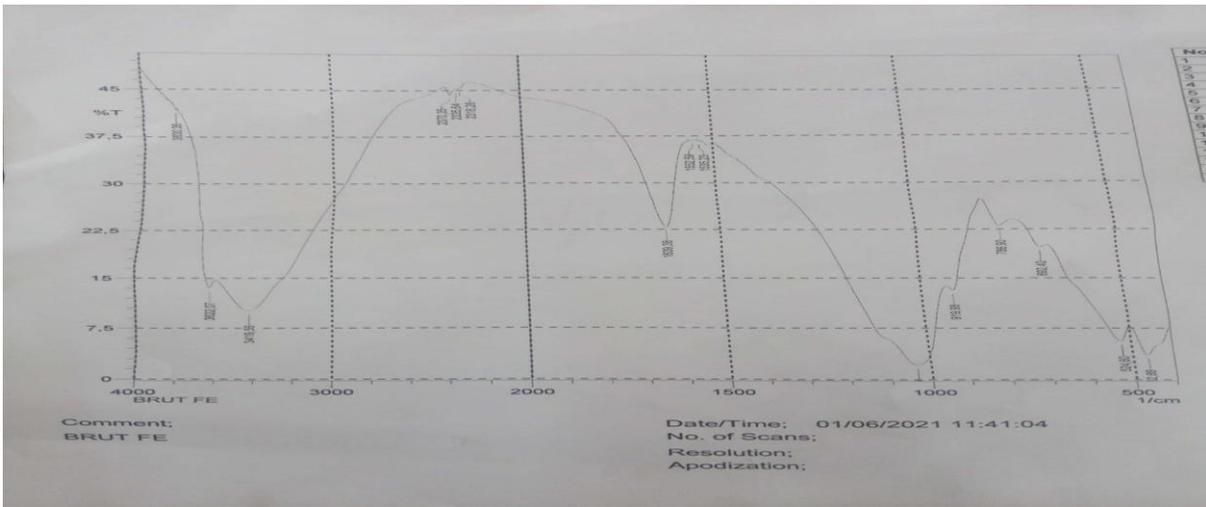
Après son dosage par la soude caustique (solution incolore), elle change de couleur pour devenir très brune, limpide sans aucun précipité. Son pH est de 1,8 et sa longueur d'onde maximale est de 900 nm.

##### **III.1.2. Caractérisation des adsorbants :**

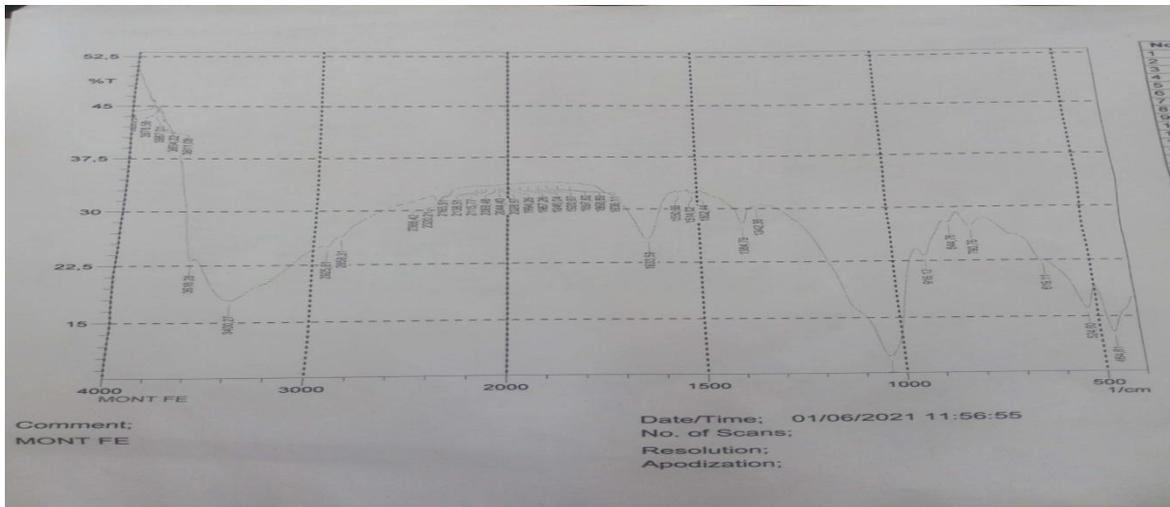
###### **III.1.2.1. Spectrophotométrie IR :**

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption.

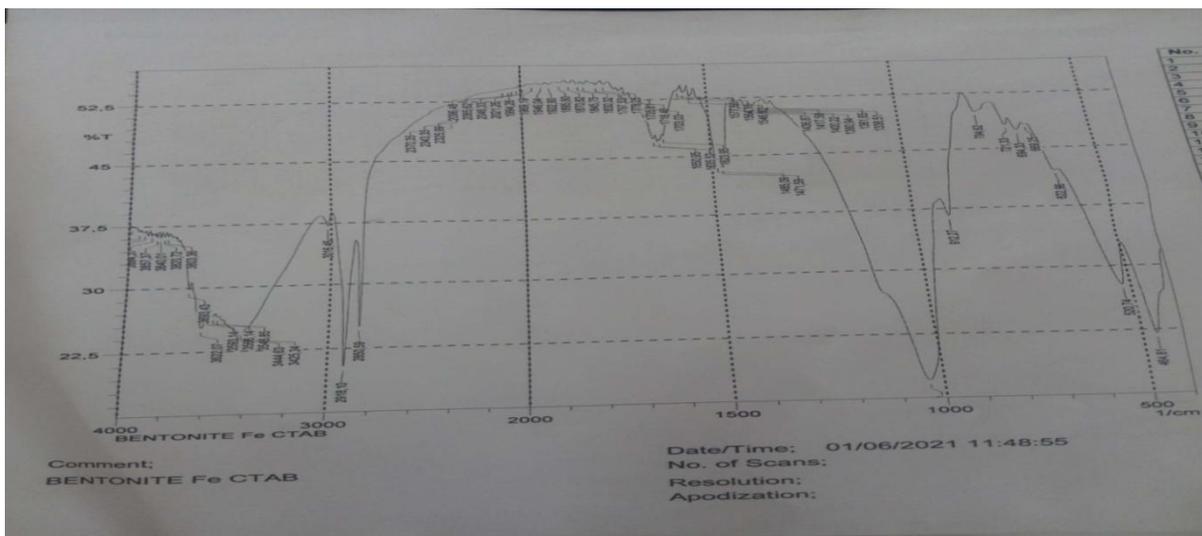
Les figures (III.1, III.2, III.3, III.4) présentent les différents spectres relatifs aux matrices préparées. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption apportées à la fois par le pontage et par la co-adsorption organique.



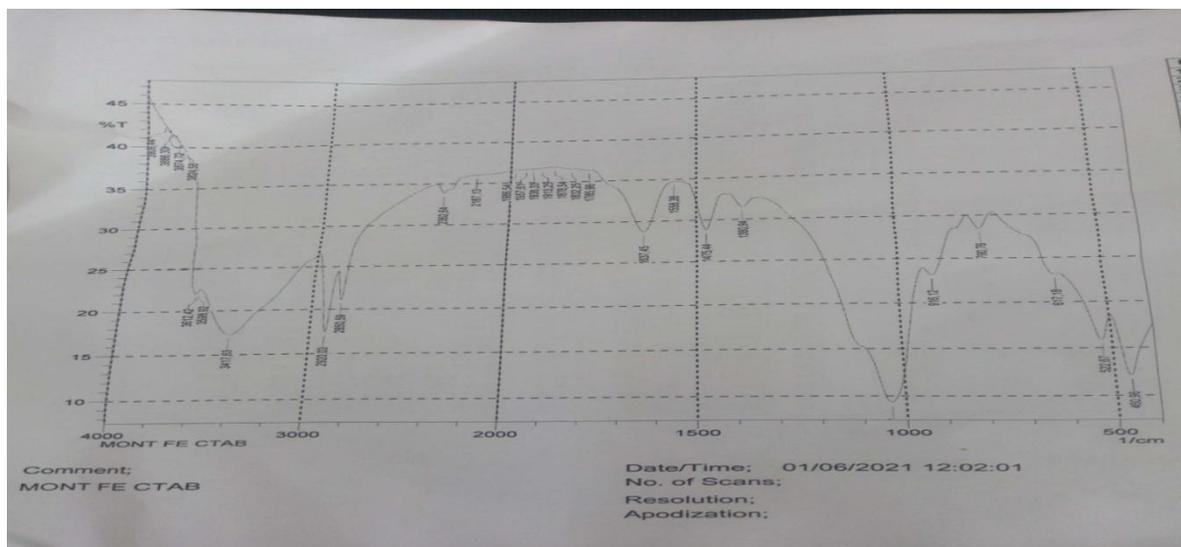
**Figure III.1 : Spectre IR de Brute-Fe.**



**Figure III.2 : Spectre IR de Mont-Fe.**



**Figure III.3 : Spectre IR de Bentonite-Fe-CTAB.**



**Figure III.4 :** Spectre IR de Mont-Fe-CTAB.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des données présentées dans la littérature sur les complexes argileux [44]. L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption que nous présentons de la manière suivante :

#### **Groupements OH :**

La bande qui s'étale à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{ Al} + 1\text{ Mg}$  ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{ Al}$  ( $3620$ ).

La bande  $3400\text{ cm}^{-1}$  provient des élongations des hydroxyles de l'eau inter-foliaire et extra-particulaire.

#### **Liaisons Si-O :**

La bande intense située entre  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1035\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O du réseau argileux.

La bande située à  $500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Fe.

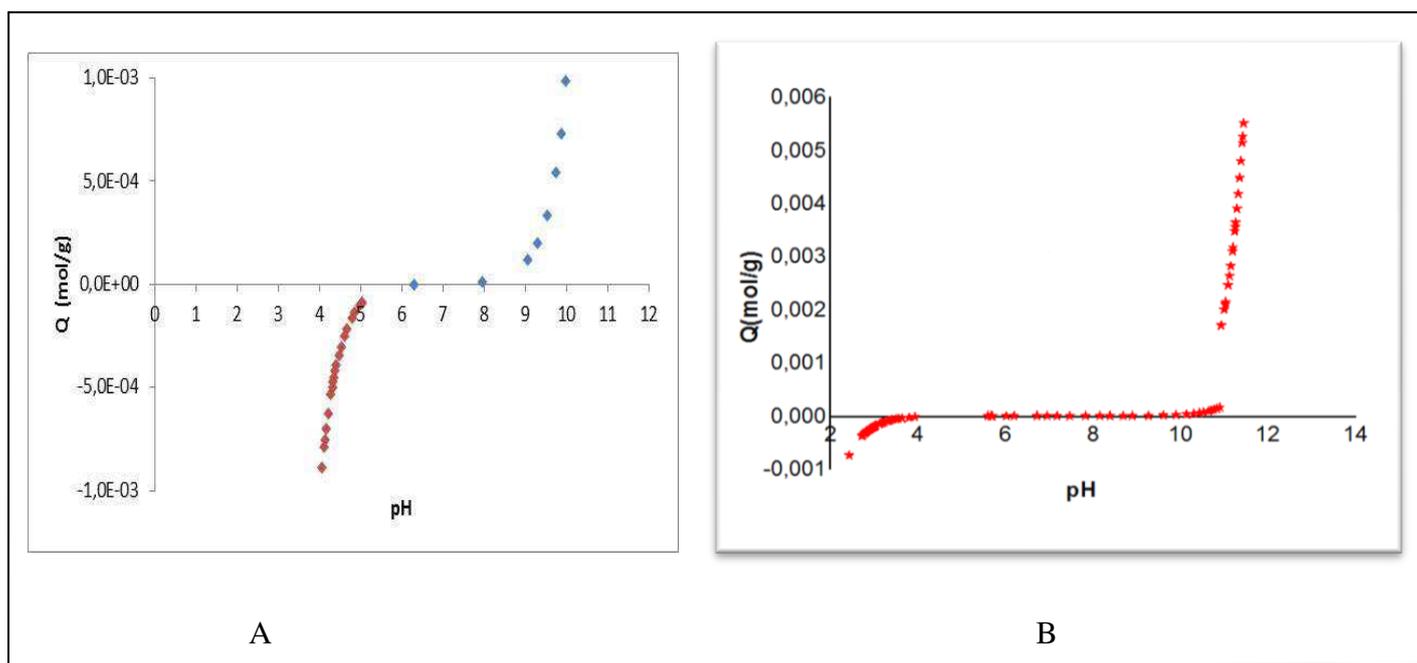
On constate également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les supports Bentonite-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB, confirmant

la réalité de l'insertion des molécules de CTAB dans l'argile pontée étudiée. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule.

### Vibrations de valence :

La bande située vers  $2800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ .

### III.1.2.2. Point de charge nulle :



**Figure III.5** : Détermination du point de charge nulle du support (A) : Mont-Fe-CTAB,

et (B) : Bentonite Fe-CATB.

Les résultats de traitement acido-basique de Mont-Fe CTAB et Bentonite-Fe CTAB sont présentés dans la figure (III.5) sous forme de  $Q = f(\text{pH})$ . D'après la figure, nous remarquons que la charge nulle de ces supports est obtenue pour un pH de l'ordre de 6 à 8.

## **III.2. Résultats d'adsorption :**

### **III.2.1. Cinétiques d'adsorption :**

La plupart des travaux effectués sur l'adsorption montrent qu'il s'agit d'un phénomène rapide, généralement quelques heures de contact suffisent généralement pour atteindre l'équilibre [17].

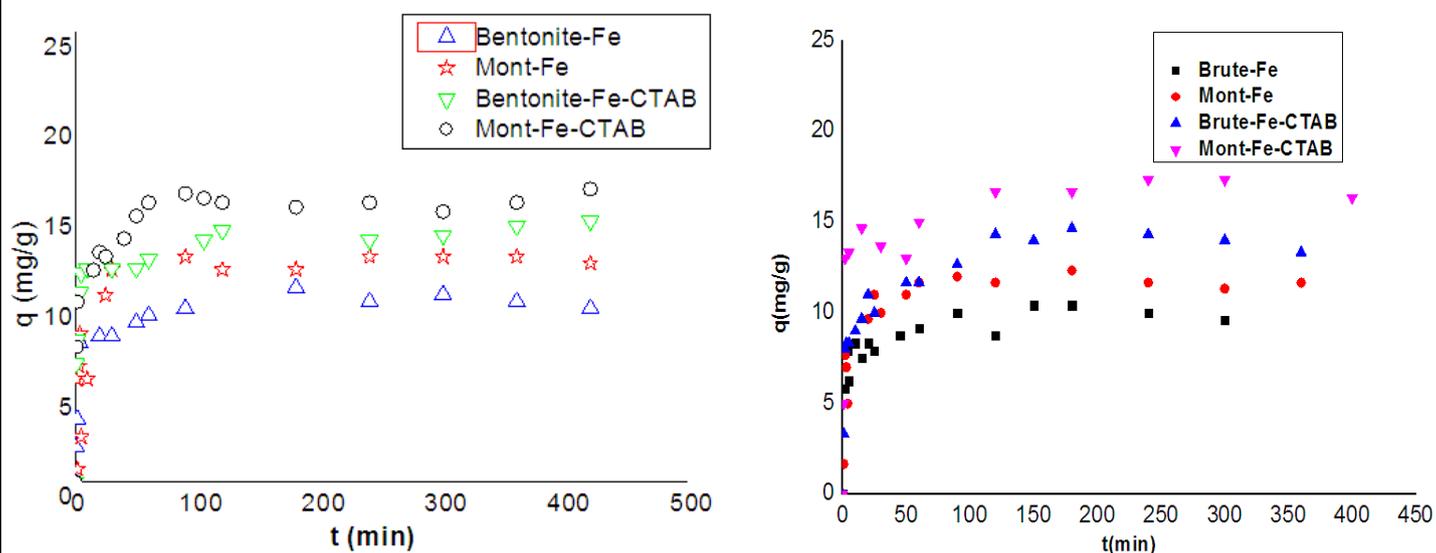
En fait, les résultats des cinétiques d'adsorption du toluène (pH = 6) et du xylène (pH = 6) sont rassemblés sur la figure (III.6) sous la forme de  $q_t = f(t)$ , qui représente l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps, ce qui montre clairement que le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre de liaison des deux solutés est de 5 à 6 heures de contact entre les deux phases solide et liquide.

Au vu de ces résultats, nous constatons également que la cinétique d'adsorption de chaque adsorbat (toluène ou xylène) présente trois étapes différentes :

- Rétention très rapide au début de processus (pendant la première et la deuxième heure).
- Rétention de plus en plus lente à partir de la deuxième heure jusqu'à l'obtention du palier.
- Rétention presque nulle après la sixième heure de contact montrant un état de pseudo-équilibre.

**Tableau III.1 : Taux de Rétention de Toluène et Xylène sur différent adsorbants.**

		Adsorbants	Taux de rétention
(A)	Toluène	Bentonite-Fe	43%
		Mont-Fe	53%
		Bentonite-Fe-CTAB	57%
		Mont-Fe-CTAB	65%
(B)	Xylène	Bentonite-Fe	41%
		Mont-Fe	49%
		Bentonite-Fe-CTAB	61%
		Mont-Fe-CTAB	69%



**Figure III.6 : Cinétiques d'adsorption des deux adsorbats.**

### **III.2.1.1. Ordre de la cinétique :**

La modélisation de la cinétique d'adsorption peut déterminer le mécanisme de la cinétique d'adsorption [11].

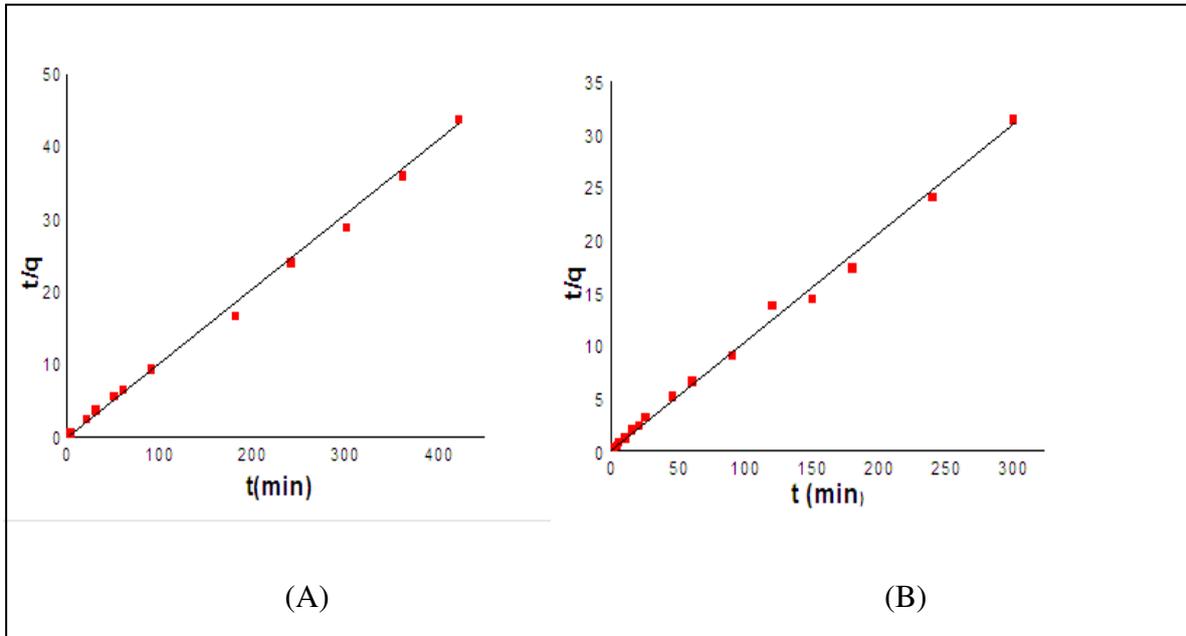
Dans ce type de modélisation, il est important de noter qu'il existe de nombreux modèles dynamiques disponibles aujourd'hui, non seulement nécessaires d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, mais aussi adaptez-les aux résultats expérimentaux [27].

En règle générale, considérez les trois étapes limitatives suivantes :

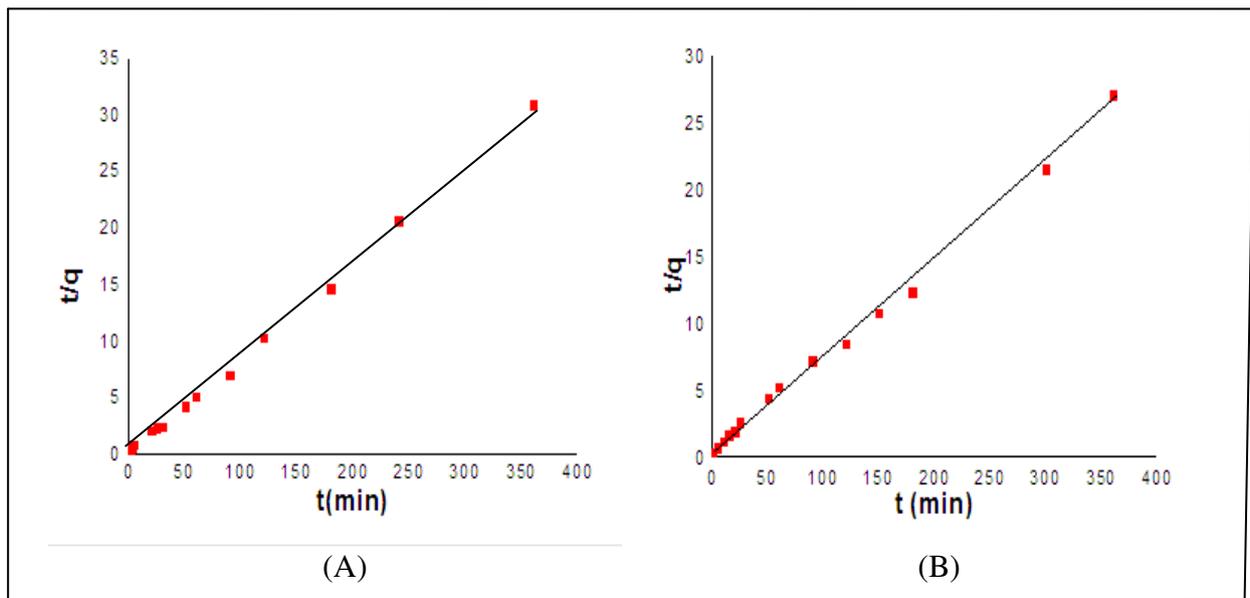
- Transfert de masse de la solution à l'adsorbant,
- Diffusé dans le site actif au sein du matériau,
- L'adsorption elle-même.

Les résultats expérimentaux d'adsorption de toluène et de Xylène sur ont été modélisés en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre présentés dans le chapitre I en traçant  $\log (q_e - q_t) = f(t)$  pour le premier modèle et  $(t/q_t) = f(t)$  pour le deuxième. Les constantes de vitesse d'adsorption pour les deux modèles sont déterminées graphiquement à partir des droites obtenues

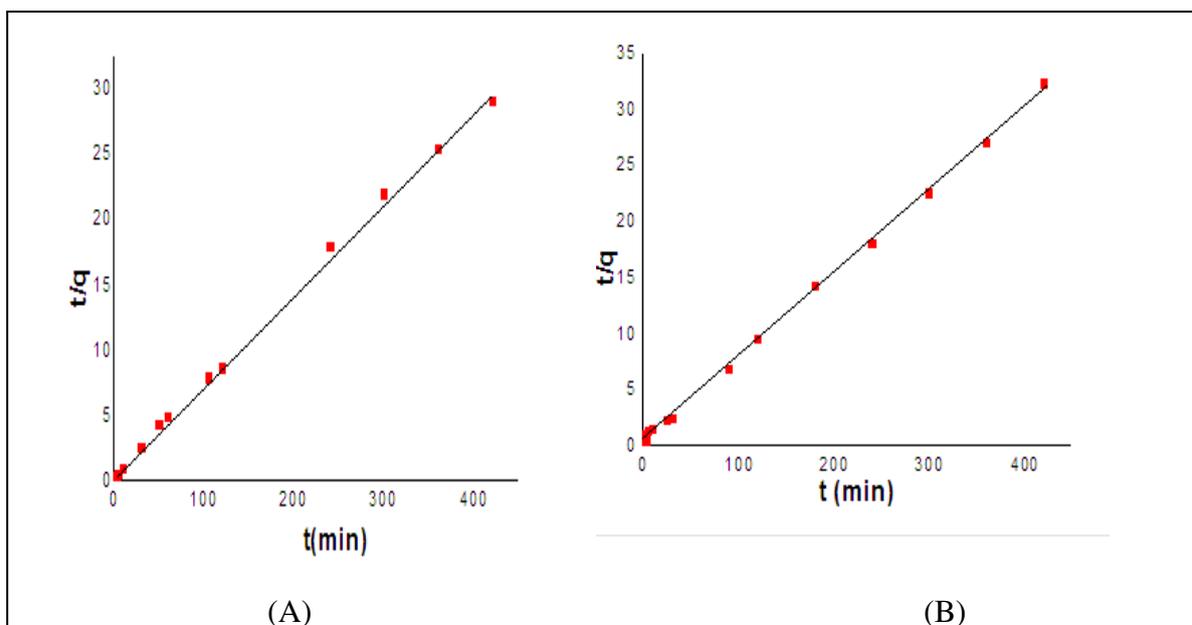
Les figures (III.7 à III.10) montrent une forme linéaire de modèle pseudo-deuxième ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption de toluène et xylène avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98. L'application de modèle de premier ordre n'a pas donné des formes linéaires.



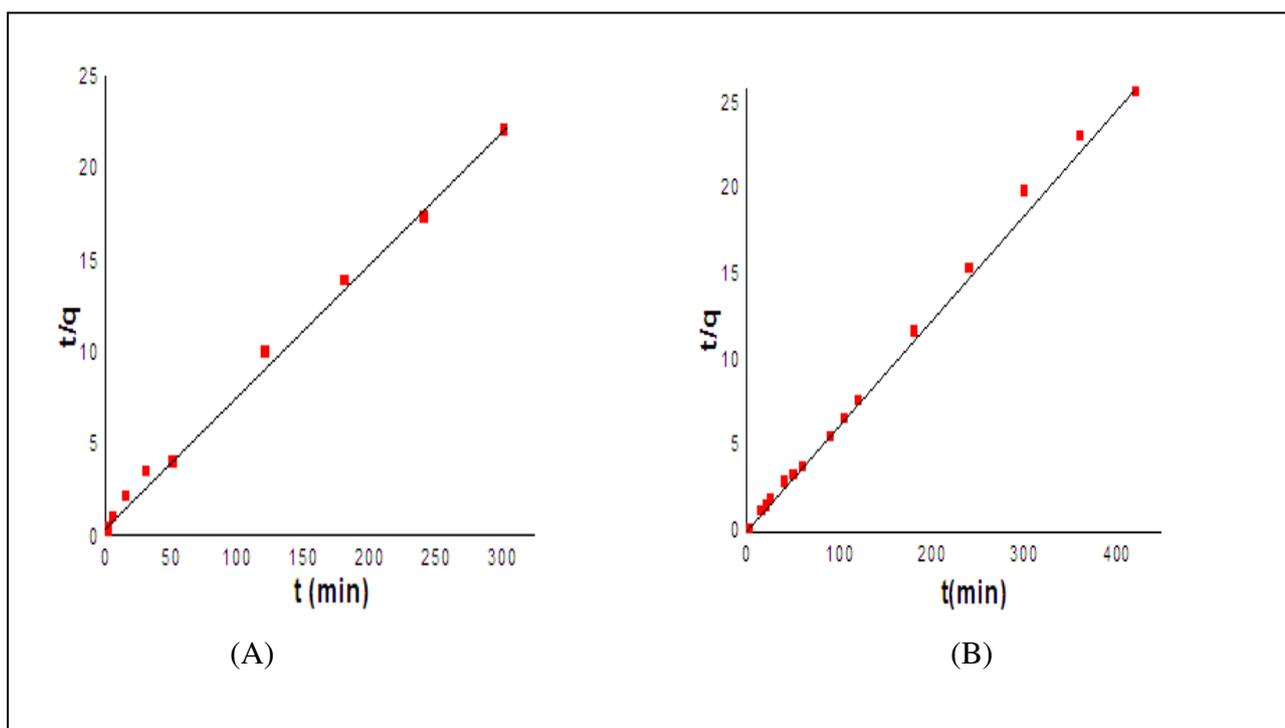
**Figure III.7 :** Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre (A) : Toluène sur Bentonite Fe, (B) : Xylène sur Bentonite Fe.



**Figure III.8:** Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre (A) : Toluène sur Mont-Fe, (B) : Xylène sur Mont-Fe.



**Figure III.9:** Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre (A) : Toluène sur Bentonite-Fe-CTAB, (B) : Xylène sur Bentonite-Fe-CTAB.



**Figure III.10:** Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre (A) : Toluène sur Mont-Fe-CTAB, (B) : Xylène sur Mont-Fe-CTAB.

Le modèle cinétique second ordre est caractérisé par une cinétique plus rapide au début de l'adsorption, puis la seconde phase plus lente tend à s'équilibrer à des concentrations plus faibles.

Des études antérieures sur l'adsorption de polluants organiques sur l'argile ont confirmé que dans la plupart des cas, la cinétique d'adsorption de ces solutés est de second ordre [32]. Les paramètres de modèle de deuxième ordre sont présentés dans le Tableau (III.2) suivant :

**Tableau III.2:** Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.

Soluté	Adsorbant	$q_{e.exp}$ (mg/g)	Pseudo-deuxième ordre		
			$K_2$ ( $mg.g^{-1}.min^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
Toluène	Mont-Fe-CTAB	16.25	$1.6.10^{-2}$	15.87	0.998
	Bentonite-Fe CTAB	14.47	$1.5.10^{-2}$	14.28	0.998
	Mont-Fe	13	$0.96.10^{-2}$	12.65	0.998
	Brute-Fe	9.61	$3.4.10^{-2}$	10.10	0.997
Xylène	Mont-Fe- CTAB	13.33	$0.72.10^{-2}$	12.95	0.998
	Bentonite-Fe- CTAB	13.33	$1.5.10^{-2}$	13.90	0.998
	Mont-Fe	11.90	$3.3.10^{-2}$	11.82	0.97
	Brute-Fe	10	$3.5.10^{-2}$	9.90	0.996

D'après ces résultats, nous constatons que le modèle de pseudo-second ordre est plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption de toluène et xylène puisque les coefficients de corrélation sont plus élevés pour les deux solutés ( $> 0,99$ ).

### III.2.1.2. Nature de l'adsorption :

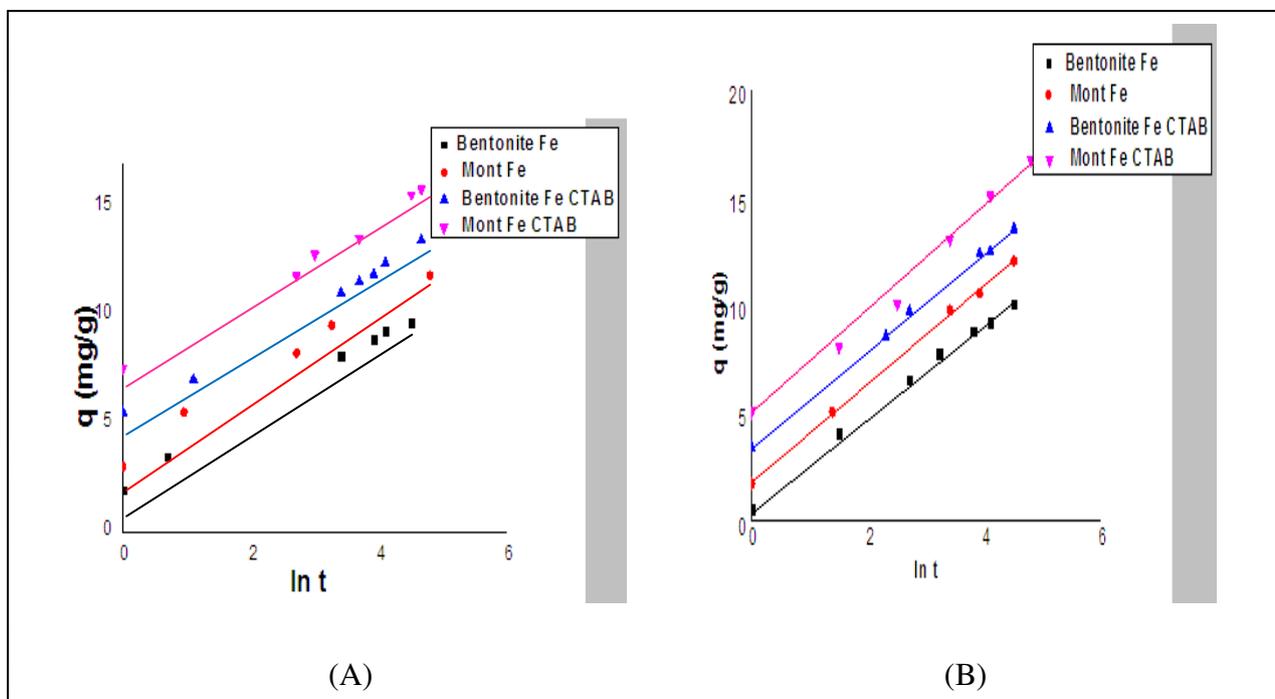
Pour déterminer la nature de l'adsorption de deux solutés, nous avons appliqué le modèle d'Elovich exprimé par l'équation suivante : [61]

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \ln(t) \quad (III.1)$$

Où :  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients d'Elovitch

L'application du modèle d'Elovich aux résultats de la cinétique d'adsorption du Toluène et xylène (figure III.11) donne droites à fort coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,98$ ) s'affiche correctement applicabilité du modèle.

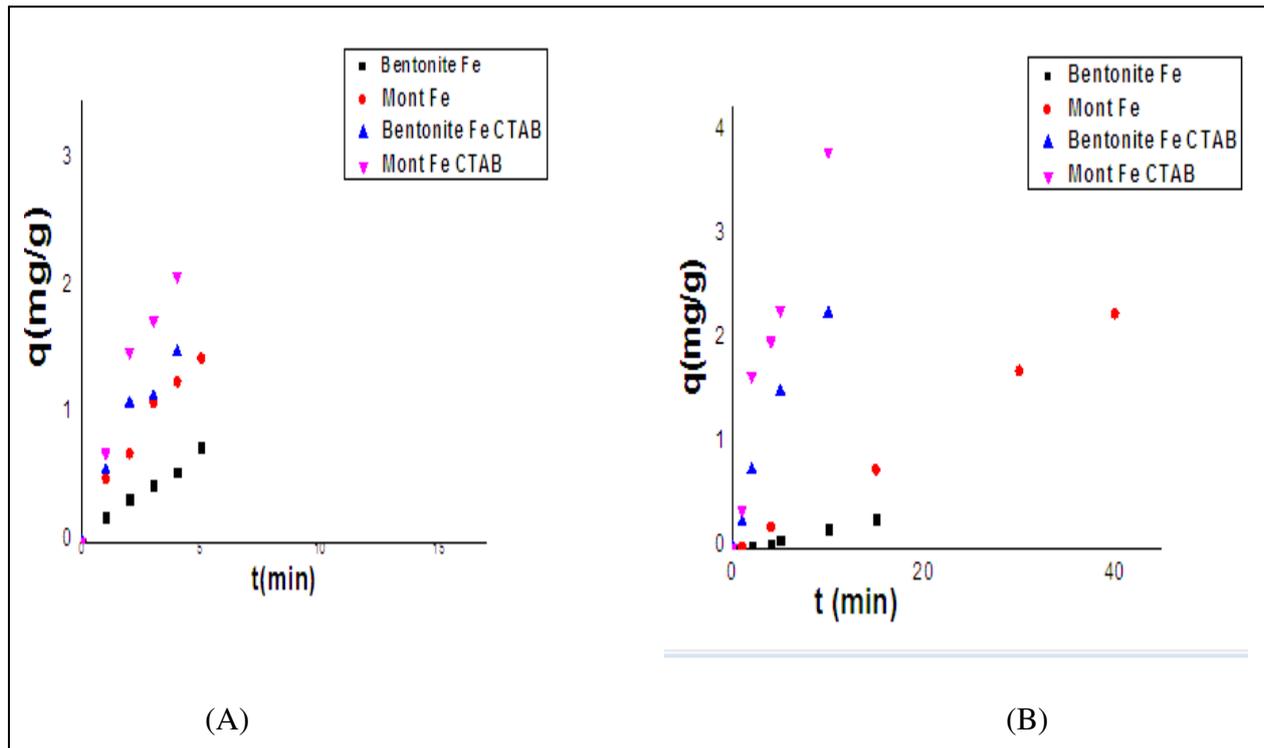
En revanche, la relation entre  $\ln(q_t)$  et  $\ln(t)$  pour le Toluène et Xylène est linéaire. Cela montre que l'adsorption d'un type chimique.



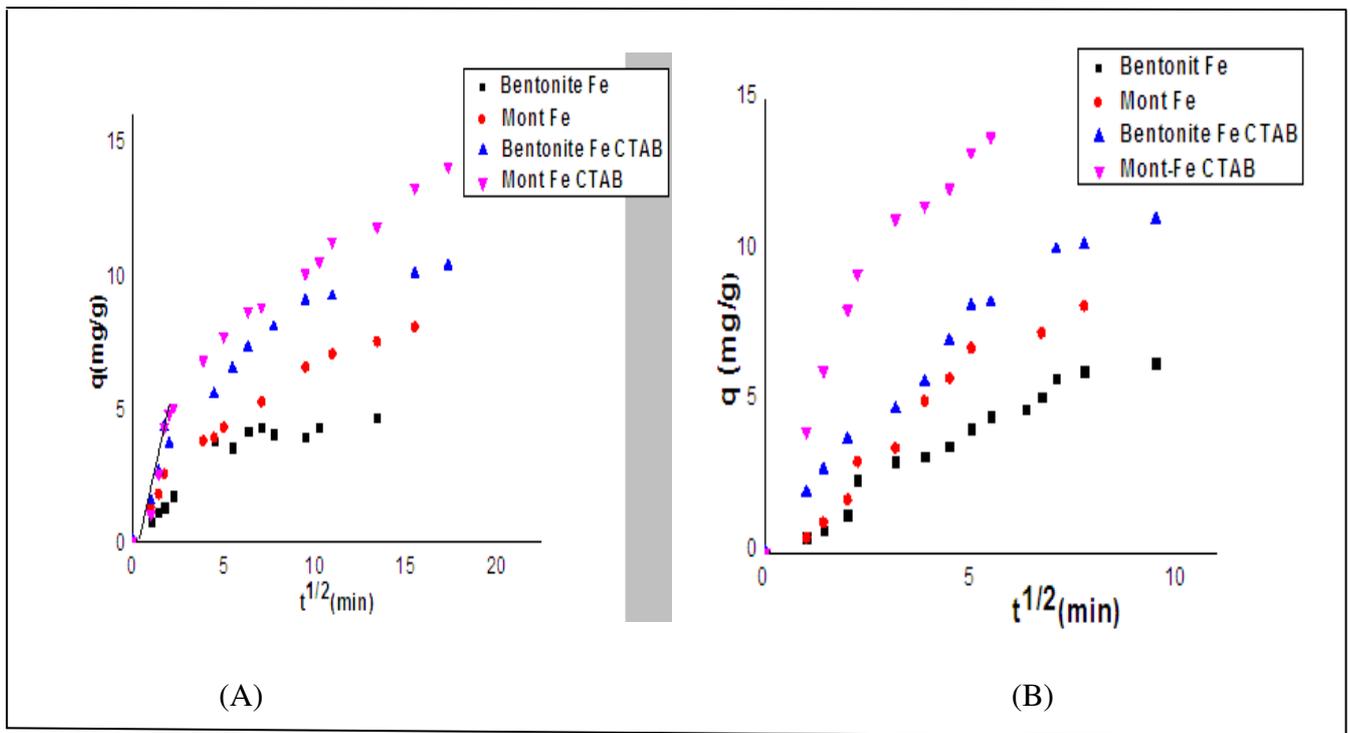
**Figure III.11:** Application de modèle d'Elovich sur l'adsorption de toluène (A), xylène (B) sur différents adsorbants.

### III.2.1.3. Application de modèles de diffusion interne et externe :

Afin de déterminer les étapes qui limitent le mécanisme d'adsorption du Toluène et Xylène pour évaluer l'importance de la communication externe, nous avons appliqué les modèles de diffusion interne et de diffusion externe présentés dans le premier chapitre en traçant  $q_t = f(t^{1/2})$  Pour le premier et  $\ln [(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)] = f(t)$  pour le second. Les résultats de cette modélisation sont présentés dans les figures [III.12, III.13].



**Figure III.12 :** Application de modèle de diffusion extra-particulaire de Toluène (A), Xylène(B) sur les différents adsorbants.



**Figure III.13:** Application de modèle de diffusion intra-particulaire de Toluène(A), Xylène (B) sur les différents adsorbants.

L'application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du toluène et xylène montre un schéma composé de deux étapes : une partie linéaire correspondant à la diffusion intra-particulaire, puis une plate-forme où la diffusion interne réduit la solution en raison de la faible concentration en soluté.

Le calcul des paramètres du modèle est effectué pour la première partie. Pour le modèle de diffusion extra-granulaire, l'application du modèle montre une forme linéaire.

Les valeurs de coefficient de transfert de chaque modèle sont présentées dans le tableau (III.3) :

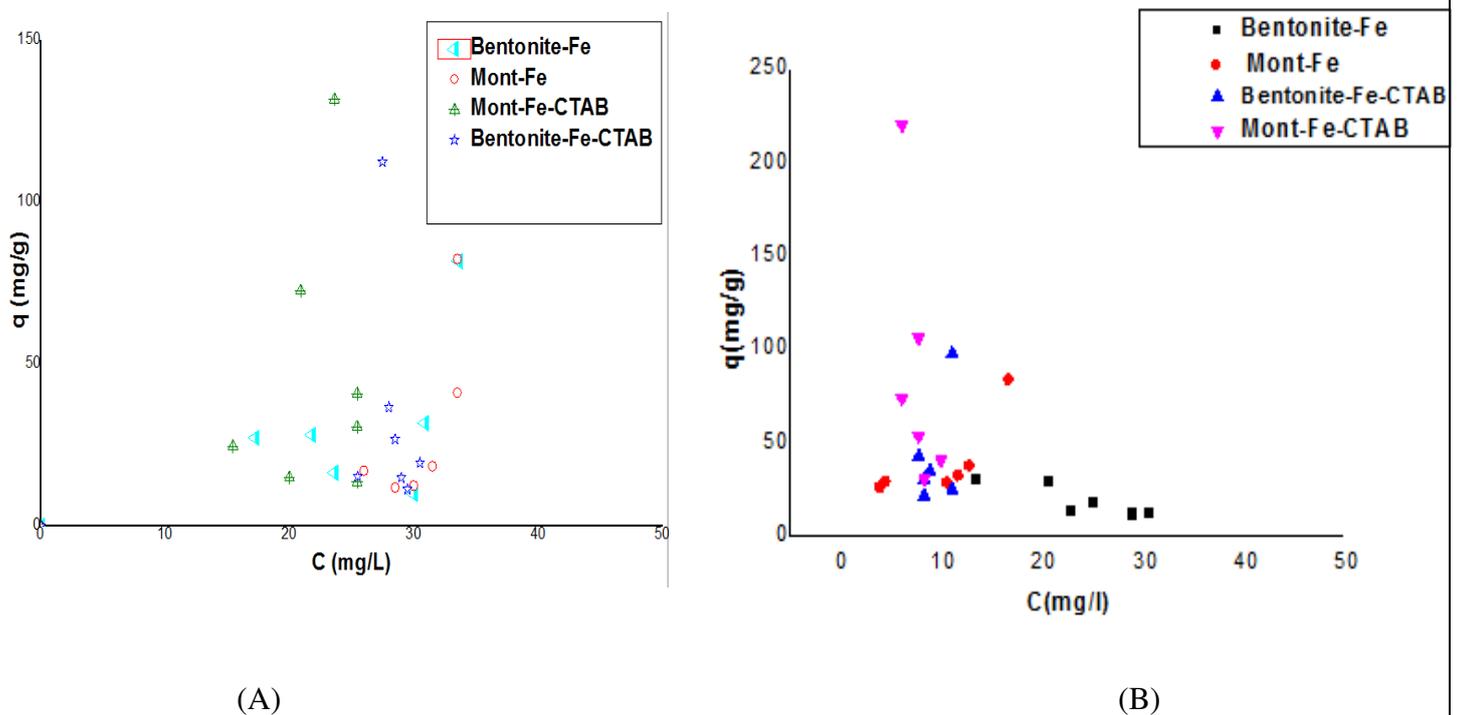
**Tableau III.3 :** Constantes cinétiques d'adsorption de toluène et xylène pour les modèles de diffusion intra et extra-particulaire.

Soluté	Adsorbants	Diffusion interne		Diffusion externe	
		$k_{in}$	$R^2$	$K_{ex}(mg/l.min)$	$R^2$
Toluène	Mont-Fe CTAB	0.875	0.97	0.009	0.98
	Bentonite-Fe CTAB	0.733	0.97	0.009	0.95
	Mont-Fe	0.69	0.95	0.063	0.96
	Brute-Fe	0.52	0.948	0.043	0.949
Xylène	Mont-Fe-CTAB	1.11	0.97	0.019	0.98
	Bentonite-Fe CTAB	0.89	0.95	0.005	0.96
	Mont-Fe	0.68	0.94	0.048	0.97
	Brute-Fe	0.52	0.94	0.024	0.959

### III.2.1.4 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption permettent de quantifier et éventuellement d'expliquer les mécanismes d'adsorption en fonction de la nature du soluté et des propriétés de l'argile étudiée [17].

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que 5 heures sont suffisantes pour atteindre un état de pseudo-équilibre.



**Figure III.14 :** Isotherme d'adsorption de Toluène et Xylène des quatre adsorbants.

Ces isothermes qui présente presque la même allure montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe S selon la classification de Gilles et rassemble au type III selon la classification de BET.

Des résultats similaires ont été obtenus par Jiunn-Fwu et al. [62]. En revanche Jayens et al. [63] et Sidmara et son groupe [51] ont obtenu des isothermes plutôt de forme L.

Comme il est montré, ces isothermes caractérisent des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

Dans ce cas, le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide.

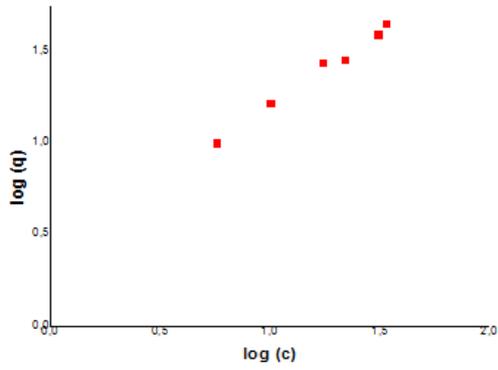
D'après les travaux Jung-Ju Lee [64] et Meier [65], les molécules organiques s'adsorbent mieux sur les argiles inorgano-organiques grâce surtout à leurs hydrophobicités élevées.

Pour la modélisation des isothermes, nous avons utilisé les modèles fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution.

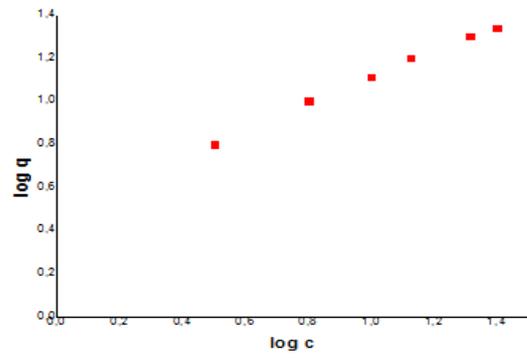
Les équations de Freundlich, Langmuir présentés dans le chapitre I, ont été utilisées pour décrire les résultats expérimentaux concernant l'adsorption du toluène et xylène par les quatre matrices argileuses. L'application de modèle de Langmuir a donné des formes non linéaires montrant qu'il n'est pas adapté à nos résultats. Tableau (III.4) présente les paramètres de modèle de Freundlich pour l'adsorption de Toluène et Xylène à différents adsorbants.

**Tableau III.4** : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de Toluène et Xylène.

	Adsorbants	Paramètres		
		$K_f$ ( $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	1/n	R <sup>2</sup>
<b>Toluène</b>	Bentonite-Fe	1.49	0.8	0.98
	Mont-Fe	1.34	0.95	0.99
	Bentonite-Fe-CTAB	2.18	0.31	0.998
	Mont-Fe-CTAB	2.31	0.26	0.998
<b>Xylène</b>	Bentonite-Fe	1.64	0.6	0.99
	Mont-Fe	3.28	0.33	0.99
	Bentonite-Fe-CTAB	3	0.43	0.99
	Mont-Fe-CTAB	2.11	0.75	0.998

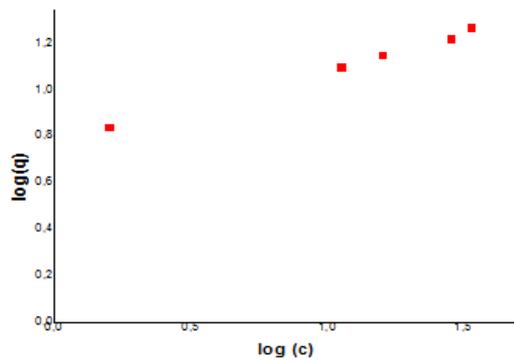


(A)

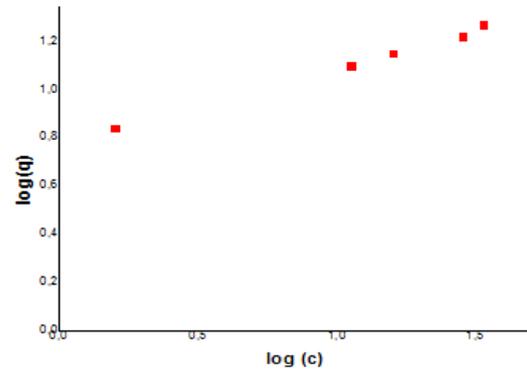


(B)

**Figure III.15 :** Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Bentonite-Fe.

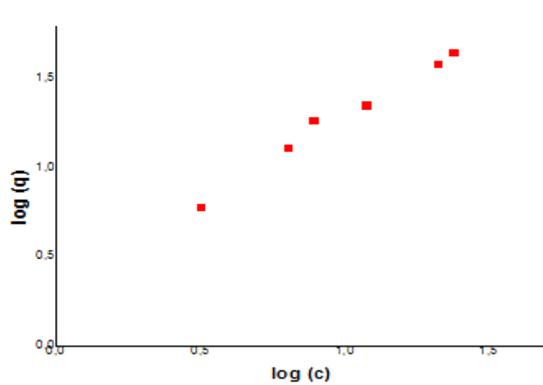


(A)

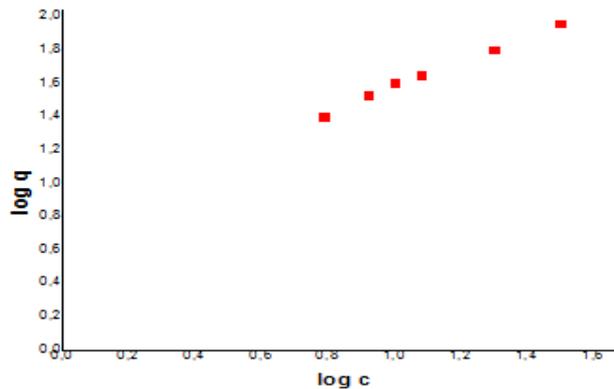


(B)

**Figure III.16 :** Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Mont-Fe.

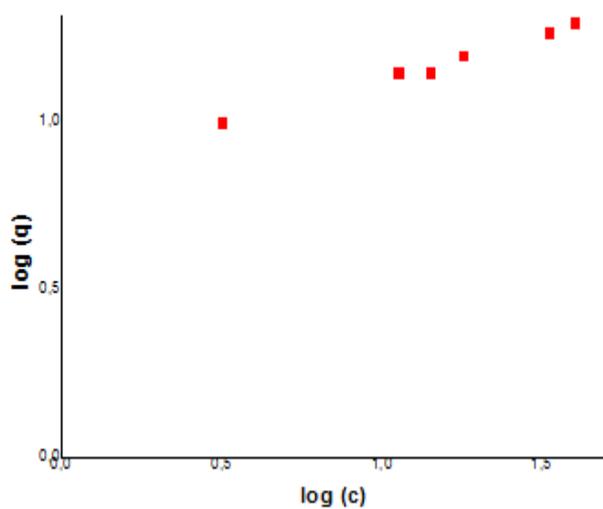


(A)

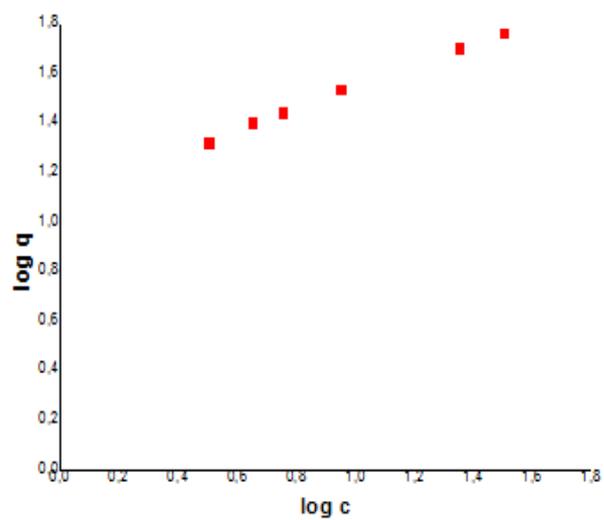


(B)

**Figure III.17 :** Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Bentonite-Fe-CTAB.



(A)



(B)

**Figure III.18 :** Modélisation de l'isotherme Freundlich de Toluène (A), Xylène (B) sur Mont-Fe-CTAB.

## CONCLUSION

Le but de cette étude est de tester l'efficacité de certains supports argileux inorganiques et inorgano-organiques préparés à base d'une bentonite algérienne et leur utilisation dans l'adsorption statique d'une molécule de BTEX (toluène ,xylène).

Dans la première partie, nous avons préparé quatre adsorbants Bentonite-Fe, Mont-Fe, Bentonite-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB selon les conditions bien déterminées et optimisées dans la littérature. Ces supports ont été caractérisés par IR.

L'étude du comportement de ces adsorbants dans l'adsorption de toluène et/ou du xylène a été effectuée en étudiant les effets de pH.

L'étude des isothermes d'adsorption de toluène en systèmes simples sur les deux matrices a montré que la matrice Mont-Fe-CTAB présente une capacité de rétention plus importante par rapport à autres matrices.

Cette étude a confirmé également l'importance de l'hydrophobicité des matrices obtenue par la co-insertion des molécules de tensioactif cationique (CTAB).

L'étude des isothermes d'adsorption présentent presque la même allure montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe S selon la classification de Gilles et rassemble au type III selon la classification de BET.

La modélisation de la cinétique d'adsorption de toluène et xylène est de type chimique et de deuxième ordre.

A la fin de cette conclusion et en guise de recommandations, nous proposons de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivants :

- Adsorption de Toluène et Xylène en systèmes binaire
- Influence des autres conditions (pH, concentration initiale, température...).
- Adsorption continue en dynamique sur une colonne garnie par des grains ou capsules gélifiées à base de supports argileux modifiés organophiles.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. C. Penniquin., “Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air antérieur”, thèse de doctorat, université des sciences technologiques de Lille. (2005).
2. O. Abid., “Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (1987).
3. M'leyeh, E. Srasra and A. Cheref., “Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunisia”, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002).
4. S.H. Lin, J. Rucy-Shin., “Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite”, Journal of hazardous materials 2839 (2002).
5. C. Chitour., “physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide solide”, tome 2, Edition .OPU. (2004).
6. G. Manole., “Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse N° d'ordre : 2479. (2007).
7. B. Cheknane., “Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique”, thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
8. S. Khoulooughil., “Etude expérimentale des mélanges sable bentonite- Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET”, thèse de doctorat, université Montouri Constantine. N° Ordre : 106 / T.E / 2007, (2007).
9. J. Krou., “Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (2010).

10. F. Tatiane., “Étude d’un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l’élimination des phtalates en phase aqueuse”, thèse de doctorat, université d’Orléans. (2011).
11. F. Zermane., “Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d’influent contenant des métaux dans une matrice organique”, thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
12. J.R. Weber and J.C. Morris, ‘Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution’, Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering, Vol. 89 (SA2). (1963).
13. T. Chouchane 1\*., S. Chouchane 2., A. Boukari1., " Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique", Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2 (2013).
14. A.THEBA Grah Patrick., ALLOU N’guadi Blaise., DONGUI Bini Kouamé., KRA Drissa Ouattara., Gbassi K. Gildas., "Adsorption du butilparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de Cote D’ivoire. (2015).
15. F. Almardini., “Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles”, thèse de doctorat, université de POITIERS. (2008).
16. E. Errais., “Réactivité des surfaces d’argiles naturelles, étude de l’adsorption des colorants anioniques”, thèse de doctorat, université de Strasbourg. (2011).
17. B. Remy., “Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques”, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon. N° d'ordre 97 ISAL 0025. (1997).
18. Techniques de l’ingénieur.

19. V. Lenoble., “Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, thèse de doctorat, université de Limoge N°24/2003. (2003).
20. O. Bouras., “Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation”, thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre : 02 – 2003 (2003).
21. Talidi., “Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée”, thèse de doctorat, université de Mohamed V-Agdal N° d'ordre:2309. (2006).
22. N.Petit., “Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils“, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1. (2007).
23. E. Achouak., “Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires”, thèse de doctorat, université de Reims. (2010).
24. M. Lezhari., “Préparation et caractérisation de supports adsorbants à base d'argiles pontées et d'alginates : Application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds”, thèse de doctorat, université de Blida. (2011).
25. F. Karine., “Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques”, thèse de doctorat, université de Reims. (2004).
26. O. Bouras., “Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes”, thèse de magister, institut de chimie industrielle, université de Blida (Algérie). (1992).
27. Pavlovica., C. Barrigaa., M.C. Hermos., J. Cornejob., M.A. Ulibarria., “Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite”, Applied Clay Science 30 (2005).

28. Lu Lv, P.H. Mei., S. Fabing., X.S. Zhao., “Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> ions on microporous titanosilicate ETS-10”, *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005).
29. L. Bergaoui., J.F. Lambertb., R. Prosc., “Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements”, *Applied Clay Science* 29. (2005).
30. Eladio., Ferreiro, G. Silvia., “Adsorption of 1,10-phenanthroline on montmorillonites| poly(vinyl alcohol) complexes as a function of pH”, *Applied Clay Science* 31. (2006).
31. L. Youcef., S. Achour., “Copper removal by processes of chemical precipitation and adsorption”, *Courrier du Savoir – N°07, Décembre*. (2006).
32. O. Abollino., A. Giacomino., M. Malandrino., E. Mentasti., “Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite”, *Applied Clay Science* 38 (2008).
33. F. Zermane., A.H.MENIAI., “Experimental study of competitive adsorption of heavy metals and organic matter for the phosphoric acid purification”, *Energy Procedia* 18 (2012).
34. N. Seghairi., S. Achour., “Influence du temps et du taux d’activation de la bentonite sur l’adsorption de L’aniline”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003.
35. N. Seghairi., M. Koussa., S. Achour., “Effet de l’activation chimique de la bentonite sur l’adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004.
36. T. Shahwan., I. ZunbuB., A.E. Erog-lu., S. YVlmaz., “Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite”, *Applied Clay Science* 30 (2005).
37. G. Zhang., Ying Liua, Yi Xiea, Xia Yanga, Bo Hua , Shixi Ouyangb, Hanxing Liub, H. Wang., “Zinc adsorption on Na-rectorite and effect of static magnetic field on the adsorption”, *Applied Clay Science* 29 (2005).

38. H. Cai-Hong., X. Mei-Sheng., “Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on Escherichia coli K88”, *Applied Clay Science* 31 (2006).
39. V. Steven., M. André., “Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites”, *Applied Clay Science* 32 (2006).
40. M. Salman., B. El-Eswed., F. Khalili., “Adsorption of humic acid on bentonite”, *Applied Clay Science* 38 (2007).
41. R. Ljiljana., N. Tatjana., P. Srdan., V. Zorica., C. Zeljko., “Fractal analysis of physical adsorption on surfaces of acid activated bentonites from Serbia”, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 14 (4) (2008).
42. M. Eloussaief., I. Jarraya., M. Benzina., “Adsorption of copper ions two clays from Tunisia : pH and temperature effects”, *Applied Clay science* 46(2009).
43. K. Sang-Mo., D.J. Boris., “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Applied Clay science* (2000).
44. O. Bouras., T. Chami., M. Houari., H. Khalaf., J.C. Bollinger., M. audet., “Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant –modified Ti-pillared montmorillonite”, *Environmental Technology*, (2001).
45. J. Ruey-Shin., L. Su-Hsia., T. Kung-Hsuen., “Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science* 254, (2002).
46. Y. Seung., Lee, Won J. Choa, Pil S. Hahna, Minhee Leeb, Young B. Leec, Kang J. Kimd., “Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants”, *Applied Clay Science* 30 (2005).
47. M.J. Sanchez-Martin., M.S. Rodriguez-Cruz., M.S. Andrades., M. Sanchez-Camazano., “Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity”, *Applied Clay Science* 31(2006).

48. G.Y. Liang., W. Jin., Y. Hai-Q., W. Qin., D. Bin., Q.S. Xiao., “Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite”, *Applied Clay Science* 37 (2007).
49. F. Zermane., O. Bouras., M. Baudu., J. Philippe Basly., “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).
50. Ararem., O. Bouras., A. Bouzid., “Batch and continuous fixed bed adsorption of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> onto montmorillonite oxide composite: comparative and competitive study”, *Journal of Radional Nucl Chem.* 298(2013).
51. B. Sidmara., F. Maria., Oliveira., G.A. Melissa.,Vieira, A. Onélia., A.D. Santos., C.G. Meuris., D. Silva., “Adsorption of Toluene in batch system in natural clay and organoclay”, *Chemical Engineering Transactions* (2013).
52. Youcef.L., Ouakouak.A., Boulanouar.D., Achour.S., “Etude de pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°17, Mars 2014.
53. Mohamed Laabd, Abdelhadi EL Jaouhari, Hafsa ChafaiI, Nouh Aarab, Mohammed Bzzaoui, Abdallah Albourine., “ Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline”, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (4) (2015).
54. Kifline Milebudi KIFUANI \*, Anatole KIFUANI KIA MAYEKO, Philippe NOKI VESITULUTA, Bernard ILINGA LOPAKA, Gracien EKOKO BAKAMBO, Blaise MBALA MAVINGA et Jérémie MUSWEMA LUNGUYA., “ Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manii* Naudin”, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 12(1):2018.
55. H. Khalaf., O. Bouras., V. Perrichon., “Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite”, *microporous materials* 8(1997).

56. M. Grosse., "Synthèse de polysiloxanes micropolluaires, application à l'analyse de polluants aromatiques de l'atmosphère", thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, N° d'ordre 3285. (2006).
57. Rapport d'étude, Avril 2005, BRGM/RP-53739-FR.
58. Élaboration de VTR aiguë et chronique par voie respiratoire pour les xylène(xylène technique CAS n°1330-20-7, méta-xylène CAS n°108-38-3, ortho-xylène CAS n°95-47-6, para-xylène CAS n°106-42-3)
59. J. Madejova., "FTIR techniques in clay minerals studies", *Vibration Spectroscopy* 31(2003).
60. C. Boukhalfa., "Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II) sur des Surfaces de type Oxyhydroxyde cas du Ferrihydrite", thèse de doctorat, université Montouri Constantine. (2006).
61. M. Shirvani., H. Shariatmadari., M. Kalbasi., "Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging", *Applied Clay Science* 37 (2007).
62. J. Lee., M. Mortland., C. Chio., D. Kile., S. Body., "Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethyl ammonium-smectites having different charge densities", *Clays and Clay minerals*, Vol. 38, N° 2, (1990).
63. W. Jayens., G. Vance., "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations", *Clays and Clay minerals*, Vol. 47, N° 3, (1999).
64. L. Jung-Ju., C. Jaeyoung., J.P. ae-Woo., "Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite", *Chemosphere* 49(2002).
65. L.P. Meier., R. Nueesh., F.T. Madsent., "Organic pillared clays", *Journal of Colloid and Interface Science* 238, 24-32 (2001).

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

### Liste des symboles :

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

$C_o$  : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mol/l).

$C_s$  : solubilité du soluté.

$K$  : Coefficient de transfert externe ( $m \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$k$  : Constante cinétique de la réaction chimique ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K, 1/n$  : Paramètres de Freundlich.

$K'$  : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption (mg/g. min).

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption ( $m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$K_{S, \text{int}}$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$ ).

$m$  : Masse de solide adsorbant (g).

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$q_o$  : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide (mg/g).

$q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$V$  : Volume de la solution (l).

$\alpha$  et  $\beta$  : Paramètres d'Elovich.

$\varepsilon$  : Potentiel de Polany.

**Liste des abréviations :**

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène.

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CMC : Concentration micelle critique.

CTAB : Bromure de cetyltrimetyyl ammonium.

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry.

IRTF : Infra rouge à transformée de Fouier.

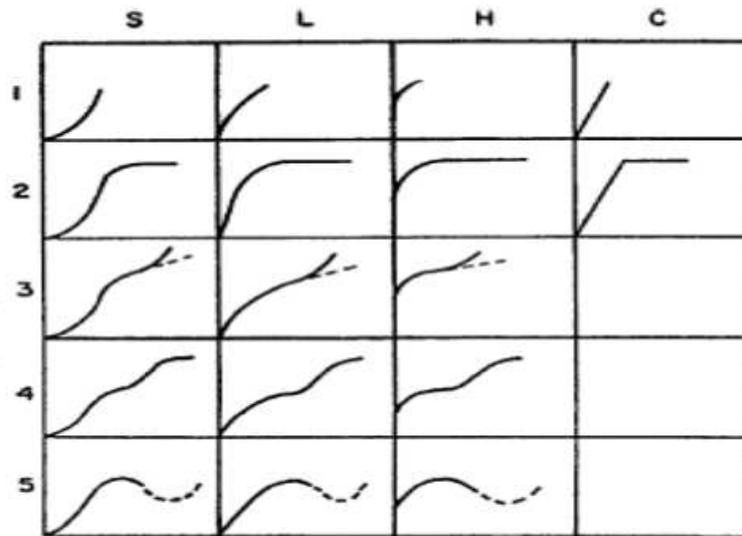
Mont-Fe : Montmorillonite pontée en fer.

Mont-Fe-CTAB : Montmorillonite pontée en fer puis par CTAB.

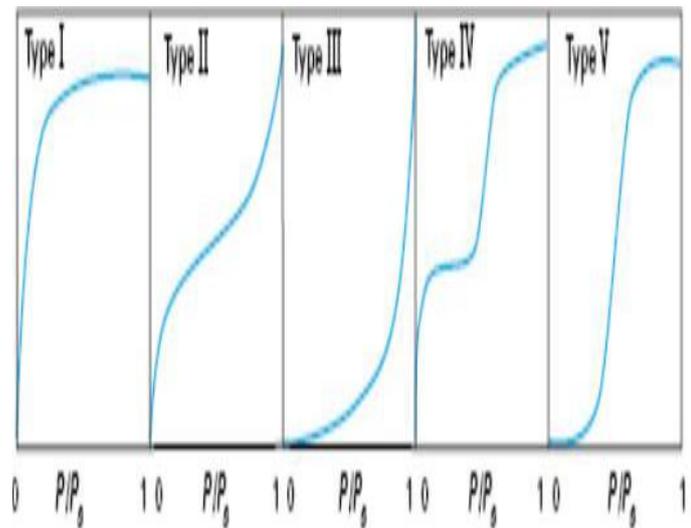
Mont-Na : Montmorillonite sodique.

PZC : Point de charge nulle.

## ANNEXES

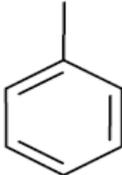


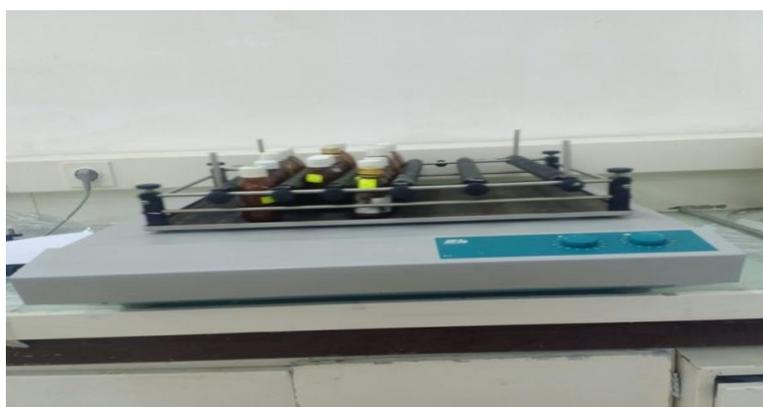
**Figure I.1.3.** Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide



**Figure I.1.4.** Classification des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003).

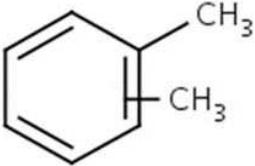
**Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de toluène :**

Propriété	Valeur
Forme chimique	
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	92.14
Température normale d'ébullition (°C)	110.63
Température de fusion (°C)	-59.4
Pression de vapeur à 20 °C (kPa)	2.92
Masse volumique à 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0.86673
Température critique (°C)	320.4



Secoueur de type «Edmund Bühler GmbH».

**Tableau II.3:** Propriétés physico-chimiques de xylène :

Propriété	Valeur
Forme chimique	
Poids moléculaire	106.16g/mol
Point d'ébullition	Xylène technique: 137-140°C m-xylène : 139,1°C o-xylène : 144,5°C p-xylène : 138,4°C
Point de fusion	Xylène technique: absence de donnée m-xylène : - 47,8°C o-xylène : -25,2 °C p-xylène : 13,2°C
Pression de vapeur	Xylène technique : 6,72 mmHg à 21°C m-xylène : 8,29 mmHg à 25°C o-xylène : 6,61 mmHg à 25°C p-xylène : 8,84 mmHg à 25°C
Densité	0,864 (liquide), 3,7 ( vapeur)
Point d'éclair (en coupelle fermée)	Xylène technique : 29° C
Solubilité dans l'eau	Xylène technique : 106 mg/L à 25° C



Spectrophotomètre UV-Vis



La spectrométrie infrarouge



L'étuve



Agitateur mécanique