

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

en Chimie Industrielle

**ADSORPTION DU CESIUM ET DU STRONTIUM SUR SUPPORTS
ARGILEUX MODIFIES A BASE D'UNE BENTONITE ALGERIENNE**

Par

Abderrahmane ARAREM

Soutenu devant le jury composé de:

H. KHALAF	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Président
R. ISSAADI	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Examineur
S. HANINI	Professeur, Université Yahia FARES., Médéa	Examineur
M. B. LAHRACH	Professeur, Université Ziane ACHOUR., Djelfa	Examineur
A. BRAHIMI	Maitre de Conférences A, Université Ziane ACHOUR., Djelfa	Examineur
O. BOURAS	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Promoteur

Blida, Novembre 2013

A mes chers parents en témoignage de reconnaissance

A ma femme, mes filles Nesrine et Haifa

A mon frère et mes sœurs

ملخص

يهدف هذا العمل إلى إعداد ممتز مكون من مونتوريونيت مغلفة بأكاسيد الحديد لتقييم فعاليته في إزالة السيزيوم والسترونتيوم باستعمال تقنية الإمتزاز على طريقتي النظام البسيط والعمود الثابت . وأجريت التجارب على حد سواء في محلول مائي أحادي وثنائي الأيون.

نوعية المواد المستخدمة تم تقييمها باستعمال ومضان الأشعة السينية وتشنت الطول الموجي (FXD)، حيود الأشعة السينية (XRD) والأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الطيفي موس باوير (SM) والمجهر الإلكتروني (MEB).

أثناء الامتزاز على طريقة النظام البسيط تمت دراسة حركية الإمتزاز، تأثير درجة الحموضة، أيسوثرم الامتزاز في محلول مائي أحادي وثنائي الأيون أين استعملت نماذج Freundlich و Langmuir بالنسبة للمحاليل أحادية الأيون ونموذج Langmuir المعدل بالنسبة للمحاليل ثنائية الأيون وكشفت النتائج المتحصل عليها توافق كل النماذج المستعملة مع النتائج التجريبية.

بالنسبة لتجارب العمود الثابت تم الكشف عن أثر السرعة السطحية للسائل، التركيز، طول السرير ووجود الأيون المنافس . استعملت نماذج نظرية (Thomas, Yoon-Nelson , BDST) ونظرية الموجة ذات السرعة الثابتة) من أجل تطبيقها على البيانات التجريبية وتبين أن المنحنيات المحسوبة باستخدام الانحدار غير الخطي كانت في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية ما يشير إلى أن نماذج التنبؤات كانت مناسبة لعمود من هذا القبيل. وقد أجريت تجارب الإمتزاز العكسي لتقييم إمكانية إعادة استخدام الممتز واسترداد الكاتيونات، تم تجديد الممتز باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.5 M متبوع بغسيل بالماء منزوع الأيونات.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز ، السيزيوم ، السترونتيوم ، مونتوريونيت ، أكاسيد الحديد، إعادة استخدام

RESUME

Une montmorillonite traitée par revêtement par des (oxy)hydroxydes de fer a été préparée pour évaluer son efficacité dans l'élimination du césium et du strontium par adsorption en modes batch et dynamique. Des expériences ont été menées dans des solutions aqueuses en systèmes mono et bi-composés.

Les matériaux utilisés ont été caractérisés par wavelength-dispersive X-ray fluorescence X à dispersion d'onde (FXD), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Mössbauer (SM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

En mode statique, les effets du temps de contact, du pH ainsi que les isothermes correspondants aux systèmes mono et bi solutés ont été étudiés. Les isothermes obtenues pour les systèmes mono composés ont été modélisées par les équations de Freundlich et Langmuir, tandis que pour les mélanges binaires, le modèle de Langmuir étendu a été appliqué. Les isothermes obtenues par calcul se sont révélées en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

En mode dynamique, les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale et du débit d'alimentation ont été étudiés. L'influence de la coexistence d'un cation sur l'adsorption de l'autre a également été évaluée.

Les modèles de BDST (Bed Depth Service Time), Thomas, Yoon & Nelson et la théorie d'onde à profil constant ont été appliqués aux données expérimentales. Les courbes de percée, calculées en utilisant la régression non linéaire, sont en bon accord avec les résultats obtenus indiquant que les prédictions des modèles ont été bien adaptées pour la conception de telles colonnes.

Les expériences de désorption ont été réalisées, non seulement pour évaluer la possibilité de réutilisation de l'adsorbant, mais aussi pour récupérer les cations. La régénération des lits saturés a été réalisée en utilisant une solution de NaOH 0,5 M suivie de plusieurs lavages avec de l'eau déionisée.

Mots clés : adsorption, césium, strontium, montmorillonite; oxydes de fer, régénération

ABSTRACT

A montmorillonite-iron oxide composite (Mt-Fe) was prepared to assess its effectiveness in the removal of caesium and strontium by batch and continuous fixed-bed column adsorption. Experiments were conducted both in a single and binary aqueous solutions.

Used materials were characterized by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDXRF), X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (IRTF), Mossbauer spectroscopy and Scanning electron microscopy (SEM).

Adsorption of Cs and Sr as a function of contact time and pH was investigated, adsorption data of single metal solutions were well fitted to the Freundlich and Langmuir isotherm models. Equilibrium isotherms for the binary removal of Cs and Sr by Mt-Fe have been analyzed by using an extended Langmuir model with a satisfactory R^2 values.

The effects of process parameters such as bed depth, initial concentration and inlet flow rate were investigated. The influence of coexisting cation on the adsorption of IOCM was also evaluated.

The BDST (Bed Depth Service Time), Thomas, Yoon & Nelson and constant wave profile theory models were applied to the experimental data. The breakthrough curves calculated using the non-linear regression were in good agreement with the obtained results indicating that the models predictions were suitable for Mt-Fe column design.

Desorption experiments were conducted to assess the possibility for the reuse of adsorbent and the recovery of cations, regeneration of exhausted adsorbent was carried out using 0.5 M NaOH solution followed by washing with deionized water.

Key words: adsorption, caesium, strontium, montmorillonite; iron oxide, regeneration

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) M. Abdelmoumen **KERRIS** pour les facilités et les moyens offerts pendant toute la durée de travail et qui m'ont permis de mener à bonne fin cette thèse.

Je voudrais à présent, exprimer toute ma gratitude à M. Omar **BOURAS**, Directeur de thèse, pour ces précieux conseils, son soutien tant scientifique que moral et la confiance qu'il m'a accordé dont j'ai bénéficiés tout au long de la préparation de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance au président M. Hussein **KHALAF** et aux examinateurs du jury d'évaluation Mrs Rachid **ISSAADI**, Salah **HANINI**, Mokhtar **LAHRACH** et Ali **BRAHIMI** qui ont pris le temps de lire ce manuscrit et porter des remarques constructives sur le sujet.

Je remercie mes collègues du Centre de recherche nucléaire de Birine : Dr A. BOUZIDI pour l'accueil dans son laboratoire et les analyses effectuées, Mrs. B. MOHAMEDI, M. TOUIZA, D. KHELFI, M. SALHI et F. KHECHEKHOUCHE pour leurs aides précieuses.

Je ne veux pas oublier ceux qui n'ont cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail, je cite : K. REZOUG, A. HANNACHE, N. BENSEMMA, L. BOUKERDJA, F. ARBAOUI, F. REBHI, M. DJAOUANE, A. AIDOUNI, A. HAFIANI.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi au personnel du département de chimie industrielle de l'USD Blida qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à leur tête Dr M. **HOUARI** pour les facilités offertes ainsi que le soutien scientifique et moral.

Merci à ma famille qui m'a soutenu sur tous les plans et merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION

13

1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

16

1.1. Radionucléides dans l'environnement

16

1.1.1. Le césium

17

1.1.1.1. Propriétés chimiques

17

1.1.1.2. Propriétés physiques

17

1.1.1.3. Propriétés nucléaires et radioactives

18

1.1.1.4. Propriétés biologiques

19

1.1.1.5. Origine naturelle du césium

20

1.1.1.6. Origine artificielle du césium

21

1.1.1.7. Comportement du césium

22

1.1.2. Le strontium

22

1.1.2.1. Propriétés chimiques

22

1.1.2.2. Propriétés physiques

22

1.1.2.3. Propriétés nucléaires et radioactives

23

1.1.2.4. Propriétés biologiques

24

1.1.2.5. Origine naturelle du strontium

24

1.1.2.6. Origine artificielle du strontium

25

1.1.2.7. Comportement géochimique du strontium dans les
sols

26

1.2. Les argiles : Description et état d'art

27

1.2.1. Origine de la Bentonite

27

1.2.2. Classification des minéraux argileux

27

1.2.3. Structures cristallines et sites de rétention de la
montmorillonite

28

1.2.4. Réversibilité des réactions de sorption des cations sur les
minéraux argileux

29

1.2.5. Origine des charges électriques de surface

29

1.2.6. Réactions aux interfaces

31

1.2.6.1. Les modèles non électrostatiques

31

1.2.6.2. Les modèles de complexation de surface

32

1.2.7. Modification des argiles

37

1.2.7.1. Argiles intercalées

38

1.2.7.2. Mise en forme des argiles

43

1.2.7.3. Activation acide

46

1.3. Adsorption

48

1.3.1. Cinétique d'adsorption	49
1.3.1.1. Transfert externe	49
1.3.1.2. Transfert intra particulaire	50
1.3.1.3. Réaction de surface	51
1.3.2. Equilibres et isothermes d'adsorption	51
1.3.2.1. Modèle de Langmuir	52
1.3.2.2. Modèle de Freundlich	53
1.3.2.3. Modèle de Redlich-Peterson	54
1.3.2.4. Systèmes multi solutés	55
1.3.3. Adsorption dynamique en système continu	56
1.3.3.1. Analyse des données	56
1.3.3.2. Modélisation dynamique	58
2. MATERIELS ET METHODES	63
2.1. Préparation des adsorbants	63
2.1.1. Purification de la bentonite	63
2.1.2. Intercalation de la montmorillonite Mt-Na	64
2.1.3. Traitement par revêtement de la Mt-Na	65
2.2. Méthodes de caractérisation	67
2.2.1. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique et la surface spécifique	67
2.2.2. Point de charge nulle (pH_{PCN})	68
2.2.3. Propriétés acido-basiques de surface	69
2.2.4. Fluorescence X à dispersion (FXD)	71
2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)	72
2.2.6. Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	72
2.2.7. Spectroscopie Mössbauer	73
2.2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	74
2.3. Adsorption en réacteur discontinu	75
2.3.1. Préparation des solutions	75
2.3.2. Méthode de dosage	75
2.3.3. Protocoles expérimentaux	75
2.3.3.1. Cinétiques d'adsorption	75
2.3.3.2. Influence du pH	76
2.3.3.3. Isothermes d'adsorption	76
2.4. Adsorption sur lit fixe	77
3. RESULTATS ET DISCUSSION	81
3.1. Caractérisation des solides	81
3.1.1. C.E.C et Surface Spécifique	81
3.1.2. Point de charge nulle (pH_{PCN})	82
3.1.3. Propriétés acido-basiques des matériaux utilisés	83
3.1.4. Fluorescence X à dispersion (WDXRF)	84
3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)	85
3.1.6. Spectroscopie IRTF	86
3.1.7. Spectroscopie Mössbauer	88
3.1.8. Microscopie Electronique à Balayage	89
3.1.9. Discussion générale	90
3.2. Adsorption en mode statique	91
3.2.1. Cinétiques d'adsorption	91

3.2.2. Effet du pH	92
3.2.3. Isothermes d'adsorption	93
3.2.4. Adsorption compétitive	95
3.3. Adsorption dynamique	97
3.3.1. Elution des solutions de Cs et Sr	98
3.3.1.1. Effet de la hauteur du lit	98
3.3.1.2. Effet de la concentration initiale	101
3.3.1.3. Effet du débit d'alimentation	102
3.3.2. Modélisation des courbes de percée	104
3.3.2.1. Modèle de Bohart Adams (BDST)	104
3.3.2.2. Modèle de Thomas	110
3.3.2.3. Modèle de Yoon Nelson	115
3.3.2.4. Modèle d'onde à profil constant	119
3.3.3. Degré d'utilisation du lit	124
3.3.4. Adsorption compétitive	125
3.3.4.1. Adsorption simultanée	125
3.3.4.2. Adsorption du Sr sur lit saturé en Cs	125
3.3.4.3. Adsorption du Cs sur lit saturé en Sr	127
3.3.5. Désorption	127
3.3.5.1. Choix de l'agent de désorption	127
3.3.5.2. Cycles de régénération du lit	130
CONCLUSION	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	133
APPENDICES	
A. Production scientifique	
B. Liste des symboles et abréviations	
C. Chimisorption et physisorption, types d'isothermes	
D. Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Liste des figures :

Figure 1.1 : Structure de la montmorillonite	29
Figure 1.2 : (a) Complexe de sphère interne. (b) Complexe de sphère externe	33
Figure 1.3 : Variation du potentiel de surface en fonction de la distance par rapport au solide (modèle à capacité constante	36
Figure 1.4 : Variation du potentiel de surface en fonction de la distance par rapport au solide (modèle de la double couche diffuse).	37
Figure 1.5 : Méthodes de préparation des complexes argileux modifiés	39
Figure 1.6 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith	50
Figure 1.7 : Suivi de l'adsorption en lit fixe	58
Figure 2.1 : Schéma de synthèse du composite Mt-Fe	66
Figure 2.2 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique	76
Figure 2.3 : Dispositif expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique du Cs et Sr sur Mt-Fe	79
Figure 3.1 : Titrages en masse des supports préparés effectués à 22°C	82
Figure 3.2 : Evolution du nombre de moles d'ions OH ⁻ ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions OH ⁻ dosés pour le blanc et les solides étudiés (NaCl 0,1M).	83
Figure 3.3 : Spectres DRX des échantillons préparés	85
Figure 3.4 : Spectres DRX des composites préparés	86
Figure 3.5 : Spectres IRTF des matériaux préparés	87
Figure 3.6 : Spectre Mössbauer de Mt-Fe	88
Figure 3.7 : Images MEB des composites préparés: (a) Mt-Na (b) Mt-Fe (×10000) (c) Mt-Fe (×5000)	89
Figure 3.8 : Cinétiques d'adsorption du Cs et Sr sur les supports préparés	91
Figure 3.9 : Courbes montrant les effets du pH sur les rétentions du Cs et Sr	92
Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe	94

Figure 3.11: Isothermes d'adsorption compétitive du Cs et Sr sur Mt-Fe à pH6 et 20°C	95
Figure 3.12: Isothermes d'adsorption des cations Cs ⁺ et Sr ²⁺ sur Mt-Fe en présence de cation compétiteur	97
Figure 3.13: Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet de la hauteur du lit	99
Figure 3.14 : Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet de la concentration initiale	101
Figure 3.15 : Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet du débit d'alimentation	103
Figure 3.16 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet de la hauteur du lit	105
Figure 3.17 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet de la concentration initiale	106
Figure 3.18 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet du débit d'alimentation	107
Figure 3.19 : Prédications du modèle de Thomas montrant l'effet de la hauteur du lit	111
Figure 3.20 : Prédications du modèle de Thomas montrant l'effet de la concentration initiale	112
Figure 3.21 : Prédications du modèle de Thomas montrant l'effet du débit d'alimentation	113
Figure 3.22 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet de la hauteur du lit	116
Figure 3.23 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet de la concentration initiale	117
Figure 3.24 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet due débit d'alimentation	118
Figure 3.25 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet de la hauteur du lit	119
Figure 3.26 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet de la concentration initiale	119
Figure 3.27 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet du débit d'alimentation	120

Figure 3.28 : Degré d'utilisation du lit Mt-Fe vis-à-vis des deux éléments étudiés	124
Figure 3.29 : Courbes de percée de l'adsorption simultanée du Cs et Sr sur Mt-Fe	126
Figure 3.30 : Courbes de fuite d'adsorption du Sr sur Mt-Fe saturé en Cs	126
Figure 3.31 : Courbes de fuite d'adsorption du Cs sur Mt-Fe saturé en Sr	127
Figure 3.32 : Désorption des cations Cs et Sr par emploi de NaOH	128
Figure 3.33 : Désorption des cations Cs et Sr par emploi de HNO ₃	128
Figure 3.34 : Courbes de percée des cycles d'adsorption-désorption du Cs et Sr	130

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 : Constantes physiques du césium	18
Tableau 1.2 : Isotopes du césium et propriétés radioactives	19
Tableau 1.3 : Constantes physiques du strontium	23
Tableau 1.4 : Isotopes du strontium et propriétés radioactives	23
Tableau 1.5 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	28
Tableau 2.1 : Conditions expérimentales de revêtement des argiles utilisées	66
Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques des colonnes à base de Mt-Fe	78
Tableau 3.1 : Valeurs expérimentales de la C.E.C et surface spécifique des supports préparés	81
Tableau 3.2 : Composition élémentaire des matériaux préparés (% en poids)	84
Tableau 3.3 : Paramètres Mössbauer du site	88
Tableau 3.4 : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir	94
Tableau 3.5 : Paramètres de modélisation de l'adsorption compétitive ([Cs] ₀ =[Sr] ₀ =20 mg L ⁻¹)	96
Tableau 3.6 : Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr en fonction de la hauteur du lit	100
Tableau 3.7 : Paramètres opératoires de la colonne	100
Tableau 3.8 : Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr en fonction de la concentration initiale.	102

Tableau 3.9 : Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr montrant l'effet du débit d'alimentation	104
Tableau 3.10 : Paramètres du modèle BDST	108
Tableau 3.11 : Paramètres du modèle de Thomas	114
Tableau 3.12 : Paramètres du modèle de Yoon Nelson	115
Tableau 3.13 : Paramètres du modèle d'onde à profil constant	121
Tableau 3.14 : Nombre de Peclet (Pe) et le coefficient de dispersion axiale D_L obtenus à différents débits d'alimentation	122
Tableau 3.15 : Concentrations maximales des cations élués	129

INTRODUCTION

Le développement de la technologie nucléaire, utilisant des matières radioactives, a conduit à la libération, volontaire ou accidentelle, dans l'environnement d'un certain nombre de radionucléides artificiels, en particulier les radionucléides ^{137}Cs , ^{90}Sr qui intègrent progressivement les écosystèmes et les chaînes alimentaires menant à l'homme.

Le césium est un analogue chimique du potassium. Une fois ingéré, il franchit facilement la barrière intestinale. A la suite d'une contamination interne, le strontium, au même titre que son analogue chimique le calcium, se fixe préférentiellement dans l'os.

De nos jours, les radiotoxicités du césium et strontium suscitent l'intérêt de plusieurs études dans de nombreux laboratoires. Ces recherches portent essentiellement, à la fois, sur le devenir de plusieurs isotopes dans les différents écosystèmes ainsi que les méthodes adéquates permettant d'assurer leurs confinements adéquats.

Dans de nombreux cas, l'adsorption, en tant que méthode efficace et économique, a été développée pour étudier les mécanismes d'interaction des polluants et les phases solides présentes dans les sols notamment celles à base de bentonites en raison de leurs faibles perméabilités, et leurs qualités rhéologiques intéressantes. A ce premier type de matériau, on a souvent porté des modifications par emploi d'acides, de bases, de tensioactifs et de certaines polycations inorganiques dans le seul but d'améliorer leurs capacités de sorption. Par ailleurs, plusieurs autres auteurs ont souvent associé d'autres matériaux inorganiques solides pour former des géocomposites.

Dans le domaine de recherches pluridisciplinaires, plusieurs travaux sont dédiés à la synthèse de nouveaux matériaux composites thermiquement stables, se caractérisant par des propriétés isolantes intéressantes et générant des morphologies orientées pour des applications bien spécifiques.

L'objectif essentiel de cette présente étude s'inscrit donc dans ce contexte. Il s'agit dans un premier temps, de synthétiser un adsorbant solide efficace, de faible coût et non toxique, à base d'une montmorillonite enduite par des oxydes de fer. Dans un deuxième temps, des essais d'adsorption, en systèmes mono solutés simples et/ou en mélanges binaires seront effectués afin d'examiner les propriétés adsorptives de ces composites ainsi que les effets de compétition vis-à-vis des sites d'adsorption de la phase solide des couples (adsorbat/Co-adsorbat).

La mise en forme de ces poudres par revêtement ou autre procédé s'impose en raison de l'état colloïdal de la montmorillonite qui, malgré sa capacité d'échange cationique et sa surface spécifique élevées, présente un handicap quant à son utilisation en mode dynamique.

Globalement, ce travail est présenté en trois grandes parties distinctes. La première concerne une mise au point bibliographique détaillée structurée en trois sections : Les radionucléides dans l'environnement ; Les argiles et L'adsorption.

La seconde partie traite le volet expérimental de la présente étude et portera essentiellement sur :

- Les méthodes de synthèse et caractérisation des supports préparés,
- L'application à l'adsorption en réacteur discontinu puis en mode dynamique de solutions synthétiques de césium et de strontium stables en systèmes mono solutés simples et binaires,
- L'évaluation de l'effet des différents paramètres sur l'adsorption des radionucléides,
- La modélisation des résultats expérimentaux,
- Etude, en mode dynamique, de la compétitivité entre les cations du couple (Cs/Sr) sur le matériau synthétisé,

- Enfin des tests de régénération du lit à base de composite ont été menés en vue de récupérer, à la fois, les adsorbats et le support adsorbant.

La troisième partie regroupe et discute les différents résultats obtenus. Elle est suivie par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Radionucléides dans l'environnement

Suite à la création de l'univers, un large éventail de radionucléides a été produit et ceux dont la demi-vie radioactive est supérieure à l'âge de la terre sont restés omniprésents dans l'environnement d'aujourd'hui. Ces radionucléides comprennent ceux de la série de l'uranium et du thorium, leurs fils et le potassium ^{40}K [1].

En outre, suite à la mise au point d'armes nucléaires et de la technologie nucléaire, un certain nombre de radionucléides artificiels, en particulier $^{134}, ^{137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , et ^{239}Pu , ont été libérés et persistent encore aujourd'hui dans notre environnement.

Dans l'hémisphère Nord de notre planète, un dépôt total de ^{137}Cs estimé à ~150 PBq ($1,5 \cdot 10^{15}$ Bq) a été enregistré en 1963, celui-ci a diminué en 1982 à des niveaux égaux ou inférieurs aux limites de détection. En 1986 suite à l'accident survenu, un nouveau dépôt de l'ordre de 70 PBq a été enregistré. Celui-ci est tombé en dessous des niveaux détectables à partir de 1987 [2].

Dans l'hémisphère sud, un pic d'environ 23 PBq, survenu en 1965, a été enregistré. Par la suite, l'activité a diminué jusqu'à atteindre des valeurs inférieures aux limites de détection en 1981.

Concernant le radiostrontium, le dépôt de ^{90}Sr a montré une tendance similaire avec un pic de 94 PBq en 1963 dans l'hémisphère nord, et de 15 PBq en 1965 dans l'hémisphère sud. Des retombées supplémentaires estimées à 2 PBq ont eu lieu en 1986 après l'accident des réacteurs de Tchernobyl [3].

Ainsi donc, une variété de radionucléides sous forme de fines particules de poussière ou d'aérosols peuvent être déposés directement sur la végétation ou être inhalés par les organismes vivants. Leur transfert au sein la biosphère dépend de nombreux facteurs, chimiques, biochimiques et physiques.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de présenter séparément les différentes propriétés des deux radionucléides étudiés : le césium et le strontium.

1.1.1. Le césium

1.1.1.1. Propriétés chimiques

Le césium fait partie des alcalins, ${}_{3}\text{Li}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{19}\text{K}$, ${}_{37}\text{Rb}$, ${}_{55}\text{Cs}$ et ${}_{87}\text{Fr}$. Chimiquement, il a un seul degré d'oxydation (Cs^+). Le Cs est le plus électropositif du tableau périodique des éléments (0,79, dans l'échelle de Pauling) et il possède le potentiel d'ionisation le plus faible après le francium. Dans la famille des alcalins, ion ammonium inclus, le rayon ionique cristallin augmente dans l'ordre suivant : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ = \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+$. Avec l'oxygène, le césium forme une grande variété de composés, la forme dioxyde est la plus dominante. Le principal composé avec les halogènes est le chlorure, mais il forme également des iodures. L'ion Cs^+ a un rayon de 1,69 Å, ce qui lui permet d'être entouré de 8 ions Cl^- . Les hydroxydes de césium sont tous solubles dans l'eau [4].

1.1.1.2. Propriétés physiques

Le césium est un métal brillant, mou et ductile. Il est de couleur blanche argentée ou dorée suivant les sources. Parmi tous les alcalins, seul le césium détient le point de fusion le plus bas. Il est l'un des rares métaux (le gallium et le mercure) se présentant à l'état liquide à la température proche de l'ambiante. Ses constantes physiques usuelles sont portées dans le Tableau 1.1 suivant :

Tableau 1.1: Constantes physiques du césium [5]

Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	132,9054
Densité à 18°C (g cm ⁻³)	1,873
Point de fusion (°C)	28,5
Point d'ébullition (°C)	678,4
Chaleur de fusion (cal g ⁻¹) (kJ mol ⁻¹)	3,913 ; 2,09
Chaleur de vaporisation (cal g ⁻¹) (kJ mol ⁻¹)	146 ; 65,90
Rayon ionique de Cs ⁺ (Å)	1,60
Rayon covalent (Å)	2,35
Configuration électronique	2-8-18-18-8-
Degré d'oxydation	+1
Structure cristalline du métal	Cubique
Section efficace de capture de neutrons thermiques	29

1.1.1.3. Propriétés nucléaires et radioactives

Plus que tout autre élément, le césium possède 31 isotopes dont la masse varie entre 114 et 145. Mis à part l'isotope 133, tous les autres isotopes sont radioactifs. La réaction nucléaire de fission de l'uranium 235 dans un réacteur donne lieu à de nombreux produits de fission ; les plus abondants ont des masses comprises entre 85 et 105, d'une part, et 130 et 150, d'autre part. Les isotopes radioactifs du césium formés dans le combustible sont de deux sortes : soit des produits de fission (¹³⁷Cs, ¹³⁸Cs, ¹³⁶Cs), soit de capture neutronique sur le ¹³³Cs stable (¹³⁴Cs).

Le tableau 1.2 ci-dessous regroupe quelques isotopes de césium avec leurs propriétés radioactives sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.2 : Isotopes du césium et propriétés radioactives [5]

Isotope	Période (t _{1/2})	Type de désintégration
119	38 s	β^+ , CE, γ
125	45 min	CE (61%), β^+ (39%)
129	31 h	CE, γ
131	9,7 j	CE, γ
132	6,4 j	CE (96,5%), β^- (2%), β^+
133	Stable	-
134	2,2 ans	β^- , γ
135	2,9 10 ⁶ ans	β^- , γ
136	13,2 j	β^- , γ
137	30,2 ans	β^- , γ
139	9,3 min	β^- , γ
140	1,06 min	β^- , γ
143	1,78 s	β^- , γ
146	0,34 s	β^- , γ

CE : Capture électronique

1.1.1.4. Propriétés biologiques

Tous les composés chimiques du césium sont considérés comme étant solubles. En cas de contamination par inhalation, le césium passe rapidement dans le sang et va se répartir au niveau des muscles comme son analogue chimique, le potassium. En cas d'ingestion, il passe complètement dans le sang et le transfert intestinal est total. Comme sa répartition globale dans l'organisme est homogène, sa mesure est effectuée sur le corps entier. Chez l'être humain, on évalue à 1,5 mg la teneur en césium du corps entier. L'apport alimentaire est d'environ 10 μg par jour, en moyenne [6].

La radiotoxicité du césium se manifeste par deux voies : l'exposition à une source de Cs et la contamination qui peut se faire selon trois voies : l'ingestion, l'inhalation et la contamination cutanée. Le césium qui est un analogue chimique du potassium (K), suit les mêmes voies métaboliques. Une fois ingéré, et comme il s'agit d'un élément très transférable, il franchit facilement la barrière intestinale. Après absorption, il passe facilement du sang vers le liquide extracellulaire.

En cas d'inhalation, l'absorption du césium soluble au niveau pulmonaire vers les fluides corporels est très rapide et complète. Une fois dans le sang, le césium est capté par les tissus, non pas directement à partir du sang, mais à partir du liquide extracellulaire entourant les cellules des tissus.

1.1.1.5. Origine naturelle du césium

Parmi les sources les plus riches en césium dans le monde figure celle qui se trouve à Bernic Lake dans la Manitoba (Canada) où l'on compte environ 300 000 tonnes de pollucite dont le contenu en césium est proche de 20%. D'autres sources existent aussi en Afrique, en Suède et dans l'ex Union Soviétique [5]. L'accumulation du rubidium et du césium dans certaines plantes montre que ces métaux alcalins, généralement qualifiés de rares, sont présents dans beaucoup de terres cultivables. La teneur en césium est comprise entre 0,2 et 0,5 mg par kg de terre sèche, elle peut atteindre exceptionnellement 15 à 25 mg de césium par kg pour des terres reposant sur un sol granitique [4].

Dans les végétaux, le césium se trouve conjointement avec le potassium. Une récolte de betterave, particulièrement connue pour son aptitude à puiser le potassium, enlève au sol environ 0,5 kg de césium par hectare. Les champignons sont les plantes les plus riches en césium. Le césium est considéré comme non toxique ; toutefois pour l'hydroxyde, il est recommandé de ne pas dépasser 2 mg m⁻³ d'air sur les lieux de travail [4].

1.1.1.6. Origine artificielle du césium

1.1.1.6.1. Rejets des installations nucléaires en fonctionnement normal

Le cycle du combustible constitue la deuxième source de ^{137}Cs . A titre d'exemple, un cœur d'un réacteur de 1300 MWe contient en fin de cycle environ 4×10^{17} Bq de césium enfermé à l'intérieur du combustible. En fonctionnement normal, il est admis que de faibles quantités de césium soient rejetées dans l'environnement. Mais lors du retraitement du combustible irradié, les quantités de ^{137}Cs extraites avec les autres produits de fission sont considérables. Rien qu'en 1999, les rejets de ^{137}Cs de l'usine de retraitement du combustible de la Hague s'élevaient à 1,3 TBq et ceux de Sellafield à 7,9 TBq, en quasi-totalité sous forme liquide [7,8].

Ces rejets sont en diminution : en 2003, ils étaient de 0,76 TBq pour l'usine de retraitement de la Hague et de 6,24 TBq pour Sellafield [9], [10]. Les isotopes ^{134}Cs et ^{135}Cs sont également présents dans les rejets liquides et gazeux issus des différentes étapes de retraitement du combustible.

1.1.1.6.2. Rejets accidentels

Les accidents nucléaires contribuent d'une manière considérable aux rejets d'éléments radioactifs. En 1957, les accidents de Kyshtym (Tcheliabinsk, Russie) et de Windscale (Royaume-Uni) ont occasionnés des rejets en ^{137}Cs de respectivement 26,64 TBq [7] et 22 TBq [11].

Lors de l'accident de la fameuse centrale nucléaire de Tchernobyl, les activités en ^{137}Cs rejetées dans l'environnement sont estimées à 85 PBq. Les retombées ont pu atteindre plusieurs MBq m⁻² aux alentours du site. Ces retombées ont atteint même l'Europe occidentale, en France par exemple, le dépôt a été de l'ordre de quelques kBq m⁻² à quelques dizaines de kBq m⁻². L'une des caractéristiques de cet accident, survenu le 26 avril 1986, est la signature isotopique à l'émission avec un rapport $^{137}\text{Cs} / ^{134}\text{Cs}$ de l'ordre de $2,00 \pm 0,17$ [12].

1.1.1.7. Comportement du Césium

Le comportement du césium au contact de matériaux argileux, en conditions expérimentales ou naturelles, est très largement documenté, particulièrement dans la littérature nucléaire (radio césium). Il est admis que l'adsorption du césium augmente clairement lorsque la force ionique du milieu diminue et est peu sensible au pH [13-16].

Les débats se situent actuellement sur les spéciations de surface (sites d'échange et/ou de bordure) et les modèles d'interfaces les mieux adaptés pour décrire le comportement de cet élément.

1.1.2. Le strontium

1.1.2.1. Propriétés chimiques

Le strontium appartient à la famille des alcalino-terreux dont les propriétés physico-chimiques sont intermédiaires entre celles du calcium et celles du baryum. Les sels de strontium sont très solubles, notamment ceux de chlorure et de nitrate [17]. Le strontium en tant que composé naturel possède quatre isotopes stables : ^{88}Sr (82,53 %), ^{86}Sr (9,87 %), ^{87}Sr (7,04 %) et ^{84}Sr (0,56 %). L'abondance naturelle dépend de l'isotope lui-même, par exemple, le ^{87}Sr varie légèrement en raison de sa production via la décroissance du ^{87}Rb , présent naturellement dans l'écorce terrestre. Cette propriété est employée pour dater la formation de certaines roches (chronostatigraphie) et tracer l'évolution de phénomènes biogéochimiques, notamment la pédogenèse et l'altération des sols [18].

1.1.2.2. Propriétés physiques

Le strontium est un métal mou et malléable de couleur gris-jaune. En présence d'air, il forme une couche de passivation. Il s'enflamme et brûle facilement dans l'air et réagit avec l'eau. Le tableau 1.3 suivant donne quelques propriétés physiques de l'élément.

Tableau 1.3: Constantes physiques du strontium [19]

Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	87,62
Point de fusion (°C)	777
Point d'ébullition (°C)	1382
Chaleur de fusion (kJ mol ⁻¹)	8,3
Chaleur de vaporisation (kJ mol ⁻¹)	144
Rayon atomique (Å)	2,19
Rayon covalent (Å)	1,95
Configuration électronique	2-8-18-8-2
Degré d'oxydation	+2
Structure cristalline du métal	Cubique à faces centrées

1.1.2.3. Propriétés nucléaires et radioactives

Le strontium compte 16 radioisotopes connus dont les plus importants sont les isotopes 85, 89 et 90. L'isotope 85 est utilisé dans la recherche généralement comme radiotraceur. Les isotopes 89 et 90 résultent de la désintégration du rubidium. Le ⁹⁰Sr est un émetteur bêta pur. Il donne par désintégration (β^-) l'yttrium 90, lui-même émetteur β^- de période radioactive courte (2,67 jours), qui décroît vers le zirconium 90 stable.

Tableau 1.4 : Isotopes du strontium et propriétés radioactives [20]

	⁸⁵ Sr	⁸⁹ Sr	⁹⁰ Sr
Période radioactive	64,8 jours	50,5 jours	29,14 ans
Activité massique (Bq g ⁻¹)	8,78 10 ¹⁴	1,08 10 ¹⁵	5,05 10 ¹²
Émission(s) principale(s) par désintégration (%)	β^+ 550 (99) γ 514 (100)	β^- 1492 (100)	β^- 546 (100)

1.1.2.4. Propriétés biologiques

Au même titre que son analogue chimique le calcium, le strontium est un élément métabolisable dans le corps humain. Il se fixe préférentiellement dans les os. En effet, dans le corps humain, le strontium est localisé au niveau de l'os (36 à 140 ppm) et, dans une moindre mesure, dans les muscles (0,12 à 0,35 ppm) et le sang (0,031 ppm). Chez un individu moyen (70 kg), la masse totale de strontium est de 320 mg [9].

L'inhalation est sans doute le moyen le moins important en matière de risque radiologique pour les populations. Toutefois, chez l'animal d'expérience placé dans une atmosphère riche en particules de sulfate de strontium, le transfert par voie pulmonaire a été jugé considérable [21].

L'absorption cutanée est également très faible sur une peau saine : 0,26 % après six heures de contact. Par contre, en cas de lésions, l'absorption augmente jusqu'à 57,4 % durant cette même période (la majeure partie étant absorbée durant la première demi-heure) [22].

La majeure partie du strontium retenu par l'organisme, environ 99 %, se trouve au niveau des os et des dents, mais sa répartition chez l'adulte n'est pas homogène. Alors que, le strontium non fixé au squelette se répartit pour moins de 0,05 % dans le cerveau, les poumons, le foie, les reins et la vessie, pour moins de 0,09 % dans les muscles et pour moins de 0,07 % dans la peau [21].

1.1.2.5. Origine naturelle du strontium

Le strontium naturel stable existe dans les roches mères, à des quantités allant d'une dizaine de ppm dans les grès et jusqu'à 450 ppm dans les roches carbonatées. La strontianite (SrCO_3) et la célestite (SrSO_4) sont les deux principaux minerais du strontium. Il se trouve également en petite quantité dans les minerais de calcium et de baryum et, à l'état de traces, dans l'eau de mer [17]. Sa présence dans les eaux surfaciques est due essentiellement au phénomène d'érosion des sols et des roches alors que le dépôt de poussières atmosphériques n'intervenant que très peu [23].

1.1.2.6. Origine artificielle du strontium

Le strontium 90 est un élément artificiel provenant des réactions de fission d'uranium dans les cœurs des réacteurs. Il est parmi les principaux radionucléides issus des retombées des essais nucléaires militaires atmosphériques. Il est rejeté des centrales nucléaires en faible quantité sous forme d'effluents radioactifs. Les usines de retraitement du combustible en rejettent beaucoup plus. Le strontium 90 est également émis lors d'accidents d'installations nucléaires.

1.1.2.6.1. Installations de retraitement du combustible

Le radioisotope ^{90}Sr est un produit de fission qui se forme au sein des réacteurs nucléaires et l'essentiel de ses rejets s'effectue par voie liquide, lors du retraitement des combustibles irradiés. Selon UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly), les rejets respectifs des usines de la Hague et de Sellafield, en 1997, se sont élevés respectivement à 3,7 TBq et 37 TBq.

1.1.2.6.2. Accidents d'installations nucléaires

Les accidents nucléaires sont donc les principales sources de dispersion de ce radioélément dans l'environnement. En effet, l'accident de Windscale (Royaume-Uni) en 1957 a libéré 74 GBq de strontium 90 [24]. L'accident de l'usine Mayak près de Kychtym dans la région de Tcheliabinsk (Oural) a dispersé 58 PBq de ^{90}Sr , entraînant une contamination des sols du bassin de la rivière Techa allant de 3,7 à $74 \cdot 10^3 \text{ kBq m}^{-2}$ [7].

Et enfin, l'accident de Tchernobyl (1986) qui a dispersé environ 8 000 TBq de ^{90}Sr [25], dans le voisinage du site, a provoqué une densité de dépôt de l'ordre de 1 MBq m^{-2} [26]. En France, les retombées dues au même accident ont été de l'ordre de 1 à 600 Bq m^{-2} dont au moins les 2/3 du dépôt total correspondent au dépôt humide [12].

1.1.2.7. Comportement géochimique du strontium dans les sols

Dans l'environnement, le strontium est présent uniquement à l'état d'oxydation +II. De par son analogie chimique, le strontium peut se substituer au calcium dans la structure d'un grand nombre de minéraux.

Dans les milieux aqueux naturels, la spéciation du strontium dissout est largement dominée par sa forme cationique libre Sr^{2+} . Le strontium ne forme, en effet, que des complexes relativement faibles avec les ligands inorganiques de type (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et CO_3^{2-}). En raison de sa compétition permanente avec le calcium, souvent présent à des concentrations nettement plus importantes, le strontium ne forme pas de complexes avec les ligands organiques tels que les acides humiques ou fulviques [27].

En revanche et dans certaines conditions particulières, le strontium peut former des espèces insolubles dont les deux principales sont la celestite (SrSO_4) et la strontianite (SrCO_3). Ainsi donc en milieu acide, la celestite peut précipiter et contrôler la concentration de Sr^{2+} dissout si l'activité de Sr^{2+} est supérieure à 10^{-4} mol L^{-1} . En milieu basique, la précipitation de la strontianite est susceptible de contrôler la concentration de Sr^{2+} en solution. Comme les concentrations de strontium dissout dans les eaux naturelles étant généralement très faibles, la limite de solubilité de ces espèces n'est en réalité que rarement atteinte.

Les mécanismes de sorption du strontium sur les sols ont par ailleurs fait l'objet de nombreuses études dans le cadre des recherches sur sa mobilité dans l'environnement (notamment à cause de la problématique environnementale soulevée par la migration du ^{90}Sr).

C'est ainsi que plusieurs auteurs ont constaté que l'interaction du strontium avec les sols, les sédiments et les roches lors de son transport se faisait principalement par échange cationique à des pH inférieurs à 9 [28-30].

1.2. Les argiles : Description et état d'art

1.2.1. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonites, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elles contiennent plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France [31].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [32].

1.2.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Ainsi, l'unité élémentaire est formée par plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions a et b et empilés les uns sur les autres dans la direction c. Le tableau 1.5 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau 1.5: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [33].

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

1.2.3. Structures cristallines et sites de rétention de la montmorillonite

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 1.1). Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin.

Du fait de la substitution des ions Si⁴⁺ par les ions Al³⁺ dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al³⁺ par des ions de valences inférieures comme Mg²⁺ dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ..) qui servent de lien entre les feuillets.

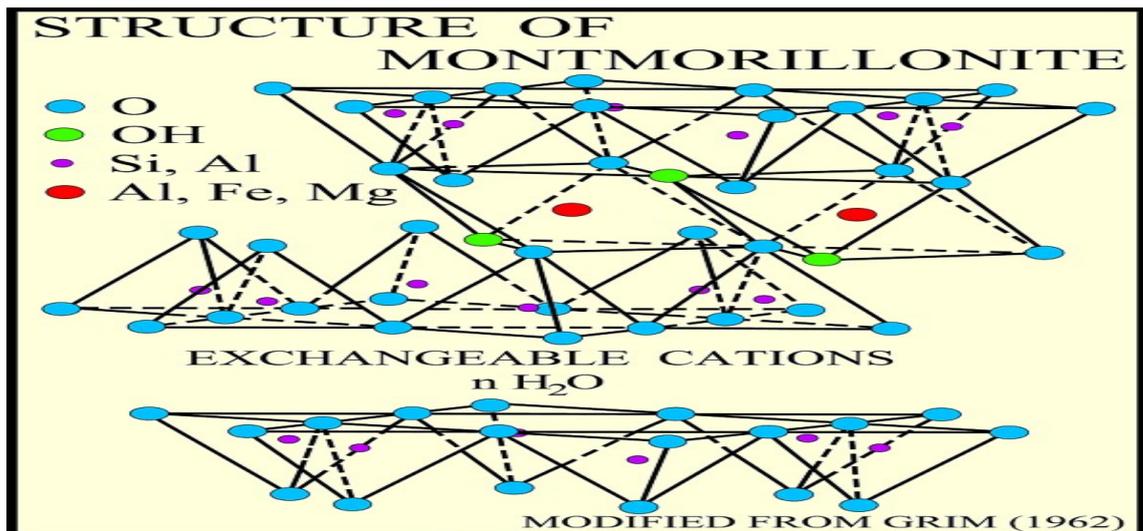


Figure 1.1: Structure de la montmorillonite (Grim, 1968)

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

1.2.4. Réversibilité des réactions de sorption des cations sur les minéraux argileux

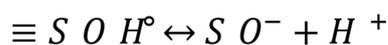
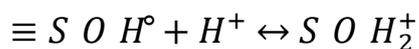
De nombreuses études traitent de la sorption mais peu d'entre elles sont dédiées à la désorption et donc à la réversibilité des réactions sorption/désorption. Généralement, les études traitant la désorption proposent, une fois l'équilibre de la réaction de sorption atteint, d'imposer au système un déséquilibre. On suit alors le retour ou non du système à l'équilibre, le plus souvent par mesure des concentrations des espèces en solution. Les déséquilibres imposés au système sont le plus souvent de nature macroscopique et peuvent, par exemple, consister en l'acidification de la solution ou une diminution de la concentration de l'espèce en solution par dilution [34,35]. A l'échelle microscopique, quelques auteurs imposent quant à eux un déséquilibre isotopique [36].

1.2.5. Origine des charges électriques de surface

La charge électrique totale d'un minéral peut se décomposer en deux termes : la charge intrinsèque et la charge de surface variable. Dans le premier cas la charge

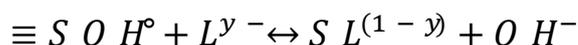
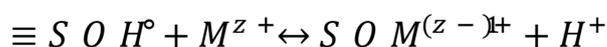
est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution [37]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution [38].

Pratiquement tous les solides, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présentent de tels groupes fonctionnels en surface. Dans le cas des phases solides organiques (débris de végétaux et d'animaux, bactéries...), la charge peut être due à la protolyse de fonctions amines ou carboxyliques par exemple. Pour les phases solides inorganiques, il existe deux modèles conceptuels permettant de définir la nature des sites de surface. Le plus ancien et le plus communément utilisé, a été proposé par Parks en 1965. Dans ce modèle, la chimi-sorption de molécules d'eau à la surface des solides, puis leur dissociation, amènent à la formation de groupes hydroxylés de type $\equiv\text{SOH}^\circ$, où $\equiv\text{S}$ représente un cation de la surface. Ces groupes présentent un caractère amphotère suivant les réactions suivantes [39]:



Auxquelles sont associées les constantes K_{a1} et K_{a2} .

Les groupes $\equiv\text{SOH}^\circ$ ainsi définis peuvent également interagir avec des cations métalliques ou des ligands présents en solution d'après les réactions suivantes:



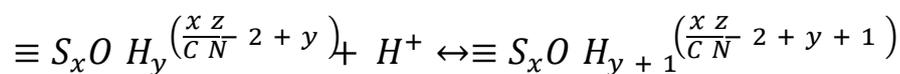
Cette approche est connue sous le nom de modèle à 2 pK puisque deux constantes d'acidité sont associées au site $\equiv\text{SOH}^\circ$.

La deuxième approche est basée, à la fois, sur la structure cristallographique du minéral et sur le principe de distribution de charge (Pauling, 1929). Ce modèle a d'abord été proposé par Boltet Van Riemdsijk en 1982, puis modifié par Hiemstra

et al. en 1989 [39]. Dans le principe de distribution de charge, on définit la valence de liaison formelle γ , comme la charge d'un cation z , divisée par son nombre de coordination, CN :

$$\gamma = \frac{z}{CN} \quad (1.1)$$

L'application de ce principe permet de définir la stœchiométrie et la charge des sites de surface, qui diffèrent alors suivant leur coordination avec les cations du réseau. Il s'ensuit qu'une seule réaction est nécessaire pour décrire la (dé)protonation du site :



où z est la charge du cation $\equiv S$, CN est la coordinence du cation $\equiv S$, x est le nombre de cations liés à l'oxygène de surface et y est le nombre de protons liés à l'oxygène du site.

1.2.6. Réactions aux interfaces

Deux grands types de modèles sont généralement utilisés : les modèles dits « non électrostatiques » (isothermes d'adsorption, échange d'ions) et les modèles électrostatiques ou modèles de complexation de surface. Ces modèles diffèrent par les types d'interactions mis en jeu et la description de la distribution des ions au voisinage de l'interface solide/solution.

1.2.6.1. Les modèles non électrostatiques

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau [40]. Le deuxième type caractérise des modèles dits « non électrostatiques » qui sont le plus souvent soit des modèles empiriques, encore appelés isothermes d'adsorption et qui permettent une quantification simple des résultats d'expériences d'adsorption, soit des modèles échangeurs d'ions.

1.2.6.1.1. Les isothermes d'adsorption

Ces isothermes (modèles) permettent de quantifier la concentration d'une espèce sorbée sur un solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. Les systèmes étudiés étant plus ou moins complexes (élément chimique, solide, chimie de l'eau...), plusieurs types d'isothermes ont été mis en évidence. Parmi les plus utilisés, nous pouvons citer les isothermes de Langmuir et de Freundlich que nous développerons dans la section 1.3 ci après.

1.2.6.1.2. L'échange ionique

Cette théorie a été largement appliquée pour décrire le comportement macroscopique d'ions majeurs aux interfaces de solides complexes tels que les roches ou les sols. Par exemple, ce modèle a été utilisé en agronomie pour évaluer et prédire le comportement des nutriments et des produits phytosanitaires dans les sols. Ce modèle, bien que développé à l'origine pour des solides ayant une charge fixe, a été étendu à des solides possédant une charge variable avec le pH.

Aux pH des solutions naturelles, la plupart des constituants du sol présentent des charges négatives. Les interactions ont donc été quantifiées en termes de capacités d'échange cationique correspondant à la quantité de charge négative susceptible de fixer des cations. Cette capacité d'échange est généralement exprimée en cmol de charge/kg de solide ou en meq/100g de solide [39].

1.2.6.2. Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories, de manière analogue aux complexes formés uniquement en solution aqueuse. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne ; c'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation comme le césium (280 kJ mol^{-1}). Par contre, si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe, c'est le cas des cations

possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le sodium (421 kJ mol^{-1}). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne. Ces derniers, mettent en effet, des liaisons ioniques et mêmes covalentes.

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés comme le montre la Figure 1.2 ci-dessous. Tout d'abord, il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe et incluent la sphère de solvatation des cations.

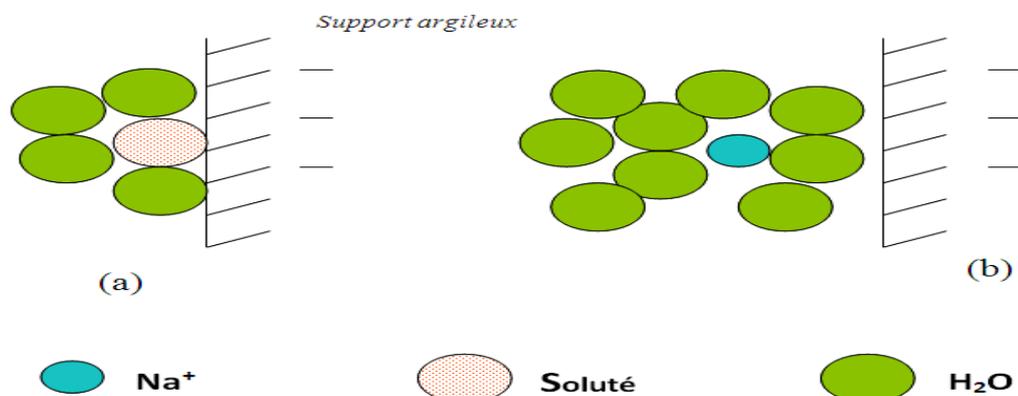


Figure 1.2 : (a) Complexe de sphère interne. (b) Complexe de sphère externe. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse [40].

Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques. Ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de "l'adsorption non spécifique" et les espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une

adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion et la surface sont de même signe. Il est donc possible d'assister à une inversion de charge lorsque la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral.

D'un point de vue conceptuel, ces modèles sont tous basés sur le schéma de la double couche électrique dans lequel la charge de surface est compensée par une couche plus ou moins diffuse de contre-ions (couche diffuse).

D'un point de vue thermodynamique, la variation d'énergie libre liée au processus d'adsorption ($\Delta_r G_{\text{adsorption}}$) s'écrit comme la somme de deux termes selon les équations 1.2 ; 1.3 et 1.4 suivantes:

$$\Delta_r G_{\text{adsorption}} = \Delta_r G_{\text{intrinsèque}} + \Delta_r G_{\text{coulombien}} \quad (1.2)$$

avec :

$$\Delta_r G_{\text{adsorption}} = -2,3 \cdot \log K_{\text{app}} \quad (1.3)$$

où K_{app} est la constante apparente de la réaction (écrite en concentrations)

$$\Delta_r G_{\text{intrinsèque}} = -2,3 \cdot \log K_{\text{int}} \quad (1.4)$$

où $\Delta_r G_{\text{intrinsèque}}$ représente le terme d'interaction chimique, indépendant de la charge de surface (terme valable pour une surface non chargée, qui correspond à l'état standard hypothétique pour les espèces de surface).

Le terme coulombien (i.e. électrostatique) $\Delta_r G_{\text{coulombien}}$, rend compte de l'effet du potentiel, créé par les espèces chargées adsorbées, sur les ions en solution. Ce terme correspond donc au travail qu'il faut fournir pour amener un ion depuis le cœur de la solution jusqu'au site de surface au potentiel Ψ_0 . Cette composante électrostatique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta_r G_{\text{coulombien}} = z F \Psi_0 \quad (1.5)$$

où F est la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$), z la charge de l'ion et Ψ_0 le potentiel de surface (V).

En combinant les équations 1.2 à 1.5, il vient :

$$\log K_{ads} = \log K_{int} - \frac{z F \Psi_0}{R T \ln 10} \quad (1.6)$$

Toute la difficulté vient du fait que la valeur du potentiel de surface (Ψ_0) n'est pas accessible expérimentalement. Par conséquent, plusieurs modèles ont été proposés afin de relier la charge de surface, qui est mesurable, au potentiel de surface. Ces différents modèles rendent compte en fait d'une répartition particulière des ions au voisinage de la surface. Les trois modèles suivants les plus connus ou les plus utilisés sont présentés par ordre croissant du nombre de paramètres à ajuster :

- ✓ Modèle à capacité constante (CCM : Constant Capacitance Model)
- ✓ Modèle à double couche diffuse (DDLDM : Diffuse Double Layer Model)
- ✓ Modèle triple couche (TLM : Triple Layer Model)

Nous ne décrivons ici que les deux modèles les plus simples : CCM et DDLDM. Les caractéristiques des modèles plus complexes peuvent être facilement trouvées dans la littérature [41,42].

- Modèle à capacité constante ou modèle de Helmholtz [43].

Ce modèle suppose qu'il n'y a pas de couche diffuse et que tous les ions se fixent sur un même plan infini de charge σ_0 . La charge de surface est alors compensée par une couche de contre ions (plan infini parallèle à la surface et de charge $-\sigma$). Dans ce cas, la double couche électrique est assimilée à un condensateur plan et la relation charge/potentiel s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_0 = C \cdot \Psi_0 \quad (1.7)$$

Où :

σ_0 (C) et Ψ_0 (V) représentent respectivement la charge et le potentiel de surface et C (F/m) la capacitance de la double couche électrique. Le potentiel existant en tout point de l'interface est représenté sur la Figure 1.3 en fonction de la distance x au solide.

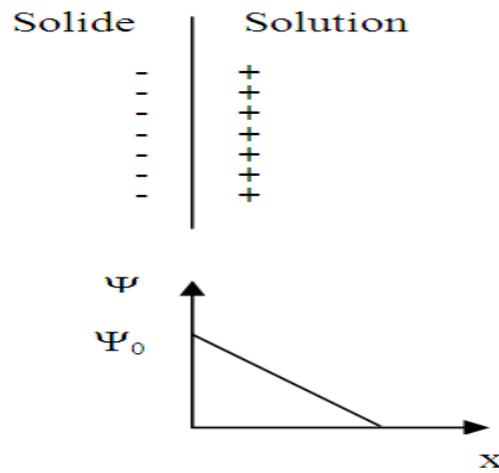


Figure 1.3 : Variation du potentiel de surface en fonction de la distance par rapport au solide (modèle à capacité constante)

- Modèle de la double couche diffuse ou modèle de Stern (Stumm et al.)

Tout comme le CCM, le modèle de la double couche diffuse suppose que les ions soient localisés dans un plan infini parallèle à la surface et appelé couche de Stern. En revanche, ce modèle suppose l'existence d'une couche diffuse de contre ions permettant de compenser la charge de surface (Figure 1.4). La neutralité de l'interface suppose la relation suivante :

$$\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (1.8)$$

où σ_0 , σ_s et σ_d (C) représentent respectivement, les charges de surface, de la couche de Stern et de la couche diffuse,. Le potentiel de surface Ψ_0 est alors relié à la charge de surface σ_0 par la relation de Gouy-Chapman suivante:

$$\sigma_0 = 0,1174 \cdot I^{1/2} \cdot \sin h \left(\frac{z \Psi_0 F}{2R T} \right) \quad (1.9)$$

Où

I (mol L^{-1}), z et F (C.mol^{-1}) représentent respectivement, la force ionique de la solution, la charge des ions de l'électrolyte et la constante de Faraday.

Le profil de décroissance du potentiel de surface en fonction de la distance x au solide est présenté dans la Figure 1.4 ci-après.

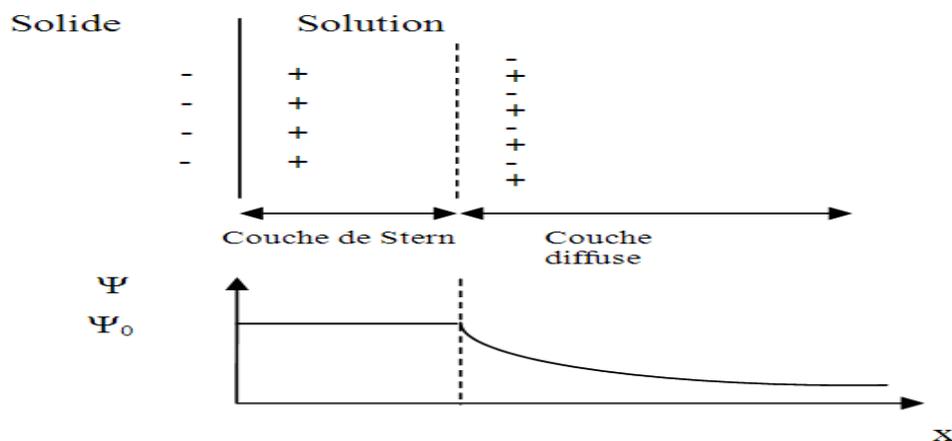


Figure 1.4 : Variation du potentiel de surface en fonction de la distance par rapport au solide (modèle de la double couche diffuse).

Le choix du modèle est souvent lié à la valeur de la force ionique du milieu considéré. Ainsi donc, le modèle à capacité constante semble le mieux adapté lorsque la force ionique est élevée.

1.2.7. Modification de argiles

La modification des argiles a fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs propriétés de surface (adsorption et catalyse). Globalement, la modification structurale des argiles s'effectue à travers un échange cationique dans les espaces interfoliaires de ces minéraux. C'est ainsi que des argiles intercalées et/ou pontées ont été préparées par intercalation de gros poly cations métalliques et/ou de longues chaînes

hydrocarbonées de tensioactifs. D'autres types d'argiles acides ont été préparés, elles aussi, par attaque acide (HCl ou H₂SO₄).

En outre, d'autres travaux récemment entrepris ont porté essentiellement sur la mise en forme de ces poudres sous formes d'agrégats grossiers (grains, capsules gélifiées,...) afin d'améliorer les paramètres de coulabilité de ces minéraux argileux tout en préservant leurs propriétés adsorptives. Le but principal étant de les utiliser en mode dynamique, dans un premier temps, à l'échelle pilote puis à l'échelle industrielle.

Dans ce qui suit, nous présenterons les différentes familles d'argiles modifiées :

1.2.7.1. Argiles intercalées

Les argiles intercalées (ou pontées) constituent l'une des familles d'argiles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développées par la technologie moléculaire.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Ainsi donc après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous formes de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [44].

Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [45-49].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces nouveaux matériaux. Globalement, elles peuvent être classées en trois grandes catégories : Les complexes organo-argileux (COA), les inorgano-argileux (CIA) et les organo-inorgano argileux (COIA).

La Figure 1.5 suivante montre les différentes étapes de préparation des complexes argileux modifiés.

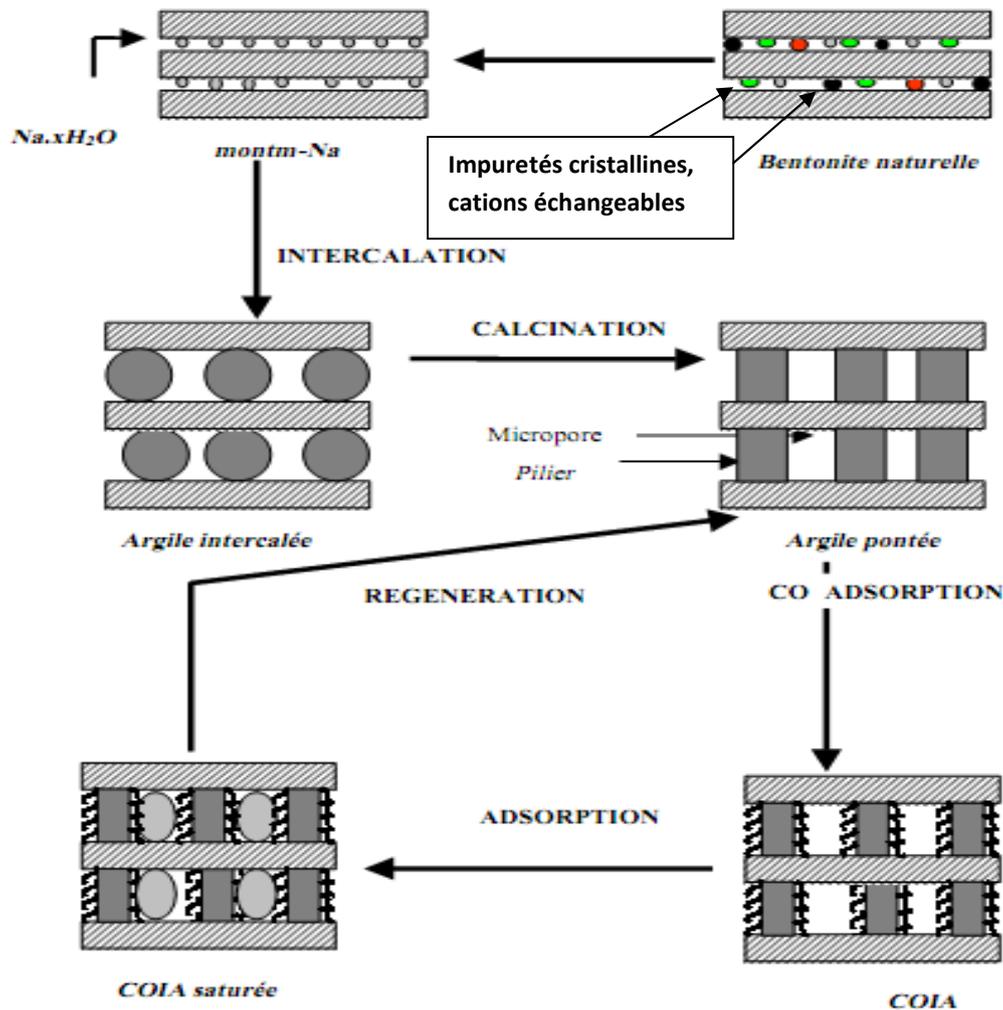


Figure 1.5 : Méthodes de préparation des complexes argileux modifiés [31]

1.2.7.1.1. Complexes COA

De nombreux auteurs [50-53] se sont intéressés à préparer plusieurs complexes organo-argileux en fonction de la nature de l'agent intercalant. Toutes ces modifications ont permis, non seulement, d'espacer les feuillets en fonction de la taille de la molécule intercalante, mais aussi, de transformer le caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile.

Vu l'instabilité thermique de ces supports COA, leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte uniquement à des réactions de températures

inférieures à 300 °C à cause de l'effondrement de la structure microporeuse due à la destruction des intercalaires organiques.

1.2.7.1.2. Complexes CIA

Depuis les années 1970, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre, pour la première fois, en intercalant, par échanges cationiques, certaines argiles de type montmorillonites (ou beidellites) par des polycations hydroxymétalliques. Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Résonance magnétique nucléaire avec rotation autour de l'angle magique) des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si .

Dans ce contexte, plusieurs auteurs se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre leurs feuillets, des polycations d'aluminium [51]; [54-57], de Cr, Zr, Fe ou Ti [58-60].

Les analyses diffractométriques, thermiques et texturales de tous ces complexes inorgano-argileux ont confirmé, non seulement, les intercalations des polycations métalliques avec des espacements basaux variant en fonction de la nature de l'agent intercalant, mais aussi, la création d'un réseau microporeux important et des stabilités thermiques remarquables même à des températures très élevées (>500 °C).

1.2.7.1.3. Complexes COIA

Les complexes organo-inorgano argileux COIA sont préparés par co-insertion de molécules de tensioactifs sur les complexes inorgano-argileux (CIA) afin de conférer à ces matrices des propriétés hydrophobiques et organophiliques importantes. L'hydrophobie de ces matrices s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation. Dans ces supports solides, la majeure partie des ions de tensioactif, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions

de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires qui assurent le grand espacement interlamellaire des feuillets de la montmorillonite [57], [60,61].

En matière d'application de ces matériaux notamment dans le traitement des eaux, de nombreux auteurs ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption, en systèmes mono composés simples et en systèmes binaires, de certains micropolluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

1.2.7.1.3.1. Adsorption en système mono soluté simple

1.2.7.1.3.1.1. Solutés organiques

En systèmes mono-solutés simples, de nombreux laboratoires dans le monde se sont intéressés à effectuer des tests d'adsorption de composés aromatiques hydrosolubles sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques ou non ioniques [62-67].

Par ailleurs, d'autres recherches concernant l'effet de présence de groupements d'acides organiques dans une montmorillonite pontée à l'aluminium ont été effectuées par Papachristodoulou C. A. et al. [68]. Les résultats obtenus ont montré que la dissociation « in situ » de ces groupes augmente le nombre de sites négatifs et peut promouvoir ainsi la capacité de rétention du matériau utilisé.

Dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de chimie industrielle de l'université de Blida a axé ses priorités vers la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM à base d'un matériau local qu'ils ont appelé aussi argiles pontées mixtes. L'application de ces supports COIM a été orientée principalement dans le traitement des eaux, par adsorption aussi bien en système discontinu qu'en dynamique sur lit fixe.

1.2.7.1.3.1.2. Solutés inorganiques

Des études d'adsorption relatives à la rétention des ions inorganiques (métalliques) ont été effectuées par certains auteurs. C'est ainsi que l'adsorption des radionucléides (césium et strontium) sur une argile pontée à l'aluminium a été menée antérieurement par Karamanis et ses collaborateurs [69].

Pour leur part, Lenoble et al. [70] ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur trois argiles à piliers Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et ont constaté que la rétention de l'arsenic vis-à-vis de ces trois matrices préparées est favorisée en milieu acide.

Dans un autre laboratoire, Manohar et al. [71] ont utilisé la bentonite naturelle comme précurseur pour préparer une argile pontée à l'aluminium, qu'ils ont utilisée dans l'adsorption en système discontinu du vanadium à partir d'une solution aqueuse. Le même support a été utilisé dans une autre étude pour l'adsorption du cobalt [72].

En 2009, Pingxiao Wu et al. [73] se sont intéressés à la préparation et la caractérisation d'une argile à pilier de Fer à partir d'une montmorillonite-Ca en utilisant des ultrasons dont le but d'augmenter le pouvoir d'élimination des métaux lourds contenus dans les eaux usées.

De leur côté, Ararem et al. [74], ont étudié l'adsorption du césium sur une mixture de montmorillonite pontée au fer et une goethite. La composition optimale ainsi que l'effet des différents paramètres opératoires ont été étudiés.

1.2.7.1.3.2. Adsorption compétitive

Les effets de co-adsorbat ont été examinés dans l'adsorption compétitive de plusieurs couples d'adsorbat (organo/organique), (inorgano/organique) et (inorgano/inorganique).

Dans ce contexte, des travaux récents, relatifs à l'étude de l'influence des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes

COIA à base de fer et d'aluminium ont été effectués par Bouras et al. [60]. Les résultats ont montré globalement que : (1) la rétention des molécules de PCP dans des systèmes binaires du couple (PCP/AH) est fortement dépendante du pH ; (2) l'adsorption du PCP diminue avec l'augmentation du rapport AH/PCP ; (3) la présence d'AH comme co-adsorbat engendre une sélectivité pour le PCP et (4) la compétition entre le PCP et les AH est beaucoup plus significative sur le support COIA à base de fer.

Par ailleurs, Zermane et al. [75] ont récemment étudié l'influence des acides humiques (AH) sur l'adsorption du jaune basique (BY28) sur un complexe COIA à base de fer et deux oxy) hydroxydes de fer à savoir la goethite et l'oxy) hydroxyde de fer amorphe (HFO). Les expériences d'adsorption compétitive ont été effectuées à différents pH et rapports (BY28/AH). Les résultats obtenus ont révélé que la présence des AH affecte considérablement la capacité d'adsorption du BY28 sur les trois supports utilisés.

1.2.7.2. Mise en forme des argiles

Dans les procédés basés sur l'adsorption, les argiles modifiées sous forme de poudre par pontage et pontage mixte ont été largement étudiées et ont attiré une attention particulière en raison de leurs potentiels d'applications technologiques. Seulement, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques restent confrontées à plusieurs inconvénients liés essentiellement à la taille de leurs particules souvent très réduites. C'est pourquoi, elles nécessitent des mises en forme afin d'obtenir de grosses particules d'agrégats plus ou moins résistantes et de tailles uniformes. Ainsi donc, plusieurs mises en forme de ces poudres à base d'argiles modifiées ont été proposées. Nous les présenterons de la manière suivante :

1.2.7.2.1. Granulation

La granulation, selon l'encyclopédie de la technologie pharmaceutique, est un procédé d'agrandissement de taille par lequel de petites particules s'agglomèrent dans de plus grands agrégats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains [76,77].

Selon les conditions de fonctionnement et les propriétés physico-chimiques des particules à granuler et de la phase liante, l'évolution des propriétés des grains pendant la granulation est généralement contrôlée, à l'intérieur du granulateur, par une combinaison des trois opérations suivantes : (1) mouillage et nucléation, (2) croissance et consolidation et (3) fractionnement et attrition [78].

Dans une étape de granulation, l'objectif principal attendu est surtout lié à l'amélioration des propriétés physiques (comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité) du mélange.

Dans ce contexte, Cheknane et al. [79] se sont intéressés récemment à granuler des poudres de complexes organo-inorganiques à base de piliers d'aluminium, symbolisées par (COIAP-Al) en utilisant la silicone comme agent liant. Dans leur préparation, ils ont utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant différents paramètres notamment la concentration du liant, le rapport solide/liquide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption, en discontinu puis en continu de certains effluents issus des industries textiles et de tanneries en Algérie [80,81].

1.2.7.2.2. Encapsulation

De nombreux auteurs ont investi une autre voie qui consiste à mettre en forme par encapsulation de poudres de matériaux adsorbants au sein de billes d'alginate hydrophobes et organophyles comme les charbons actifs [82], les biosorbants [83] et les argiles pontées [84,85].

En effet, ces sphères gélifiées hydrophobes de tailles uniformes semblent offrir des avantages liés, non seulement, à la teneur élevée en composants actifs et à leurs grandes porosités, mais aussi, à leur récupération facile après usage et saturation des eaux par une simple séparation solide-liquide.

Dans leurs travaux, M. Lezehari et al. [84] ont utilisé des sphères gélifiées à base d'argiles pontées et d'alginate (CIA-Alginate, COIA-Alginate) dans des tests

d'adsorption, en systèmes discontinus du pentachlorophénol (PCP) et de la safranine. Les capacités maximales d'adsorption enregistrées à l'issue de cette étude étaient d'environ 600 et 700 mg g⁻¹, respectivement pour le PCP et la safranine.

En 2012, la même équipe a étudié l'adsorption du PCP sur lit fixe à base de ces billes gélifiées en examinant les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale de PCP et du débit d'alimentation [85]. Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption du PCP décroît dans le sens COIA-Alginates > CIA-Alginates.

1.2.7.2.3. Revêtement

Afin de renforcer la capacité de rétention des argiles vis-à-vis des polluants notamment les métaux lourds, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la modification de différentes surfaces solides par des oxydes de fer, de magnésium ou encore d'aluminium.

Ces oxydes sont considérés aujourd'hui comme de bons précurseurs quant à l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse en raison de leurs surfaces spécifiques relativement élevées, de leur structure microporeuse, et de l'affinité des groupements hydroxyles, qu'ils contiennent, envers les cations métalliques.

Ce procédé connu sous le nom de revêtement (coating) est basé sur la technique de précipitation en milieu alcalin de l'oxyde de métal utilisé à cette fin.

En 2009, Eren et al. [86] ont étudié l'adsorption du cuivre sur une bentonite enrobée par des oxydes de magnésium en solution aqueuse. Les travaux ont été réalisés en examinant les effets du temps de contact, de la concentration initiale, du pH et de la température.

Dans une autre étude, Luiz et al. [87] ont procédé à la combinaison d'une bentonite et d'oxydes de fer afin d'étudier l'adsorption des cations bivalents (Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺), en solution aqueuse. Il a été constaté que l'insertion des

oxydes de fer dans la bentonite augmente le pouvoir de rétention de ces éléments étudiés.

Dans un autre laboratoire, Mao-Xu et al. [88] ont préparé, par revêtement, trois composites à base de montmorillonite et de dioxyde de manganèse (MnO_2) à différents rapports massiques, qu'ils ont testé avec succès dans la décoloration, en mode batch, du bleu de méthylène.

Dans ce même contexte, Runping et al. [89,90] ont synthétisé des composites de zéolithe revêtue par des oxydes de magnésium. L'application a été orientée dans l'élimination par adsorption dynamique des cations Cu^{2+} et Pb^{2+} en solution aqueuse.

Dans ce même laboratoire, d'autres études ont été effectuées en 2008 sur l'adsorption, en mode dynamique, du cuivre sur des grains de zéolithe enrobée par des oxydes de fer. Les études ont porté essentiellement sur les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale et du débit d'alimentation.

Pour leur part, Sanghamitra et Gupta [91] ont utilisé des grains à base de ciment revêtus par des couches d'oxydes de fer dans l'élimination, par adsorption dynamique sur lit fixe, de l'arsenic (As^{+3}) en solution aqueuse.

En 2010, Silvio et al. [92] ont étudié l'adsorption du Mn^{2+} sur zéolithes enrobées par des oxydes de manganèse. Les résultats obtenus ont révélé une capacité de rétention de l'ordre de 1,1 meq/g d'adsorbant à pH neutre.

1.2.7.3. Activation acide

Le traitement des minéraux argileux avec des acides forts et généralement à haute température est connu sous le nom de l'activation acide. Ce processus conduit, non seulement, à l'élimination de plusieurs phases minérales, mais aussi, à la dissolution partielle des couches externes ce qui augmente considérablement la surface spécifique des minéraux argileux [93-95].

Le changement de surface et la structure poreuse de l'argile dû à l'activation acide dépend du type d'argile, de la composition chimique globale, du type d'acide, de la température, de la durée du processus et d'autres facteurs environnementaux [96].

Le dépeuplement de la couche octaédrique de la montmorillonite mène à différents niveaux de décomposition structurale et ce en fonction de la résistance individuelle à l'attaque acide qu'exhibe le minéral argileux initial [97,98].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [99] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation d'environ cinq fois leurs surfaces spécifiques.

Du point de vue application, les argiles acides ont été utilisées dans l'adsorption de plusieurs solutés. C'est ainsi qu'en 2004, des tests d'adsorption de deux colorants acides rouge et bleu de grade commercial symbolisés par (AR57) et (AB294) ont été effectués sur une bentonite activée en solution aqueuse par Safa et al. [100]. Dans cette étude, les effets du temps de contact, du pH et de la température ont été étudiés.

Dans une autre étude, Aytas et al. [101] ont mené une étude portant sur l'adsorption de l'uranium U(VI) sur une bentonite activée. Les effets de différents paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale et la température sur le taux de rétention de l'uranium ont été examinés.

En 2009, Ali Riza Kul et Hülya Koyuncu [102] ont étudié, pour leur part, la cinétique d'adsorption et la thermodynamique de l'adsorption des ions de Pb^{2+} sur une bentonite naturelle activée.

Dans un autre laboratoire, Yuxin Ma et al. [103] se sont intéressés à l'adsorption des fluorures sur une bentonite activée en modes statique et dynamique. Les résultats obtenus ont montré qu'une rétention maximale a été obtenue à un pH de 4,9 pour un temps d'équilibre de 40 minutes. Les tests menés sur colonne ont révélé globalement l'efficacité de la matrice étudiée.

1.3. Adsorption

L'adsorption est un phénomène complexe au cours duquel des solutés nommés adsorbats présents dans une phase fluide, liquide ou gazeuse, viennent se fixer sur la surface interne d'un solide poreux appelé adsorbant (sol, charbon actif, zéolite, oxyde métallique, résidus divers).

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 [104].

- Adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des forces inter moléculaires de faible énergie telles que les liaisons de Van der Waals ou électrostatiques. Les interactions sont réversibles et ce type d'adsorption n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption pour la physisorption est au plus quelques kcal/mol. Ce type d'adsorption est stable seulement à des températures inférieures à 150 °C [105].
- Adsorption chimique (ou chimisorption) est basée sur des forces de natures covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les effets sont souvent irréversibles. En outre, la chimisorption est plus exothermique que la physisorption (40 à 200 kJ.mol⁻¹).
- Adsorption électrostatique (ou échange ionique) est régie par les forces d'attraction coulombiennes entre les ions et les groupes fonctionnels.

Les caractéristiques les plus importantes de la physisorption et la chimisorption sont présentées dans l'appendice C.

1.3.1. Cinétique d'adsorption

Le transfert et l'adsorption d'un soluté sur la surface interne de l'adsorbant d'après Weber et Smith [106], s'effectuent selon une succession de quatre principales étapes comme l'indique la Figure 1.6 :

- Première étape : Transfert du soluté de la phase liquide externe vers le film de liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
- Seconde étape : Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant
- Troisième étape : Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Chacune de ses étapes peut contrôler la cinétique globale d'adsorption et peut être limitante. De plus, plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes discontinus permet d'identifier la ou les étape (s) limitante (s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

1.3.1.1. Transfert externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide.

L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant. 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. Elle est donnée par la relation suivante [107]:

$$L n \left[\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right] = k_f \left(\frac{a}{V} \right) t = k_f t \quad (1.10)$$

où

C_e : représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg L^{-1}), a : aire de l'interface solide/liquide (m^2), V : volume de solution (L) et k_f : coefficient de transfert externe (m min^{-1}).

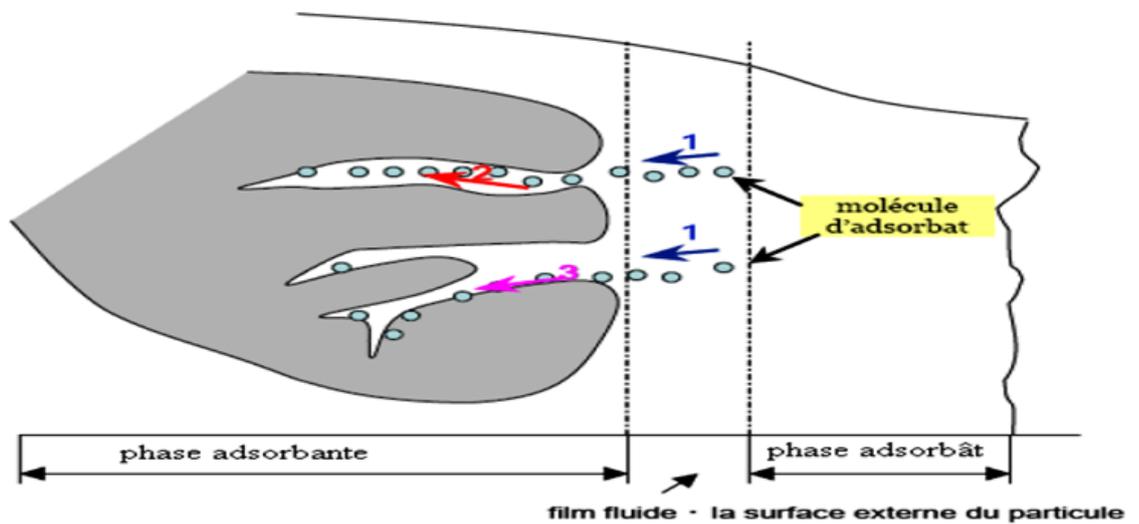


Figure 1.6 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith [106]

1.3.1.2. Transfert intra-particulaire

Dans le cas du transfert de matière interne, le soluté migre d'abord à l'intérieur des pores, au sein du liquide intraparticulaire avant d'être adsorbé. Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment ceux liés aux diamètres des pores de l'adsorbant et à la taille de l'adsorbât.

En adaptant cette approche, Weber et Morris [108] se sont parvenu à déterminer la vitesse d'adsorption de certains composés aromatiques simples sur charbon actif en appliquant la relation suivante :

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad (1.11)$$

Où

q_t : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg g^{-1}) et

k_p : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$).

1.3.1.3. Réaction de surface

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Les modèles les plus souvent cités dans la bibliographie sont ceux liés aux lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre. L'expression du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, développée par Lagergren [109], est de la forme suivante:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.12)$$

Où

q_e et q (mg g^{-1}) représentent respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » ; k_1 (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 est la suivante [103]:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (1.13)$$

Où

k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

1.3.2. Equilibres et isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption correspondent à l'état d'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration en phase liquide C_e et la concentration en phase solide q_e obtenue après un temps de contact supposé infini.

L'utilisation d'isothermes d'équilibre permettra de diagnostiquer la nature du phénomène de l'adsorption. Selon la classification de l'IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) [110], cinq formes d'isothermes peuvent être distinguées dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse comme le montre l'appendice C. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique. Lorsqu'il s'agit d'une adsorption d'un soluté unique en solution aqueuse, l'isotherme suit très souvent le comportement de type Langmuir ou Freundlich.

1.3.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle simple et très largement utilisé est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- ✓ Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre, La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide à l'équilibre q_e (mg g^{-1}) est exprimée par la relation suivante [105]:

$$\frac{q_e}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.14)$$

Où

Q_m représente la capacité finale d'adsorption et K la constante d'équilibre correspondant au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

Il existe un paramètre d'équilibre La appelé aussi facteur de séparation. Il est exprimé par la relation suivante:

$$La = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (1.15)$$

Le comportement et la faisabilité de l'isotherme dépendent de la valeur que prend le facteur La , l'isotherme est : non favorable ($La > 1$), linéaire ($La = 1$), favorable ($0 < La < 1$) ou irréversible ($La = 0$).

On obtient la forme adimensionnelle de l'équation de Langmuir suivante :

$$Y = \frac{X}{La + (1 - La)X} \quad (1.16)$$

D'où

$$La = \frac{X(1 - Y)}{Y(1 - X)} \quad (1.17)$$

Avec

$$Y = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (1.18)$$

$$X = \frac{C_e}{C_0} \quad (1.19)$$

1.3.2.2. Modèle de Freundlich

Les adsorbants qui suivent l'isotherme de Freundlich sont supposés avoir une surface hétérogène constituée de sites avec différents potentiels d'adsorption [111]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- ✓ Adsorption de nature physique en sites localisés,
- ✓ Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- ✓ Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante [105]:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1.20)$$

Où :

K_F : la constante de Freundlich,
n: le coefficient de Freundlich.

En appliquant l'équation 1.21 pour ($C_e=C_0$), on obtient :

$$q_m a x = K_F C_0^n \quad (1.21)$$

D'où

$$Y = X^n \quad (1.22)$$

Généralement, une isotherme est favorable lorsqu'elle prend la forme concave, tandis qu'elle est considérée défavorable lorsqu'elle prend la forme convexe comme le montre l'appendice C.

1.3.2.3. Modèle de Redlich-Peterson

Ce modèle est utilisé dans les systèmes monosolutés simples à trois paramètres. Il est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature car il peut s'appliquer sur une large gamme de concentrations.

De plus, ce modèle empirique utilise la combinaison des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale, le modèle a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression élargie à la phase liquide est de la forme suivante [112]:

$$Q_e = \frac{A C_e}{[1 + K_L C_e^n]} \quad (1.23)$$

Où :

A et K_L : les constantes de Redlich-Peterson,
 K_L : la constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$),
n: le coefficient de Freundlich.

1.3.2.4. Systèmes multi solutés

De nombreux modèles permettant de décrire ce type de systèmes ont été proposés. Ils dérivent le plus souvent des relations d'équilibre notamment ceux des systèmes monocomposés simples. En systèmes multicomposés, l'application des différents modèles de compétition nécessite donc la détermination préalable des paramètres d'équilibre, comme $q_{m,i}$ et $K_{L,i}$ (obtenus par l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et n_i (déduts du modèle de Freundlich), de chaque adsorbant présent dans les systèmes monosolutés simples.

Dans cette étude, nous nous limitons à présenter deux modèles de compétition les plus couramment utilisés dérivant des équations de Freundlich et de Langmuir.

1.3.2.4.1. Modèle compétitif de Freundlich (Sheindorf)

L'équation de ce modèle dérive de l'équation de Freundlich. Elle est présentée sous la forme suivante [112]:

$$Q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left[\sum_{j=1}^N a_{i,j} C_{e,j} \right]^{n_i - 1} \quad (1.24)$$

Où:

$K_{F,i}$, n_i : représentent les constantes de Freundlich de l'adsorbant (i) en système mono-composé simple

N : représente le nombre de composés présents dans le mélange

a_{ij} : représente le coefficient de compétition entre les adsorbants i et j.

1.3.2.4.2. Modèle de Langmuir étendu

En supposant que les sites de surface sont tous homogènes et que la compétition ait lieu pour les mêmes sites de surface, l'équation du modèle de Langmuir étendu pour un système multi composés s'écrit de la manière suivante [113]:

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (1.25)$$

Où les paramètres suivants représentent:

$C_{e,i}$: la concentration en phase liquide du composé i dans la mixture à N solutés (mg L^{-1}) $K_{L,i}$ (L mg^{-1}) et $q_{\max,i}$ (mg g^{-1}): les paramètres de Langmuir liés au système mono-composé (i).

1.3.3. Adsorption dynamique en système continu

1.3.3.1. Analyse des données

Les courbes de percée sont exprimées en terme de concentration normalisée définie comme étant le rapport de concentration du soluté dans l'effluent à la concentration du soluté initiale (C_t/C_0) en fonction du temps ou de volume d'effluent (V_{eff}) pour une hauteur de lit donnée (h).

Les temps de rupture « t_r » et de saturation « t_s » correspondant respectivement à des concentrations de sortie égales, conventionnellement, à $0,02 C_0$ et $0,9 C_0$ ont été utilisés pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant sous diverses conditions.

La capacité maximale de la colonne (q_{tot}), pour une concentration initiale et un débit d'alimentation donnés, est égale à l'aire sous la courbe de la concentration du polluant adsorbé C_{ads} ($C_{\text{ads}}=C_0-C$) en fonction du temps. Elle est calculée comme suit:

$$q_{\text{tot}} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^{t_{\text{tot}}} C_{\text{ads}} dt \quad (1.26)$$

La masse totale de soluté arrivé à la colonne est calculée à partir de l'équation suivante:

$$W_{\text{tot}} = \frac{C_0 Q t_{\text{tot}}}{1000} \quad (1.27)$$

La capacité d'adsorption à l'équilibre $q_{\text{éq}}$ est calculée comme suit:

$$q_{\text{éq}} = \frac{q_{t o t}}{M} \quad (1.28)$$

La performance de la colonne exprimée par le taux de rétention $R(\%)$ peut être calculée à partir de l'équation suivante:

$$R(\%) = \frac{q_{t o t}}{W_{t o t}} \times 100 \quad (1.29)$$

Le processus d'échange se produit dans une région restreinte du lit appelé la zone de transfert de masse ou zone d'adsorption qui représente la couche entre la zone de lit d'équilibre et de la zone du lit inutilisée. Pendant le processus, cette zone se déplace dans le sens de l'écoulement et atteint la sortie.

Le temps requis pour la zone d'adsorption pour parcourir sa propre hauteur une fois qu'elle s'est établie est la suivante :

$$t_Z = \frac{V_s}{Q} \quad (1.30)$$

La hauteur de la zone d'adsorption h_Z et sa vitesse de déplacement U_Z le long du lit sont exprimées respectivement par les équations suivantes:

$$h_Z = U_Z t_Z \quad (1.31)$$

$$U_Z = \frac{h}{t_e - t_f} \quad (1.32)$$

Le temps requis pour la zone d'adsorption pour se former « t_f » se calcule selon la relation suivante:

$$t_f = (1 - F)t_Z \quad (1.33)$$

Où F est la fraction de la capacité résiduelle de la zone d'adsorption ; elle est exprimée par:

$$F = \frac{S_Z}{S_{m a x}} = \frac{\int_{V_b}^{V_e} (C_0 - C) dV}{C_0(V_e - V_b)} \quad (1.34)$$

1.3.3.2. Modélisation dynamique

Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée (Figure 1.7).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- ✓ Le temps d'une courbe de percée en t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- ✓ La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

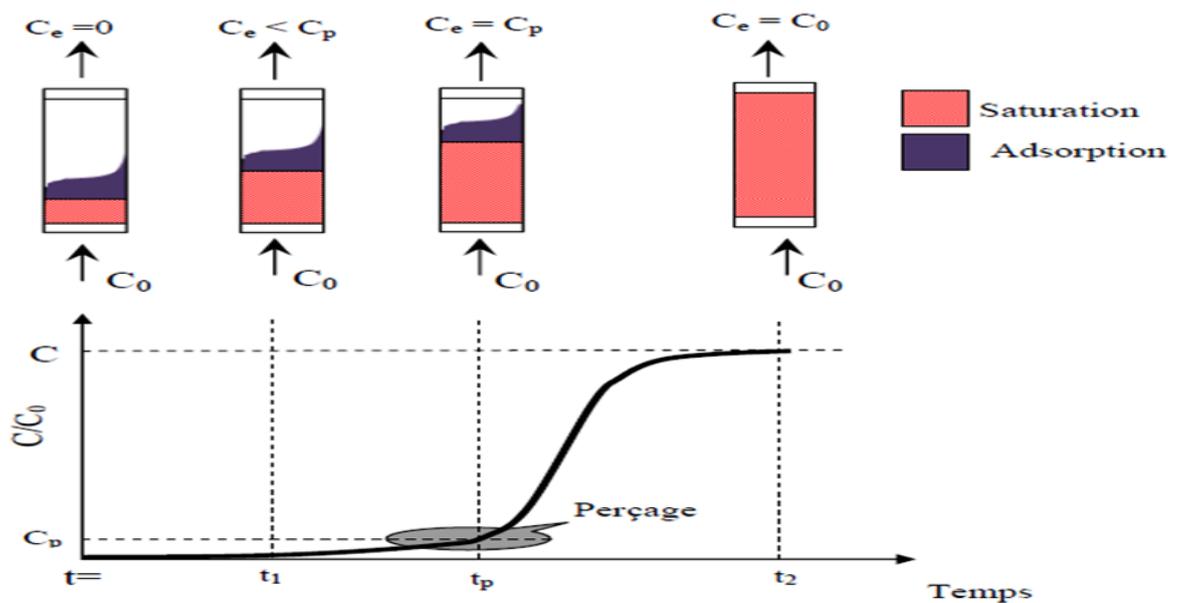


Figure 1.7 : Suivi de l'adsorption en lit fixe [79]

L'allure de la courbe de percée dépend de plusieurs facteurs que nous citons comme suit:

- ✓ Equilibre d'adsorption ;
- ✓ Cinétique d'adsorption ;
- ✓ Paramètres hydrodynamiques du réacteur.

A ce stade, il est important de noter que les paramètres influençant l'équilibre de l'adsorption dynamique en lit fixe sont les mêmes que ceux développés précédemment dans le cas des réacteurs discontinus. La prédiction de courbe percée (profil de la concentration en fonction du temps) pour un effluent présente une étape très importante pour une conception réussie d'un processus d'adsorption dynamique en lit fixe.

Les considérations de base à en tenir compte pour une conception efficace d'un processus d'adsorption dynamique sont les suivantes : bilan de matières, cinétique d'adsorption et isotherme d'adsorption [105].

1.3.3.2.1. Modèle d'onde à profil constant

Bien que de nombreux modèles sont disponibles pour prédire la dynamique d'un lit fixe, la théorie de propagation non linéaire d'ondes constitue une méthode simple pour estimer le temps de rupture d'une colonne pour tous les types d'isothermes d'adsorption [114].

Les hypothèses de la vitesse de transfert de masse infini et de l'équilibre local appuyant la théorie de propagation non linéaire d'onde n'étant toujours pas réunies. Une approche connue sous le nom du modèle d'onde à profil constant combinée aux isothermes de Freundlich ou Langmuir a été proposée afin de prévoir les courbes de percée relatives aux procédés d'adsorption sur lit fixe [115,116].

Pour un modèle d'onde à profil constant combiné à l'équation de Freundlich, la relation permettant de prédire les courbes de percée est la suivante [117] :

$$t = t_{1/2} + \left(\frac{\rho_b q_0}{\varepsilon K_L a C_0} \right) \left[\ln 2x - \left(\frac{1}{n-1} \right) \ln \left(\frac{1-x^{n-1}}{1-(2)^{1-n}} \right) \right] \quad (1.35)$$

Par combinaison avec l'équation de Langmuir, on obtient l'expression suivante [117]:

$$t = t_{1/2} + \left(\frac{\rho_b q_0}{\varepsilon K_L a C_0} \right) \left[\ln 2x + \left(\frac{1}{1 + K C_0} \right) \ln \left(\frac{1}{2(1-x)} \right) \right] \quad (1.36)$$

Où:

$t_{1/2}$ est la moitié du temps de percée ; ρ_b est la masse volumique du lit ; q_0 est la capacité d'adsorption à l'équilibre ; C_0 est la concentration d'entrée du polluant ; K_L est la constante de Langmuir ; K_L est le coefficient global de transfert de masse en phase liquide ; a est l'aire de contact par unité de volume du lit ; n est la constante de Freundlich et x est la concentration normalisée (C/C_0).

1.3.3.2.2. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est l'un des modèles les plus utilisés dans la théorie des performances des colonnes (Thomas) [118]. En pratique, le modèle est utilisé pour tout type d'équilibre. Par ailleurs, ce modèle simple de conception ignore la résistance de transfert de masse intra particulaire et la résistance externe (film fluide) en admettant ainsi que le soluté est adsorbé directement sur la surface du solide. Cela signifie que le taux d'adsorption est contrôlé par la réaction de surface entre l'adsorbat et la fraction fraîche de l'adsorbant [119,120].

L'expression par Thomas est formulée comme suit:

$$\frac{C}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_0 M}{Q} - K_{th} C_0 t\right)} \quad (1.37)$$

Où :

K_{th} : représente la constante de Thomas (en $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$); q_0 : la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant (mg g^{-1}) et Q : le débit volumique de l'effluent (mL min^{-1}).

1.3.3.2.3. Modèle d'Adams-Bohart (BDST)

Bohart et Adams [121] ont étudié l'adsorption dynamique de certaines molécules organiques sur charbon actif. Ces auteurs ont établi des équations en supposant une forme symétrique de la courbe de fuite, c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé

sur chaque particule d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle d'adsorbant en fonction du temps ($\partial q/\partial t$) est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption.

$$\partial q / \partial t = -K q C \quad (1.38)$$

Ainsi donc, la concentration du soluté dans le liquide à une distance x du filtre diminue selon la formule suivante :

$$\partial C / \partial h = -\frac{K}{u} q C \quad (1.39)$$

La résolution de ce système d'équations différentielles conduit à l'équation d'Adams-Bohart suivante :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \ln \left(e^{K N_0 h / u} - 1 \right) - K C_0 t \quad (1.40)$$

Généralement $e^{K N_0 h / u} \gg 1$, ce qui donne :

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} \left[h - \frac{u}{K N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \right] \quad (1.41)$$

Avec :

$$h_0(t = 0) = \frac{u}{K N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (1.42)$$

Où :

h_0 représente la hauteur minimale de lit pouvant produire un effluent de concentration C , u est la vitesse d'écoulement (cm min^{-1}). Cette relation a été utilisée par Hutkins [122] sous le nom de BDST « Bed Depth Service Time » ou la variation du temps de service t en fonction de la hauteur du lit h prend la forme d'une droite.

$$t = ah + b \quad (1.43)$$

$$\text{Avec } a = \frac{N_0}{C_0 u}, \quad b = \frac{1}{K C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$$

Le modèle BDST constitue une approche très simple. Il permet une prédiction rapide de la performance d'un d'adsorbant, bien qu'il soit limité aux processus de courte durée puisqu'il néglige la diffusion et la résistance intra particulaire externe. En outre, ce modèle suppose que la capacité d'adsorption du lit reste constante le long du processus ce qui n'est pas vrai dans la plupart des cas [123].

1.3.3.2.4. Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson [124] ont établi en 1984 un modèle théorique permettant de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle est moins complexe et ne requiert pas de données relatives aux caractéristiques de l'adsorbat ni aux propriétés physiques du lit d'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption dans un système mono composé simple, l'équation du modèle de Yoon et Nelson s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(K_{YN} t - \tau K_{YN}) \quad (1.44)$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_{YN} : la constante de réaction

τ : le temps auquel 50 % du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne.

Le calcul des courbes de percées théoriques nécessite néanmoins la détermination, par voie expérimentale, de paramètres K_{YN} et τ pour le soluté.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Préparation des adsorbants

Les deux supports utilisés dans cette étude sont à base d'une montmorillonite algérienne sodique désignée par Mt-Na (bentonite provenant du gisement de Roussel Maghnia-Algérie) et un (oxy) hydroxyde de fer. Ainsi donc, deux types d'adsorbants sont préparés :

- ✚ Le premier support, sous forme de poudre, est préparé par pontage au fer de la matrice Mt-Na.
- ✚ Le deuxième, sous forme de grains, est préparé par revêtement de la matrice Mt-Na avec l' (oxy) hydroxyde de fer.

Les deux adsorbants obtenus seront désignés respectivement par Montm-Fe et Mt-Fe.

2.1.1. Purification de la bentonite

Toutes les expériences menées lors de cette étude ont été réalisées sur un même lot de matériau. Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique Mt-Na.

L'opération consiste à disperser une quantité de bentonite dans un volume d'eau déionisée (1 à 2 % p/p) que nous homogénéisons par agitation mécanique pendant une durée de trois heures. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (Riedel-de Haën) 1 M et la suspension est soumise, de nouveau, à une agitation pendant trois heures de contact. Ce traitement est répété plusieurs fois afin de s'assurer de l'échange ionique désiré.

Cette opération est suivie par des lavages successifs avec l'eau déionisée. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant le minéral désiré (<2 μm). Cette opération est poursuivie autant de fois jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonitique.

Les montmorillonites sodiques « Mt-Na » en suspension ainsi obtenues, après chaque lavage, sont centrifugées puis mises dans des sacs à dialyse en membranes d'acétate de cellulose (cellophane). Ces derniers sont plongés dans des récipients remplis à moitié par de l'eau déionisée afin d'éliminer les ions chlorures en excès. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique pourrait être libérée et viendrait occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na. Les différentes étapes d'homoionisation sodique et de lavage de la bentonite utilisée sont rassemblées dans un organigramme en appendice D.

2.1.2. Intercalation de la montmorillonite Mt-Na

2.1.2.1. Préparation des solutions pontantes

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante désignée par PCBF (polycations à base de fer) selon les conditions ci-dessous optimisées antérieurement [31].

- Rapport molaire OH / Fe = 2
- Concentration finale en fer = 0,2 M

La préparation de cette solution consiste à titrer une solution de chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) de concentration initiale 0,43 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (Riedel-de Haën) de concentration 0,75 M sous une agitation rapide et puissante afin d'éviter une sur-alcalinité locale; celle-ci peut déclencher, en effet, la formation du précipité de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit discontinu de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$. La solution pontante notée PCBF fournissant des cations de type " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ " est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 10 jours ; celui-ci a été optimisé antérieurement [31].

2.1.2.2. Intercalation des argiles

Le but de cette opération est de synthétiser des complexes adsorbants de type montmorillonite – hydroxyde de fer ou (montmorillonite intercalée au fer) qui se caractérisent par une importante surface spécifique et une grande stabilité thermique. Les conditions optimales d'intercalation utilisées sont les suivantes [31] :

- Rapport Fe/Mt-Na = 5 mmoles g^{-1}
- Suspension montmorillonitique à 0,5 %
- Age de la solution PCBF mise en obscurité = 10 jours

A la fin du titrage, le mélange est soumis à une filtration afin de récupérer les complexes montmorillonitiques déjà floкулés. Après filtration sous vide et plusieurs lavages à l'eau déionisée, les montmorillonites intercalées notées Montm-Fe sont séchées dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une durée de 72 heures [31].

2.1.3. Traitement par revêtement de la Mt-Na

Les matériaux composites sont préparés à partir d'une solution contenant un mélange de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) et le précurseur Mt-Na, en utilisant une méthode de précipitation alcaline modifiée basée sur les travaux de Eren et al. [86].

La figure 2.1 montre le schéma de synthèse des matrices préparées selon la méthode suivante : Une masse (m) de Mt-Na séchée au préalable à 110 °C pendant 1h est mélangée avec un volume (v) d'une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration (C). Après agitation dans un bain à 70 °C, le mélange obtenu est titré goutte à goutte avec un volume (v') de base NaOH de concentration (C').

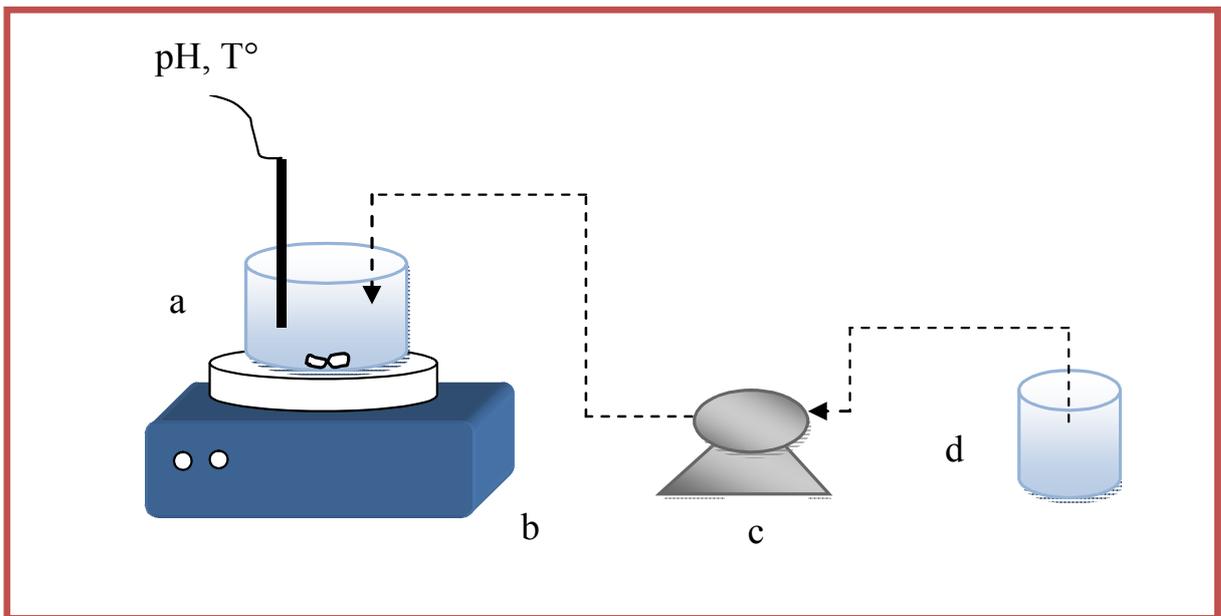


Figure 2.1 : Schéma de synthèse du composite Mt-Fe

(a) : Mixture (Mt-Na et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; (b) : Agitateur magnétique ; (c) Pompe péristaltique ; (d) Solution de NaOH

Les trois matrices adsorbantes, obtenues pour des rapports massiques (Mt-Na/Fe) comme le montre le tableau 2.1 ci-dessous, sont notées Mt-Fe₁₁, Mt-Fe₂₁ et Mt-Fe₃₁. Elles correspondent respectivement aux rapports massiques Mt-Na/Fe = 1:1, 2:1 et 3:1.

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales de revêtement des argiles utilisées

Paramètre	Mt-Fe ₁₁	Mt-Fe ₂₁	Mt-Fe ₃₁
(Mt-Na/Fe) (g g ⁻¹)	1 / 1	2 / 1	3 / 1
$m_{\text{Mt-Na}}$ (g)	12	12	12
m_{Fe} (g)	12	6	4
[Fe] (M)	1	1	1
[OH] (M)	3	3	3

Après réaction, le mélange liquide obtenu est soumis à plusieurs opérations successives suivantes [89] :

- Calcination progressive (~ 10 °C / min) sous air dans un four à moufle (type TCW 02230110) à 500 °C pendant 4 heures,
- Refroidissement à l'air libre,
- Lavage plusieurs fois à l'eau deionisée jusqu'à pH= 7,
- Dialyse jusqu'à la disparition des chlorures,
- Séchage sous air dans une étuve (type Memmert UNB400) à 110 °C pendant 2 heures,
- Stockage dans des flacons sombres pour les futures utilisations.

Après calcination, il apparaît que les polycations à base de fer présents dans la montmorillonite se décomposent pour donner des phases Fe_2O_3 , H_2O et des protons H^+ . Dans ces conditions, la C.E.C originale est reprise par ces protons ; qui à leur tour, migrent en partie vers la couche octaédrique de la montmorillonite.

Les groupements hydroxyles partiellement neutralisés, sont coordonnés au magnésium, à l'aluminium ou à d'autres atomes de métaux octaédriques de structure. Ce phénomène de migration est fondamentalement responsable de la perte de la C.E.C du produit calciné du à l'inaccessibilité de ces protons dans les phénomènes d'échange d'ions.

2.2. Méthodes de caractérisation

2.2.1. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (C.E.C) et la surface spécifique (S_s)

Les mesures de la CEC des matériaux solides peuvent s'effectuer par emploi de plusieurs méthodes à savoir l'adsorption du chlorure de césium (CsCl), du complexe éthylène diamine de cuivre ou du cobalt, du chlorure de strontium (SrCl_2) ou du bleu de méthylène.

Dans cette étude, nous avons utilisé le protocole dit au bleu de méthylène (BM) qui est inspirée d'une technique appelée « spot technique » obéissant aux normes européennes [125]. Cette technique utilise des suspensions aqueuses

permettant aux minéraux argileux de se gonfler et par conséquent d'offrir un maximum de surface d'interaction. La procédure est décrite comme suit [126]:

Une solution de bleu de méthylène (Sigma-Aldrich), à une concentration de 5 g L^{-1} , est ajoutée en incréments de 1 mL à un volume de 100 mL d'une suspension du minéral étudié (10 g L^{-1}). L'opération est soumise à une agitation continue pendant une période de 10 minutes.

Après chaque période (10 min), une goutte de la suspension est prélevée par immersion de l'extrémité d'une tige en verre. L'extrémité mouillée est ensuite mise en contact avec un papier filtre (type Prolabo Laurent) formant ainsi, un cercle bleu. La saturation du solide étudié « end point » est atteinte dès qu'il y'a apparition d'un anneau bleu autour du cercle formé initialement. Cet anneau correspond au bleu de méthylène non réagi.

Le volume total de la solution de bleu de méthylène ajouté dans ce processus sert à calculer la capacité d'échange cationique et la surface spécifique en utilisant les deux équations suivantes [125,126] :

$$C E C(m E q/ 100g) = \frac{m_{B M}}{M_{B M}} \times \frac{100}{m_{s o l i d e}} \quad (2.1)$$

$$S_s(m^2 g^{-1}) = \frac{m_{B M}}{M_{B M}} \times A_v \times A_{B M} \times \frac{1}{m_{s o l i d e}} \quad (2.2)$$

Où les paramètres suivants représentent:

m_{BM} : masse totale de BM ajoutée (g)

m_{solide} : masse du solide étudié (g)

M_{BM} : masse moléculaire du BM ($319,87 \text{ g mol}^{-1}$)

A_v : nombre d'Avogadro

A_{BM} : aire occupée par une molécule de BM ($\sim 130 \text{ \AA}^2$)

2.2.2. Point de charge nulle (pH_{PCN})

L'une des caractéristiques de la surface des minéraux est leur point de charge nulle (PCN). Il correspond à la valeur de pH pour laquelle le nombre de sites de

surface sous forme protonée est égal au nombre de sites de surface sous forme déprotonée. Le point de charge nulle des différents matériaux a été déterminé expérimentalement soit par (1) l'intersection des courbes de titrages potentiométriques obtenues pour différentes forces ioniques, ou soit par (2) des mesures de mobilité électrophorétique et plus récemment par, (3) la méthode des titrages en masse [127-130].

Dans ce travail, nous avons déterminé le PCN des matériaux utilisés par titrages en masse. Cette méthode consiste à mettre des quantités croissantes de solide dans un volume donné de solution aqueuse. Ainsi donc, au fur et à mesure que la quantité de solide augmente, la valeur du pH change et tend vers une valeur constante ; celle-ci correspondra donc au PCN du solide.

Les expériences de titrage en masse, à température ambiante, ont été effectuées en introduisant des quantités croissantes du solide étudié dans 50 mL d'une solution de NaNO_3 (0,1M) dans des tubes en Téflon de manière à obtenir les teneurs massiques suivantes : 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 5; 7 et 10 %.

Les tubes sont soumis à agitation pendant une durée de 24 heures. La lecture des valeurs de pH est effectuée après bullage d'hélium pendant 30 min afin de dégager le gaz CO_2 encore présent en solution.

2.2.3. Propriétés acido-basiques de surface

La détermination des caractéristiques acido-basiques d'un solide et en particulier sa charge de surface permet une description des différents sites de surface susceptibles d'interagir avec les cations. D'un autre côté, l'obtention des données quantitatives des propriétés acido-basiques est nécessaire pour modéliser les réactions de complexation du cation étudié par l'argile en prenant en compte les réactions avec les protons. Par ailleurs, la connaissance des constantes d'acidité de surface des solides permet, non seulement, de connaître la spéciation des fonctions de surface des adsorbants, mais aussi, de calculer les constantes de complexation des cations avec ces solides.

Dans nos travaux, les propriétés acido-basiques de surface des supports Mt-Na et Mt-Fe ont été déterminées par titrage potentiométrique. Ces titrages peuvent être effectués de deux façons : (1) en réalisant deux titrages, un acide puis un basique, en partant du point de charge nulle, ou (2) en une seule étape en acidifiant (ou en basicifiant) préalablement la suspension.

Pour des raisons pratiques, nous avons opté pour la réalisation des titrages potentiométriques en une seule étape. Les expériences ont été réalisées à température ambiante (18 °C) sur des suspensions des solides étudiés, préparées dans des solutions de NaCl (Riedel-de Haën) 0,1 M et ayant un rapport solide/liquide égal à 2 g L⁻¹.

L'acidité initiale de la suspension à un pH d'environ 3 est assurée par ajout de quelques gouttes d'acide HCl concentré. La suspension argileuse, soumise à une agitation continue, est purgée continuellement par un flux d'azote et équilibrée pendant 2 heures ; celui-ci est jugé suffisant, pour l'hydratation de la surface des particules.

Par la suite, la suspension est titrée par une solution de NaOH (Riedel-de Haën) 0,1 M. Les volumes d'incrément de base sont compris entre 25 et 50 µl et la durée de l'attente entre chaque ajout de base est subordonnée à la stabilité du pH mesuré. Pour chaque expérience, un titrage à blanc (solution de NaCl seule) a été effectué dans les mêmes conditions.

La connaissance de la densité de sites de surface du solide permet, non seulement, d'avoir accès à la concentration totale de sites de surface (N_t), mais aussi, de dimensionner les expériences de sorption afin de s'assurer de ne pas saturer les sites de surface par le cation.

La détermination de la densité de sites de surface, à partir des expériences de titrages potentiométriques, a été effectuée par comparaison entre les courbes de titrages obtenues pour la suspension et pour le blanc (sel de fond seul). En effet, une fois que la totalité des sites de surface a réagi, la courbe représentant le

nombre de moles d'ions hydroxydes ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions hydroxydes dosés va devenir linéaire.

Ainsi donc, la différence entre la courbe de titrage du blanc et la courbe de titrage de la suspension donne accès au nombre total de sites de surface (N_s , exprimé en moles). Connaissant cette dernière valeur et celle de la surface spécifique, nous pourrions estimer facilement la densité totale de sites de surface du solide.

Connaissant la valeur de la surface spécifique du solide S_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), la concentration du solide en suspension D (g L^{-1}), le volume initial V_i (L) et le nombre d'Avogadro N_A (moles^{-1}), la densité totale de sites de surface pour le solide étudié d_s (sites nm^{-2}), peut être estimée par la relation suivante [127] :

$$d_s = \frac{N_s N_A}{S_s D V_i 10^{18}} \quad (2.3)$$

D'où la concentration totale des sites de surface (nombre total des surfaces actives) du matériau N_t (mole L^{-1}) [127]:

$$N_t = d_s S_s D 1,66 \cdot 10^{-6} = \frac{N_s}{V_i} \quad (2.4)$$

2.2.4. Fluorescence X à dispersion (FXD)

Les supports préparés ont fait l'objet d'une analyse chimique élémentaire en utilisant la technique de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (FXD). Cette technique d'analyse multi-élémentaire non destructive permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}$. Son domaine d'investigation, s'étend du Bore à l'Uranium.

Les analyses sont effectuées avec un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes (MAGIXpro) du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire

d'Alger) ayant un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse.

2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X découverts en 1895 par W. Roentgen à Wüzburg en Allemagne, reste une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux,...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage de l'angle 2θ comprise entre 2 et 80 °.

2.2.6. Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique afin d'obtenir un certain nombre de renseignements concernant les supports préparés. Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre infrarouge de marque Infralum FT-02 (Alumex, logiciel spLUM1.02). La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr (1/300 en poids).

2.2.7. Spectroscopie Mössbauer

La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photons γ . Depuis sa découverte en 1958, l'effet Mössbauer a connu un développement extrêmement rapide. Cette méthode de recherche fructueuse est considérée aujourd'hui comme un instrument compétitif dans le domaine de l'application et du contrôle.

Comme pour d'autres techniques d'observation nucléaire (résonance magnétique nucléaire, corrélations angulaires perturbées, réactions nucléaires résonnantes...), l'intérêt primordial de l'effet Mössbauer réside actuellement dans ses applications possibles en physique et chimie de la matière condensée. On peut citer en particulier la physique du solide, le magnétisme, la métallurgie physique et appliquée, la chimie de coordination, la catalyse, la minéralogie, la biologie, l'archéologie et les beaux-arts.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon étudié a été obtenu, à température ambiante, en mode d'accélération constant utilisant une source radioactive de ^{57}Co diffusée dans une matrice de Rhodium. L'analyse du spectre est assurée par le logiciel Recoil via la méthode HFD-VB-F (Voigt-based hyperfine field distribution).

Les spectres ont ensuite été modélisés par des courbes de forme Lorentzienne avec les paramètres d'interactions hyperfines. Ces interactions hyperfines sont [131] :

- ✓ Le déplacement isomérique (δ) qui est proportionnel à la densité électronique au noyau. Ce déplacement est le décalage du centre de gravité du spectre par rapport à celui d'une référence ($\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Etant directement lié à la densité électronique présente au niveau du noyau, le déplacement isomérique caractérise les différents états d'oxydations de l'atome résonnant. Ainsi, quand on passe de l'ion Fe^{3+} ($3d^5$) à l'ion Fe^{2+} ($3d^6$) le déplacement isomérique augmente (+ 0.7 mm s⁻¹ en moyenne).

- ✓ L'éclatement (ou séparation) quadripolaire (ΔE_Q) représente la dissymétrie de densité électronique autour du noyau et caractérise l'environnement de l'atome sondé. L'effet quadripolaire est influencé par tout ce qui modifie le gradient de champ électrique au niveau du noyau. Ce paramètre permet donc la caractérisation de défauts, d'effets de déformation et d'anisotropie comme des orientations préférentielles.
- ✓ Enfin, le champ magnétique hyperfin (H_{hf}), cette troisième interaction hyperfine accessible en spectroscopie Mössbauer résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire du noyau résonnant et un champ magnétique interne au solide.

2.2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. Le microscope électronique a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Le premier microscope initié est le microscope à transmission. C'est à partir des années 60 que la maîtrise des interactions entre des faisceaux de particules et la matière a conduit à une véritable floraison de méthodes fournissant des informations morphologiques, structurales, chimiques concernant des surfaces et des objets en couches minces d'où l'émergence de la MEB.

Le principe de la technique consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau très fin d'électrons, monocinétique où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé. L'appareil utilisé est un microscope de marque PHILIPS XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie. Il possède les caractéristiques suivantes : tensions de travail comprises entre 200 V et 30 kV, courant de faisceau max <10mA et une gamme de grandissement 38X-600k.

2.3. Adsorption en réacteur discontinu

2.3.1. Préparation des solutions

L'eau déionisée utilisée provient d'un système (North Star ULTRA) de résistivité 1 M Ω cm. Les solutions-mères de Cs et Sr ont été préparées par dissolution des sels CsCl (Chimica) et SrCl₂ (Aldrich) dans l'eau déionisée et stockées pour les futurs usages.

2.3.2. Méthodes de dosage

Le dosage des cations étudiés a été effectué à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer de type A-Analyst 400.

2.3.3. Protocoles expérimentaux

2.3.3.1. Cinétiques d'adsorption

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de Cs ou Sr depuis les mises en contact avec les supports préparés (Mt-Na, Montm-Fe, Mt-Fe₁₁, Mt-Fe₂₁ et Mt-Fe₃₁) en milieu aqueux jusqu'à 24 heures d'agitation. Ainsi donc, une série de flacons contenant chacun 50 mL d'une solution de soluté de concentration $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ et 100 mg d'adsorbant sont utilisés. Les flacons sont mis sur une table oscillante (Bioblock scientific) fonctionnant à 350 oscillations mn^{-1} . La température de travail est d'environ 20 °C et le pH est ajusté si besoin à une valeur neutre dans tous les flacons en utilisant quelques gouttes de NaOH et/ou de HCl.

Les échantillons sont prélevés à plusieurs intervalles de temps et la séparation des phases (solide-liquide) est effectuée grâce à une centrifugation suivie par une filtration sur papier filtre type HA (0,45 μm). Les filtrats obtenus sont analysés par absorption atomique pour doser le césium et/ou le strontium.

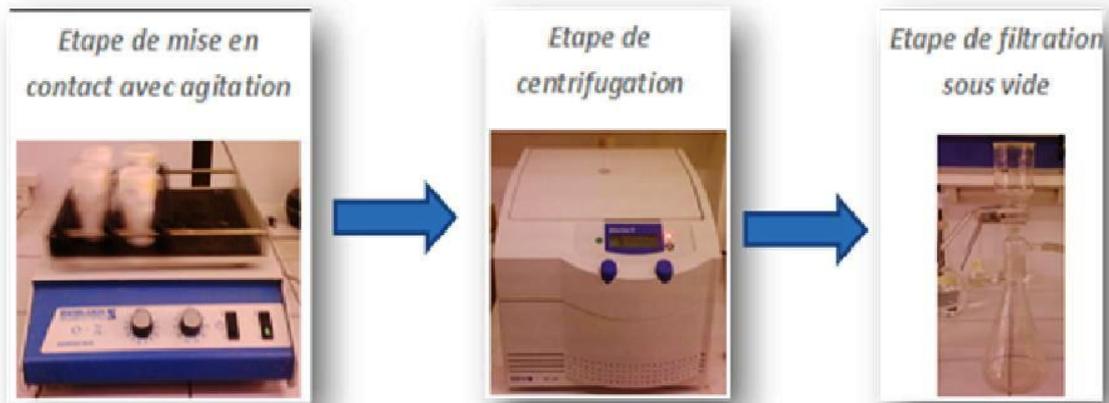


Figure 2.2 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique

2.3.3.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. De façon générale, il est spécifique aux milieux aqueux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du Cs et Sr est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. L'ajustement du pH est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, rapport solide/liquide = 2 g L^{-1} , temps de contact = 3 h, $T = 21 \text{ à } 23 \text{ °C}$).

2.3.3.3. Isothermes d'adsorption

Les expériences sont réalisées à température ambiante en réacteur fermé dans une série de petits flacons. Le protocole consiste à introduire des masses croissantes de chaque adsorbant dans les flacons contenant chacun le même volume et la même concentration (20 mg L^{-1}) en cation étudié (Cs ou Sr). Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur désirée par ajout de quelques gouttes de HCl et/ou NaOH. Après séparation des phases, le cation étudié est analysé dans la phase liquide.

La quantité de produit adsorbée (q) exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$q = \frac{v}{m}(C_0 - C_e) \quad (2.5)$$

Où

C_0 et C_e représentent respectivement les concentrations, initiale et à l'équilibre du soluté (mg L^{-1}), v est le volume de la solution (L) et m la masse de l'adsorbant (g).

L'étude des isothermes d'adsorption a été menée à pH neutre (6~7) et à température ambiante. Des quantités croissantes d'adsorbant sont mélangées avec une solution contenant des cations de Cs et/ou Sr. En système mono élément, une concentration initiale de chaque cation égale à 20 mg L^{-1} a été utilisée. Les équations de Freundlich et Langmuir ont servi comme modèles pour ce volet de l'expérience

L'adsorption simultanée, en systèmes binaire, a été étudiée à différents rapports molaires (adsorbat/co-adsorbat) en vue d'évaluer l'effet de la présence de chaque cation sur l'adsorption de l'autre. Le comportement de l'adsorption compétitive a été analysé à l'aide du modèle de Langmuir étendu.

2.4. Adsorption sur lit fixe

Le support Mt-Fe₂₁, désormais noté Mt-Fe (choix justifié au paragraphe 3.2.2) est mis en place en couches successives dans la colonne préalablement pesée et compactées le plus régulièrement possible à l'aide d'une tige rigide et fine.

Une fois la hauteur du lit h (cm) désirée est atteinte, correspondant à une masse totale introduite de Mt-Fe m_T (g) et une surface A (cm^2) de la section de colonne, toutes les deux connues, la masse volumique sèche moyenne ρ_d (g cm^{-3}) du milieu poreux est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\rho_d = m_T/A \cdot h \quad (2.6)$$

Avec $A=0,636 \text{ cm}^2$.

La porosité moyenne ε du milieu poreux est calculée ainsi:

$$\varepsilon = 1 - \rho_d / \rho_s \quad (2.7)$$

Où :

ρ_s est la masse volumique des grains solides, elle est prise égale à $2,3 \text{ g cm}^{-3}$.

Le volume total du vide dans le lit ou volume de pore $V_p \text{ (cm}^3\text{)}$ est exprimé par la relation suivante:

$$V_p = V_T \cdot \varepsilon \quad (2.8)$$

Où V_T est le volume total du lit (cm^3).

Les caractéristiques physiques des colonnes à base de Mt-Fe sont présentées dans le tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques des colonnes à base de Mt-Fe

h (cm)	m_T (g)	V_T (cm^3)	ρ_d (g cm^{-3})	ε	V_p (cm^3)
5	4,35	3,18	1,37	0,41	1,29
10	8,4	6,36	1,32	0,42	2,71
15	12,15	9,54	1,27	0,45	4,26

Les tests d'adsorption dynamique ont été effectués dans des colonnes en verre borosilicate (diamètre interne : 0,9 cm; longueur : 20 cm) comme le montre le procédé de la figure 2.3. La colonne est remplie avec des grains Mt-Fe de granulométries comprises entre 200 et 400 μm .

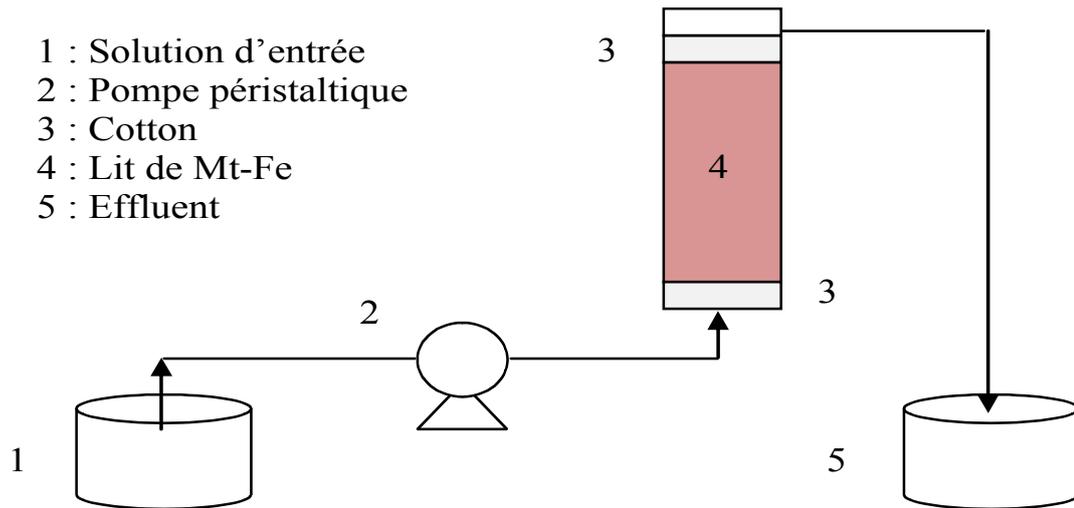


Figure 2.3: Dispositif expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique du Cs et Sr sur Mt-Fe

Pour une distribution uniforme du liquide et afin d'éviter une éventuelle flottation des particules de l'adsorbant, le lit d'adsorbant est limité par deux couches de coton. Les essais d'adsorption dynamique sont réalisés selon les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration initiale $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$,
- ✓ Hauteur du lit $h = 10 \text{ cm}$,
- ✓ Débit volumétrique $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$.

L'alimentation du lit fixe, par ascension, est assurée par une pompe péristaltique comme le montre le procédé (Figure 2.3).

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale et du débit d'entrée. Les différents prélèvements effectués à la sortie de la colonne sont analysés pour déterminer les concentrations du Cs et/ou Sr.

Toutes les expériences ont été menées à pH neutre et à température ambiante ($\sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$). Les courbes de percée obtenues à différents paramètres opératoires sont exprimées par l'évolution de C/C_0 en fonction du temps.

L'analyse des équations des modèles utilisés a été effectuée par la méthode dite « régression non linéaire » en utilisant le logiciel (Origin Pro8).

Afin d'étudier l'effet du co-adsorbat sur l'adsorption, un ensemble de tests a été mené ($h = 10 \text{ cm}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$, $[Cs]_0=[Sr]_0= 20 \text{ mg L}^{-1}$) comprenant les cas de figure suivants :

- ✓ Elution d'un mélange binaire : (Cs+Sr)/Mt-Fe
- ✓ Adsorption du Sr sur lit saturé en Cs : Sr/Cs_Mt-Fe
- ✓ Adsorption du Cs sur lit saturé en Sr : Cs/Sr_Mt-Fe

Les essais de désorption ainsi que ceux relatifs à la régénération du lit adsorbant visent un double objectif à savoir :

- ✓ L'évaluation de la possibilité de réutilisation de l'adsorbant,
- ✓ La récupération des cations mis en jeu.

Les tests de désorption ont été réalisés en utilisant des solutions de NaOH et de HNO₃ comme agents désorbants (éluants) avec différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1 M) aux conditions opératoires suivantes : $h=10 \text{ cm}$, $Q=5 \text{ mL min}^{-1}$.

Après chaque cycle de désorption, le lit est lavé à l'eau deionisée jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit égal à celui de la solution d'entrée.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation des solides

3.1.1. C.E.C et Surface Spécifique

Les valeurs de la capacité d'échange cationique (C.E.C) et de la surface spécifique des différents supports préparés mesurées simultanément par le protocole du bleu de méthylène sont rassemblées dans le Tableau 3.1 ci-dessous.

Tableau 3.1: Valeurs expérimentales de la C.E.C et surface spécifique des supports préparés

	C.E.C (meq/100g)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
Mt-Na	72	545
Mt-Fe ₁₁	5,4	40,1
Mt-Fe ₂₁	6,7	48,7
Mt-Fe ₃₁	7	55,1

Pour la montmorillonite ionique sodique Mt-Na, elles sont respectivement de l'ordre de 72 meq/100 g et 545 m² g⁻¹. Il apparait clairement que la C.E.C mesurée est proche de la gamme de valeurs reportée dans la littérature (76 et 140 meq/100g respectivement pour la montmorillonite de Wyoming et d'Arizona) [132]. L'examen de ces résultats montre de façon claire que le revêtement de la Mt-Na par l'(oxy) hydroxyde de fer a entraîné une chute, à la fois, de la C.E.C et la surface spécifique d'environ 90%.

Le traitement, à haute température, de l'argile modifiée entraîne la formation des oxydes de fer et libère des protons. Ceux-ci semblent migrer en partie vers la

couche octaédrique de la montmorillonite et les groupements hydroxyles partiellement neutralisés qui sont coordonnés au magnésium, à l'aluminium ou à d'autres atomes de métaux octaédriques de structure. C'est cette migration qui est fondamentalement responsable de la perte de la C.E.C du produit calciné à cause de l'impossibilité de l'échange cationique du à l'inaccessibilité des protons.

3.1.2. Point de charge nulle (pH_{PCN})

Les expériences de titrages en masse ont permis de déterminer les points de charge nulle des supports étudiés.

Les résultats présentés dans la Figure 3.1 ci-dessous donnent les valeurs de pH_{PCN} des supports Mt-Na et Mt-Fe₂₁ qui sont respectivement égales à 7,1 et 4,2. Le pH de la solution étant supérieur au pH_{PCN} du support Mt-Fe₂₁, la charge de surface est donc globalement négative, ce qui favoriserait la disponibilité de sites de surface négatifs à l'égard des deux cations étudiés : à savoir le césium et le strontium.

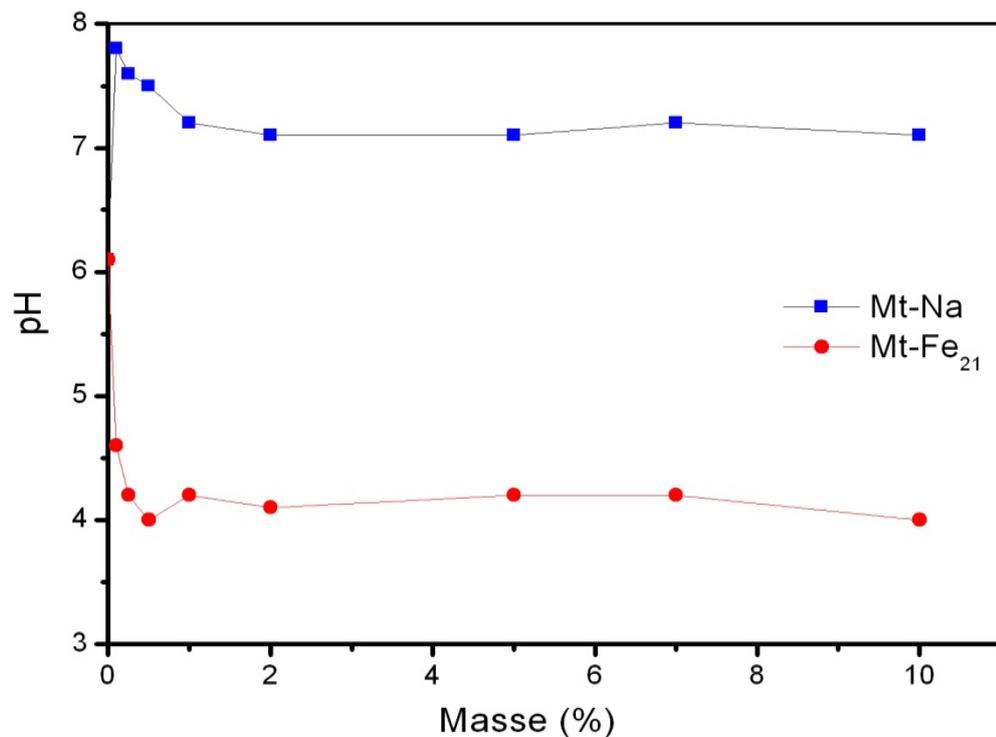


Figure 3.1 : Titrages en masse des supports préparés effectués à 22° C (NaNO₃ 0,1 M)

3.1.3. Propriétés acido-basiques des matériaux utilisés

Sur la Figure 3.2, sont comparées les courbes de titrages de la suspension des solides étudiés et du blanc (NaCl 0,1M). En extrapolant les parties linéaires à l'origine pour la suspension et pour le blanc, le nombre de sites de surface N_s est égal à 2×10^{-5} et 4×10^{-5} respectivement pour les échantillons Mt-Na et Mt-Fe.

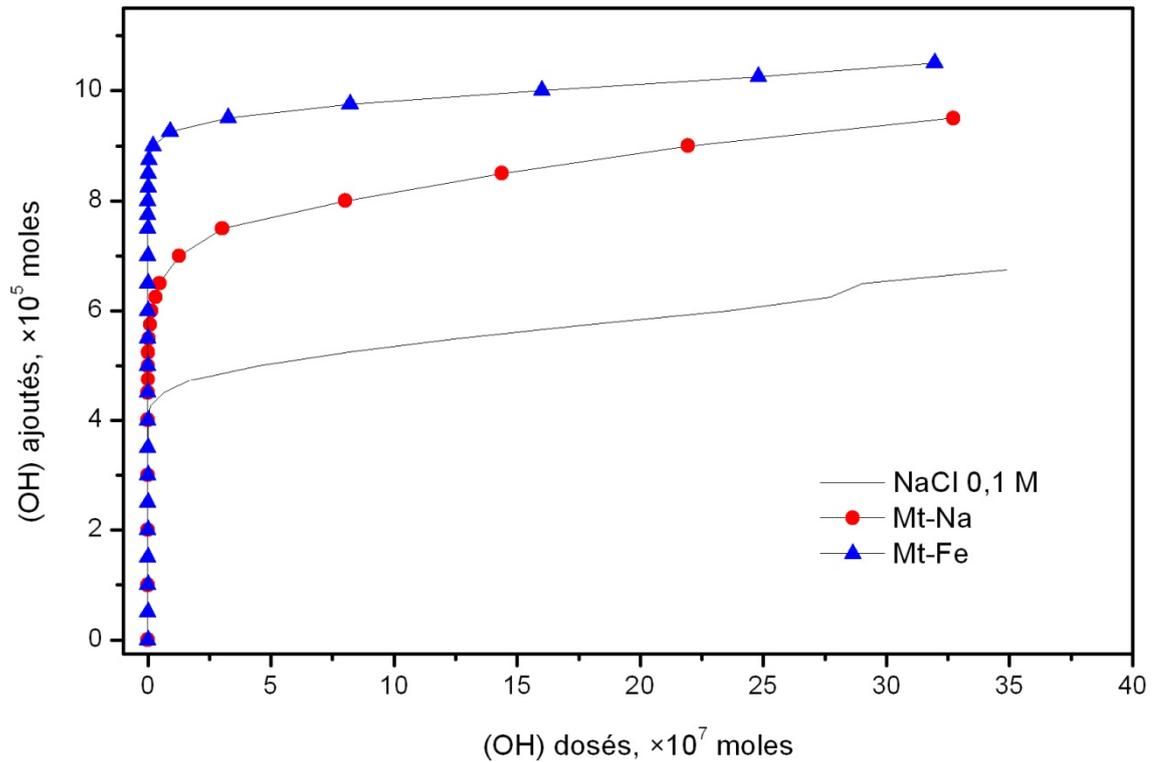


Figure 3.2 : Evolution du nombre de moles d'ions OH^- ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions OH^- dosés pour le blanc et les solides étudiés en milieu NaCl 0,1M.

Ainsi, le nombre total des surfaces actives N_t calculé à partir de l'équation 2.4 est de 2×10^{-4} moles L^{-1} et 4×10^{-4} moles L^{-1} respectivement pour les échantillons Mt-Na et Mt-Fe. Elles correspondent aussi à des densités surfaciques de charges respectives de l'ordre de $1,83 \times 10^{-7}$ et $4,1 \times 10^{-6}$ moles m^{-2} .

Il y'a lieu de noter que la concentration de sites de surface estimée à partir des titrages potentiométriques reste un paramètre ajustable qui sert comme valeur de départ lors de la modélisation des courbes de titrages.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est bon de signaler que les calculs ont été réalisés avec des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET à l'azote (30 et 12 m² g⁻¹ respectivement pour la Mt-Na et Mt-Fe). Néanmoins, il est souvent mentionné dans la littérature que cette surface ne correspond qu'à la surface extérieure des feuillets et qu'elle ne tient pas compte, par exemple, des surfaces inter-feuillets [39]. Tournassat et al. (2003) [133] reportent, par exemple, pour une montmorillonite, une surface spécifique totale proche de 800 m² g⁻¹. Ces auteurs mentionnent, par ailleurs, que la surface des sites de bordure est très faible (de l'ordre de 8 m² g⁻¹) par rapport aux surfaces basales et interfoliaires (de l'ordre de 750 m² g⁻¹).

3.1.4. Fluorescence X à dispersion (FXD)

La composition élémentaire des matériaux sélectionnés obtenue par fluorescence X à dispersion (FXD) est présentée dans le Tableau 3.2 ci-dessous.

Tableau 3.2: Composition élémentaire des matériaux préparés (% en poids)

	Mt-Na	Mt-Fe ₁₁	Mt-Fe ₂₁	Mt-Fe ₃₁
Na ₂ O	1,35	4,57	5,16	5,32
MgO	6,34	6,12	6,27	7,08
Al ₂ O ₃	18,56	14,79	16,53	17,09
SiO ₂	56	48	47,6	51,1
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,02	0,02
K ₂ O	1,24	0,24	0,26	0,3
CaO	0,39	0,04	0,05	0,06
TiO ₂	0,09	0,03	0,04	0,04
MnO	0,05	0,02	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	1,58	15,35	11,44	9,98

L'examen de ces résultats permet de tirer les deux conclusions suivantes :

- ✓ Confirmation du revêtement;
- ✓ Quantification du revêtement de la couche (oxy)hydroxyde de fer.

3.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de Mt-Na est donné dans la Figure 3.3 ci-après. Les distances inter réticulaires d obtenues pour Mt-Na (1,68 ; 2,53 et 4,41 Å) indiquent que l'échantillon utilisé ici est la montmorillonite. Le spectre inséré représente le matériau composite Mt-Fe₂₁ avec de nouvelles réflexions à des valeurs 2θ d'environ 25, 35, 38 et 43°, indiquant par là, la coexistence de l'hématite (α -Fe₂O₃) et de la maghémite (γ -Fe₂O₃). Ce phénomène de néoformation ou de genèse de nouvelles phases d'(oxy)hydroxydes de fer durant l'opération d'intercalation de la montmorillonite Mt-Na a déjà été mis en évidence dans quelques études antérieures [75], [112].

A noter que ces valeurs des distances inter réticulaires obtenues dans cette étude (3,59 ; 2,79; 2,55; 2,1; 1,56 et 1,47 Å) sont similaires à celles rapportées par Schwertmann et Cornell [134] qui sont (3,68; 2,7; 2,59; 2,2; 1,59 et 1,48 Å).

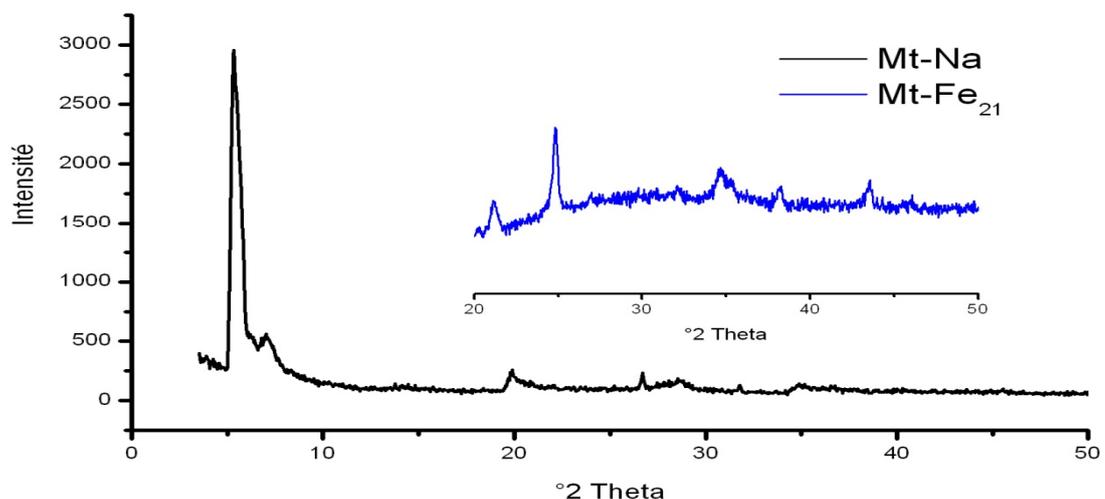


Figure 3.3 : Spectres DRX des échantillons préparés

Sur la Figure 3.4, sont superposés les diffractogrammes des trois matériaux composites dans la fourchette d'angle 2θ comprise entre 20 et 50°.

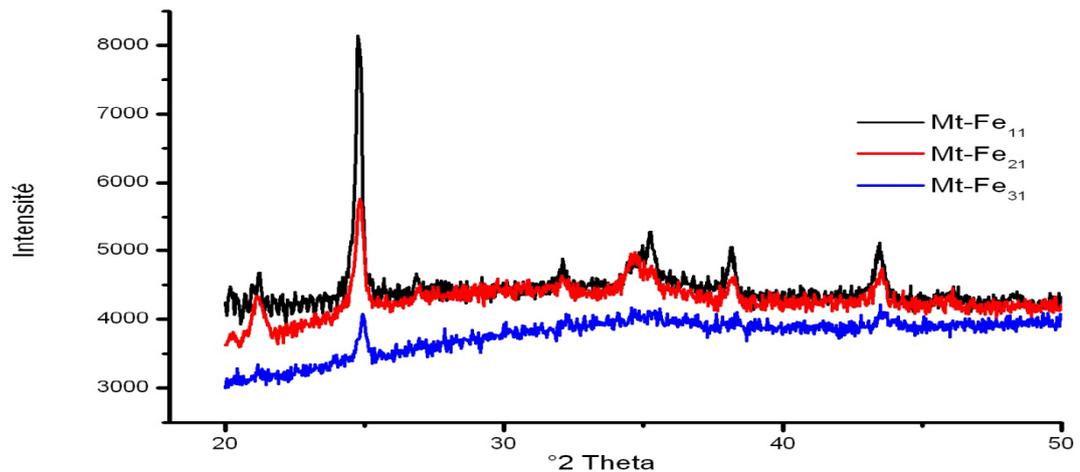


Figure 3.4 : Spectres DRX des composites préparés

Ces spectres montrent clairement une intensification des raies caractéristiques aux oxydes de fer ($2\theta = 25, 35, 38$ et 43°) en fonction de la diminution du rapport argile/fer.

3.1.6. Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF des matériaux préparés sont présentés dans la Figure 3.5 ci-après. Ils révèlent les informations suivantes :

- ✓ La bande qui s'étale entre $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- ✓ La bande située dans l'intervalle $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1 \text{ Al} + 1 \text{ Mg}$ (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- ✓ Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} . La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets du minéral montmorillonite. Une atténuation significative est constatée dans cette région dans le cas des composites à cause du phénomène de déshydratation.

- ✓ La bande située à 2361 cm^{-1} est attribuée à la vibration C-O du gaz carbonique CO_2 libéré à l'issue de l'oxydation de matière organique.

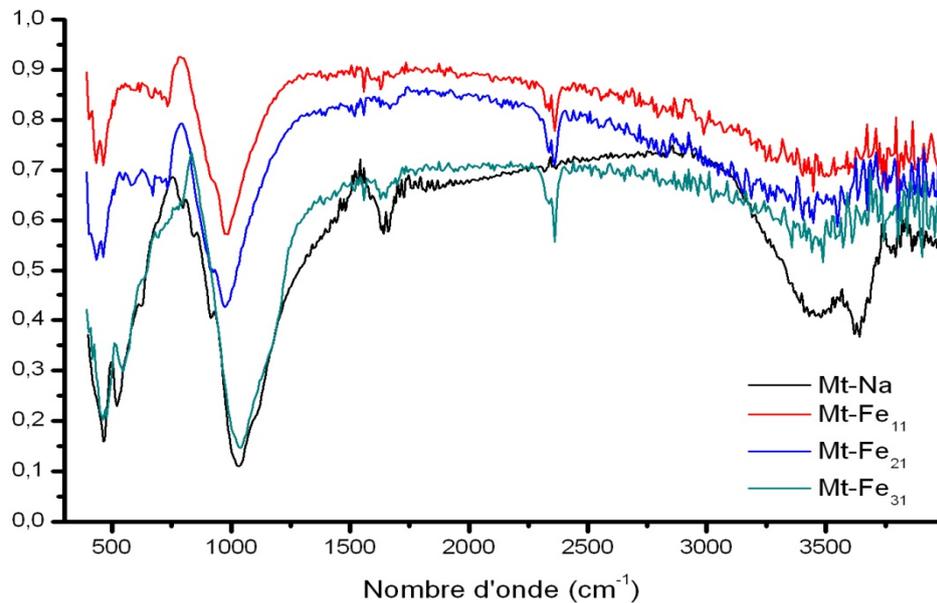


Figure 3.5 : Spectres IRTF des matériaux préparés

- ✓ Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes: La bande intense située à 1050 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de la montmorillonite. Les bandes situées entre 400 et 550 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons SiOAlVI, SiOMgVI et Si-O-Fe. Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celles de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

3.1.7. Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de Mt-Fe est représenté dans la Figure 3.6 ci-dessous.

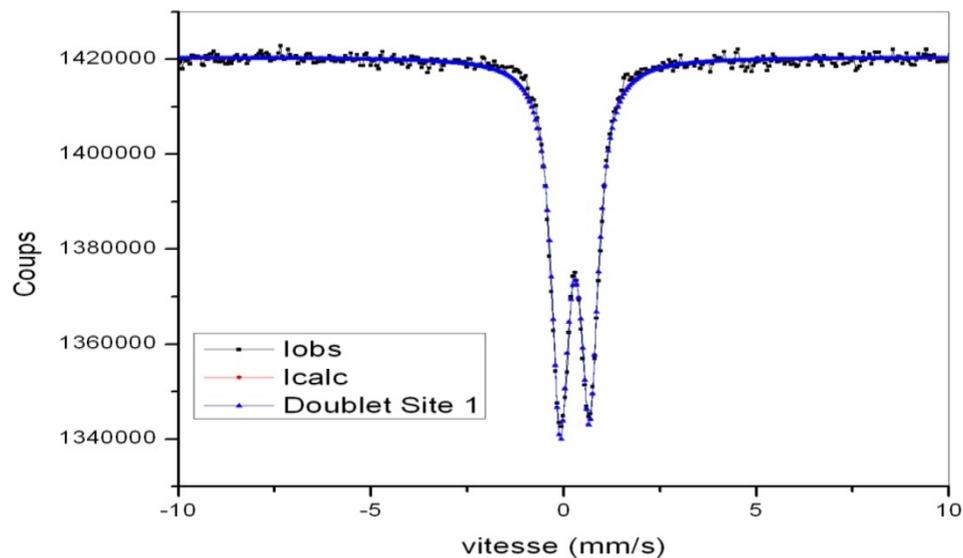


Figure 3.6 : Spectre Mössbauer de Mt-Fe

Le spectre de l'échantillon étudié constitue, en effet, la somme de plusieurs doublets dont chacun se caractérise par un moment quadripolaire Δ représentant la symétrie du site, tandis que l'« isomer shift » δ quantifie les différentes liaisons chimiques de l'élément. La valeur du déplacement isomérique QS proche de 0,5 mm s^{-1} (Tableau 3.3) ci-après révèle la présence de Fe (III) [135].

Tableau 3.3: Paramètres Mössbauer du site

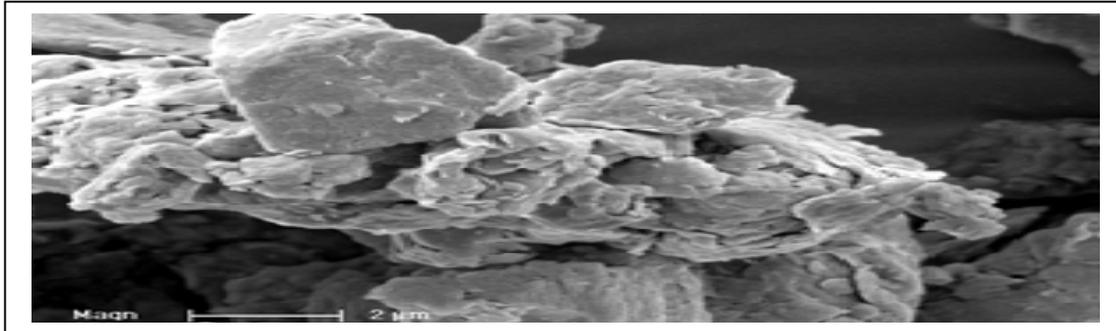
	CS (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	A (coups)	W+	A-/A+	w-/w+
Doublet	0,2919(40)	0,7626(57)	119700(1100)	0,2716(77)	1,013(47)	0,971(45)

Ces résultats qui sont en parfait accord avec ceux obtenus par FXD et DRX mettent en évidence l'espèce Fe_2O_3 .

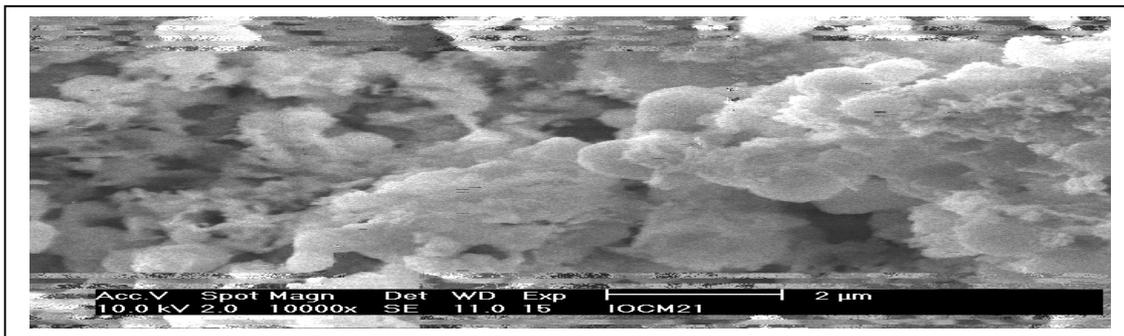
3.1.8. Microscopie Electronique à Balayage

Les images a, b et c représentées dans la Figure 3.7, ci-dessous, représentent respectivement les supports Mt-Na, Mt-Fe ($\times 10000$) et Mt-Fe ($\times 5000$). Le dépôt des oxydes de fer est mis en évidence sur l'image (b) à travers l'apparition d'agglomérations de forme sphérique sur la surface de la Mt-Na.

(a)



(b)



(c)

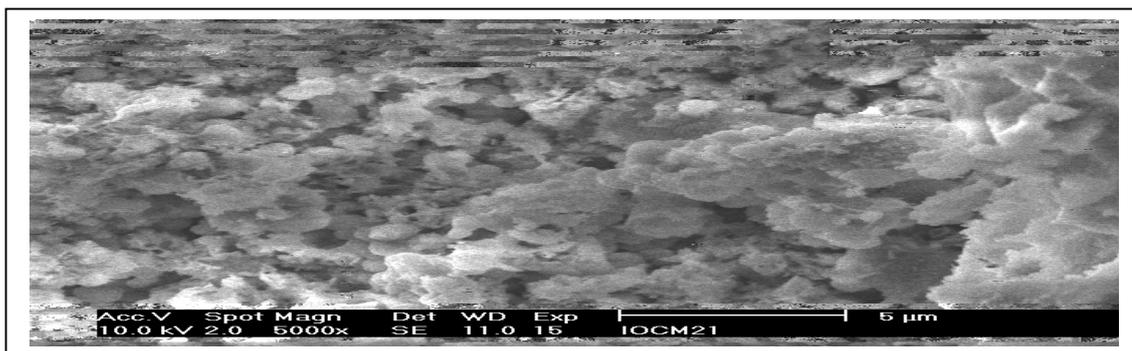


Figure 3.7 : Images MEB des composites préparés: (a) Mt-Na [136] (b) Mt-Fe ($\times 10000$) (c) Mt-Fe ($\times 5000$)

3.1.9. Discussion générale

A l'issue de cette partie dédiée à la caractérisation des solides préparés, nous nous sommes proposé de récapituler l'essentiel des résultats obtenus.

La composition élémentaire des matériaux sélectionnés obtenue par FXD met en évidence la présence de l'espèce Fe_2O_3 et confirme son insertion dans le précurseur Mt-Na puisque sa concentration est passée, après revêtement, de 1,6 % (Mt-Na) à 15,4; 11,4 et 10 %, respectivement pour les matrices adsorbantes Mt- Fe_{11} , Mt- Fe_{21} et Mt- Fe_{31} .

Les résultats diffractométriques obtenus ont permis de distinguer de nouvelles phases avec des réflexions à des valeurs 2θ comprises entre 25 et 45 °, confirmant, une fois de plus, la coexistence de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) avec le précurseur Mt-Na.

Cette néoformation de phases d'(oxy)hydroxydes de fer est confirmée aussi par les résultats du spectre Mössbauer. Celui-ci indique, à travers les paramètres obtenus, la présence d'une phase pure (Fe_2O_3) et une valence (III) du fer constituant la dite phase.

Les spectres IRTF des matériaux préparés, pour leur part, révèlent un certain nombre d'informations relatif aux liaisons existantes caractérisant :

- ✓ La montmorillonite ;
- ✓ Les vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution ;
- ✓ Les vibrations de valence de la liaison C-O du gaz carbonique CO_2 libéré à l'issue de l'oxydation de matière organique ;
- ✓ Aussi, une forte atténuation enregistrée au voisinage de la bande 3400 cm^{-1} , due au phénomène de déshydratation.

Les images MEB obtenues pour la Mt-Na et le composite Mt-Fe montrent des agglomérations de forme sphérique sur la surface de la Mt-Na, révélant ainsi, le dépôt d'oxydes de fer préalablement qualifié et quantifié.

3.2. Adsorption en mode statique

3.2.1. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des éléments Cs et Sr sur les différentes matrices utilisées sont représentées par des courbes $q=f(t)$ exprimant la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. Pour les deux solutés étudiés, l'examen des courbes de la Figure 3.8 met en évidence deux phases distinctes:

- Une phase rapide d'une durée d'une heure environ pendant laquelle la capacité d'adsorption augmente fortement jusqu'à l'obtention du palier.
- Une autre phase sous forme d'un plateau où les taux d'adsorption des solutés sont quasi constants. A ce niveau, il y a une phase de pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

Ce constat est en parfait accord avec des travaux antérieurs portant sur la rétention du Cs et/ou le Sr sur différents matériaux adsorbants à base d'argiles [74], [137-140].

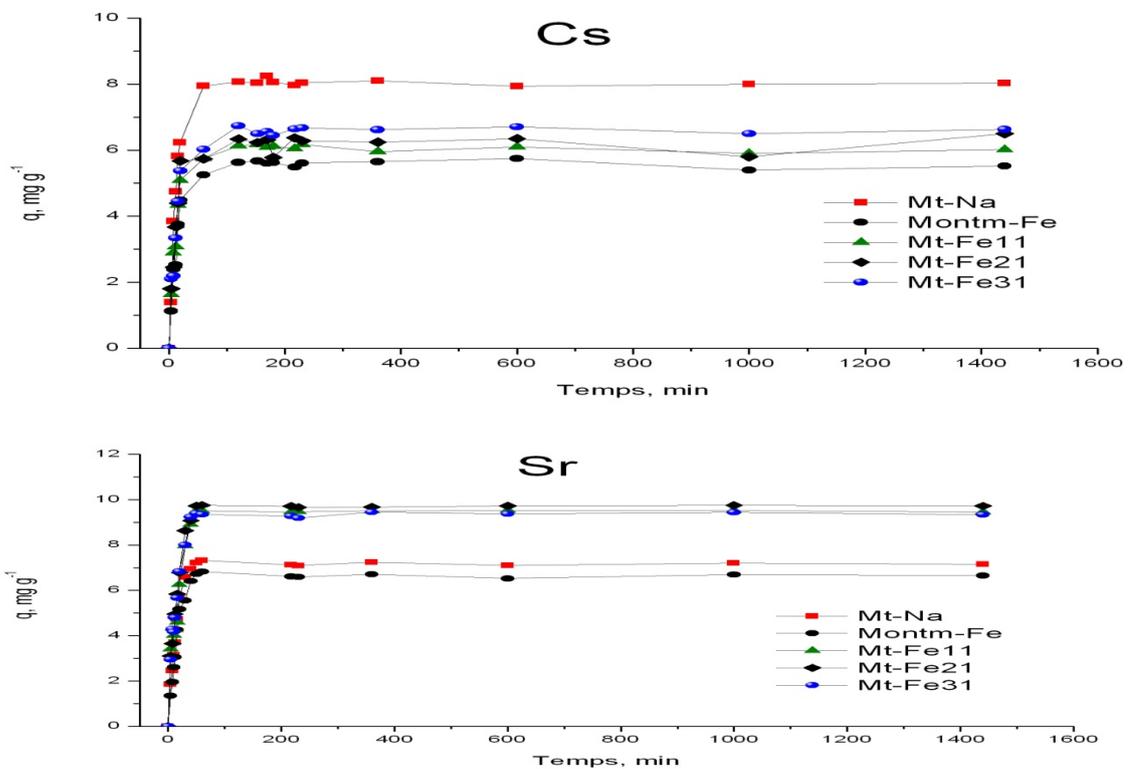


Figure 3.8 : Cinétiques d'adsorption du Cs et Sr sur les supports préparés

A la lumière de ces résultats et pour les différents tests d'adsorption ultérieurs, nous adopterons un temps de pseudo-équilibre de contact de trois heures pour le césium et le strontium.

3.2.2. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié à la température ambiante ($\sim 21^\circ\text{C}$) en faisant varier le pH des suspensions de 2 à 11. Les résultats sont reportés en termes de capacité d'adsorption pour les deux cations (Cs et Sr) en fonction du pH (Figure 3.9).

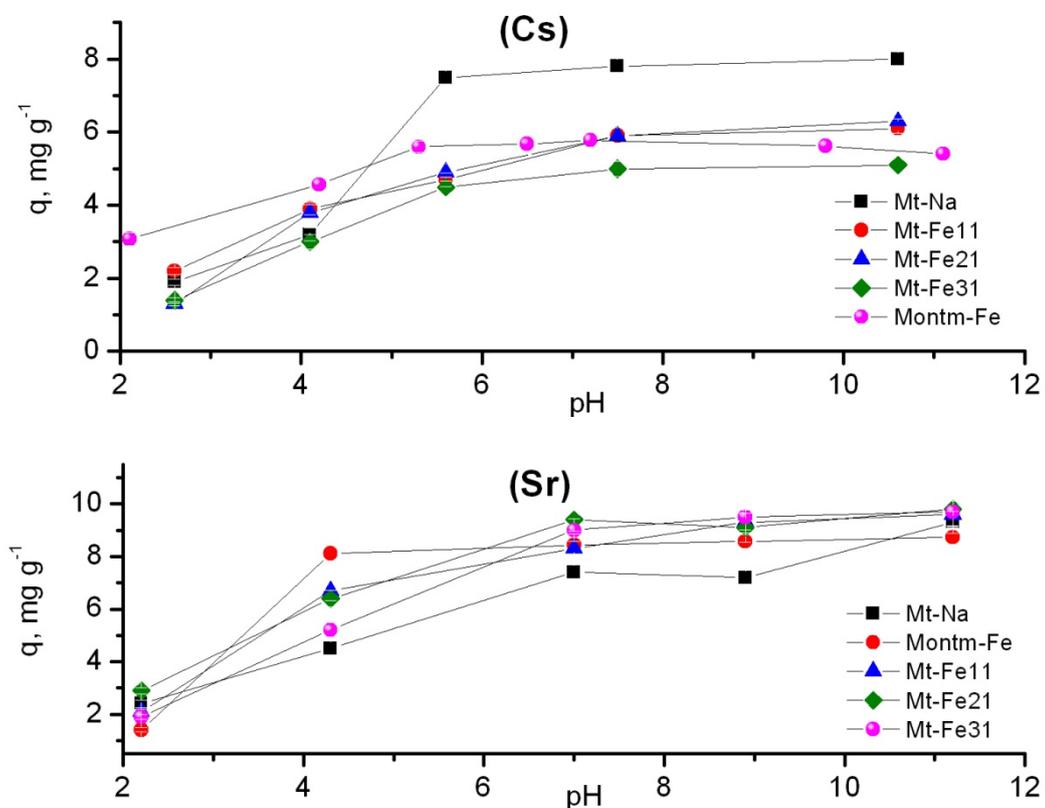


Figure 3.9 : Courbes montrant les effets du pH sur les rétentions du Cs et Sr

De façon générale, l'adsorption du césium sur les différents supports dépend largement du pH et la capacité de rétention croît avec l'augmentation de la valeur du pH. Ces courbes montrent une montée du rendement d'adsorption dans toute la gamme de pH utilisée, sauf pour le cas de la Mt-Na où nous remarquons de légères variations du taux d'adsorption à partir de $\text{pH}=5$.

Le faible taux de rétention enregistré à des pH acides peut être attribué à la protonation des sites d'échange chargés négativement par les protons H^+ qui jouent un rôle compétitif à l'égard de l'ion d'intérêt à savoir le Cs [141,142]. Ainsi donc, lorsque le pH augmente, la protonation diminue et par conséquent les sites d'échanges dédiés au cation d'intérêt deviennent plus abondants.

Dans le cas du strontium, le taux d'adsorption augmente dans le même sens que le pH. Ainsi donc, une augmentation du pH entraînerait la formation de nouvelles phases solides d'hydroxydes de strontium insolubles. Celles-ci accentuent la rétention de nouvelles quantités supplémentaires de strontium ce qui est en parfait accord avec certains travaux antérieurs [143, 144].

A la lumière des résultats obtenus jusqu'ici, nous nous limiterons à utiliser uniquement le support Mt-Fe₂₁ dénoté Mt-Fe. Ce choix est justifié, d'une part, par l'optimum de rétention qu'il offre comparé aux autres supports Mt-Fe₁₁ et Mt-Fe₃₁, et d'autre part, à la possibilité de l'utiliser en mode dynamique contrairement aux supports Mt-Na et Montm-Fe. Ceux-ci ont été désagregés en effet dès les premières minutes de tests dynamiques.

3.2.3. Isothermes d'adsorption

Lors de cette étude, les modèles classiques de Freundlich et Langmuir ont été appliqués afin d'établir une corrélation appropriée des courbes d'équilibre et d'en décrire la nature. L'utilisation de tels modèles permet, non seulement, de décrire l'adsorption des solutés en milieu aqueux sur divers adsorbants, mais aussi, d'obtenir des résultats avec des temps de calcul convenables sans perte de précision.

L'examen des différentes courbes de la Figure 3.10, ci-dessous, montre clairement que les modèles utilisés concordent parfaitement avec les points expérimentaux obtenus.

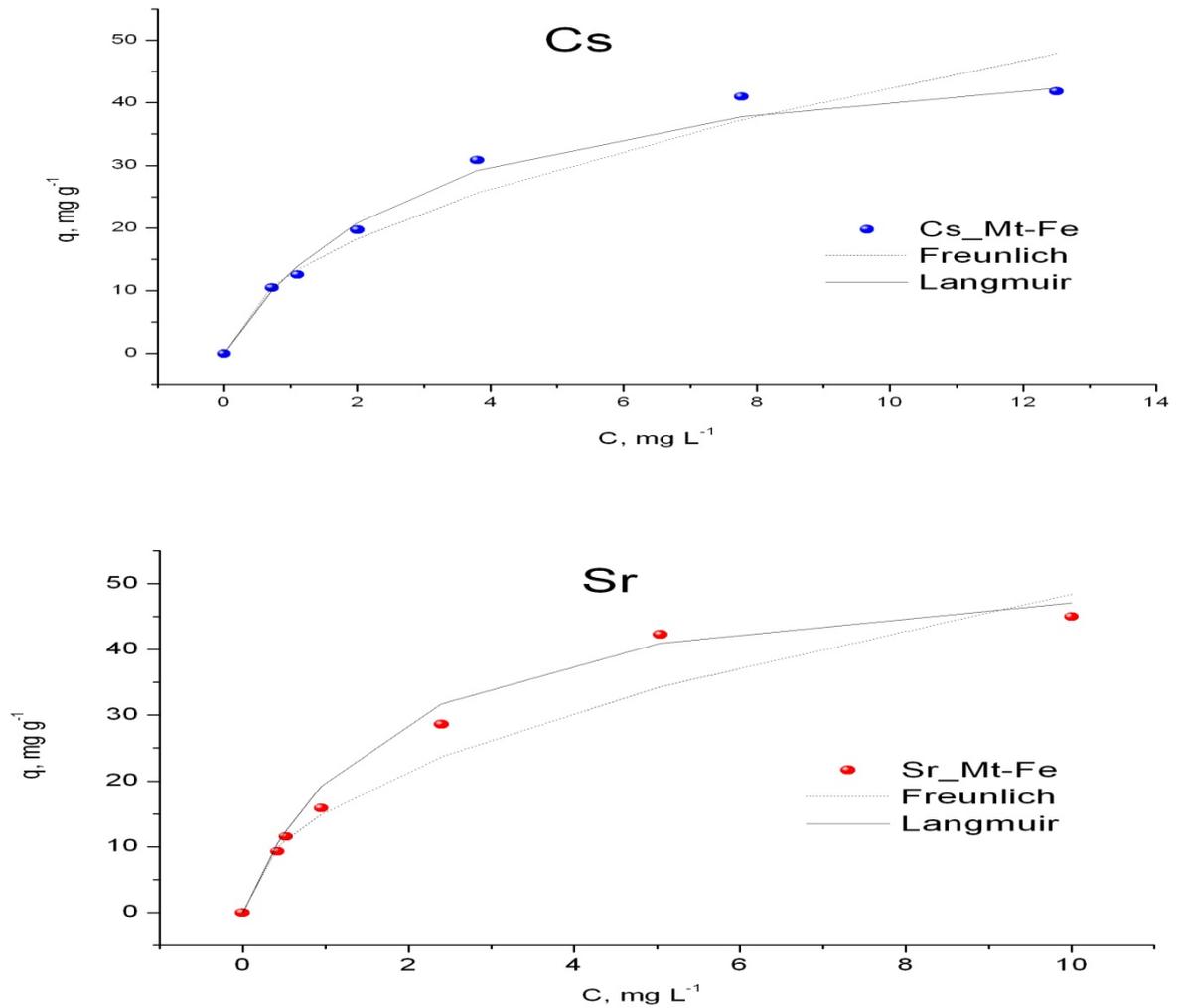


Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe

Les paramètres des modèles déterminés par la méthode dite « régression non linéaire » sont rassemblés dans le tableau 3.4 ci-dessous.

Tableau 3.4: Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir

Isotherme	Paramètres	Magnitude	
		Cs ⁺	Sr ²⁺
Freundlich	1/n	0,525	0,501
	K_F (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} g ⁻¹)	12,7	15,3
	R ²	0,97	0,96
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	52,6	55,5
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,327	0,555
	La	0,3	0,08
	R ²	0,99	0,99

En examinant les valeurs des différents paramètres dressés dans ce tableau, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les modèles utilisés sont en accord avec les points expérimentaux pour les deux cations Cs^+ et Sr^{2+} étudiés ;
- l'adsorption du Cs^+ et du Sr^{2+} est favorable sur Mt-Fe ($1/n < 1$; $0 < La < 1$) ;
- Les valeurs de K_F confirment le taux de rétention élevé du Sr^{2+} par rapport au Cs^+ sur le support Mt-Fe.

3.2.4. Adsorption compétitive

La modélisation des données expérimentales liées à l'adsorption du Cs^+ et du Sr^{2+} en systèmes binaires ($[\text{Cs}^+]_0 = [\text{Sr}^{2+}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) sur Mt-Fe par l'équation de Langmuir étendu s'est montrée satisfaisante. L'examen des courbes de la Figure 3.11 et les valeurs des différents paramètres rassemblés dans le Tableau 3.5 justifient, en effet, ce choix.

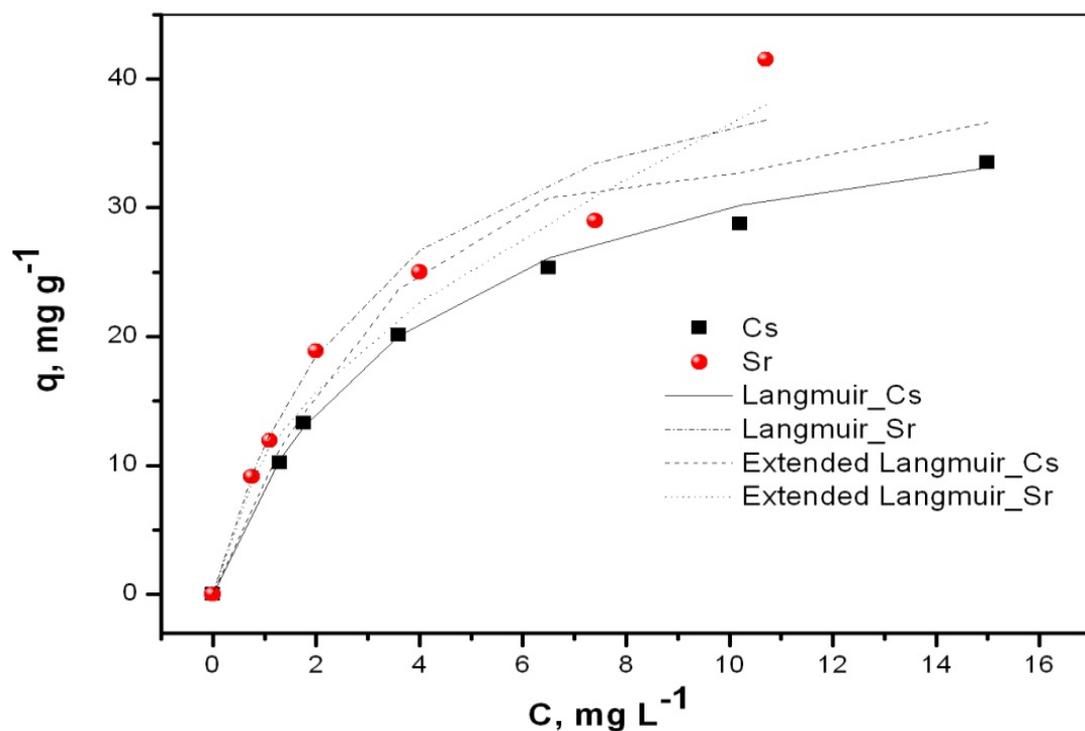


Figure 3.11: Isothermes d'adsorption compétitive du Cs^+ et Sr^{2+} sur Mt-Fe à pH6 et 20 °C

Afin d'évaluer l'effet du co-adsorbat, nous introduisons le concept de rapport de capacité d'adsorption en systèmes mono composés simples (q_{\max}) et binaires ($q_{\max,i}$) représenté par le rapport ($q_{\max,i}/q_{\max}$).

Une augmentation de ce rapport au-delà de 1 ($r > 1$) indique que l'adsorption sera accélérée par effet antagoniste en système binaire. Il n'y aura pas donc d'influence si ce rapport est égal à l'unité. En revanche si le rapport est inférieur à 1, l'adsorption d'un soluté sera ralentie par effet de synergie à cause de la présence de l'autre métal [145].

Les valeurs calculées du rapport ($q_{\max,i}/q_{\max}$) pour le Cs^+ et Sr^{2+} , en système binaire, sont respectivement égales à 0,79 et 0,86 indiquant par là, l'inhibition de la capacité d'adsorption du Mt-Fe vis-à-vis des cations d'intérêt.

Tableau 3.5: Paramètres de modélisation de l'adsorption compétitive
($[\text{Cs}]_0 = [\text{Sr}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

	$q_{\max,i}$ (mg g^{-1})	$K_{L,i}$ (L mg^{-1})	R^2
Cs	41,6	0,23	0,99
Sr	47,6	0,26	0,98

En se basant sur les résultats obtenus, nous concluons que le support Mt-Fe, contrairement au précurseur Mt-Na, exhibe une meilleure affinité vis-à-vis du Sr^{2+} qu'au Cs^+ . Ceci est dû probablement au fait que le cation bivalent le Sr^{2+} est préférentiellement attiré par les doublets d'électrons libres des atomes d'oxygène constituant le minéral Fe_2O_3 inséré entre les feuillets de l'argile.

La capacité d'adsorption du cation Cs^+ , quand à elle, se voit ralentir à cause de la suppression d'un nombre important de sites d'échange de la montmorillonite due à l'introduction de nouvelles phases solides insolubles d'(oxy)hydroxydes de fer.

Les isothermes d'adsorption du Cs^+ et Sr^{2+} , à différentes concentrations initiales du co-adsorbat (5 ; 10 et 15 mg L^{-1}) sont présentées dans la Figure 3.12.

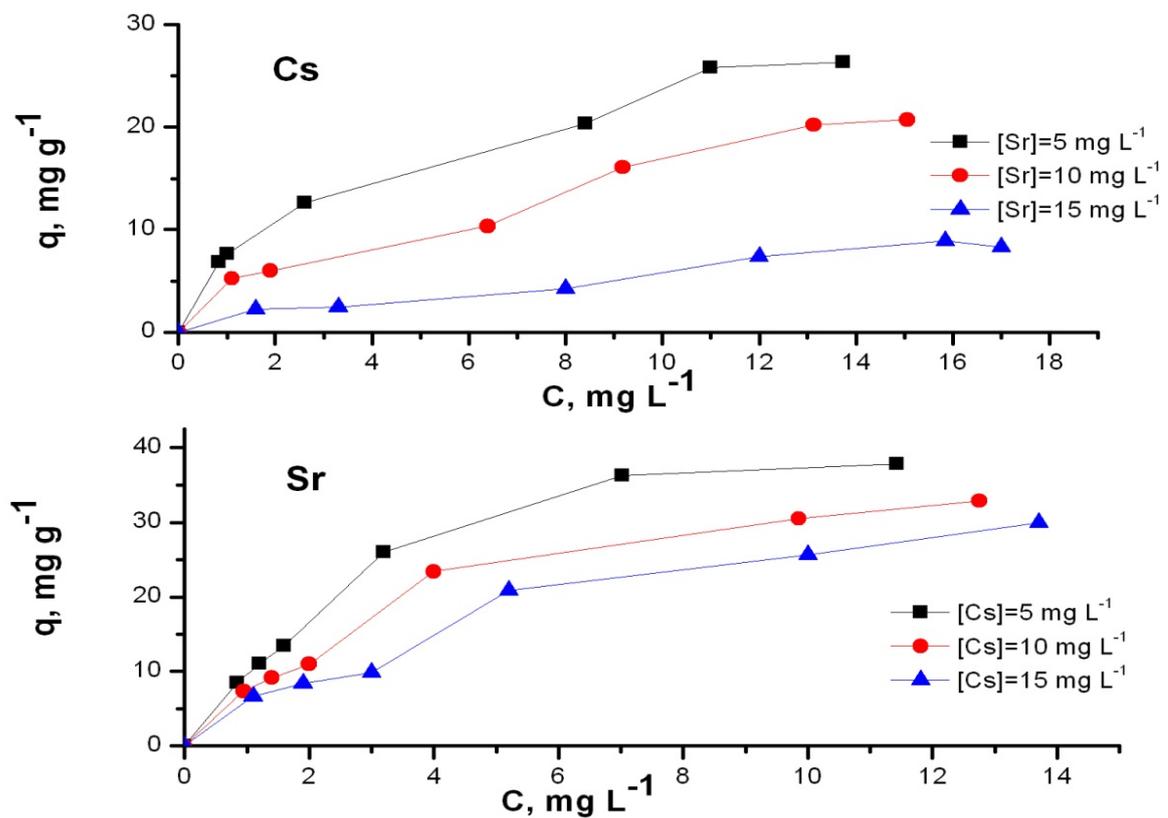


Figure 3.12: Isothermes d'adsorption des cations Cs⁺ et Sr²⁺ sur Mt-Fe en présence de cation compétiteur

Ces courbes montrent clairement que la capacité d'adsorption du Cs⁺ chute considérablement lorsque la concentration initiale du Sr²⁺ augmente. Cependant, le rendement de fixation du cation Sr²⁺ semble être légèrement affecté par la présence des ions Cs⁺.

3.3. Adsorption dynamique

La conception et la mise en œuvre d'une unité de traitement (choix du matériau et dimensionnement) nécessitent une étude préalable en laboratoire et/ou sur pilote. En particulier, il est fondamental de connaître, dans les conditions réelles d'un fonctionnement dynamique, la capacité d'adsorption des micropolluants par la matrice Mt-Fe qu'il sera possible d'atteindre et la durée de vie du lit utilisé.

3.3.1. Elution des solutions de Cs et Sr

Les courbes de percée ($C/C_0 = f(t)$) obtenues lors de l'étude de l'effet des différents paramètres opératoires présentent toutes les mêmes formes. Elles présentent en général ; trois phases distinctes :

- ✓ Une croissance lente ou le rapport C/C_0 est faible
- ✓ Une phase rapide ou le rapport C/C_0 augmente rapidement.
- ✓ Une phase de saturation du lit ou le rapport C/C_0 est quasi égal à l'unité.

3.3.1.1. Effet de la hauteur du lit

L'effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du Cs et Sr est illustré dans la Figure 3.13 ci-dessous.

L'examen des courbes de percée révèle un retard de celles-ci à des hauteurs plus importantes du lit d'adsorbant correspondant à des masses élevées de Mt-Fe qui procurent plus de sites d'adsorption. Ainsi donc à des profondeurs de lit relativement faibles, les courbes de percée deviennent plus tendues et révèlent ainsi un épuisement rapide des lits de Mt-Fe.

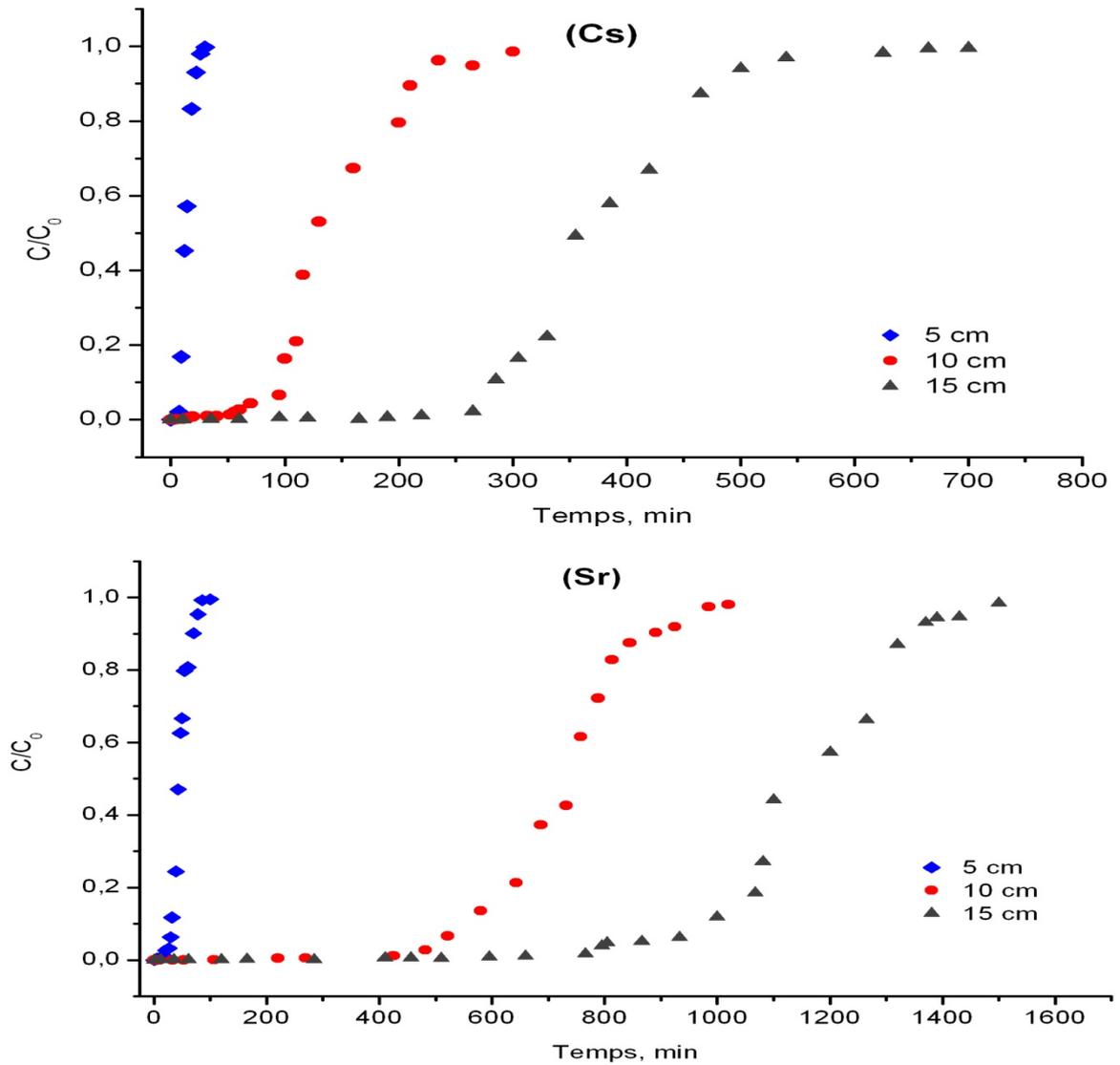


Figure 3.13 : Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet de la hauteur du lit

En passant d'une hauteur de lit de 5 à 15 cm, les valeurs de la capacité de rétention (Tableau 3.6) passent de 0,48 à 4,42 mg g⁻¹ pour le césium et de 1,5 à 14 mg g⁻¹ pour le strontium. Les paramètres de conception du lit fixe liés à la formation et le mouvement de la zone d'adsorption ainsi que le rendement d'adsorption sont résumés dans le Tableau 3.7 ci-dessous. Pour une hauteur $h = 5$ cm, les hauteurs de la zone d'adsorption h_z relatives à l'élution des solutions de Cs et Sr qui sont respectivement égales à 5,5 et 5,8 cm sont cependant supérieures à la hauteur minimale utilisée (5 cm). Ceci laisse supposer que la hauteur de lit minimale permettant de produire des concentrations d'effluent $C_r =$

$0,02 C_0$, est forcément supérieure à 5 cm. Le cas contraire peut être justifié par l'hétérogénéité de la matrice Mt-Fe et/ou à la probable fluctuation du débit d'alimentation.

Tableau 3.6: Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr en fonction de la hauteur du lit

Paramètre	Volume traité (mL)	Temps de rupture (min)	Temps de saturation (min)	q (mg g ⁻¹)
Césium				
h (cm) ^a				
5	110	7	22	0,48
10	550	56	210	1,7
15	2500	265	500	4,42
Strontium				
h (cm) ^a				
5	350	21	70	1,51
10	4455	482	891	12,4
15	6850	766	1370	14

^a: $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$

Tableau 3.7: Paramètres opératoires de la colonne

Paramètres	Hauteur du lit (cm)		
	05	10	15
Cs			
h _z (cm)	5,49	7,21	10,86
U _z (cm min ⁻¹)	0,241	0,077	0,046
R (%)	41,2	68,1	75,6
Sr			
h _z (cm)	5,86	6,84	9,44
U _z (cm min ⁻¹)	0,12	0,017	0,016
R (%)	74,4	80,9	84,3

3.3.1.2. Effet de la concentration initiale

Les courbes de percée obtenues à différentes concentrations initiales (2, 20 et 50 mg L^{-1}) avec un débit de 5 mL min^{-1} et une hauteur de lit $h=10 \text{ cm}$ sont présentées dans la Figure 3.14. Une augmentation de la concentration d'entrée semble avoir un effet significatif sur la réduction des courbes de percée en raison de la saturation rapide de l'adsorbant.

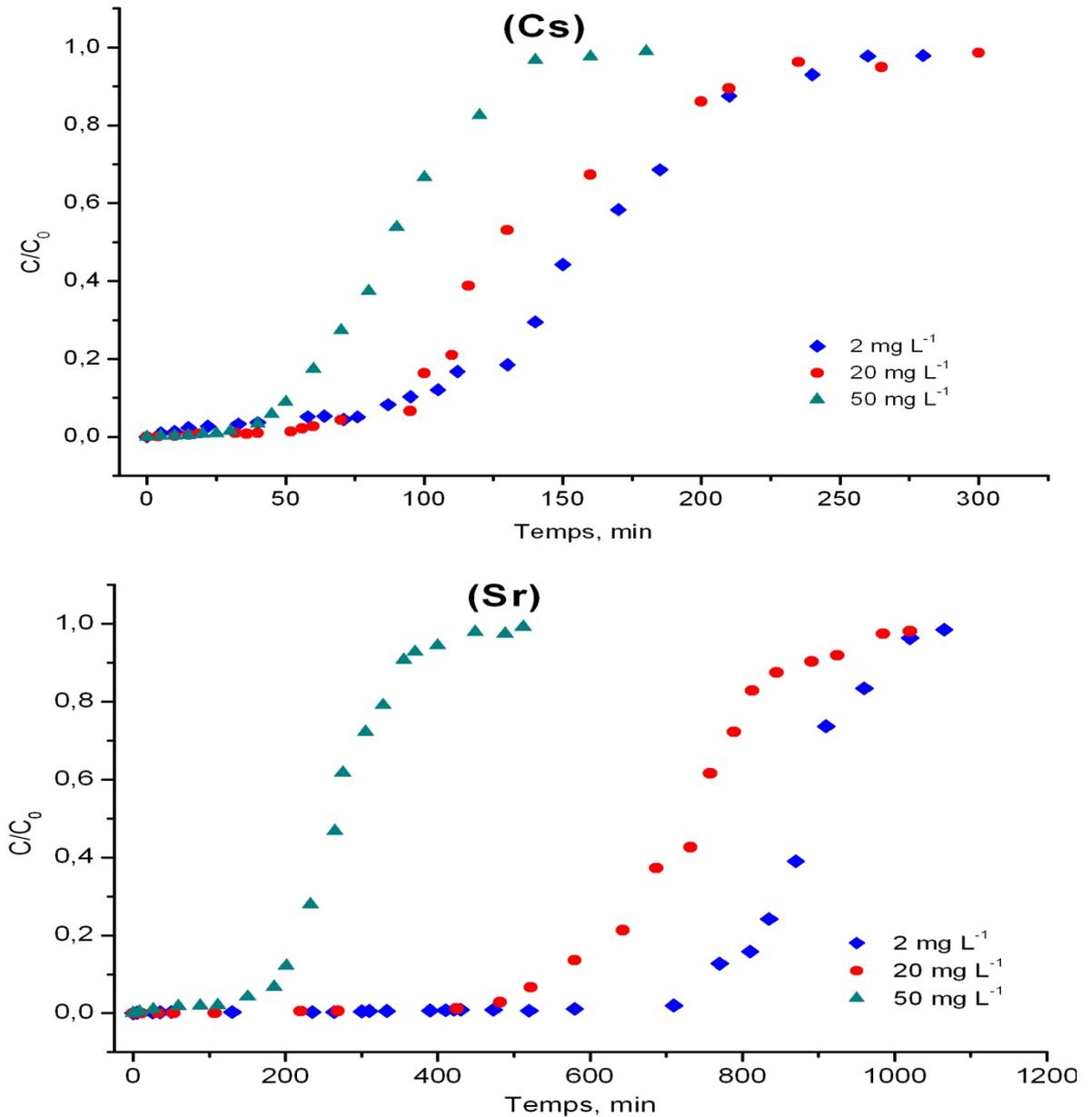


Figure 3.14 : Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet de la concentration initiale

Le Tableau 3.8 montre qu'en faisant varier la concentration initiale en soluté de 2 à 50 mg L⁻¹, le temps de rupture de la colonne passe de 76 à 30 min dans le cas du césium et de 710 à 111 min pour le strontium.

Tableau 3.8 : Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr en fonction de la concentration initiale.

Paramètre	Volume traité (mL)	Temps de rupture (min)	Temps de saturation (min)	q (mg g ⁻¹)
Césium				
C ₀ (mg L ⁻¹) ^a				
2	1200	76	240	0,24
20	550	56	210	1,7
50	700	30	140	4,39
Strontium				
C ₀ (mg L ⁻¹) ^a				
2	5100	710	1020	1,53
20	4455	482	891	12,4
50	1775	111	355	7,7

^a : $h = 10 \text{ cm}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

3.3.1.3. Effet du débit d'alimentation

Les courbes de percée obtenues à différents débits (2, 5 et 8 mL min⁻¹) avec une concentration initiale de 20 mg L⁻¹ pour chaque cation et une profondeur du lit de 10 cm sont données dans la Figure 3.15.

Les résultats obtenus révèlent qu'une augmentation du débit entraîne une diminution du temps de résidence, ce qui réduit l'efficacité d'élimination de la matrice Mt-Fe. En effet, un temps de contact plus faible entre (adsorbant-adsorbat) semble entraîner une faible diffusion du soluté dans la phase solide de l'adsorbant.

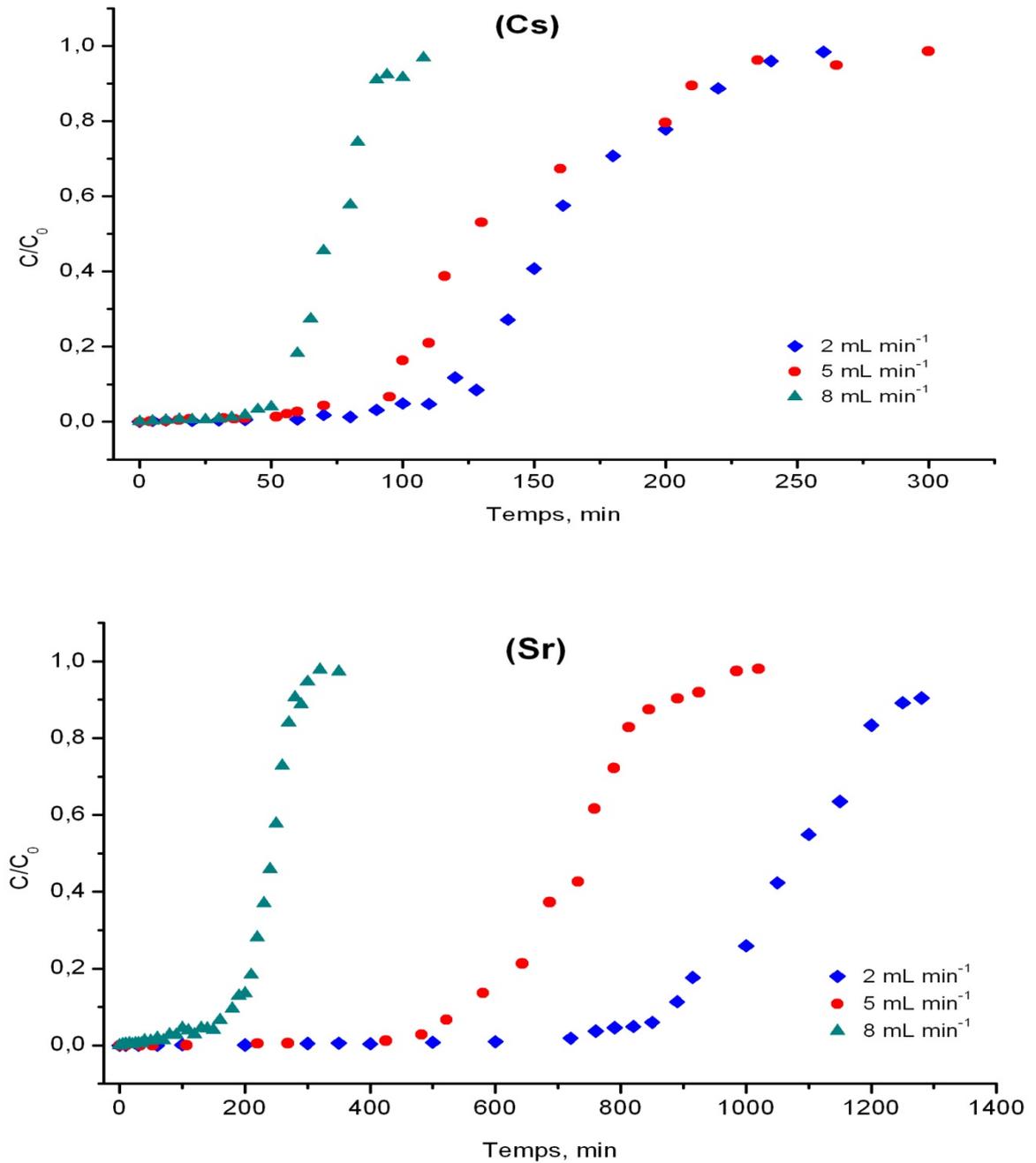


Figure 3.15 : Courbes de percée d'adsorption du Cs et Sr sur Mt-Fe montrant l'effet du débit d'alimentation

L'examen du Tableau 3.9 qui récapitule les différents paramètres relatif à l'étude de l'effet du débit d'alimentation sur l'adsorption du Cs et Sr montre qu'une augmentation du débit d'alimentation de 2 à 8 mL min⁻¹ entrainerait une chute du temps de rupture de la colonne de 70 à 40 min dans le cas du césium et de 450 à 90 min pour le strontium.

Tableau 3.9 : Paramètres relatifs à l'adsorption du Cs et Sr montrant l'effet du débit d'alimentation

Paramètre	Volume traité (mL)	Temps de rupture (min)	Temps de saturation (min)	q (mg g ⁻¹)
Césium				
Q (mL min ⁻¹) ^a				
2	440	70	220	1,15
5	550	56	210	1,7
8	720	40	90	2,18
Strontium				
Q (mL min ⁻¹) ^a				
2	2200	450	1100	6,12
5	4455	482	891	12,4
8	2240	90	280	6,73

^a: $h = 10 \text{ cm}$, $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$

3.3.2. Modélisation des courbes de percée

3.3.2.1. Modèle de Bohart Adams (BDST)

L'équation du modèle BDST a été appliquée aux résultats expérimentaux issus de l'étude de l'effet des trois paramètres opératoires (h , C_0 et Q). Les paramètres K et N_0 ont été déterminés par régression non linéaire (Origin Pro. 8) des données expérimentales avec des coefficients de corrélation satisfaisants.

Les Figures 3.16-3.18 présentant les courbes de percée prédites et les données expérimentales montrent clairement l'étendue de la validité de ce modèle.

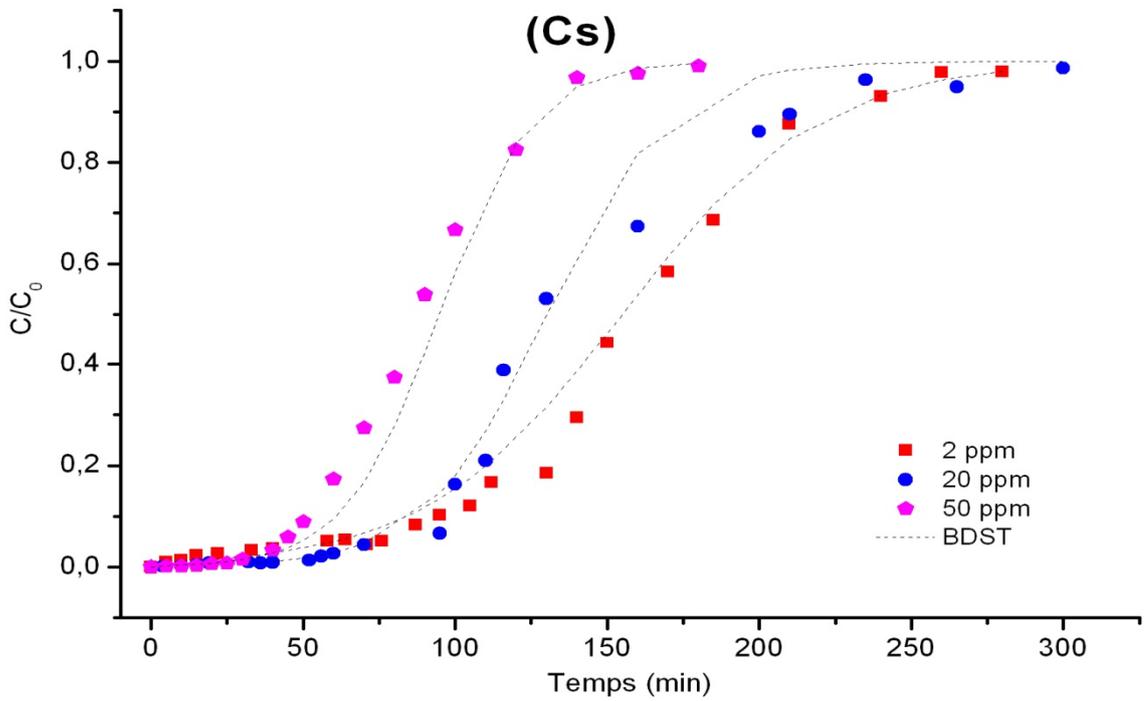
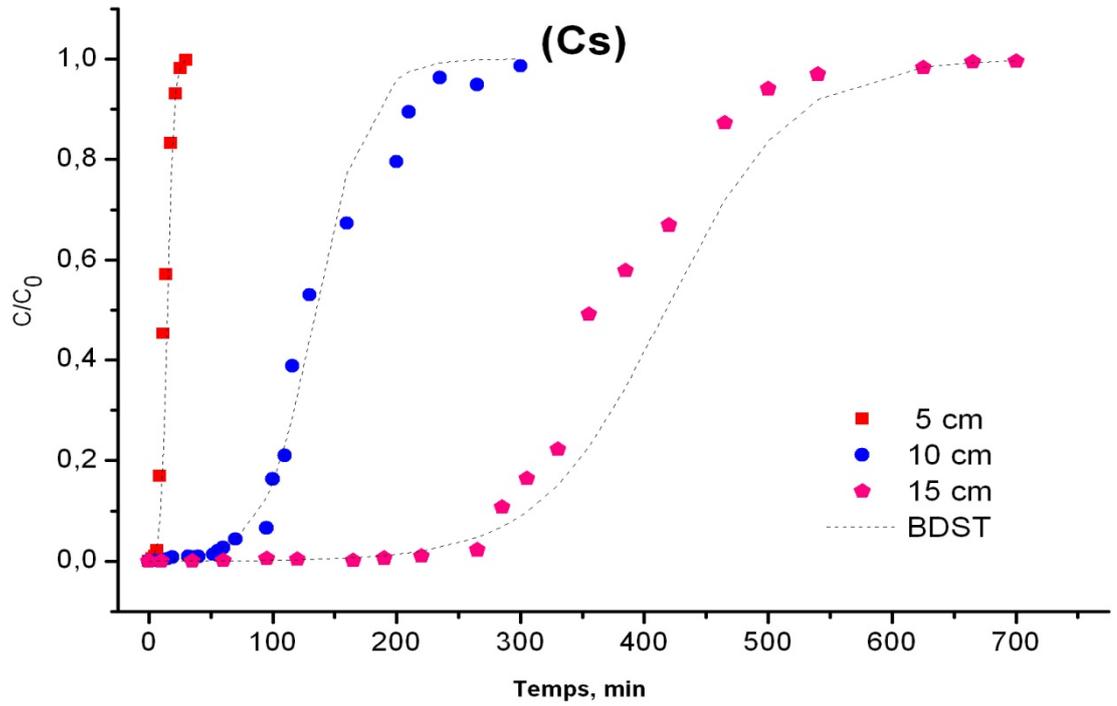


Figure 3.16 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet de la hauteur du lit

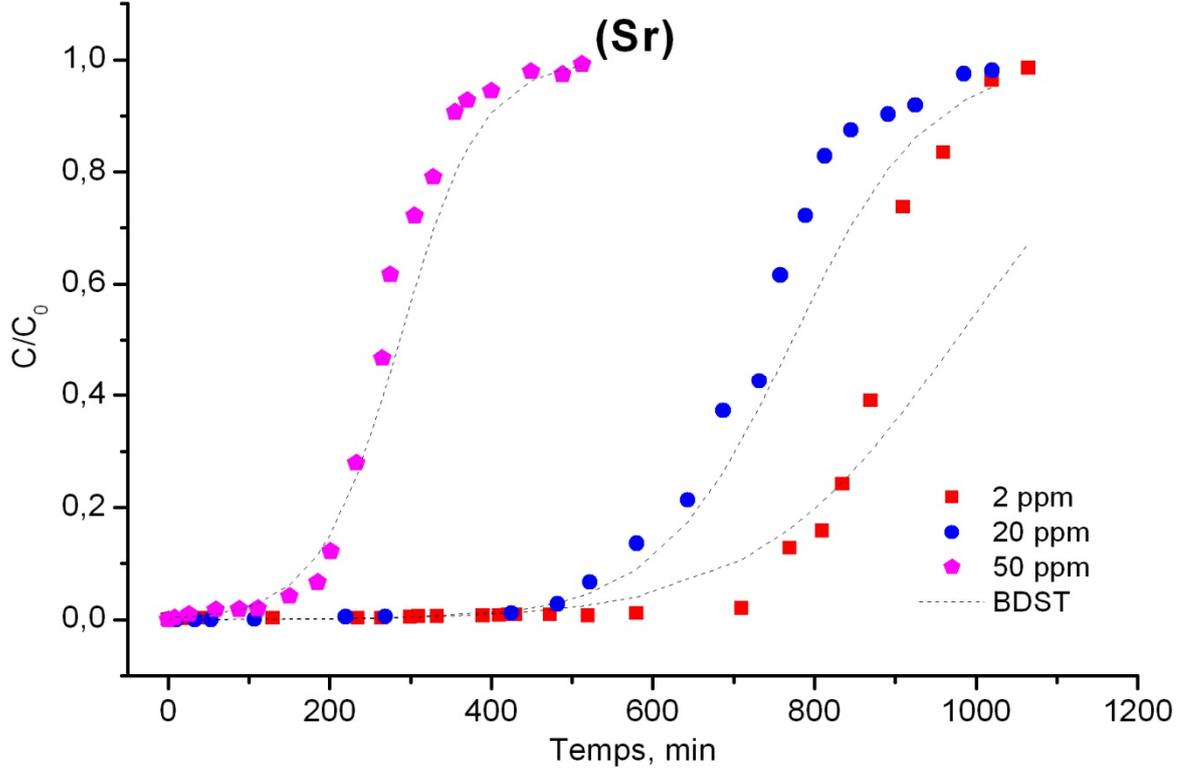
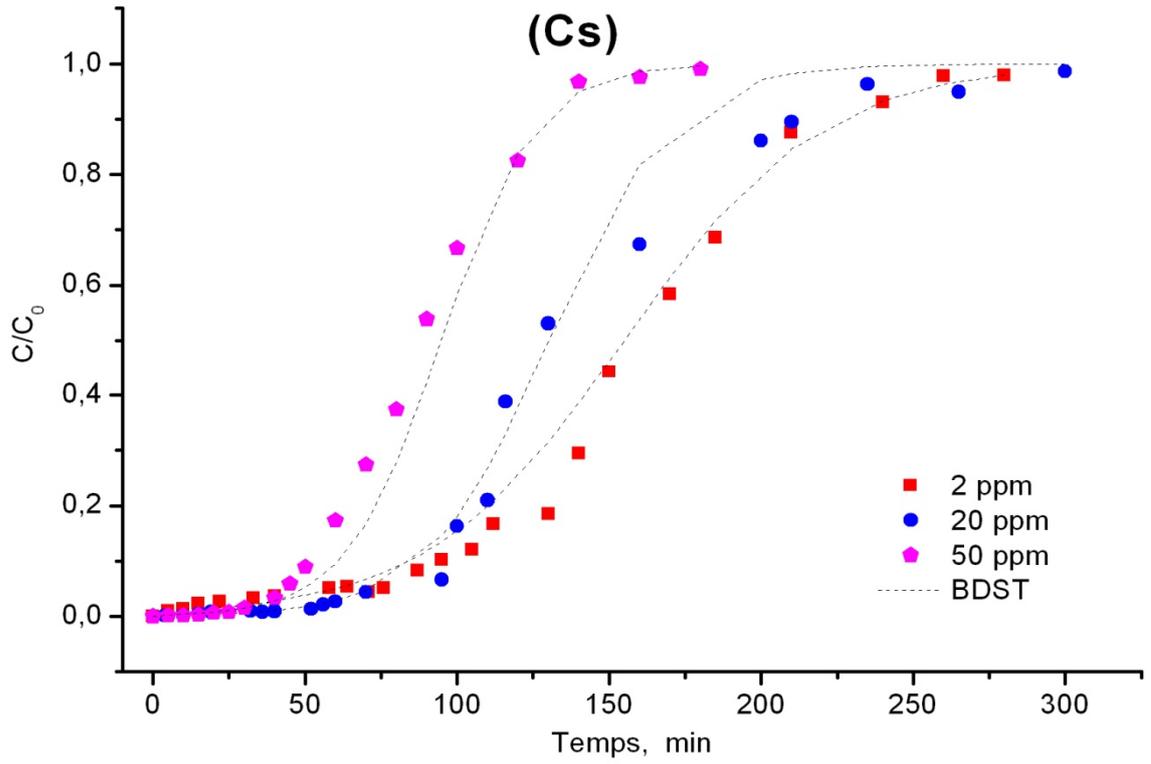


Figure 3.17 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet de la concentration initiale

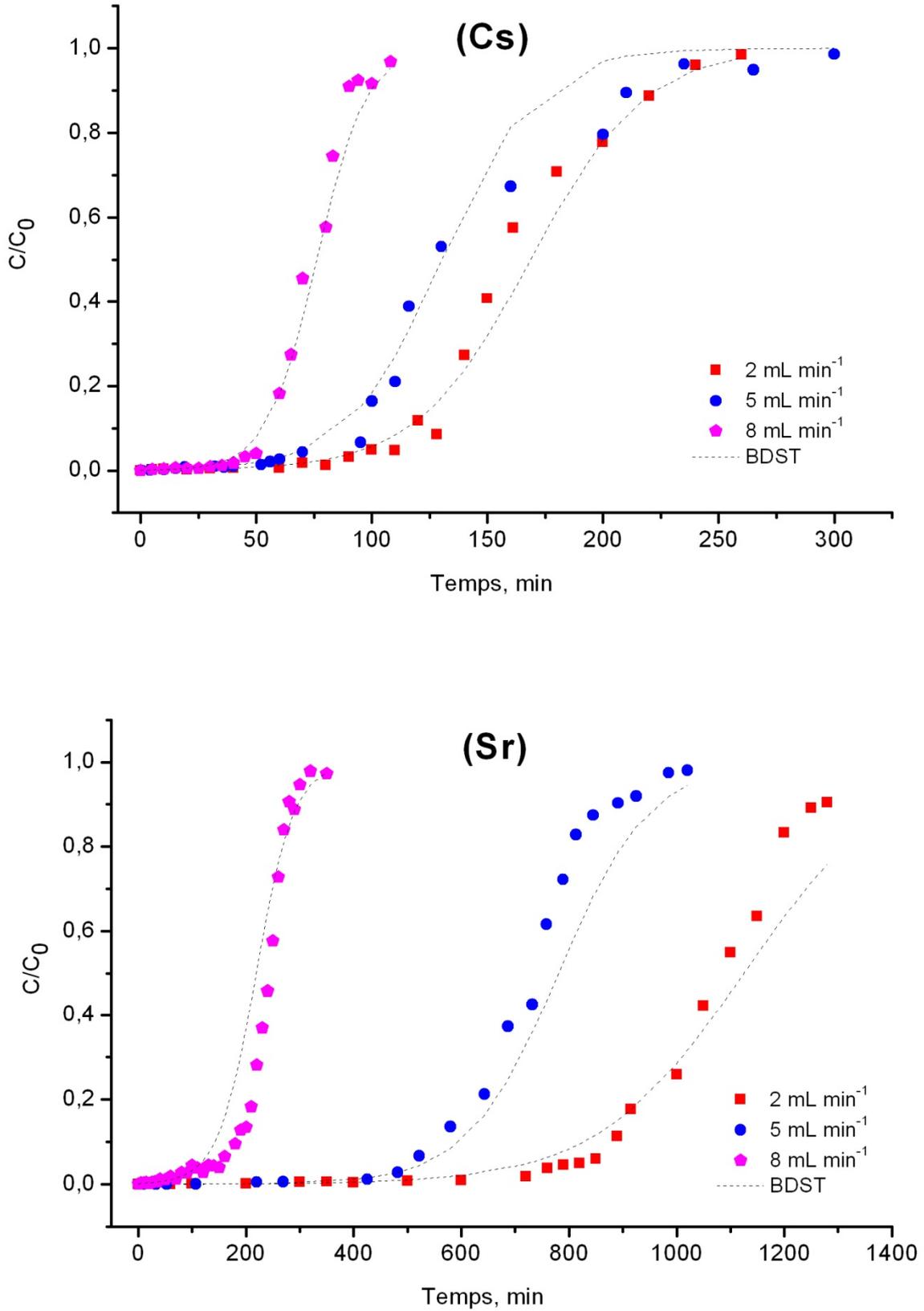


Figure 3.18 : Prédications du modèle BDST montrant l'effet du débit d'alimentation

L'examen de ces différentes courbes montre, de façon claire, qu'une augmentation de la hauteur du lit entrainerait à la fois une diminution de la constante de vitesse (K) et une augmentation de la capacité d'adsorption N_0 . Les résultats correspondants obtenus sont dressés dans le Tableau 3.10 ci-dessous.

Tableau 3.10 : Paramètres du modèle BDST

	Cs			Sr		
	K (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	R ²	K (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	R ²
h (cm) ^a						
5	0,0204	464,2	0,97	0,0063	1562,2	0,97
10	0,0024	2079,5	0,99	0,00061	11075,3	0,98
15	0,0011	4292	0,97	0,00035	13228,9	0,96
C ₀ (mgL ⁻¹) ^b						
2	0,0161	234,2	0,97	0,0043	1435,3	0,84
20	0,0024	2079,5	0,99	0,00061	11075,3	0,98
50	0,00132	3668,9	0,97	0,00041	10898,1	0,98
Q (mLmin ⁻¹) ^c						
2	0,0021	1035,3	0,98	0,00037	6945,4	0,96
5	0,0024	2079,5	0,99	0,00061	11075,3	0,98
8	0,005	1841,9	0,97	0,0014	5440,1	0,98

^a: C₀= 20 mg. L⁻¹, Q=5 mL.min⁻¹, ^b: h= 10 cm, Q=5 mL.min⁻¹, ^c: h= 10 cm, C₀= 20 mg. L⁻¹

En se basant sur l'équation 1.43, ainsi que les temps de rupture pour ($C/C_0 = 0,02$) relatifs à l'adsorption du césium et du strontium correspondant aux hauteurs de lits (5, 10 et 15 cm), l'expression de la variation du temps de rupture « t_r » en fonction de la hauteur du lit « h » s'écrit de la manière suivante:

$$t_r (Cs) = 25,8 h - 148,6$$

$$t_r (Sr) = 74,5 h - 322$$

Les pentes « a » et les ordonnées à l'origine « b » de ces droites donnent accès aux paramètres de conception K et N₀. Pour le césium, ils sont égaux

respectivement à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et 3980 mg L^{-1} . Dans le cas du strontium, les valeurs calculées de K et N_0 sont respectivement $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et 11609 mg L^{-1} .

Les hauteurs de lits minimales h_0 permettant d'obtenir des concentrations d'effluents C_r ($C_r = 0,02 C_0$) sont égales à 5,7 et 4,3 cm respectivement pour le Cs et Sr.

Ainsi donc pour une profondeur de lit donnée, le choix d'un temps de service acceptable peut être basé sur l'expérience ou à la suite d'une évaluation économique complète.

Par ailleurs, ce modèle permet de calculer les paramètres de conception liés à d'autres débits d'alimentation ou concentrations d'entrée. En effet, si nous passons à un débit d'alimentation Q_1 correspondant à une vitesse d'écoulement u_1 , la pente a_1 de la droite ($t_r=f(h)$) devient $a_1=a (u/u_1)$.

La valeur de l'ordonnée « b », quant à elle, demeure inchangée puisqu'elle ne dépend pas de la vitesse d'écoulement [123].

Le modèle BDST permet, non seulement aussi d'ajuster les données collectées pour une concentration initiale C_0 , mais aussi de les adapter à un autre système ou une autre concentration initiale « C_1 » sera mise en jeu.

Dans ce cas, la pente a_1 et l'ordonnée b_1 prennent les formes suivantes :

$$a_1 = a_0 \left(\frac{C_0}{C_1} \right) \quad \text{et} \quad b_1 = b_0 \left(\frac{C_0}{C_1} \right) \frac{\ln \left(\frac{(C_1/C_r) - 1}{(C_0/C_r) - 1} \right)}$$

Où :

C_{r0} et C_{r1} représentent les concentrations d'effluent correspondant respectivement à C_0 et C_1 .

Dans ce qui suit, nous allons, à travers ce modèle, calculer les temps de rupture (min) liés aux expériences d'adsorption du strontium uniquement. Ainsi donc, en choisissant une concentration de sortie C_{ri} égale à $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, les droites ($t_r=f(h)$) y afférentes sont :

$C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1} : t_r = 745 h - 1147,5$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (710, 6302)$
$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1} : t_r = 74,5 h - 322$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (482, 423)$
$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1} : t_r = 29,8 h - 159,3$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (111, 138)$
$Q = 2 \text{ mL min}^{-1} : t_r = 186,5 h - 322$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (450, 1543)$
$Q = 5 \text{ mL min}^{-1} : t_r = 74,5 h - 322$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (482, 423)$
$Q = 8 \text{ mL min}^{-1} : t_r = 46,5 h - 322$	$(t_{\text{exp}}, t_{\text{cal}}) = (90, 143)$

A des valeurs de concentrations ou de débits d'alimentations élevés, les valeurs de temps de rupture calculées restent comparables à celles obtenues expérimentalement. En revanche et à des faibles concentrations d'entrées ou de débits volumiques, un écart conséquent est enregistré entre les valeurs théoriques et expérimentales. Ceci s'explique par le fait que ce modèle reste limité aux processus de courte durée puisqu'il néglige la diffusion et la résistance intra particulaire externe.

3.3.2.2. Modèle de Thomas

Le Tableau 3.11 rassemble les constantes du modèle de Thomas déterminés par régression non linéaire des résultats expérimentaux. Les valeurs des coefficients de corrélation varient de 0,95 à 0,99 indiquant, par là, la bonne concordance entre les données expérimentales et celles de la colonne générée à l'aide du modèle de Thomas. Ce constat est bien confirmé comme le montre clairement les Figures 3.19-3.21 à travers la bonne concordance entre les points expérimentaux et la simulation prédite par le modèle de Thomas.

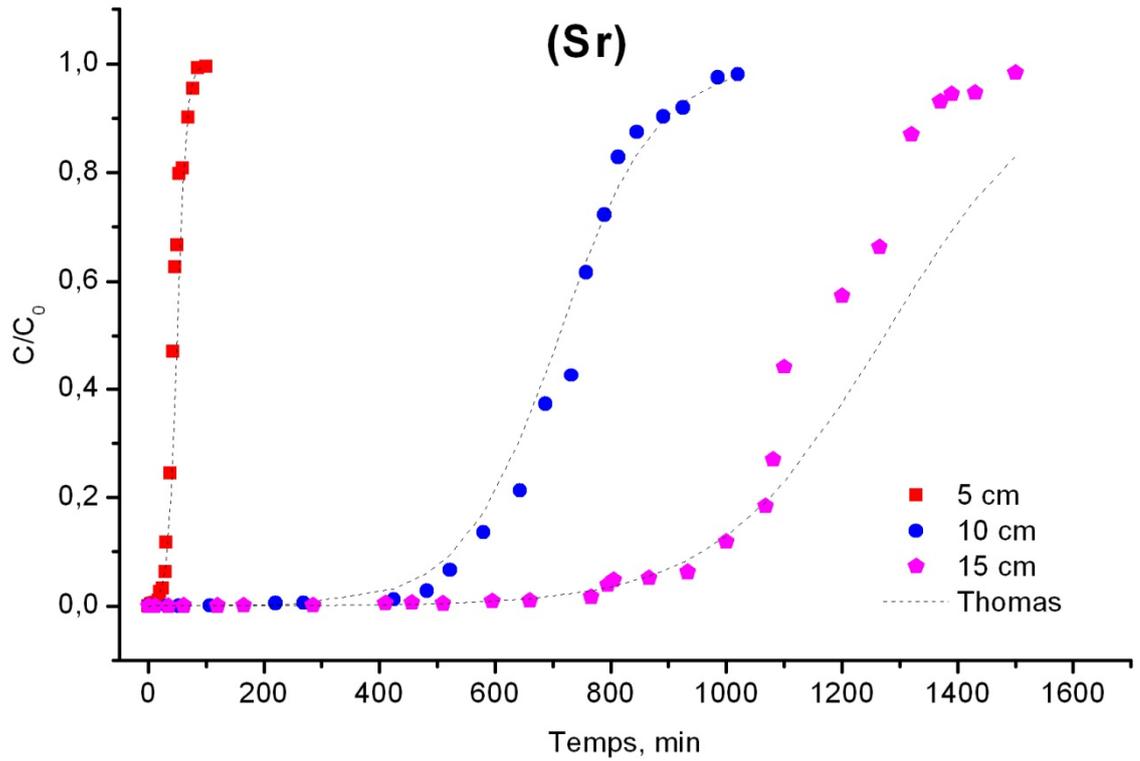
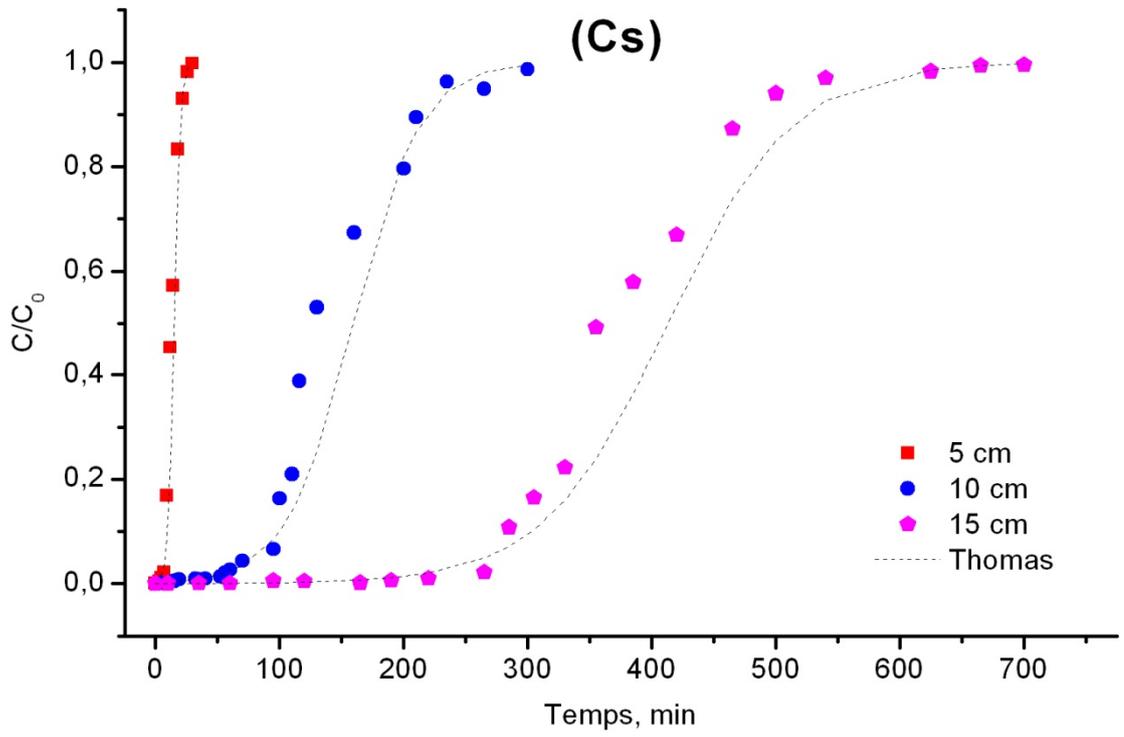


Figure 3.19 : Prédictions du modèle de Thomas montrant l'effet de la hauteur du lit

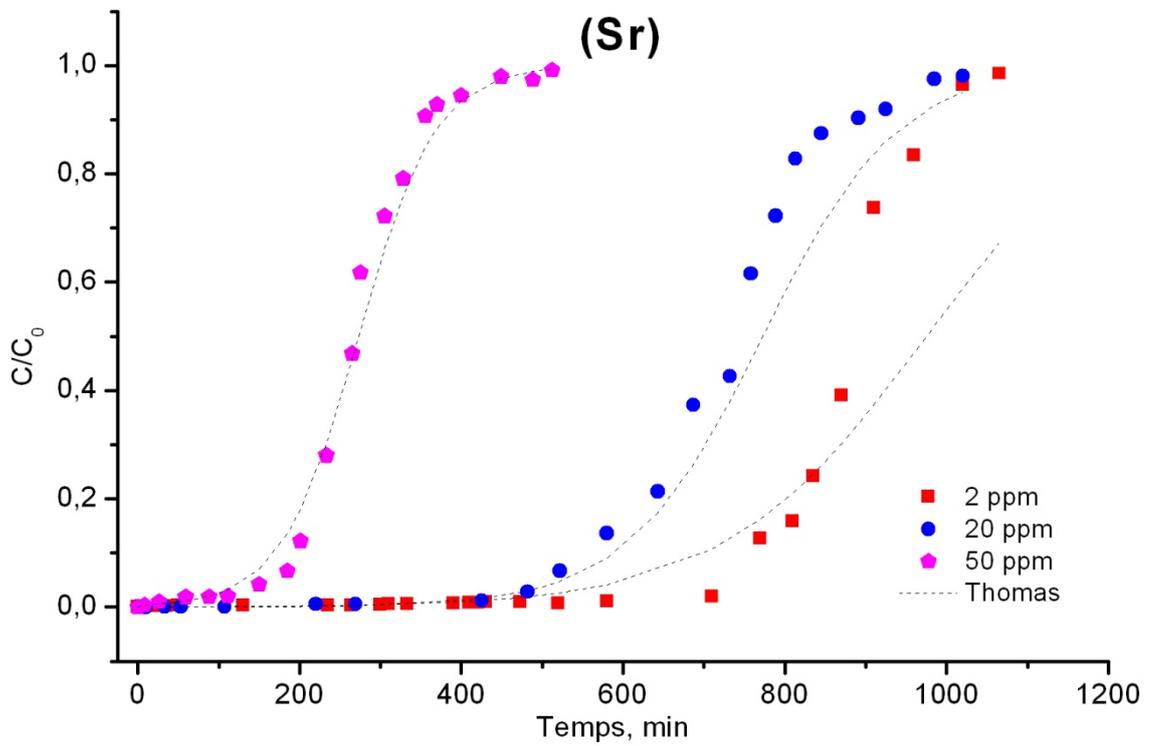
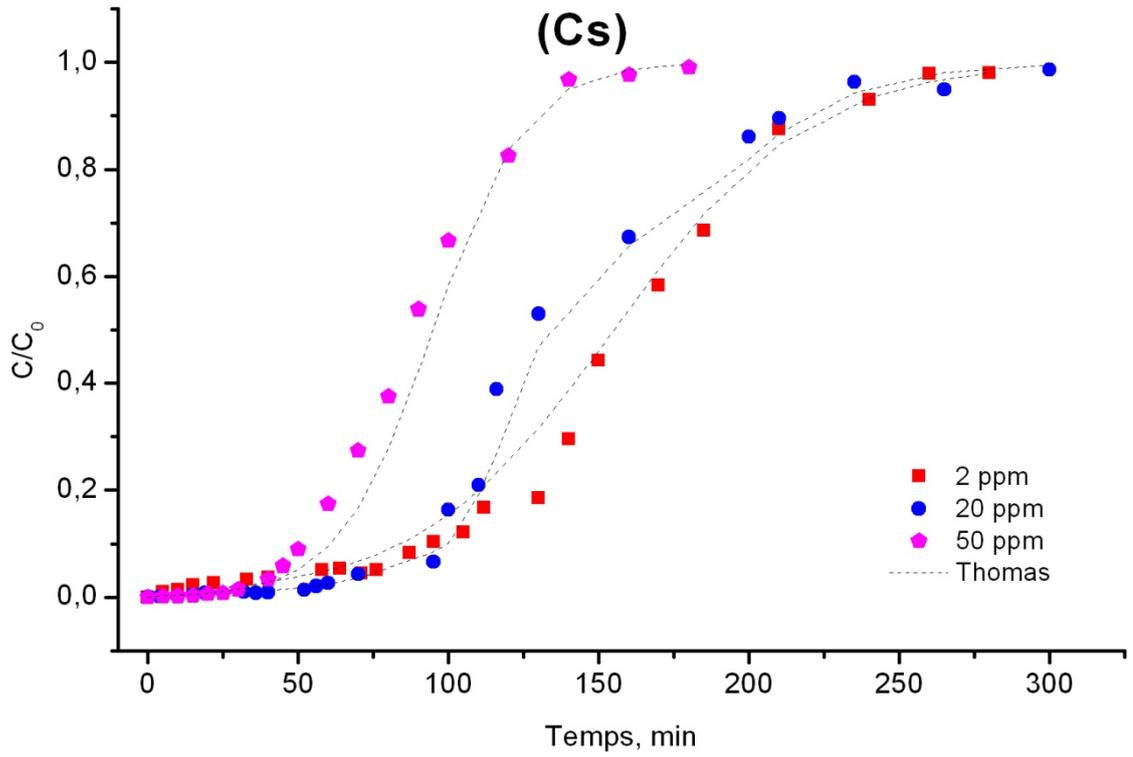


Figure 3.20 : Prédications du modèle de Thomas montrant l'effet de la concentration initiale

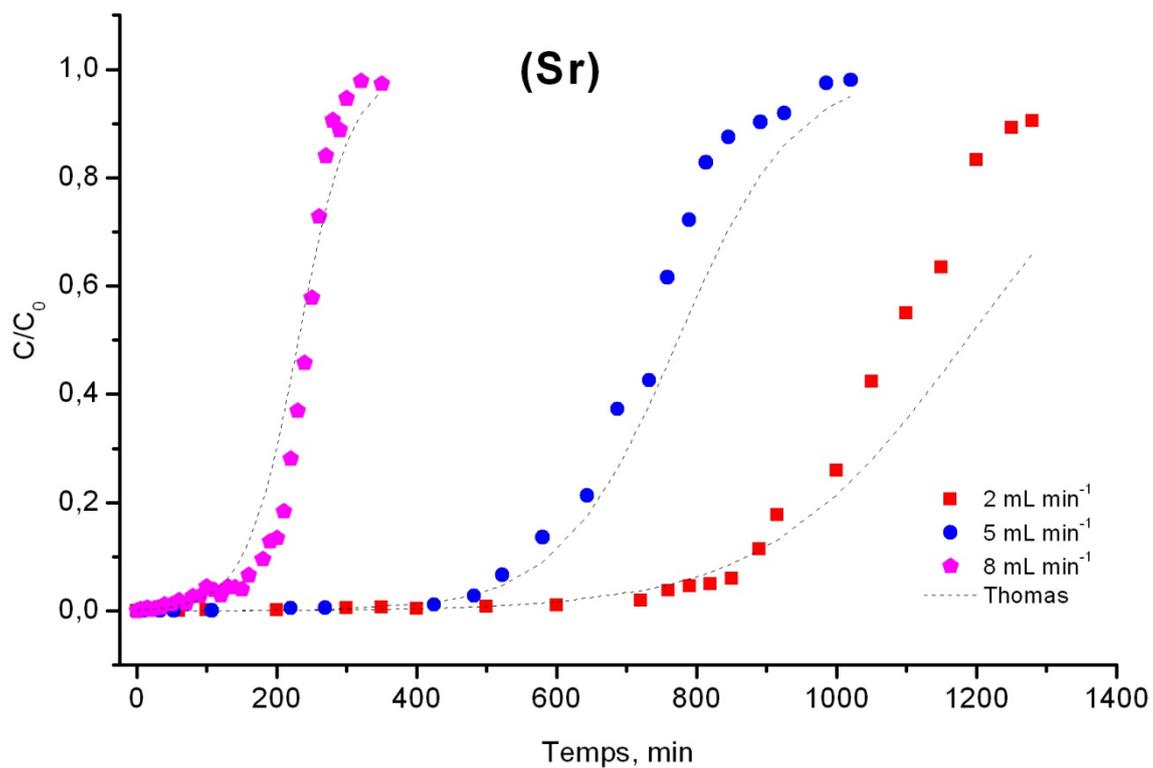
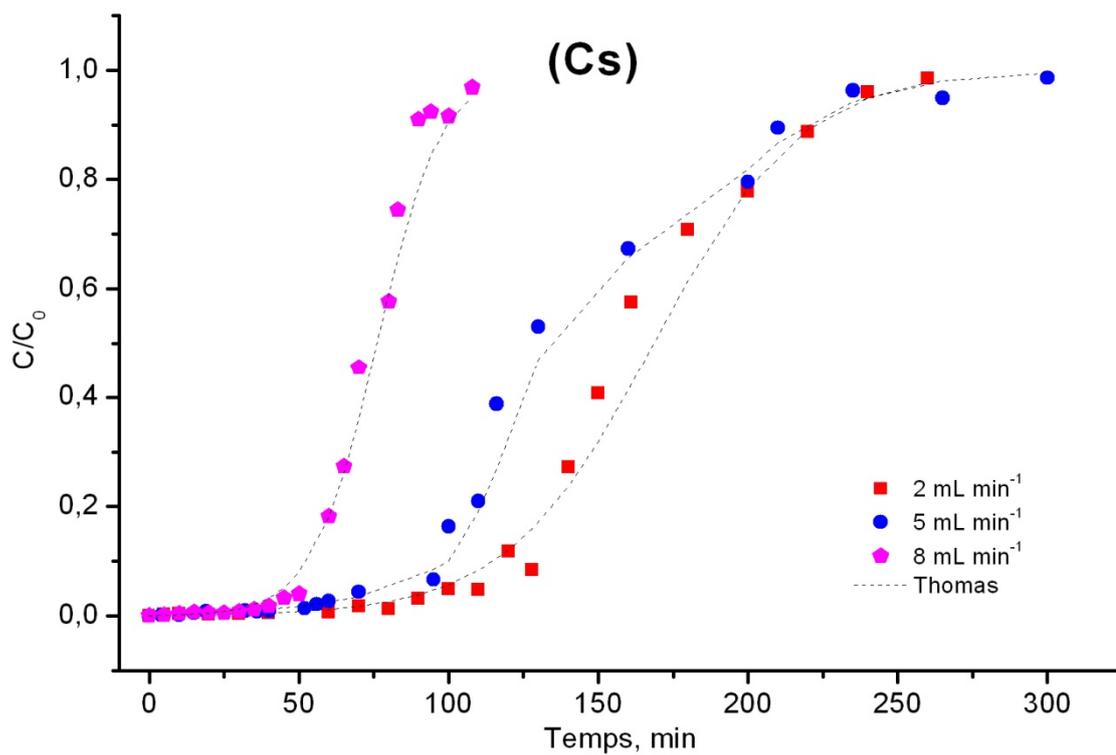


Figure 3.21 : Prédications du modèle de Thomas montrant l'effet du débit d'alimentation

Il a été déjà rapporté antérieurement qu'une augmentation de la concentration initiale entrainerait à la fois une augmentation de la capacité q_0 et une diminution de K_{Th} . La tendance inverse est aussi observée en faisant varier le débit d'alimentation [146]. Ainsi donc, une augmentation dans le débit d'alimentation s'expliquerait par les phénomènes suivants :

- ✓ Un affaiblissement de la résistance au transfert de masse ce qui intensifie le transfert du soluté à partir du film liquide à la surface de l'adsorbant, conduisant ainsi à une saturation rapide du lit.
- ✓ Une réduction du temps de contact (diffusion) du soluté avec l'adsorbant.

Cette tendance est clairement prouvée dans la plupart des résultats mentionnés dans le Tableau 3.11. D'autre part, les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) ainsi que la comparaison entre les valeurs de q_0 et q_{exp} montrent une bonne concordance entre le modèle de Thomas et nos résultats expérimentaux.

Tableau 3.11 : Paramètres du modèle de Thomas

	Cs				Sr			
	K_{Th} ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	q_0 ($mg\ g^{-1}$)	q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_{Th} ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	q_0 ($mg\ g^{-1}$)	q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	R^2
h, cm ^a								
5	0,0205	0,52	0,48	0,99	0,0061	1,8	1,62	0,99
10	0,0056	1,44	1,7	0,96	0,00063	12,62	12,4	0,98
15	0,001	4,86	4,42	0,96	0,00032	15,28	14	0,96
C_0 , $mg\ L^{-1}$ ^b								
2	0,0175	0,26	0,24	0,98	0,00246	1,54	1,53	0,99
20	0,0056	1,44	1,7	0,96	0,00063	12,62	12,4	0,98
50	0,0016	4,14	4,39	0,95	0,00039	12,29	11,92	0,95
Q, $mL\ min^{-1}$ ^c								
2	0,0023	1,17	1,15	0,98	0,00037	8,11	8,43	0,98
5	0,0056	1,44	1,7	0,96	0,00063	12,62	12,4	0,98
8	0,0049	2,16	2,18	0,95	0,0017	6,44	6,73	0,96

^a: $C_0 = 20\ mg.\ L^{-1}$, $Q = 5\ mL.\ min^{-1}$

^b: $h = 10\ cm$, $Q = 5\ mL.\ min^{-1}$

^c: $h = 10\ cm$, $C_0 = 20\ mg.\ L^{-1}$

3.3.2.3. Modèle de Yoon Nelson

Ce modèle simple a été appliqué à tous les essais d'adsorption des deux cations Cs et Sr sur lit fixe à base de Mt-Fe. Les paramètres K_{YN} et τ ont été calculés par régression non linéaire et sont rassemblés dans le Tableau 3.12 ci-dessous. Les valeurs des coefficients de corrélation variant de 0,95 à 0,98 indiquent un bon accord entre les données expérimentales et celles de la colonne générées à l'aide du modèle de Yoon Nelson. Les valeurs très rapprochées de T_{cal} et T_{exp} confirment bien cette proposition.

Tableau 3.12 : Paramètres du modèle de Yoon Nelson

	Cs				Sr			
	K_{YN} (min^{-1})	T_{cal} (min)	T_{exp} (min)	R^2	K_{YN} (min^{-1})	T_{cal} (min)	T_{exp} (min)	R^2
h, cm ^a								
5	0,403	15	14	0,97	0,125	50	43	0,97
10	0,037	159,2	130	0,96	0,012	772,8	750	0,98
15	0,02	413,1	385	0,97	0,007	1273,4	1200	0,96
C_0 , mg L ^{-1b}								
2	0,031	154,9	160	0,97	0,005	909	900	0,97
20	0,037	159,2	130	0,96	0,012	772,8	750	0,98
50	0,065	94,7	90	0,97	0,02	286,7	265	0,98
Q, mL min ^{-1c}								
2	0,041	168,5	161	0,98	0,007	942,4	1080	0,96
5	0,037	159,2	130	0,96	0,012	772,8	750	0,98
8	0,094	76,1	75	0,95	0,027	230,8	245	0,95

^a: $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $Q = 5 \text{ mL.min}^{-1}$ ^b: $h = 10 \text{ cm}$, $Q = 5 \text{ mL.min}^{-1}$ ^c: $h = 10 \text{ cm}$, $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$

En outre, une comparaison des courbes de percée expérimentales et celles prédites par le modèle de Yoon Nelson qui sont représentées dans les Figures 3.22-3.24 montrent clairement que ce modèle décrit bien les résultats expérimentaux obtenus pour les différents paramètres opératoires.

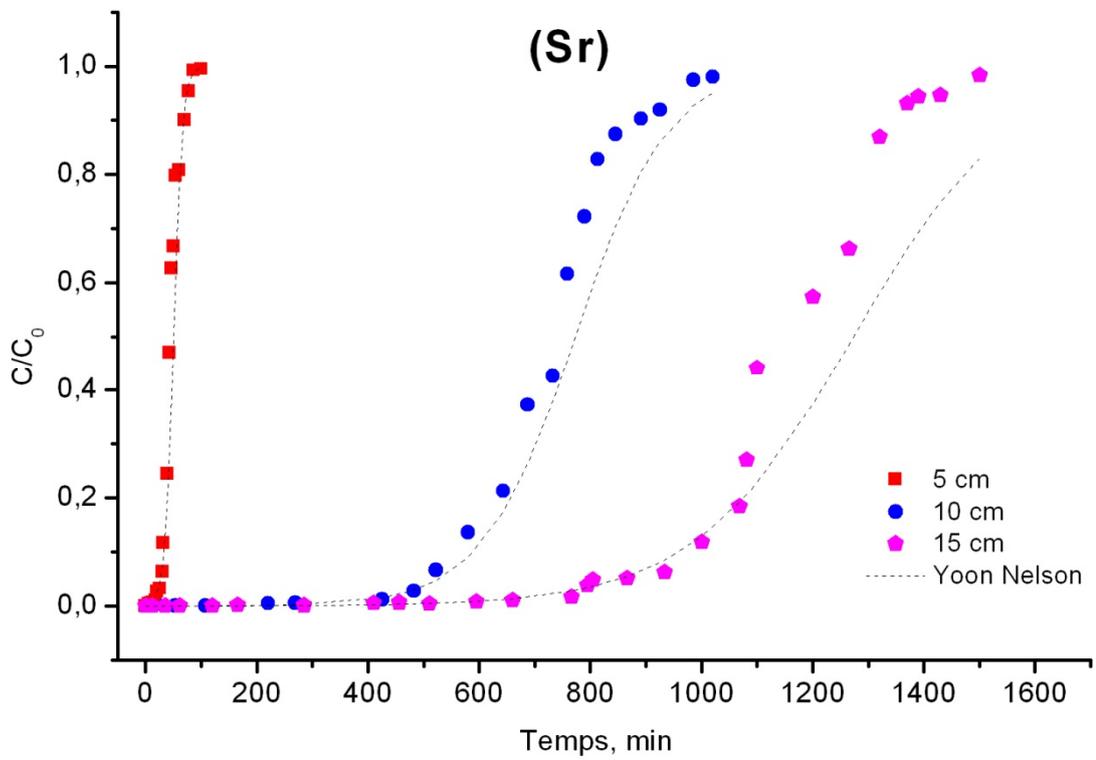
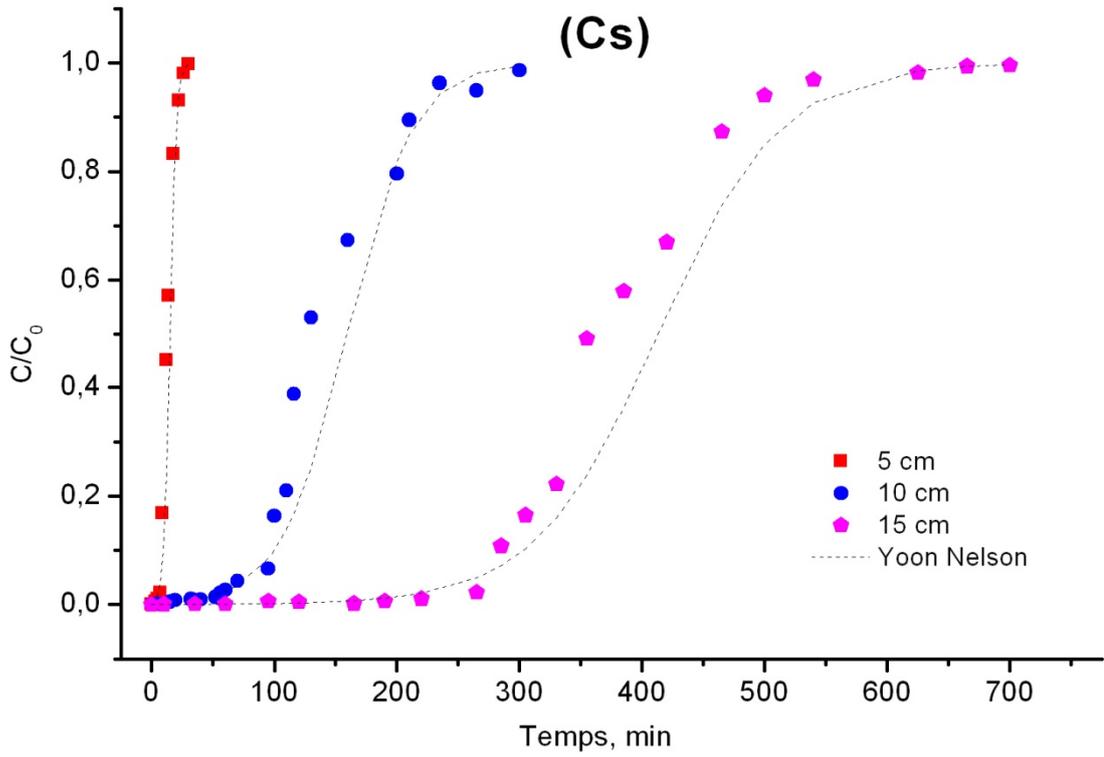


Figure 3.22 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet de la hauteur du lit

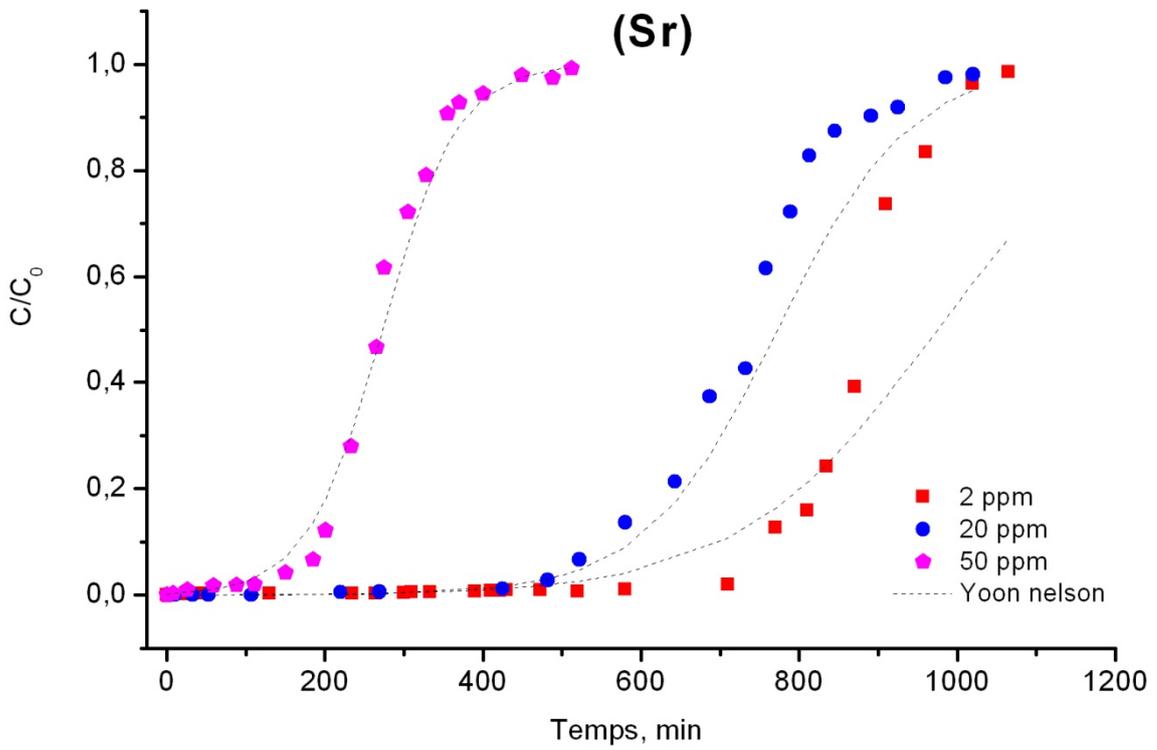
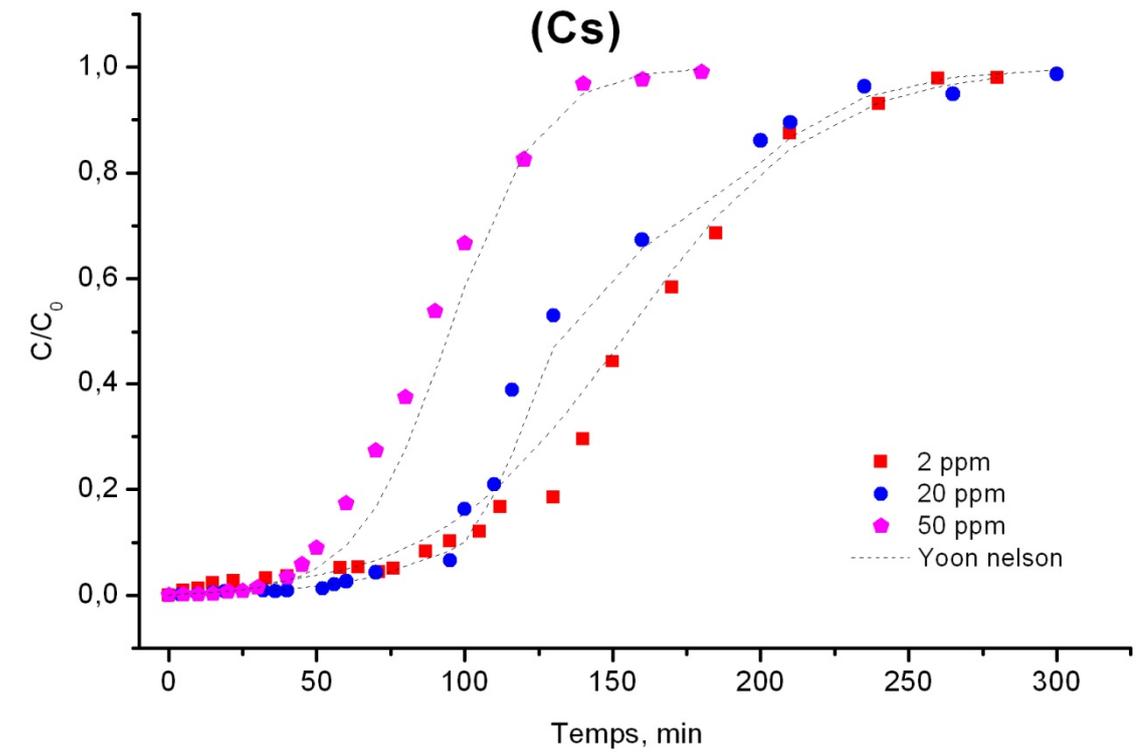


Figure 3.23 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet de la concentration initiale

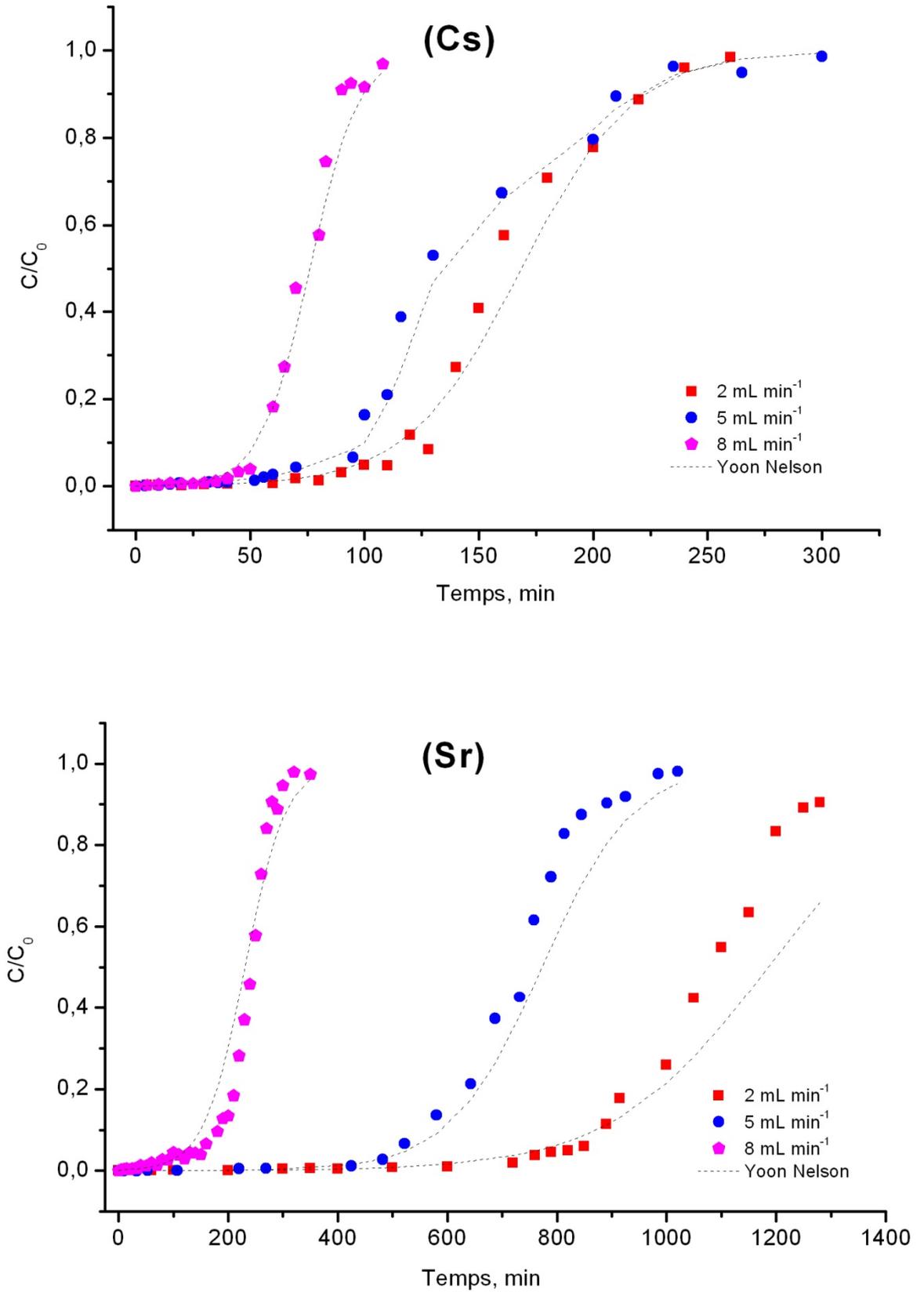


Figure 3.24 : Prédications du modèle de Yoon Nelson montrant l'effet du débit d'alimentation

3.3.2.4. Modèle d'onde à profil constant

Ce modèle a été combiné avec l'équation de Freundlich pour prédire les courbes de percée à différentes conditions opératoires auxquelles un test effectué à faible débit d'alimentation ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$) pour les deux cations a été additionné. L'examen des Figures 3.25-3.27 montre que cette approche peut constituer un outil de choix lors de la conception d'un système d'adsorption sur lit fixe.

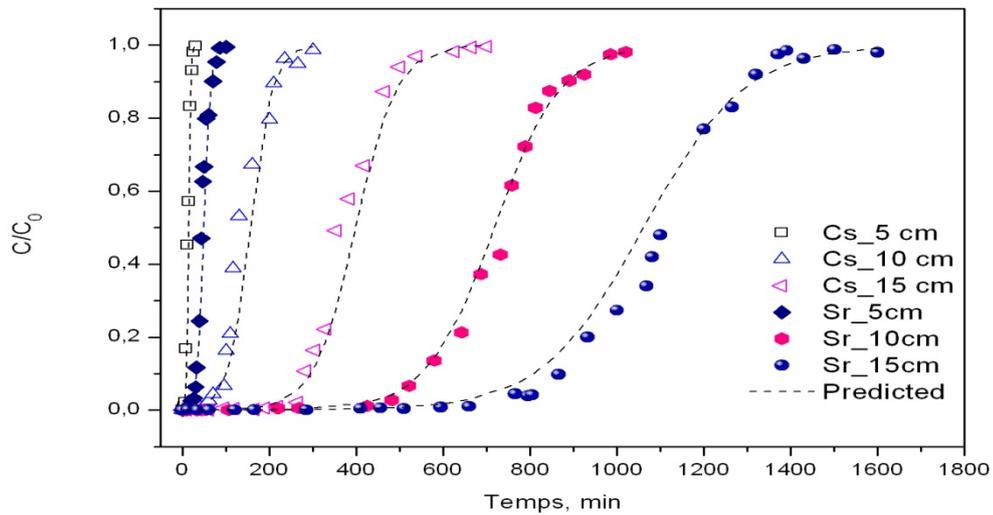


Figure 3.25 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet de la hauteur du lit

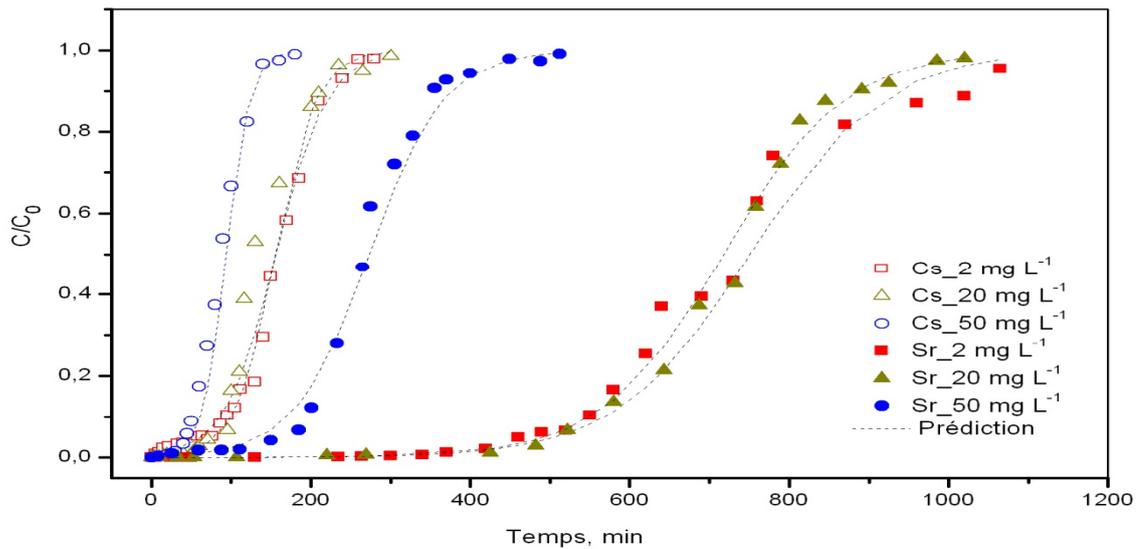


Figure 3.26 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet de la concentration initiale

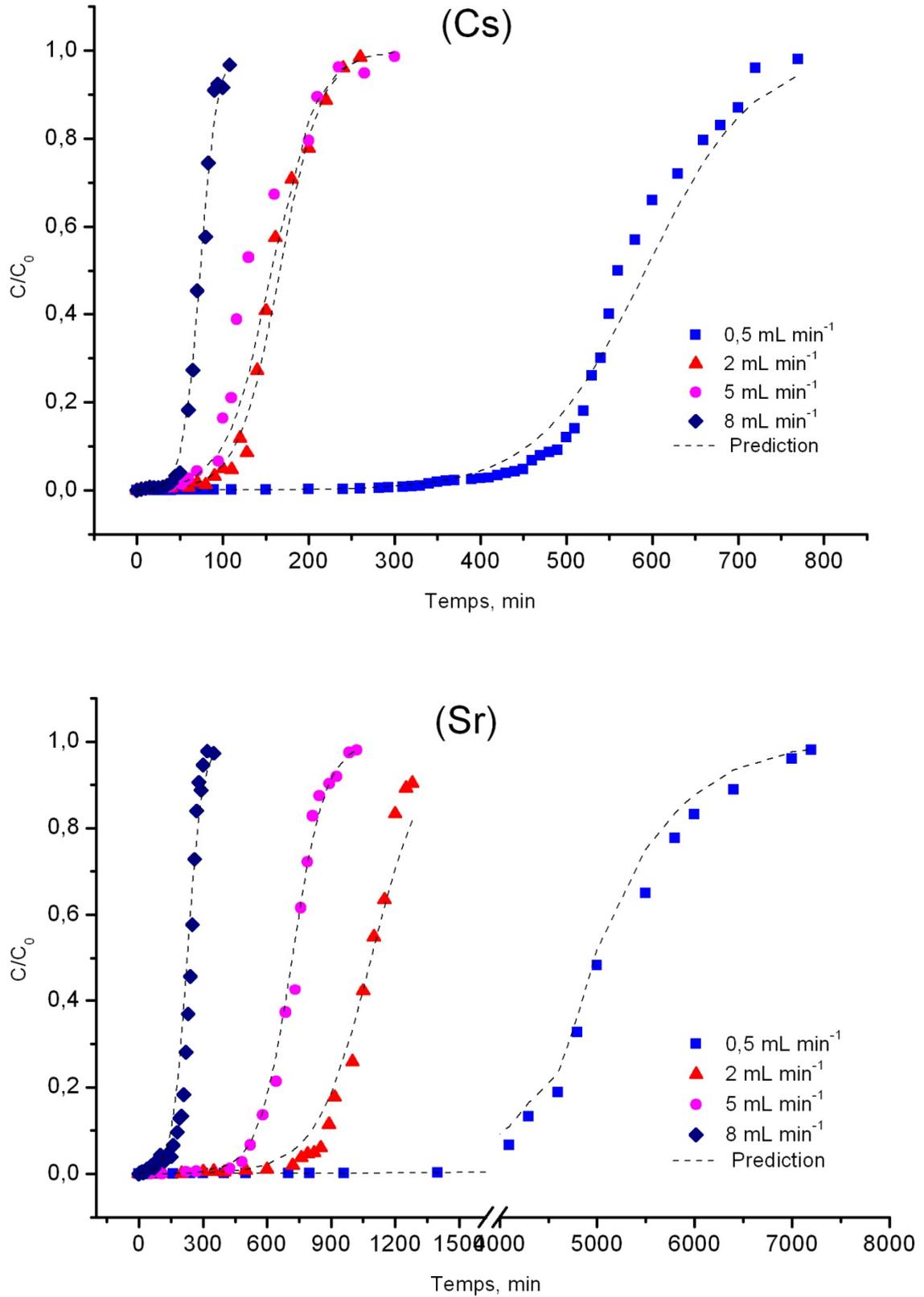


Figure 3.27 : Prédications du modèle de la théorie d'onde montrant l'effet du débit d'alimentation

En outre, les coefficients de corrélation joints aux paramètres du modèle $K_L a$ et $t_{1/2}$ (Tableau 3.13) confirment ce constat.

Tableau 3.13: Paramètres du modèle d'onde à profil constant

	Cs				Sr			
	$K_L a$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min) mesuré	$t_{1/2}$ (min) Exp.	R^2	$K_L a$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min) mesuré	$t_{1/2}$ (min) Exp.	R^2
h, cm^a								
5	275	15	13	0,92	135,6	49,6	45	0,91
10	26,3	150	145	0,93	13,7	718	735	0,98
15	14,4	398	410	0,96	8,6	1134	1150	0,97
$C_o, \text{mg L}^{-1} b$								
2	21	156	160	0,98	9,9	751	745	0,99
20	26,3	150	145	0,93	13,7	718	735	0,98
50	45,2	94	90	0,95	22,4	273	268	0,94
$Q, \text{mL min}^{-1} c$								
0,5	10,8	593	560	0,99	1,8	4856	5000	0,99
2	19,3	166	160	0,98	11,1	1088	1100	0,97
5	26,3	150	145	0,93	13,7	718	735	0,98
8	68,4	74	75	0,94	29,6	226	240	0,89

^a: $C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ^b: $h = 10 \text{ cm}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ^c: $h = 10 \text{ cm}$, $C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$

Arrivés à ce stade, il est bon de préciser que la dispersion axiale est un paramètre clef permettant de caractériser la qualité du flux. C'est pourquoi nous avons introduit le nombre particulière de Peclet (Pe_p) relatif à la dispersion axiale. Il est donné par la relation suivante [105]:

$$Pe_p = \frac{u_0 d_p}{D_L} \quad (3.1)$$

Où les paramètres suivants représentent:

u_0 : la vitesse interstitielle du fluide, d_p : le diamètre des particules de Mt-Fe et D_L : le coefficient de dispersion axiale.

Par ailleurs, pour un large intervalle du nombre de Reynolds (Re), Pe_p peut être évalué par une autre relation [105]:

$$Pe_p = \frac{1}{\varepsilon} (0,2 + 0,011 Re^{0,48}) \quad (3.2)$$

$$Re = \frac{\rho_L u_0 \varepsilon d_p}{\mu_L} \quad (3.3)$$

Où :

ρ_L et μ_L sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique de la phase liquide.

En multipliant le nombre Pe_p par le terme h/d_p , (ou h : hauteur du lit), on obtient le nombre de Peclet (Pe) propre au conteneur de l'adsorbant (Axial Vessel Peclet number).

Les valeurs du nombre de Pe calculés à différents débits d'alimentation pour une hauteur de lit de 10 cm sont dressées dans le Tableau 3.14 suivant :

Tableau 3.14: Nombre de Peclet (Pe) et le coefficient de dispersion axiale D_L obtenus à différents débits d'alimentation

Q ($mL\ min^{-1}$)	Pe	D_L ($cm^2\ s^{-1}$)	Cs		Sr	
			$K_L a$ (min^{-1})			
0,5	160	0,00083	10,8	24,6	1,8	20,6
2	161,1	0,00326	19,3	39	8,4	32,7
5	162,4	0,00808	26,1	53	13,9	44,5
8	163,4	0,01296	68,4	62	30,6	52

Selon Inglezakis et Pouloupoulos [105], le critère de bonne qualité de flux est caractérisé par des valeurs du nombre de Peclet supérieur à 100 ($Pe \geq 100$).

En tenant compte de ce critère, nous remarquons que pour toutes les valeurs de débits utilisées, Pe reste toujours supérieur à 100. Ceci confirme bien l'hypothèse de départ relative à la bonne distribution du flux entrant. De plus, les faibles valeurs du coefficient de dispersion axiale D_L appuient notre supposition du faible effet de la dispersion axiale.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'évaluer l'effet du transfert de masse sur la prédiction des courbes de percée. La valeur du nombre de Reynolds (Re), dans cette étude, est comprise entre 0,02 et 0,3.

Dans cette gamme, le coefficient de transfert de masse individuel dans la phase liquide k_L est exprimé en fonction des nombres de Sherwood (Sh), de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc). Ainsi donc, dans l'intervalle $0,0015 < Re < 55$, il peut être calculé selon la corrélation de Wilson et Geankoplis [147,148]:

$$Sh = \left(\frac{1.09}{\varepsilon} \right) S c^{1/3} R e_p^{1/3} \quad (3.4)$$

$Sh = k_L d_p / D$ et $Sc = \mu_L / \rho_L D$;

Où:

D représente le coefficient de diffusion du soluté dans l'eau. Il est évalué par l'équation de Nernst–Haskell suivante [149]:

$$D = \frac{R T (1/n^+ + 1/n^-)}{F^2 (1/\lambda_0^+ + 1/\lambda_0^-)} \quad (3.5)$$

Où les paramètres suivants représentent:

T : la température (K), R : la constante des gaz parfaits ($8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F : la constante de Faraday ($96\,488 \text{ C mol}^{-1}$), n : le coefficient stœchiométrique et λ_0 : la conductivité ionique. Le coefficient de diffusion ionique est déduit de l'équation 3.5 et prend la forme suivante:

$$D = 8,928 \cdot 10^{-10} T \left(\frac{\lambda_0}{n_i} \right) \quad (3.6)$$

Aux conditions ($T=295,15 \text{ K}$ avec $\lambda_{0\text{Cs}} = 77,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ et $\lambda_{0\text{Sr}} = 118,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [150], les coefficients de diffusion du césium et du strontium calculés sont respectivement de l'ordre de $2,03 \cdot 10^{-5}$ et $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

En calculant k_L à l'aide de l'équation 3.4 et a par la relation ($a = 6(1-\varepsilon)/d_p$), les valeurs de $(k_L a)$ ainsi obtenues sont supérieures aux valeurs expérimentales pour les deux cations (Tableau 3.14). Ceci laisse supposer l'existence d'une résistance au transfert de masse.

3.3.3. Degré d'utilisation du lit

Un autre paramètre utile pour la conception de processus d'adsorption dynamique est le degré d'utilisation (η) du lit. Celui-ci est exprimé par l'équation 3.7 suivante [105]:

$$\eta = \frac{q_{br}}{q_0} = \frac{V_{br} - \int_{V_f}^{V_{br}} X(V) dV}{V_{tot} - \int_{V_f}^{V_{tot}} X(V) dV} \quad (3.7)$$

Où :

q_{br} et q_0 : capacités d'adsorption à la rupture et à la saturation, V_f : volume d'effluent jusqu'à la première apparition du soluté dans l'effluent, V_{br} : volume d'effluent à la rupture et V_{tot} : volume d'effluent traité jusqu'à ce que la concentration en soluté à la sortie soit égale à celle de l'entrée.

En traçant le degré d'utilisation η par rapport au débit d'alimentation Q (Figure 3.28), nous pouvons observer, qu'à faibles débits, un comportement constant du profil d'onde est produit. Cependant, la faible utilisation notée à des débits élevés signifie, qu'aux temps de rupture, la partie utilisée du lit Mt-Fe pendant tout le temps de service est faible et indésirable.

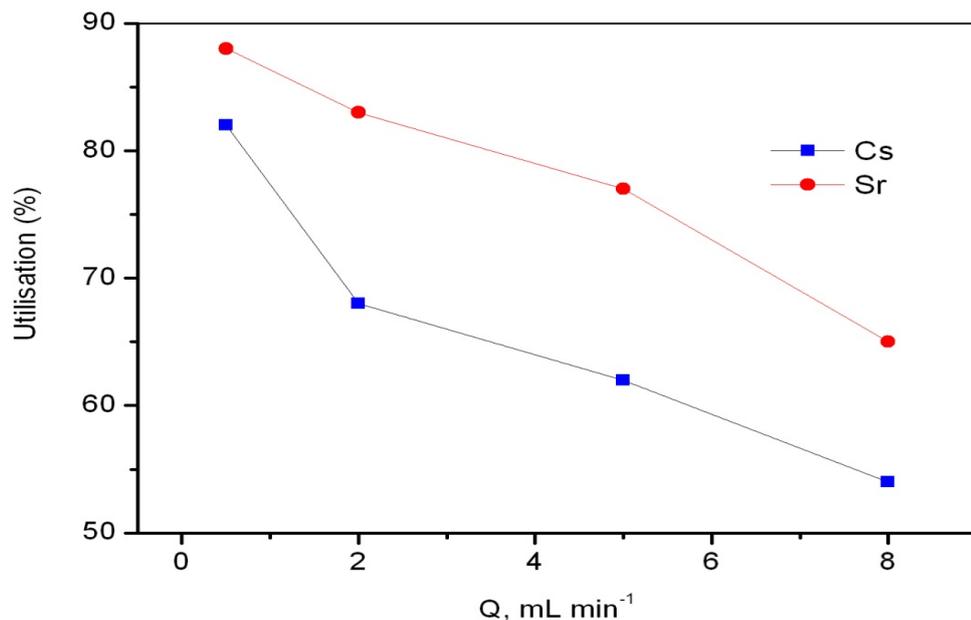


Figure 3.28 : Degré d'utilisation du lit Mt-Fe vis-à-vis des deux éléments étudiés

3.3.4. Adsorption compétitive

3.3.4.1. Adsorption simultanée

Comme le montre la Figure 3.29, en mélanges binaires, la présence de césium comme co-adsorbat influe légèrement sur l'adsorption du strontium sur la matrice Mt-Fe. Cependant, l'effet compétitif émanant de la présence du strontium est assez important. Ceci peut être dû au fait que le cation divalent (Sr^{2+}) est préférentiellement attiré par les paires d'électrons libres disponibles dans les atomes d'oxygène de l'hématite.

En utilisant le modèle de Thomas, les valeurs des capacités d'adsorption en systèmes binaires sont de l'ordre de 0,2 et 7,8 mg g^{-1} respectivement pour le césium et le strontium. Ces valeurs restent inférieures à celles déterminées dans les cas des solutions mono composés simples qui sont égales à 1,4 et 12,6 mg g^{-1} respectivement pour Cs et Sr. Ceci montre clairement et confirme l'affinité du support Mt-Fe envers le strontium.

Ainsi donc, les facteurs qui pourraient affecter les interactions adsorbant-adsorbat semblent être liés, à la fois :

- ✓ aux caractéristiques de l'adsorbant en termes de groupes fonctionnels, structure, propriétés de surface, ..., etc.
- ✓ aux propriétés de l'adsorbat en termes de concentration, valence, potentiel standard de réduction, ..., etc.
- ✓ à la nature de la solution (pH, force ionique, ...etc.).

3.3.4.2. Adsorption du Sr sur lit saturé en Cs

Comme le montre la Figure 3.30, la concentration de l'effluent en césium augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur d'environ 13 mg L^{-1} puis elle descend lentement jusqu'au voisinage de zéro. En revanche, la concentration de strontium dans l'effluent n'a été détectée qu'après environ deux heures (2H) de fonctionnement

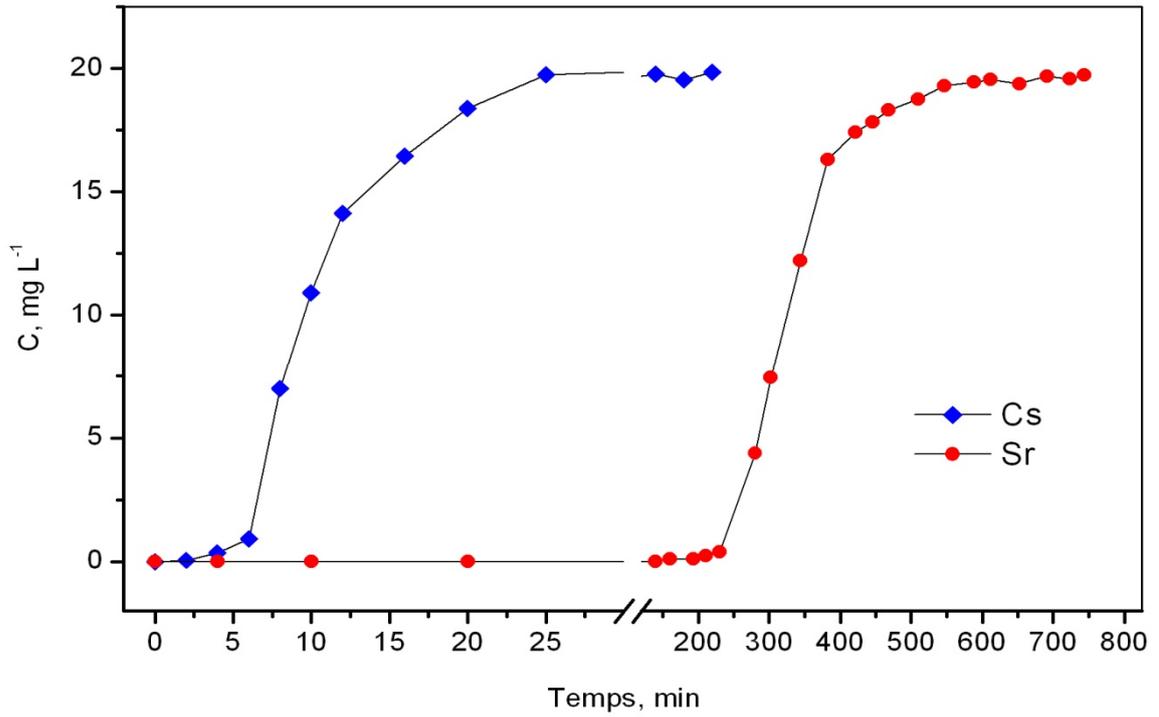


Figure 3.29 : Courbes de percée de l'adsorption simultanée du Cs et Sr sur Mt-Fe

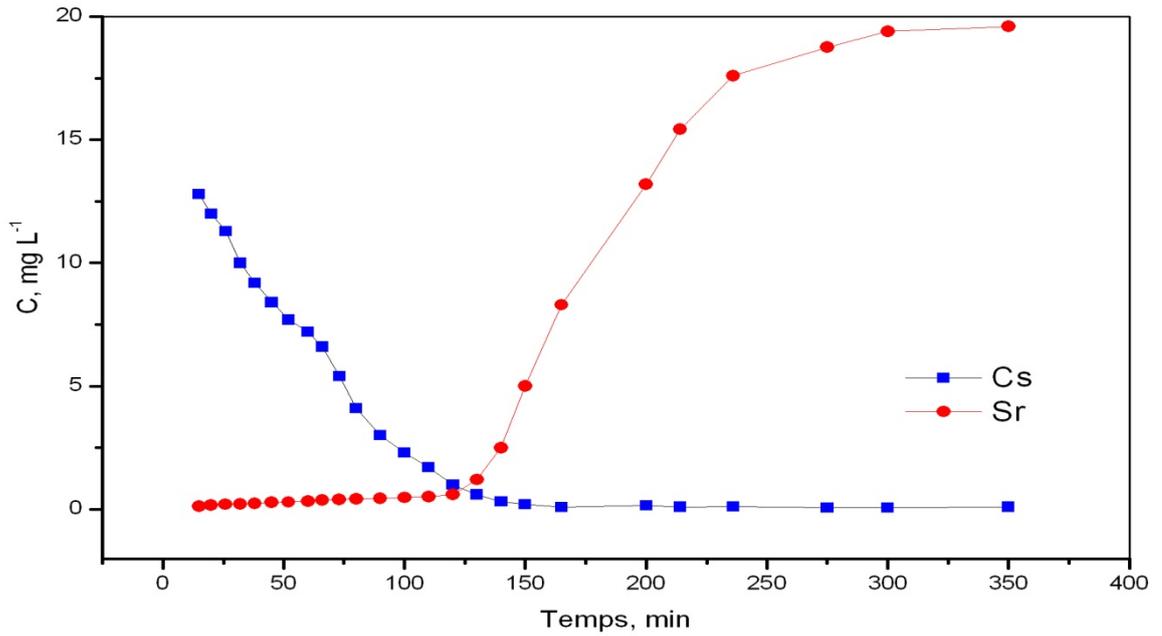


Figure 3.30 : Courbes de fuite d'adsorption du Sr sur Mt-Fe saturé en Cs

3.3.4.3. Adsorption du Cs sur lit saturé en Sr

D'après les courbes de la Figure 3.31, nous constatons que le temps de service alloué au Cs (~20 min) ainsi que la concentration maximale de Sr enregistrée dans l'effluent (~2,5 mg L⁻¹) se sont montrés faibles. Le support Mt-Fe étant favorable à la rétention du Sr, la compétition provoquée par addition de Cs reste toutefois insignifiante.

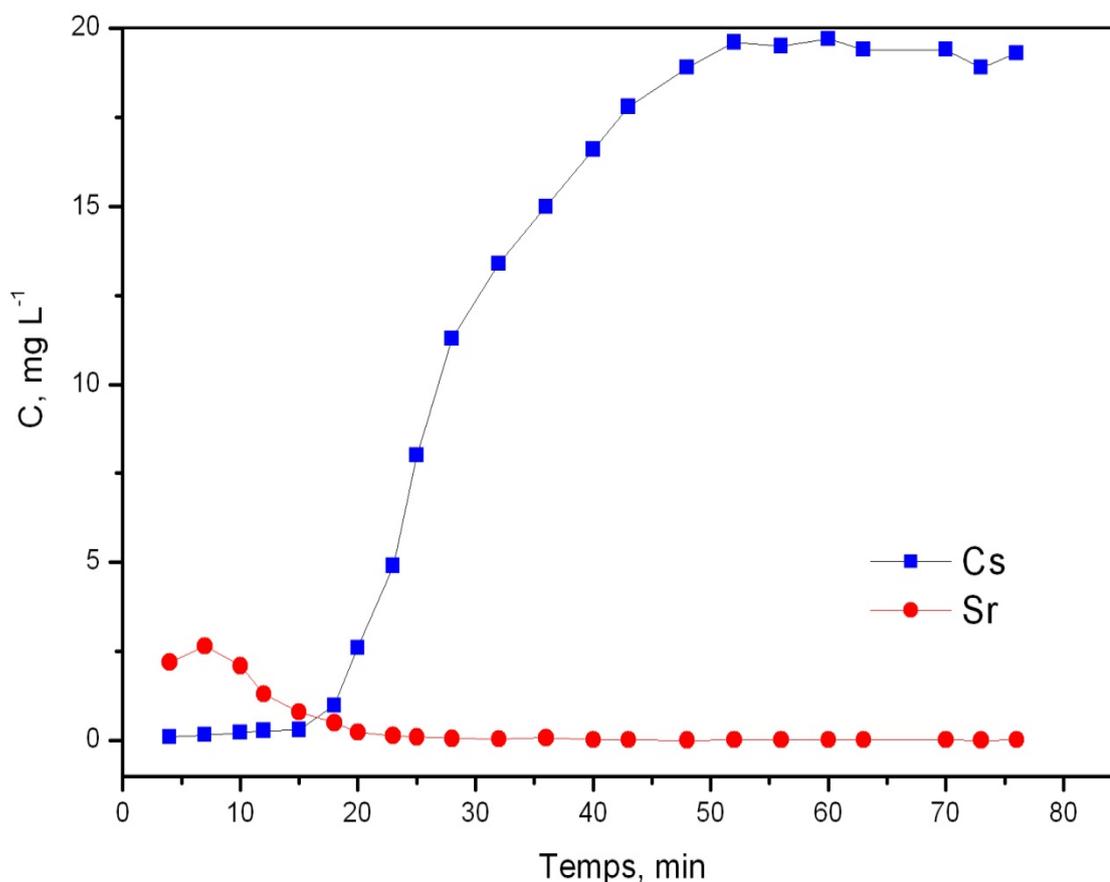


Figure 3.31 : Courbes de fuite d'adsorption du Cs sur Mt-Fe saturé en Sr

3.3.5. Désorption

3.3.5.1. Choix de l'agent de désorption

Les expériences de désorption des cations d'intérêt sont représentées dans les Figures 3.32 et 3.33 ci-après. Toutes les courbes montrent au début une augmentation rapide de la concentration en soluté dans l'effluent jusqu'à l'obtention d'un maximum. Cette phase est favorisée par la présence de cations faiblement liés ou n'ayant pas atteint encore les surfaces actives, ce qui faciliterait

leur élution. Cette croissance est suivie, néanmoins par une chute brusque de cette concentration vers un niveau très bas.

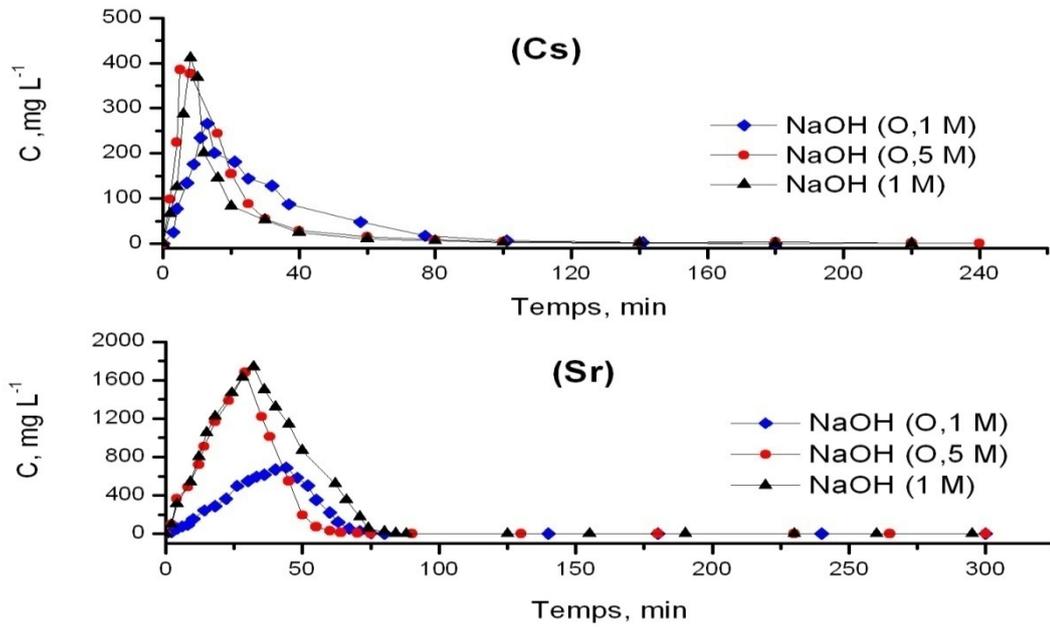


Figure 3.32 : Désorption des cations Cs et Sr par emploi de NaOH

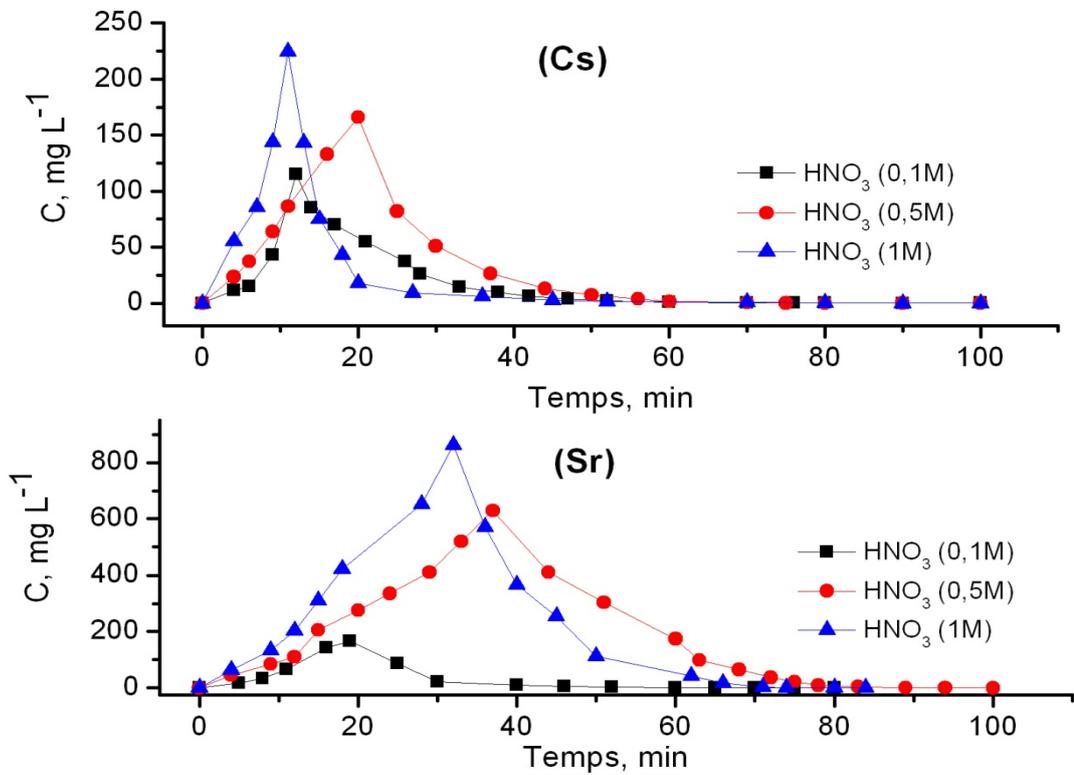


Figure 3.33 : Désorption des cations Cs et Sr par emploi de HNO_3

Le Tableau 3.15 rassemble les valeurs de concentrations maximales de Cs et de Sr obtenues pour chaque concentration d'acide ou de base utilisée.

Tableau 3.15 : Concentrations maximales des cations élués

	[Cs] (mg L ⁻¹)	V _{éluant} (mL)	[Sr] (mg L ⁻¹)	V _{éluant} (mL)
NaOH (M)				
0,1	266	39	690	132
0,5	386	15	1683	87
1	412	30	1740	96
HNO₃ (M)				
0,1	115	36	167	54
0,5	166	60	630	111
1	224	33	863	96

L'examen des valeurs de ce tableau montre que l'élution des deux cations par la solution NaOH donne des concentrations maximales de Cs élevées de l'ordre de 13, 19 et 21 fois supérieure à la concentration initiale (20 mg L⁻¹). Elles correspondent respectivement à des concentrations de NaOH de 0,1 ; 0,5 et 1 M. Dans le cas du Sr, ces valeurs sont très élevées et elles sont respectivement égales à 34, 84 et 87 fois.

A noter que le choix de la solution NaOH (0,5 M), comme agent optimal de désorption, est basé sur les critères suivants :

- Récupération d'adsorbats ;
- Possibilité de régénération de lit adsorbant pour des éventuelles futures utilisations;
- Consommation d'agent de désorption.

3.3.5.2. Cycles de régénération du lit

Les deux lits chargés, l'un en césium et l'autre en strontium ont été régénérés et réutilisés en trois cycles d'adsorption-désorption pour le césium et quatre cycles pour le strontium. Les courbes de percée correspondantes exprimant les cycles d'adsorption-désorption du Cs et Sr sont présentées dans la Figure 3.34 ci-dessous.

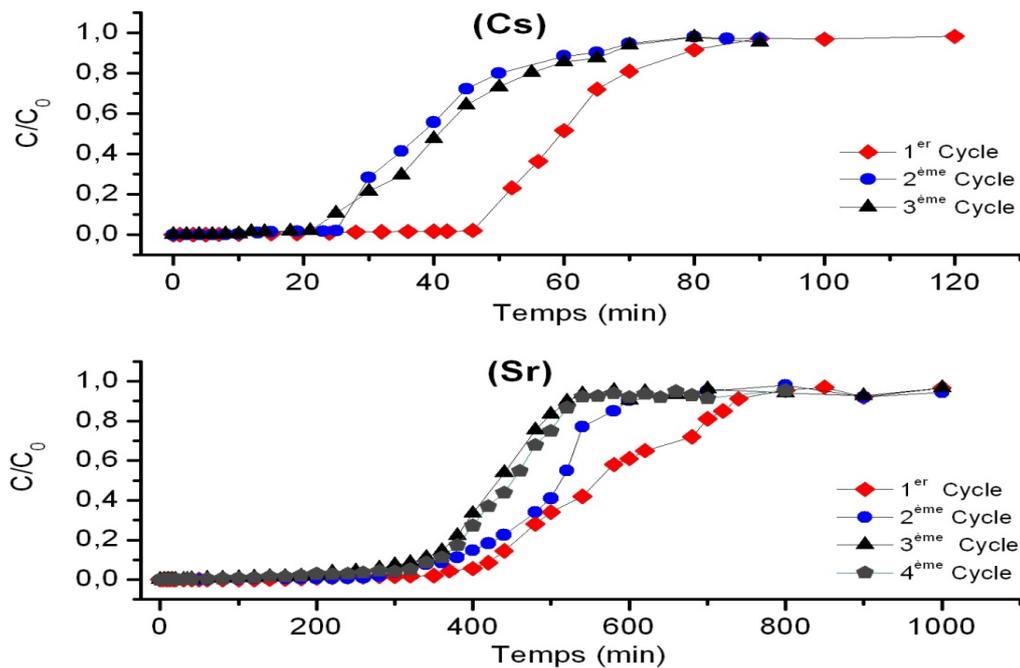


Figure 3.34 : Courbes de percée des cycles d'adsorption-désorption du Cs et Sr

Ces courbes montrent clairement une réduction du temps de service relatif à l'adsorption du césium de 46 à 25 min dans le second cycle et reste presque le même dans le cycle suivant. Dans le cas du strontium, le temps de service reste quasi inchangé lors du troisième et quatrième cycle. Nous expliquons ce phénomène de la manière suivante :

La réduction du temps de service en fonction des cycles d'adsorption-désorption pourrait être due, soit à l'inaccessibilité des sites occupés par les cations étudiés lors du cycle précédent, soit à une destruction partielle des surfaces actives causée par l'éluant.

CONCLUSION

Le double objectif de ce travail a consisté, dans un premier temps, à synthétiser un nouveau matériau composite en faisant subir à une montmorillonite, par précipitation alcaline, un revêtement par des (oxy) hydroxydes de fer et de tester sa capacité d'adsorption vis-à-vis de deux radio-isotopes le césium et le strontium. Ce protocole de revêtement constitue une suite logique de nos travaux antérieurs portant sur l'adsorption en mode statique du césium sur une mixture de montmorillonite pontée au fer et une goethite.

Dans une optique d'application à l'échelle pilote puis industrielle, nous avons pu synthétiser; par revêtement; un nouveau support adsorbant à base de montmorillonite et des (oxy) hydroxydes de fer. Cette nouvelle matrice possède des propriétés de coulabilité satisfaisantes permettant ainsi d'effectuer des tests d'adsorption en mode dynamique.

Des essais d'adsorption statique sur ce nouveau matériau composite (Mt-Fe) incluant la cinétique d'adsorption, l'effet du pH et l'isotherme d'adsorption ont été effectués. Des maximum d'adsorption sont enregistrés à environ une heure de contact sur le support correspondant à un rapport massique (montmorillonite/Fer=2/1) et, aux pH légèrement acides ou basiques.

Les isothermes obtenues révèlent une conformité entre les résultats expérimentaux de l'adsorption et les modèles de Freundlich et de Langmuir. La modélisation des données expérimentales liées à l'adsorption du Cs^+ et du Sr^{2+} , en systèmes binaires sur Mt-Fe par l'équation de Langmuir étendu s'est montrée satisfaisante.

En mode dynamique, les tests d'adsorption du césium et/ou du strontium en colonne ont été étudiés en examinant les effets de la hauteur du lit, de la

concentration initiale en soluté et du débit d'alimentation. Globalement, les courbes de percées ont permis de déterminer les paramètres liés aux modèles utilisés.

Les tests d'adsorption compétitive mettant en jeu des mélanges binaires du couple d'adsorbats (Cs/Sr) ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la présence d'un cation sur la rétention de l'autre.

Des essais de désorption sur les lits saturés Cs_Mt-Fe et Sr_Mt-Fe suivis, après choix d'agent de désorption optimal par plusieurs cycles d'adsorption/désorption ont également été effectués.

L'ensemble des expériences menées en mode dynamique nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps de service de la colonne est proportionnel à la hauteur du lit et inversement proportionnel à la concentration initiale du soluté et au débit d'alimentation du lit.
- Les modèles utilisés se sont montrés concordants avec les résultats des tests effectués.
- L'adsorption compétitive de Cs et Sr sur le lit Mt-Fe réduit légèrement la percée du Sr mais considérablement celle du Cs, et ce par rapport aux percées relatives aux systèmes mono composés simples.
- Les deux cations peuvent être facilement élués de la colonne par une solution de NaOH (0,5M).
- La stabilité du temps de service du lit Mt-Fe est enregistrée à trois cycles d'adsorption désorption pour le Cs et quatre cycles dans le cas du Sr.

Afin de donner un aspect plus panoramique à cette étude, le champ reste ouvert pour des travaux complémentaires portant sur les points suivants:

- Les mécanismes de revêtement des argiles ;
- L'amélioration de la C.E.C et la surface spécifique de ces nouveaux composites tout en préservant leurs qualités hydrodynamiques;
- Traitement d'effluents multi composés (matières organiques incluses).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. RE Kirk, DF Othmer, MGrayson, DV Eckroth. In: I. Kirk-Othmer, ed. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 19. New York: Wiley-Interscience, (1983), 639–660.
2. K Playford, J Toole, T Sanders. Radioactive Fallout in Air and Rain: Results to the End of 1992. UK DOE Report DOE/RAS/94.001, (1994), 23–24.
3. National Institute of Radiological Sciences. Radioactivity Survey Data in Japan. Chiba, Japan, ISSN 0441–2516, NIRS-RSD 82–83, October 1988; NIRS-RSD-84–85, April 1989.
4. Robeau D., Deburon F., Métivier H., « Le césium de l'environnement à l'homme, In: Franck D., Deburon F. (Eds.), Mesure du césium chez l'homme et les grands animaux domestiques, France (2000), 27-38.
5. Métivier H., Lorthioir S., Propriétés Physiques du Césium, IPSN, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, (2000) France.
6. Franck D., Daburon F., Mesure du césium chez l'homme et les grands animaux domestiques, IPSN, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, DPHP/SDOS, (2000), France.
7. UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol I, Annex C, Exposures from man-made sources of radiation, (2000).

8. Van Der Stricht S., Jansens A., "Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995-1999." European Commission, Radiation Protection 127 (2001).
9. A. Bouzidi, « Etude du comportement du Cs et du Sr dans les sols de la région de birine ».Thèse de doctorat, Alger, 2012.
10. CEFAS, Radioactivity in food and the environment, 2003. RIFE-9, Environment Agency, Environment and Heritage Service, Food Standards Agency, Scottish Environment Protection Agency, Centre for Environment Fisheries and Aquaculture Science (2004).
11. Agalesdes P., Manesse D., Philippe M., Israël F., Robeau D., Inventaire des sources de césium. In: Le Césium de l'environnement à l'homme, EDP Sciences (2000), 13-26.
12. Renaud P., Beaugelin-Seiller K., Maubert H. et Ledenvic P., Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl., EDP Sciences, (1999), p 146.
13. Bar-Yosef B., Kafkafi U., Rosenberg R. and Sposito G., "Phosphorous adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effects of equilibration time, ionic strength, and pH." Soil Sci. Soc. Am. J. 52, (1988), 1580-1585.
14. Satmark B. and Albinsson Y., ". Sorption of fission products on colloids made of naturally occurring minerals and stability of these colloids". Radiochimica Acta 58/59, (1993), 155-162.
15. Gutierrez M. and Fuentes H.R. "A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by caesium sorption". Applied Clay-Science 11, (1996), 11-24.
16. Ly J., Le Vot J-C et Page J., « Rétention sur des minéraux argileux ». Technical report ANDRA 98.61, (1998), p 60.

17. Lide D., Handbook of Chemistry and Physics. 79 th. edition. Chemical Rubber Company CRC press, Florida, (1999) (USA).
18. Capo R. C., Stewart B. W., Chadwick O. A., "Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods". *Geoderma*, 82 (1998), 197-225.
19. Van Spronsen J. W., The periodic system of elements, a history of the first hundred years, Elsevier publishing Co., (1969).
20. IRSN, Fiche Radionucléide, Strontium 90 et environnement, Rédaction : Roussel-Debet S., Beaugelin K., Vérification : Colle C., Document de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, (2005).
21. Paulin R., Strontium. In Galle P., ed. *Toxiques nucléaires*, Paris: Masson, (1997) p 105-123.
22. Ballet M. D., Le strontium 90 : transferts à la biomasse et toxicité pour l'homme, Thèse de doctorat, Bordeaux : Faculté de pharmacie, (1988) France.
23. ATSDR, Toxicological profile for strontium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department for Health and Human Services, Atlanta (USA), 2004 (387 p).
24. Galle P., *Toxiques nucléaires*. Ed. Masson, Paris (1997) 400 p.
25. IRSN, 2003 IRSN, Tchernobyl, 17 ans après - Avril 2003. Chapitre 3 : L'environnement de Tchernobyl et la gestion des territoires contaminés. Document de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (2003).
26. Bossew P., Gastberger M., Gohla H., Hofer P. et Hubner A., Vertical distribution of radionuclides in soil of a grassland site in Chernobyl exclusion zone, *J Environ Radioactiv*, 73 (2004), 87-99.

27. Stevenson F. J., Fitch A., "Chemistry of complexation metal ions with soil solution organics. In Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes". Huang P.M. and Schnitzer M. (eds.), SSSA special publication n°17. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, (1986), Wisconsin.
28. Torstenfelt B., Andersson K., Allard B., Sorption of cesium and strontium on rocks and minerals, Chem. Geol. 36 (1982), 123-137.
29. Jackson R. E., Inch K. J., Partitioning of ^{90}Sr among aqueous and mineral species in a contaminated aquifer, Environmental Science Technology 17 (1983), 231-237.
30. Lefèvre F., Sardin M., Schweich D., "Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil: precipitation and ion exchange", J. Contam. Hydrol. 13 (1993a), 215-229.
31. Bouras, O., « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat, chimie et microbiologie de l'eau. Limoges (2003).
32. Abdelouahab C., Ait amar H., Obretenov T. Z. & Gaid A. « Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria », analisis, 16, (1988), 292-299.
33. Jasmund K. & Lagaly G., « Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt », Steinkopff Verlag, Darmstadt (1992).
34. Undabeytia T., Nir S., Rytwo G., Morillo E. and Maqueda C., "Modeling adsorption desorption processes of Cd on montmorillonite". Clays and Clay Minerals 46 (1998), 423-428.
35. Bonnot-Courtois C., Jaffrezic-Renault N., « Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles ». Clay Minerals 17 (1982), 409-420.

36. Comans R.N.J., Haller M. and Preter P.D., "Sorption of cesium on illite: Non equilibrium behaviour and reversibility", *Geochim.Cosmochim.Acta* 5, (1991),433-440.
37. L. Sigg, P. Berha, W. Stumm. "Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement", (1999).
38. Marchat D., « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Etude cinétique et thermodynamique » .Thèse de Doctorat, université de Limoges (2005).
39. Tertre E., « Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150 °C : Etude expérimentale et modélisation ». Thèse de Doctorat, université de Toulouse III-Paul Sabatier (2005).
40. Hélène Viallis-Terrisse, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins, Analogie avec les argiles ». Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (2000).
41. Stumm W., "Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems", Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, New York (1991).
42. Hayes K.F. and Leckie J.O. "Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces". *J. Colloid Interf. Sci.* 115, 564-572 (1987).
43. Schindler P.W., Gamsjager H. "Acid-base reactions of the TiO_2 (Anatase) water interface and the point of the zero charge of TiO_2 suspensions". *Kolloid Z.Z. Polymere*, vol. 250, pp. 759-763 (1972).
44. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. " Pillared clays and pillared layered solids ". *Pure Appl. Chem.* 71, (1999), 2367-2371.

45. Figueras, F., "Pillared clays as catalysts" .Catal. Rev. Sci. Eng., 30, (1988), 457-499.
46. Boudali, K., Ghorbel, L., Tichit, A., Chiche, D., Dutartre., Figueras., F., "Synthesis and characterization of titanium pillared montmorillonites". Microporous Mater., 2, (1994), 537–541.
47. Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Ducouraut, B., Mascherpa, G., Gueguen, D., Bousquet, J., "Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species". Clays Clay Miner., 36, (1988), 369-375.
48. Martín-Luengo, M.A., Martins-Carvalho, H., Ladriere, J., Grange, P., "Fe (III)-pillared montmorillonites: preparation and characterization" . Clay Miner. 24, (1989), 495-504.
49. Kloprogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". Appl. Clay Sci., 15, (1999), 431–445.
50. Rodriguez-Gonzalo, M. J. Sanchez-Martin and M. Sanchez-Camazano. "Adsorption of parathion by modified montmorillonites ". Toxicological and Environnement Chemistry. Vol. 37, (1995), 157-163.
51. Bouras Omar, Bollinger Jean-Claude, Baudu Michel and Khalaf. Hussein. " Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays ". Appl .Clay Sci. V.37, Issue3-4, (2007), 240 - 250.
52. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays". Journal of Hazardous Materials. B119, (2005), 117 -124.
53. Anirudhan T.S., Suchithra P.S. "Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper (II) ions from aqueous

solutions and electroplating dusty wastewater ". Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 16, (2010), 130 -139.

54. Plee D., Borg F., Gatineau L., Fripiat J. J. " High-resolution solid-state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays". J. Am. Chem. Soc. 107, (1985), 2362 -2369.

55. Jia-Qian Jiang, Colin Cooper, Sabeha Ouki "Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption", Chemosphere 47 (2002), 711–716.

56. Lahav N., Shani U., Shabtai J. Cross-linked smectites I. " Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite". Clays Clay Miner. 26, (1978), 107 -115.

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

58. Brindley G. W. et Yamanaka. S. " A study of hydroxy-chromium montmorillonite and the form of the hydroxyl- chromium polymers ". Amer. Miner. 64, (1979), 830 – 835.

59. Einaga. H. " Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na, H) Cl solution ". J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1979), 1917 -1919.

60. Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu, "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", Applied Clay Science V 50, Issue 1, (2010), 58–63.

61. Wolfe, T.W; Demirel, T; Baumann, E.R., "Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants". Clays Clay Miner. V. 33, (1985), 301 -311.

62. Michot, L., J. Pinnavaia, J. J. "Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays". *Clays Clay Miner.* 39, (1991), 634-641.
63. Shu H. T., Li D., Scala A. A., Yi Y. M. "Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials". *Separ. Purif. Technol.*, V. 11, (1997), 27-36.
64. Wu P. X., Liao Z.W, Zhang H. F., Guo J.G. "Adsorption of phenol on inorganic-pillared montmorillonite in polluted water". *Environment International*. V. 26, Issue 5-6, (2001), 401- 407.
65. Jiang J. Q., Cooper C., Oukir S. "Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption". *Chemosphere*. V. 47, (2002), 711- 716.
66. Mujde Altunlu, Saadet Yapar. "Effect of $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ and $\text{Al}^{3+}/\text{clay}$ ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 306, (2007), 88 -94.
67. P.X Wu, Z.W Liao, H.F Zhang, J.G Guo "Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water" *Environment International*, Volume 26, Issues 5-6, (2001), 401-407.
68. C. A. Papachristodoulou, P. A. Assimakopoulos, and N-H. J. Gangas, Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate Functional Groups. *Journal of Colloid and Interface Science* 245, (2002), 32-39.
69. D. T. Karamanis, X. A. Aslanoglou, P. A. Assimakopoulos, N. H. Gangas, A. Pakou, N. G. Papayannakos, "An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions", *J. Clays Clay Miner.* 45 (1997), 709-717.

70. Lenoble Veronique, Omar Bouras, Veronique Deluchat, Bernard Serpaud and Jean- Claude Bollinger. " Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides ". *Journal of Colloid and Interface Science*.255, (2002), 52 -58.
71. D. M. Manohar, B. F. Noeline, T. S. Anirudhan, "Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite" .*Ind. Eng. Chem. Res.*44, (17), (2005), 6676 - 6684.
72. D. M. Manohar, B. F. Noeline, T. S. Anirudhan, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *J. Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 194–206.
73. PingxiaoWu, WeiminWu, Shuzhen Li, Ning Xing, Nengwu Zhu, Ping Li, JinghuaWu, Chen Yang, Zhi Dang. " Removal of Cd^{2+} from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite ". *Journal of Hazardous Materials*. 169, (2009), 824 -830.
74. A. Ararem, O. Bouras, F. Arbaoui, "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", *Chem. Eng. J.* 172 (2011), 230–236.
75. Faiza Zermane, Benamar Cheknane, Jean Philippe Basly, Omar Bouras, Michel Baudu, " Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two Hydrrous Ferric Oxides ",*Journal of Colloid and Interface Science*, Article in press, [dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.038](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.038), (2013).
76. Tardos, G. I., Khan, M. I., Mort, P. R. "Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders" *Powder Technology*, 94, (1997), 245-258.
77. Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, "Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed, McGraw-hill, (1973), New York.

78. Iveson, S., Litster, J., Hapgood, K., Ennis, B., "Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review". *Powder Technol.*, 117, (2001), 3–39.

79. Cheknane B., « 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 Saad Dahlab de Blida (2010).

80. Benamar Cheknane, Omar Bouras, Michel Baudu, Jean Philippe Basly, Aicha Cherguelaine. "Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal*, Volume 158, Issue 3, (2010), 528-534.

81. Benamar Cheknane, Michel Baudu, Jean-Philippe Basly, Omar Bouras, Faiza Zermane, " Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor», *Chemical Engineering Journal*, 209, (2012),7-12

82. Vincent Rocher, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, Agnès Bee, "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water Research*, Volume 42, Issues 4–5, (2008), 1290–1298.

83. N. Fiol, C. Escudero, J. Poch, I. Villaescusa" Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column", *Reactive and Functional Polymers*, Volume 66, Issue 8, (2006), 795-807.

84. M. Lezehari, Jean-Philippe Basly, Michel Baudu, Omar Bouras, "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions". *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 366, Issues 1–3, (2010), 88–94.

85. Mouloud Lezehari, Michel Baudu, Omar Bouras, Jean-Philippe Basly, “ Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads “, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 379, Issue 1, 1 (2012), 101-106.
86. Eren, E., Tabak, A., Eren, B.,. “Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution”. *Desalination*. 257, (2010) 163–169.
87. Luiz, C.A. Oliveira, Rachel V.R.A., Rios, Jose D. Fabris, Karim Sapag, Vijayendra K. Garg, Rochel M. Lago, ” Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water”. *Appl. Clay Sci.* 22, 2003169– 177.
88. Mao-Xu Zhu, Zheng Wang, Shao-Hui Xu, Tie Li, “Decolorization of methylene blue by δ -MnO₂-coated montmorillonite complexes: Emphasizing redox reactivity of Mn-oxide coatings”. *J. Hazard. Mater.* 181, (2010), 57–64.
89. Runping Han, Lina Zou, Xin Zhao, Yanfang Xu, Feng Xu, Yinli Li , Yu Wang,. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chem. Eng. J.* 149, (2009),123–131.
90. Runping Han, Weihu Zou, Hongkui Li, Yanhu Li, Jie Shi,. “Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite”. *J. Hazard. Mater.* B137, (2006) 934–942.
91. Sanghamitra Kundu, Gupta, A.K., « As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies”. *Chem. Eng. J.* 129, (2007) 123–131.
92. Silvio, R. Taffarel, Jorge Rubio, “Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite”. *J. Minerals Engineering.* 23, (2010), 1131–1138.

93. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 140 (2008), 114–131.
94. D.D. Eberl, B. Velde, T. McCormick, Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28 (1993), 49–60.
95. J. Ravichandran, B. Sivasankar, Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Min.*, 45(6) (1997), 854–858.
96. Onal M, Sarikaya Y, Alemdaroglu T, ozdogan I. *Turk J Chem* (2002), 26:409.
97. Breen C, Madejova J, P. Komadel, Correlation of catalytic activity with infrared, ^{29}Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. *Appl Clay Sci* 10 (1995), 219-230.
98. G. Suraj, Iyer CSP, M. Lalithambika, Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites, *Appl. Clay Sci.* 13(1998), 293-306.
99. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay Sci.*, 12,(1997), 329-347.
100. A. Safa Özcan, Adnan Özcan, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite" *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 276, Issue 1, 1 August (2004), 39–46.
101. S. Aytas, M. Yurtlu, R. Donat Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite *Journal of Hazardous Materials* Volume 172, Issues 2–3, (2009), 667–674.
102. Ali Rıza Kul, Hülya Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study *Journal of Hazardous Materials* Volume 179, Issues 1–3, (2010), 332–339.

103. Yuxin Ma, Fengmei Shi, Xilai Zheng, Jun Ma, Congjie Gao ,Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite (GHB): Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* V.185, Issues 2–3, (2011) 1073-1080.
104. Noll, K.E., Gounaris, V. & Hou W.S., “Adsorption technologie for air and water pollution control”, Lewis Publishers (1992).
105. V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, “Adsorption, ion exchange and catalysis”, Elsevier, 2007.
106. Weber W.J., Smith J.M, “Simulation and design models for adsorption process” *Environ. Sci. Technol.*, 21,(1987)1040-1050.
107. Al Mardini, F., Legube, B, “Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetic parameters” . *J. Hazard. Mater.*, 170, (2009)754–762.
108. Weber J.R., Morris J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”*Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), (1963) 31.
109. Lagergren, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption geïoster stoffe. *KunglingaSvenska Vetenskapsakademiens*”, *Handlingar.*, 24, (1898) 1–39.
110. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chemical.*, 57, 4, (1985) 603-619.
111. Perry, R.H., Green, D., *Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*, 7th Edition, McGraw-Hill, International Editions (1999).
112. Zermane F., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d’effluent contenant des métaux dans une matrice organique ». Thèse de doctorat-Université de Blida (2011).

113. Srivastava V. C., Mall I. D. Mishra I. M.” Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash”. Chem. Eng. J. 117, (2006) 79–91.
114. Chern J.M., Huang S.N. “Study of non-linear wave propagation theory. 2. Interference phenomena of single-component dye adsorption waves”, Sep. Sci. Technol. 34, (1999) 1993–2011.
115. Chern J. M., Chien Y. W, “Adsorption of nitrophenol onto activated carbon:isotherms and breakthrough curves” , Water Research 36, (2002) 647–655.
116. Hsien Lee, Yu-Chung Kuan, Jia-Ming Chern, “Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach”, Journal of Hazardous Materials 152, (2008), 241–249.
117. Pan B.C., Meng F.W., Chen X.Q., Pan B.J., Li X.T., Zhang W.M, Zhang X., Chen J.L., Zhang Q.X., Sun Y.,“Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent” J. Hazard. Mater. B124, (2005), 74–80.
118. H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, J. Am.Chem. Soc. 66 (1944), 1664–1666.
119. Z. Zulfadhly, M.D. Mashitah, S. Bhatia, “Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus* ”, Environ. Pollut.112 (2001), 463-470.
120. D.C.K. KO, J.F. Porter, G. McKay, “Fixed bed adsorption of metal ions on bone char”, J. Chem. Eng. Sci., 55 (2000), 5819-5829.
121. Bohart et Adams G.S. Bohart, E.Q. Adams, “Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine”, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920), 523–544.

122. R.A. Hutchins, "New method simplifies design of activated-carbon system", *Am. J. Chem.* 80 (1973), 133–138.
123. S. Ayoob, A.K. Gupta , P.B. Bhakat, "Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB)", *Separation and Purification Technology* 52 (2007), 430–438.
124. Yoon, Y.H., J.H. Nelson, J.H., "Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life", *Am. Ind. Hyg.Assoc. J.*, 45, (1984), 509- 516.
125. J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, "Specific Surface: Determination and Relevance", *Canadian Geotechnical Journal*, 39-1 (2002), 233-241.
126. Muhammad, Naim, "Hydraulic, diffusion, and retention characteristics of inorganic chemicals in bentonite", *Scholar Commons Citation. Theses and Dissertations.* (2004) Paper 1172.
127. M. G. Almazan Torres, « Effet de la température sur les mécanismes d'interaction entre l'ion uranyle et l'oxophosphate de zirconium ». Thèse de Doctorat, université de paris XI, (2007).
128. Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., "Surface Complexation Models: AnEvaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide MineralTitration Data", *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, (1991), 448-469.
129. Joong, S. and Schawarz, A., "Estimation of the Points of Zero Charge of Simple Oxide by Mass Titration", *Journal of Colloid and Interface Science*, 130, No. 1, (1989), 157-164.

130. Reymond J.P., Kolenda, F., "Estimation of the Poinis of Zero Charge of Simple and Mixed Oxides by Mass Titration Powder Technology, 103, (1999), 30-39.
131. Mauvernay B., « Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique ». Thèse de Doctorat, université de Toulouse III-Paul Sabatier. (2007).
132. Yang, R. T. "Adsorbents : fundamentals and applications". John Wiley & Sons, Inc., (2003).
133. Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D. Charlet L., "Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations". American Mineralogist 88(2), (2003), 1989-1995.
134. Schwertmann U., Cornell R.M. "Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization", ouvrage, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim. (1996b)
135. Orolínová Z., Mockovciaková A., Zeleňák V., Myndyk M. "Influence of heat treatment on phase transformation of clay-iron oxide composite". Journal of Alloys and Compounds 511 (2012), 63–69.
136. Houari M. " Adsorption des lixiviats par des matériaux composites à base d'argile". Thèse de doctorat, USTHB (2008).
137. A. Bouzidi, F. Souahi, S. Hanini, "Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions", J. Hazard. Mater. 184 (2010), 640– 646.
138. Tsai S. C., Wang T. H., Li M. H., Wei Y. Y., Teng S. P., Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions, Journal of Hazardous Materials 161 (2009), 854-861.

139. Murali M. S., Mathur J. N., "Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 254 (2002), 129-136.
140. Cornell R. M., "Adsorption of caesium on minerals: A review", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 171(1993), 483-500.
141. D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos, Efficiency of Al-pillared montmorillonite on the removal of Cs and Cu from aqueous solutions, *J. Water Res.* 41 (2007), 1897-1906.
142. A. Delgado ; F. Gonzallez-Caballero, J.M. Bruque, "On the Zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions". *J. Colloid. Interface Sci.* 113, (1986), 203-211.
143. Reardon E. J., Armstrong D. K., "Celestite ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) solubility in water, seawater and NaCl solution", 51 (1987), 63-72.
144. Busenberg E., Plummer L. N., Parker V. B., "The solubility of strontianite (SrCO_3) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 2 and 91°C , the association constants of SrHCO^{+3} (aq) and $\text{SrCO}_3(\text{aq})$ between 5 and 80°C , and an evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3(\text{cr})$ at 25°C and 1 atm total pressure". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (1984), 2225-2233.
145. Y. Park, Y. C. Leeb, W. S. Shina, S. J. Choi, "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN)", *Chem. Eng. J.* 162 (2010), 685–695.
146. Cybelle Morales Futralana, Chi-Chuan Kan, Maria Lourdes Dalida, Chelo Pascua, Meng-Wei Wan "Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite" *J. Carbohydrate Polymers* 83 (2011), 697–704.

147. M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle , O. Bouras, J.C. Bollinger , M. Baudu, "Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite". *J. Hazard. Mater.* 147 (2007), 738–745.
148. Suzuki M. *Adsorption engineering*, pp. 180–190, 63–67, Elsevier, (1990)
149. Guo-hua Xiu , Ping Li, "Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead(II) on activated carbon fibers in a fixed bed". *Carbon* 38 (2000), 975–981.
150. Lou Coury, *Conductance Measurements, Part I: Theory*. *Current Separations* 18:3 (1999).

APPENDICE A PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les résultats liés à cette étude ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs publications et communications internationales que nous listons de la manière suivante :

Liste des Publications internationales

- A. Ararem, O. Bouras, A. Bouzidi, "Batch and continuous fixed-bed column adsorption of Cs⁺ and Sr²⁺ onto montmorillonite-iron oxide composite: comparative and competitive study", J. Radioanal Nucl Chem. 298 (2013) 537-545.
- A. Ararem, O. Bouras, F. Arbaoui, "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", Chem. Eng. J. 172 (2011) 230–236.

Liste des Communications Internationales avec actes

- A. Ararem, O. Bouras, F. Arbaoui: "Cesium adsorption study on iron pillared layered montmorillonites Fe-PILM's" 14ICC, Castellaneta Marina, Italie, 14-20 juin 2009.

APPENDICE B

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

z : Charge d'un cation

CN : Nombre de coordination,

K_{app} : Constante apparente de la réaction

T : Température (K)

a : Aire de l'interface solide/liquide (m^2)

V : Volume de solution (L)

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

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

k_p : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$).

k_1 : Constante cinétique de la réaction chimique (min^{-1})

k_2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \text{ g}^{-1}$)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat ($mg \text{ L}^{-1}$)

q_{max} : Concentration dans la phase solide en équilibre avec C_0 ($mg \text{ g}^{-1}$)

q_{br} : Capacité d'adsorption à la rupture ($mg \text{ g}^{-1}$)

La : Facteur de séparation

Q_m : Capacité finale d'adsorption ($mg \text{ g}^{-1}$)

K : Constante d'équilibre

K_F : Coefficient de l'isotherme de Freundlich

q_{tot} : Capacité maximale de la colonne ($mg \text{ g}^{-1}$)

Q : Débit d'alimentation ($mL \text{ min}^{-1}$)

R : Taux de rétention

W_{tot} : Masse totale de soluté arrivé à la colonne (g)

t_z : Temps requis pour la zone d'adsorption pour parcourir sa propre hauteur (min)

V_s : Volume passé à la saturation (L)

h_z : Hauteur de la zone d'adsorption (cm)
 U_z : Vitesse de déplacement le long du lit (cm min^{-1})
 t_f : temps de formation de la zone d'adsorption (min)
 F : Fraction de la capacité résiduelle de la zone d'adsorption
 $t_{1/2}$: La moitié du temps de percée (min)
 ρ_b : Masse volumique du lit (g cm^{-3})
 K_L : Coefficient global de transfert de masse en phase liquide (m min^{-1})
 x : Concentration normalisée (C/C_0).
 K_{Th} : Constante de Thomas ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 q_0 : Quantité adsorbée selon le modèle de Thomas (mg g^{-1})
 h_0 : Hauteur minimale de lit pouvant produire un effluent de concentration C (cm)
 C_e : Concentration en adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg L^{-1})
 C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg L^{-1})
 d_p : Diamètre du grain d'adsorbant (μm)
 h : Hauteur du lit (cm)
 K : Coefficient de l'isotherme de Langmuir (L mg^{-1})
 K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson (min^{-1})
 m : Masse d'adsorbant (g)
 Q_m : Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir) (mg g^{-1})
 V : Volume de la solution (L)
 M_{BM} : Masse totale de bleu de méthylène ajoutée (g)
 m_{solide} : Masse du solide utilisé (g)
 A_v : Nombre d'Avogadro
 A : Surface de la section de colonne (cm^2)
 V_p : volume total des pores (cm^3)
 u_0 : Vitesse interstitielle du fluide (cm s^{-1})
 D_L : Coefficient de dispersion axiale ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 Pe_p : Nombre particulaire de Peclet
 Pe : Nombre de Peclet propre au conteneur du lit
 D : Coefficient de diffusion du soluté dans l'eau ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 Sh : Nombre de Sherwood
 Re : Nombre de Reynolds
 Sc : Nombre de Schmidt
 a : Aire de contact par unité de volume du lit (m^{-1})

Lettres grecques

γ : Valence de liaison formelle

Ψ_0 : Potentiel de surface(V).

σ_0 : Charge et le potentiel de surface (C)

σ_s : Charge de la couche de Stern (C)

σ_d : Charge de la couche diffuse (C)

τ : Temps auquel 50% du soluté se retrouve en sortie de colonne (min)

ρ_d : Masse volumique sèche moyenne du milieu poreux (g cm^{-3})

ρ_s : Masse volumique des grains solides (g cm^{-3})

ε : Porosité du lit.

μ_L : Viscosité dynamique. M.L-1.T-1

ρ_L : Masse volumique de la phase liquide l'eau (g cm^{-3})

λ_0 : Conductivité ionique ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

η : Degré d'utilisation du lit

Liste des abréviations :

Mt-Na : Montmorillonite sodique

Montm-Fe : Montmorillonite pontée au fer

Mt-Fe₁₁ : Composite avec rapport massique (Mt-Na/Fe=1/1)

Mt-Fe₂₁ : Composite avec rapport massique (Mt-Na/Fe=2/1)

Mt-Fe₃₁ : Composite avec rapport massique (Mt-Na/Fe=3/1)

Mt-Fe : Composite optimal de travail correspondant à Mt-Fe₂₁

C.E.C : Capacité d'échange cationique

S_s : Surface spécifique

pH_{PCN} : pH à charge nulle

FXD : Fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

Cs_Mt-Fe : Lit saturé en césium

Sr_Mt-Fe : Lit saturé en strontium

APPENDICE C

Tableau C.1. Tableau comparatif de la chimisorption et la physisorption [10].

	Chimisorption	Physisorption
Intervalle de température	Pratiquement illimitée	Proche ou au-dessous du point de condensation du gaz (Ex. CO ₂ <200 K)
Enthalpie d'adsorption	Large gamme, liée à la force de liaison chimique (40 à 800 kJ mol ⁻¹)	Liée à des facteurs tels que la masse moléculaire et de la polarité mais typiquement (5-40 kJ mol ⁻¹)
Nature de l'adsorption	Souvent dissociative et peut être irréversible	Nondissociative et réversible
Saturation	Limité à une monocouche	Rétention en multicouche possible
Cinétique d'adsorption	Très variable	Rapide

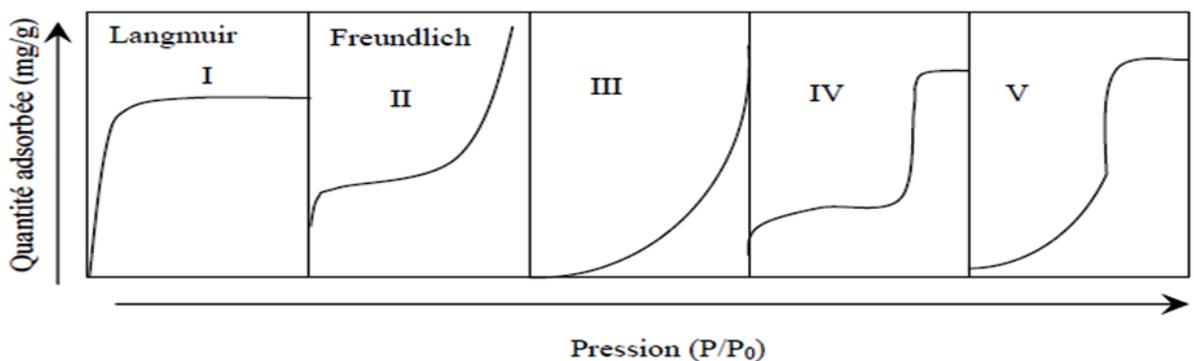


Figure C.1 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon IUPAC [16]

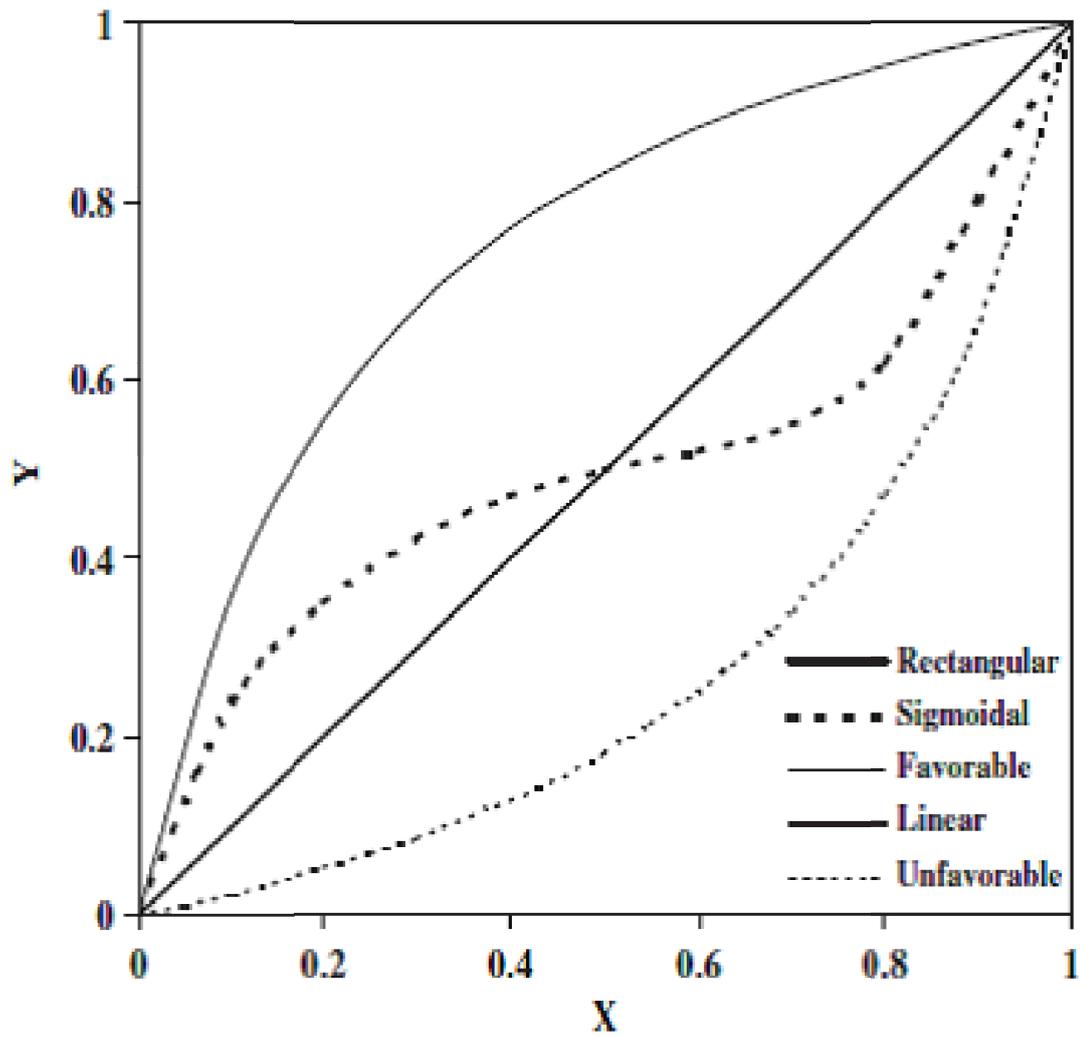


Figure C.2 : Types d'isothermes de base [10]

APPENDICE D
ORGANIGRAMME MONTRANT LES DIFFERENTES ETAPES DE
PURIFICATION DE LA BENTONITE

