

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE Saad DAHLAB-BLIDA**



**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Science de l'Environnement
Par

MEKERKEB MOHAMED

THEME

**ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE EN MELANGE
BINAIRE ET TERNAIRE DES TROIS MICROPOLLUANTS
SUR DES GRAINS D'ARGILE PONTEE A BASE
D'ALUMINIUM**

**Encadré par :
M^r. B. CHEKNANE**

Octobre 2012

REMERCIEMENT

Ce travail à été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de
Chimie Industrielle De l'Université de Saad DAHLAB à BILDA

Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de
courage et de persévérance pour réaliser ce travail

Mes reconnaissances s'adresse à Mr. CHEKNANE maitre de
conférences(B) au même département mon promoteur de m'avoir
suggéré ce travail, d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; je
tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses
encouragements

Mes reconnaissances et remerciements s'adressent à Mme.
F.ZERMANE maitre de conférences (B) au même département pour ses
conseils, son aide, sa générosité et sa disponibilité tout au long de
préparation de ce mémoire.

Je remercie tous mes collègues qui m'ont aidé de près au de loin à la
réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci
à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.

DEDICACES

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Introduction

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie...), elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie. Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème.

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels. La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition. Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent. Et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire.

L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues. Pour toutes ces raisons évoquées, de nombreux laboratoires pluridisciplinaires se sont orientés à la synthèse et préparation de nouveaux matériaux adsorbants à base de matériaux naturels (zéolithes, tufs, argiles, pouzzolane etc.) mais surtout ceux à

base d'argiles. Celles-ci modifiées par pontage permettent d'obtenir, en fonction de la nature des agents intercalants, plusieurs classes d'argiles pontées.

De façon globale, ces argiles pontées ont été classées en trois grandes catégories : (i) : Les complexes organo-argileux COA, (ii) : les inorgano-argileux (CIA) et (iii) les organo-inorgano-argileux (COIA). Nombreux travaux scientifiques relatifs à l'adsorption sur certaines argiles organo-inorganiques ont manifesté, d'une manière générale, une grande affinité adsorbant adsorbat envers tous les solutés utilisés [1-2].

La granulation humide qui est un procédé d'agrandissement de dimension particulière permet, non seulement, de structurer les poudres fines solides en des agglomérés de formes quasi spécifiques, mais aussi, d'améliorer les propriétés physiques comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité. 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, (3) Fractionnement et attrition[3].

Dans ce cadre, nous nous sommes proposés à mettre en forme, à l'aide de la granulation humide, certains supports solides à base d'une argile algérienne très abondante modifiée par pontage inorganique. L'objectif principal réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption de certains effluents issus des industries textiles et de tanneries en Algérie.

De façon générale, le plan de ce mémoire s'articulera de la manière suivante :

Le premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique comprenant :

- Une première partie relative à la granulation humide.
- Une deuxième partie où sont rassemblées des généralités sur l'argile, sa modification ainsi qu'une synthèse bibliographique actualisée.
- Une dernière partie relative à la théorie de l'adsorption

- Le deuxième chapitre présentera les matériels et méthodes utilisées et présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

On terminera par une conclusion générale.

Table des matières

RESUME

DEDICACES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I.....	4
Synthèse bibliographique.....	4
I.1. Granulation.....	4
I.1.1. Mécanisme de la granulation humide.....	4
I.1.1.1. Mouillage.....	5
I.1.1.2. La croissance des granulés.....	5
I. 1.1.3. Rupture et Attrition de granules.....	6
I.1.2. Théorie de la granulation humide.....	7
I.1.2.1. Procédés de granulation.....	7
I.1.2.2. Caractéristiques du mélangeur gradateur à haut taux de cisaillement.....	7
I.1.2.3. Facteurs influençant la granulation humide.....	8
I.2. Description des argiles.....	9
I.2.1. Définition des argiles.....	9
I.2.2. Structure des argiles.....	9
I.2.3. Classification.....	10
I.2.4. Argiles modifiées.....	11
I.2.4.1. Famille des complexes organo-argileux (COA).....	13
I.2.4.2. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA).....	15

I.2.4.3. Familles des complexes organo-inorgano-argileux (COIA).....	16
I.3.Adsorption.....	17
I.3.1. Définition.....	17
I.3.2. Type d'adsorption.....	17
I.3.3. Cinétique et mécanisme mise en jeu.....	18
I.3.4. Isothermes d'adsorption.....	19
I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse.....	19
I.3.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	21
1.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	22
1.3.8. Adsorption compétitive en mélanges binaires.....	24
CHAPITRE II.....	28
PARTIE EXPERIMENTALES.....	28
II.1. Introduction.....	28
II.1.1. Matériels et méthodes expérimentales.....	28
II.1.2. Préparation de l'adsorbant.....	28
II.1.2.1. Purification de la bentonite.....	28
II.1.2.2. Préparation des complexes inorgano-argileux (CIAP)....	29
II.1.2.3. Granulation de l'adsorbant CIAP.....	30
II.1.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	32
II.1.3.1. Analyse granulométrique.....	32
II.1.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
II.1.3.3. Zétamétrie.....	32
II.1.4.Application à l'adsorption.....	33
II.1.4.1.Choix des polluants organiques.....	33

II.1.5. Méthodes de dosages.....	33
II.1.5.1. Spectrophotométrie.....	33
II.1.5.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA).....	34
II.1.5.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	34
II.1.5.3.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples.....	34
II.1.5.3.1.1. Cinétique d'adsorption.....	34
II.1.5.3.1.2. Isotherme d'adsorption.....	34
II.1.5.3.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaire.....	35
II.1.5.3.2.1. Cinétique d'adsorption.....	35
II.1.5.3.2.2. Isothermes d'adsorption.....	36
II.2. Résultats et Discussions.....	37
II.2.1. Caractérisation des matériaux.....	37
II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
II.2.1.2. Zétamétrie pour le complexe montm-Al13 en graine.....	38
II.2.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples.....	39
II.2.2.1. Cinétique d'adsorption.....	39
II.2.2.2. Isothermes d'adsorption.....	40
II.2.2.3. Modélisation dans les systèmes monosolutés simples.....	43
II.2.3. Adsorption dans les systèmes binaires.....	45
II.2.3.1. Isothermes d'adsorption.....	45
II.2.4. Adsorption dans les systèmes ternaires.....	50
CONCLUSION.....	52

ANNEXE

A.LISTE DES SYMBLES ET ABREVIATION

B.RESULTATS DES COURBES ETALONAGES

C.RESULTATS DE L'ADSORPTION EN MELANGES BINAIRE ET TERNAIRE

REFERENCES

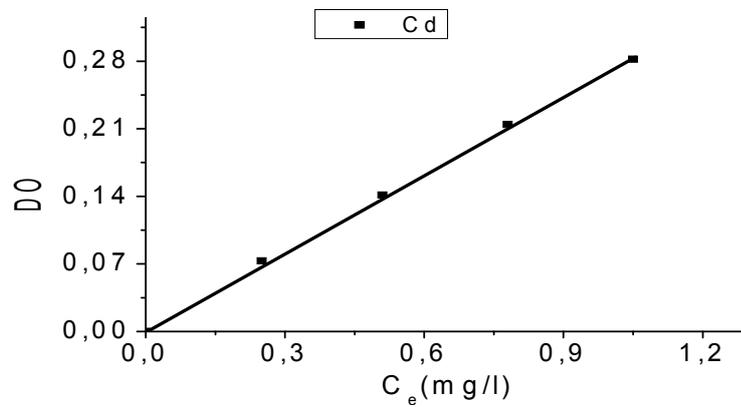
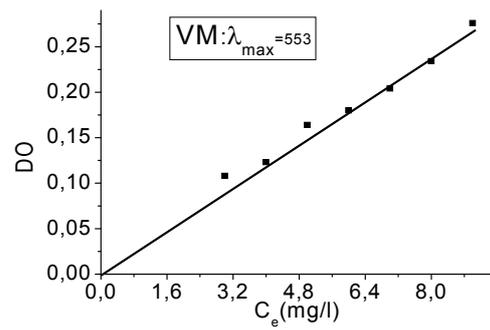
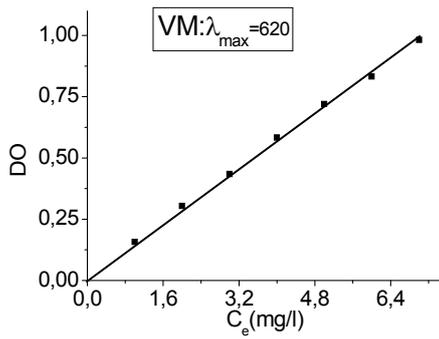
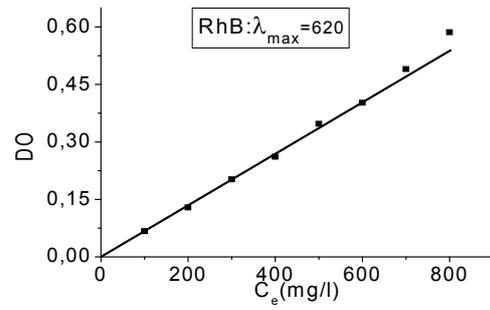
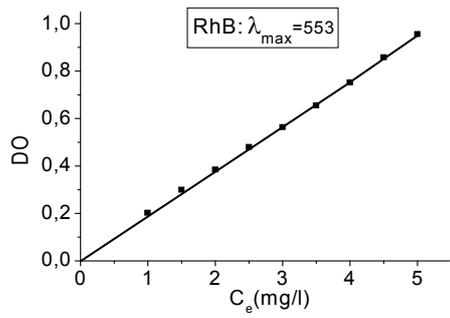
LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Mécanismes de granulation Iveson et al	4
Figure 1.2 : Mécanismes de nucléation d'après Schaefer et Mathiesen	5
Figure 1.3 : Mécanisme de croissance proposé par Vonk et al	6
Figure 1.4 : Présentation schématiques de dispositifs d'agglomération	7
Figure 1.5 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement, à axe vertical (a) Et à axe horizontal (b)	8
Figure 1.6 : Schéma structural de la montmorillonite	11
Figure 1.7 : Méthodes de préparation des argiles pontées organophiles	13
Figure 1.8 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	18
Figure 1.9 : Isotherme de type 1	20
Figure 1.10 : Isothermes de types 2 et 3	20
Figure 1.11 : Isothermes de types 4 et 5 selon Brunauer et al.	21
Figure 2.1 : Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium	28
Figure 2.2 : Schéma représente la préparation de montm-Al₁₃	29
Figure 2.3 : Schéma du mélangeur-granulateur conçu	30
Figure 2.4 : Schéma du secoueur utilisé	35
Figure 2.5: Spectre IR-TF du CIAG.	37
Figure 2.6 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al₁₃.	39

Figure 2.7 : Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois micropolluants utilisés sur les grains CIAG utilisés	40
Figure 2.8 : Isothermes d'adsorption des trois micropolluants (RhB et VM et Cd) sur CIAG à pH=5.	41
Figure.2.9. différentes forme de RhB en fonction du pH.	42
Figure 2.10 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CIAG à différent rapport r	46
Figure 2.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CIAG à différent rapport r.	47
Figure 2.12: Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG	48
Figure 2.13: Isothermes d'adsorption en mélange (VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG	49
Figure 2.14: Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG	51
Tableau 3.1 : Caractéristiques des polluants organiques	33
Tableau 3.2: Constantes d'absorptivité () des deux colorants utilisés	36
Tableau 3.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des trois micropolluants RhB et VM et Cd sur le CIAG	44

APPENDICE B

COURBES D'ETALONNAGE DES TROIS MICROPOLLUANT



ANNEXE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

VM : Vert malachite

RhB : Rhodamine B

Cd : Cadmium

CIAP : Complexes inorgano-argileux en poudre

CIAG : Complexes iorgano-argileux en grains

I.1. Granulation

Le terme de granulation ou d'agglomération désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules appelées agglomérats. D'une manière générale, les procédés de la granulation peuvent être divisés en quatre familles : agglomération thermique (ou frittage), agglomération sélective, granulation en voie sèche (ou compaction) et granulation en voie humide.

Parmi ces différentes familles de procédés, celle la plus employée dans la branche de la mise en forme des produits pharmaceutiques est le procédé de granulation par la voie humide.

I.1.1. Mécanisme de la granulation humide

La théorie moderne de granulation [3] maintient trois mécanismes de granulation (Figure 1.1) défini comme suit:

1. Mouillage et de nucléation,
2. Consolidation et de croissance
3. Attrition et des désistements

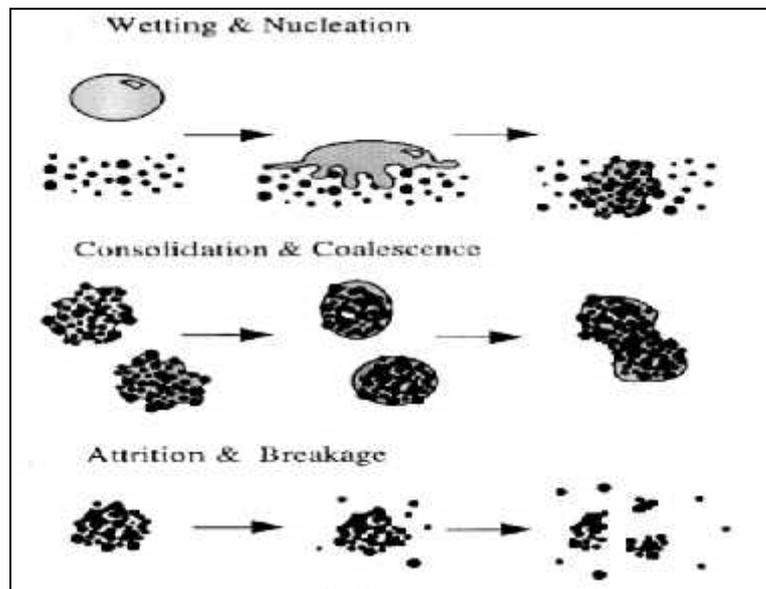


Figure 1.1 : Mécanismes de granulation Iveson et al [3]

I.1.1.1. Mouillage

La poudre est mouillée par une phase liquide qui peut être un solide fondu, une solution ou une suspension contenant un liant. Le mécanisme de nucléation dépend fortement de taille de la goutte par rapport aux premières particules de poudre comme le montrent Schaefer et Mathiesen [5] (Figure 1.2) qui ont travaillé sur la granulation par fusion. Ce procédé a été étendu plus tard par Scott et al [6] pour couvrir la granulation humide:

- Si la goutte est relativement petite que la particule, la nucléation se fera par la distribution de goutte sur la surface des particules qui seront ensuite confluées pour former des noyaux.
- Si la goutte est beaucoup plus grande que la particule, la nucléation initiale des particules aura lieu par immersion dans la goutte produisant ainsi des noyaux avec des pores saturés.

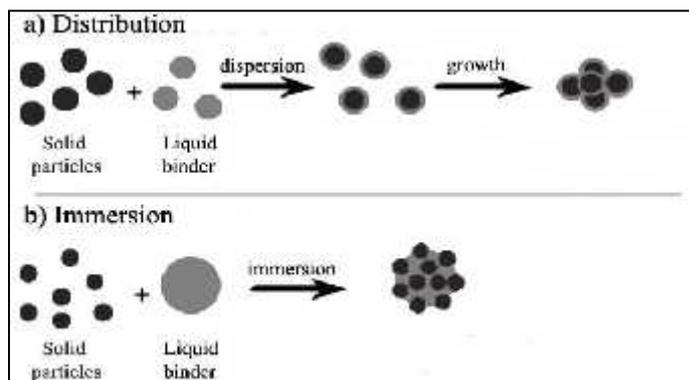


Figure 1.2 : Mécanismes de nucléation d'après Schaefer et Mathiesen [5]

I.1.1.2. La croissance des granulés

Lors du mouillage initial de la poudre suivi par la formation des premiers nucléis, la consolidation et la croissance des grains auront lieu grâce à la formation des ponts liquides mobiles entre eux. Ce mécanisme est considéré comme une étape déterminante du processus de granulation qui contrôle les propriétés mécaniques des agglomérats lors de la croissance [3].

Sous l'effet de l'addition de liquide et de l'agitation de la masse granulaire, les particules mises en mouvement rencontrent le liquide et d'autres particules. Ainsi, lorsque la quantité du liquide dans le milieu granulaire devient supérieure à une valeur critique, la présence du pont liquide conduit au phénomène d'agglomération.

I. 1.1.3. Rupture et Attrition de granules

La rupture des agglomérés humides dans le granulateur et l'attrition des agglomérés secs sont les deux phénomènes qui influent sur la distribution de grandeurs des produits finaux. VONK et al [7] ont approché la rupture lors de la croissance dès les premières étapes du procédé de granulation. C'est ainsi qu'ils ont proposé un mécanisme destructif de l'étape de nucléation avec des noyaux décomposés et densifiés. L'équilibre entre la croissance et la rupture aura lieu lorsque les pièces réduites en fragments sont employées pour former de nouveaux granules (Figure 1.3). Il convient de noter que dans ces expériences, tout le liquide a été introduit au début du procédé de granulation et non pas progressivement ce qui explique la simultanéité de la nucléation, de la rupture et de la croissance.

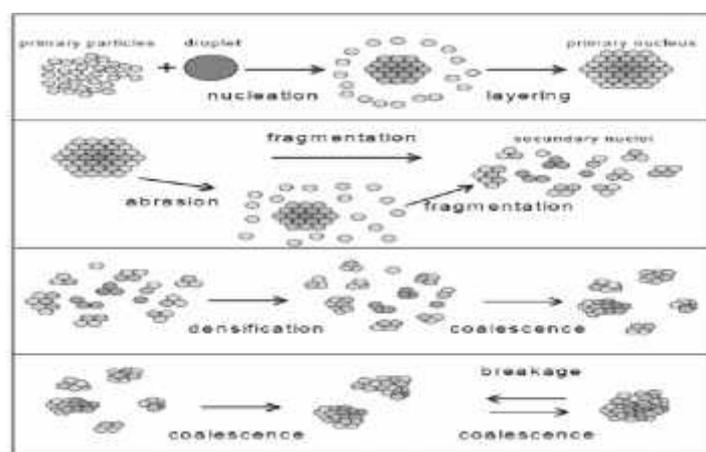


Figure 1.3 : Mécanisme de croissance proposé par Vonk et al [7]

L'attrition et le fractionnement des granulés humides constituent la dernière étape. Celle-ci se produit lorsque les forces de rupture, dues aux chocs répétés, sont plus importantes que celles de consolidation des agglomérats humides [3].

Le succès de la granulation est essentiellement lié aux interactions de différents phénomènes qui dépendent fortement des :

- paramètres technologiques liés au procédé,
- propriétés physico-chimiques ou thermodynamiques des composés rentrant dans la composition finale des agglomérats qui agissent sur les forces de liaisons interparticulaires.

I.1.2. Théorie de la granulation humide

I.1.2.1. Procédés de granulation

En général, la granulation peut être réalisée à faible taux de cisaillement, par exemple en lit fluidisé, où le mouvement des particules est induit par le courant d'air avec un taux de cisaillement élevé ou intermédiaire. Dans ces conditions, le mouvement des particules est assuré mécaniquement par des agitateurs ou par le mouvement de la cuve. La granulation à taux de cisaillement intermédiaire est souvent réalisée en tambour rotatif ou en assiettes tournantes tandis que la granulation à haut taux de cisaillement s'effectue dans des mélangeurs granulateurs équipés par des pales à mouvement rapide. La Figure 1.4 présente quelques types de granulateurs utilisés dans la granulation par la voie humide.

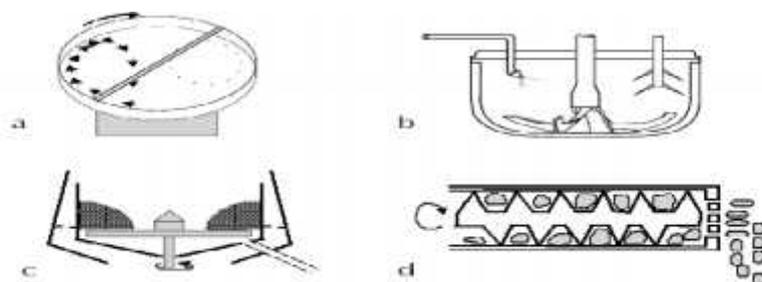


Figure 1.4 : Présentation schématisques de dispositifs d'agglomération : a. tambour rotatif ; b et c. mélangeurs granulateurs ; d. équipement d'extrusion/ sphéronisation

Leurs caractéristiques techniques permettent une transposition aisée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ces outils peuvent se distinguer par la vitesse de rotation de leur mobile de brassage ou de la cuve qui peut être intermédiaire ou rapide. Ils sont particulièrement décrits comme procédé de granulation par plusieurs auteurs dans la littérature [8], [9], [10] et [11].

Dans ce chapitre, nous ne présenterons que quelques renseignements bibliographiques concernant le mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement.

I.1.2.2. Caractéristiques du mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement

Depuis plusieurs années, l'utilisation de mélangeurs granulateurs s'est largement répandue. Sa capacité et sa technicité ont progressé d'une manière importante. Il permet de combiner dans le même appareil plusieurs opérations telles que le mélange, la granulation ainsi

que le séchage [12]. Le mélangeur à haut taux de cisaillement à axe horizontal est présenté également sur la Figure 1.5 b.

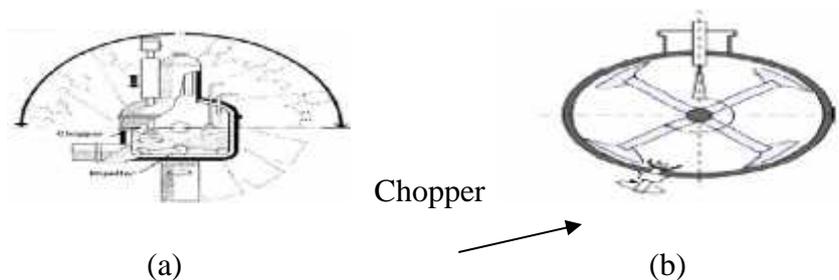


Figure 1.5 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement, à axe vertical (a)
Et à axe horizontal (b)

Le mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement offre de nombreux avantages tels que :

- la courte durée de l'opération,
- la faible consommation de la solution liante comparée à la granulation en lit fluidisé,
- la possibilité de granuler des poudres cohésives, pratiquement difficiles à fluidiser et à agglomérer en lit fluidisé,
- la possibilité de contrôler la porosité des agglomérats en faisant varier la vitesse de rotation ainsi que le temps de mélange,
- la production des agglomérats plus gros et plus compacts que ceux pouvant être obtenus en lit fluidisé.

En revanche, il possède certains inconvénients, tels que :

- la dégradation mécanique des granulés et des particules fragiles sous l'effet de l'agitation,
- la difficulté de contrôler le processus de granulation telle que la quantité de liquide critique. Ce phénomène peut conduire au sur-mouillage (prise en masse) et par conséquent à une granulation non contrôlée.

I.1.2.3. Facteurs influençant la granulation humide

D'après Bika et al [13] les facteurs affectant la solidité des granulés sont :

1. la vitesse de rotation du mélangeur
2. Durée de granulation
3. Concentration du liant
4. Quantité de la solution liante

I.2. Description des argiles

I.2.1. Définition des argiles

L'argile, considérée dans cette étude comme matériau de base, est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (minéral argileux appartenant à la famille des smectites). La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire, ..., etc.).

A l'échelle microscopique, les argiles comme les smectites sont formées par un assemblage de particules de tailles inférieures à 2 μm et sont chargées négativement. La présence de tels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques de ces matériaux [14].

I.2.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont définis comme étant des silicates hydratés feuilletés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium appartenant à la famille des phyllosilicates [15]). L'unité de base des phyllosilicates est le tétraèdre (SiO_4) où l'ion silicium Si^{4+} est situé au centre d'un tétraèdre dont les extrémités sont des ions O^{2-} . L'ion aluminium Al^{3+} peut remplacer celui de Si^{4+} dans le tétraèdre mais généralement il est hexacoordonné et situé au centre d'un octaèdre (AlO_6) [16].

Les qualités intrinsèques des minéraux argileux, qui en font un matériau particulier à applications multiples, sont en fait basées sur plusieurs propriétés caractéristiques : une très petite taille d'où des surfaces spécifiques très importantes et d'excellentes qualités d'adsorption. une structure lamellaire, en feuillets parallèles, d'où des propriétés rhéologiques spécifiques. Une forte affinité pour les molécules d'eau associée à un fort potentiel gonflant.

Une grande capacité à échanger des éléments chimiques avec leur environnement. Ces capacités varient évidemment selon les types d'argiles.

I.2.3. Classification

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions isomorphiques. Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches [17].

Les argiles les plus connues sont classées en trois grandes familles que nous présentons de la manière suivante :

Famille de la kaolinite : Dans cette famille, le feuillet dioctaédrique alumineux est toujours neutre. Sa composition chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de plusieurs feuillets.

Famille de l'illite : le minéral argileux correspondant est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative qui est généralement compensée par des ions de potassium plus gros. Cette charge est plus élevée que celle des montmorillonites.

Famille de la montmorillonite : Elle est très répandue dans la nature. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires. Ces particules sont, elles-mêmes, constituées par un empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par des espaces interfoliaires. Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice. Dans cette structure, les couches octaédrique et tétraédrique sont liées entre elles par des atomes d'oxygène (Figure 1.6). Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et Al^{3+} dans les sites octaédriques. Dans la couche octaédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations Al^{3+} (aussi un peu en couche tétraédrique) par d'autres cations de charges différentes (Al^{3+} est remplacé le plus souvent par les ions Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions Al^{3+}) [18]. De telles substitutions entraînent un déficit de la charge globale du minéral qui est généralement compensée par des cations alcalins et/ou alcalinoterreux rendant ainsi neutre la charge globale du feuillet.

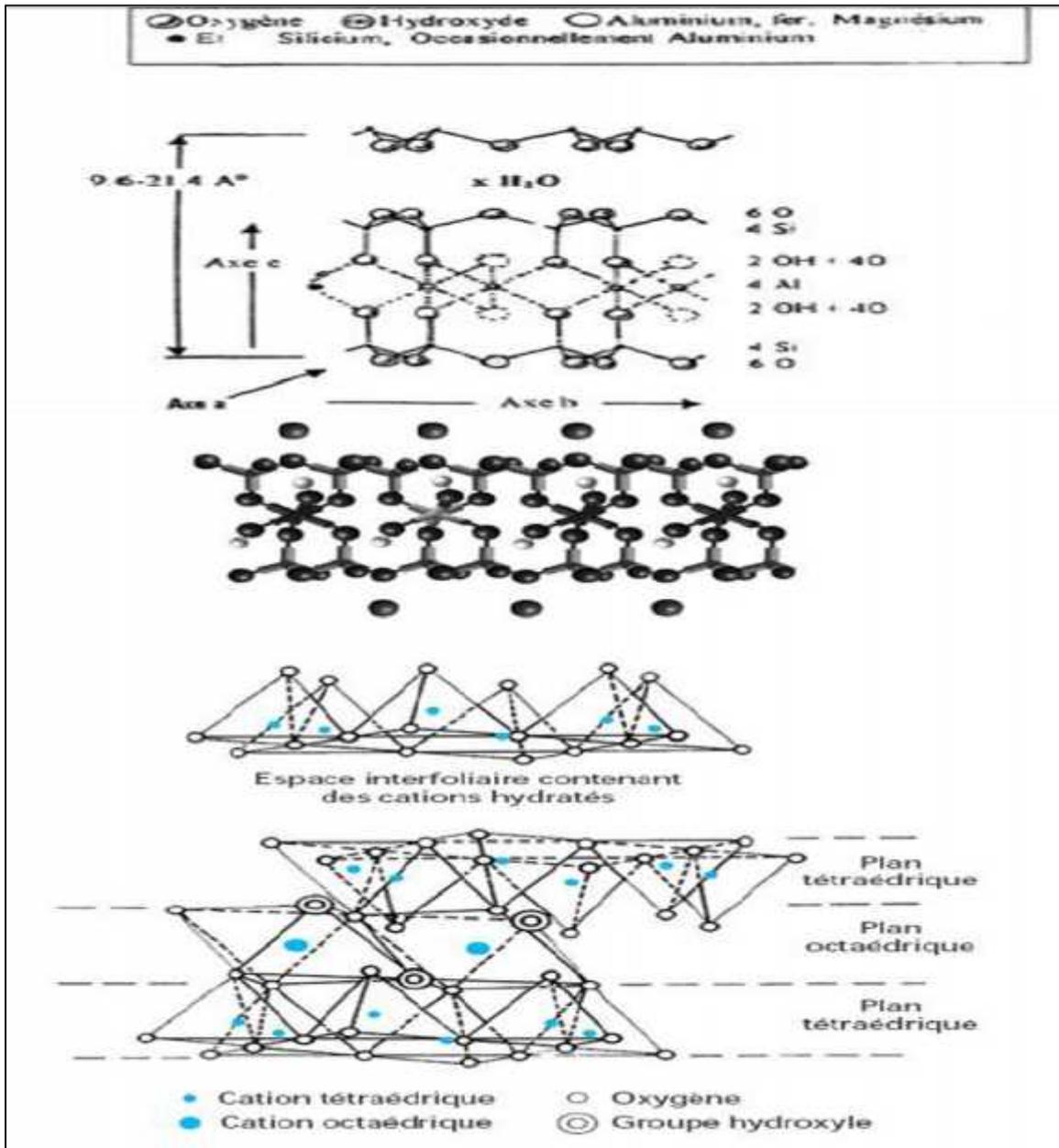


Figure 1.6 : Schéma structural de la montmorillonite [18].

I.2.4. Argiles modifiées

La modification des argiles naturelles consiste à transformer les propriétés hydrophiles de ces précurseurs en des propriétés hydrophobes qu'acquièrent ces argiles modifiées.

De telles modifications consistent en une simple réaction d'échange basée sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles.

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers dans ce domaine.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques hydrosolubles.

Afin de palier à cet inconvénient, quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption de micropolluants organiques hydrosolubles tels que des phénols (Bouras et al., [19, 20, 21] ; Jiang et al., [22]), de colorants (Bouberka et al., [23] ; Cheknane et al., [4], Zermane et al., [24], Lezehari et al., [25]), de pesticides (Bouras et al., [26]; Jianfa et al., [27]), d'acides humiques (Naceur et al., [28], Bouras et al., [29]).

Dans ce qui suit, nous présentons, pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine et publiés par ordre chronologique. De façon globale et générale, nous pouvons classer les argiles pontées en trois grandes catégories: les complexes organoargileux (COA), les inorgano-argileux (CIA) et les organo-inorgano-argileux (COIA).

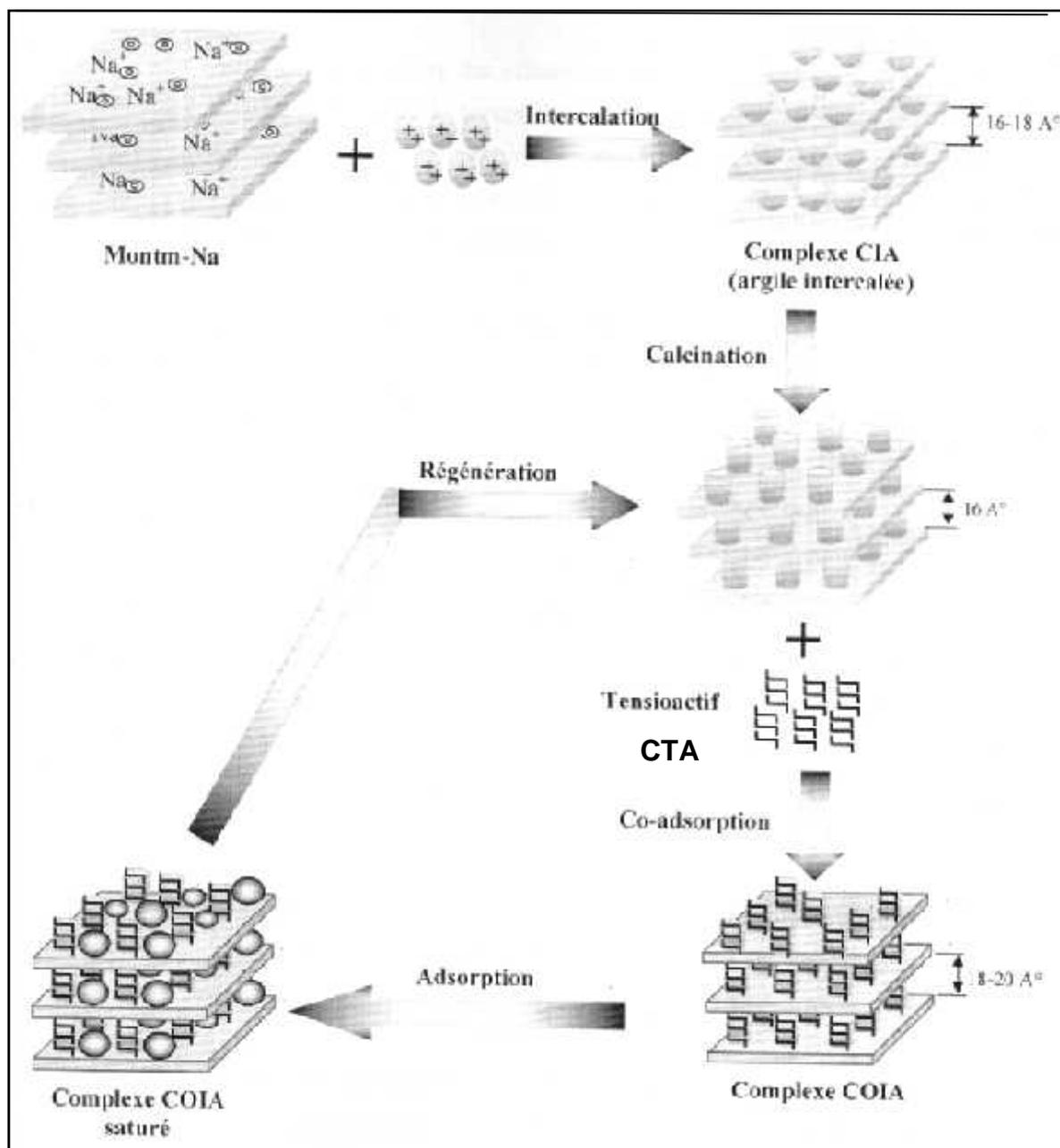


Figure 1.7 : Méthodes de préparation des argiles pontées organophiles [4]

I.2.4.1. Famille des complexes organo-argileux (COA)

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [30] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane [31].

Brindley et Ray [32] ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 \AA et 30 à 50 \AA ont été

observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Plus tard, Yariv et Heller [33] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur d'autres supports à base de montmorillonites.

Pour leur part, Mc Bride et ses collaborateurs [34] ainsi que Karichoff et al. [35] ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA dans l'adsorption de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El Dib et al. [36] sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices argileuses préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études [34, 37, 38-39] sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, la structure poreuse et la surface des COA ainsi que la solubilité des composés présent dans d'eau.

Arrivés à ce stade, nous pensons qu'il est bon de signaler que les résultats obtenus jusqu'ici, concernant les différentes interactions entre les supports COA et les composés organiques (benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique), ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes hydrocarbonées.

Par ailleurs, certains autres travaux [40 - 41] réalisés sur les interactions argiles COA-herbicides ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA et ont montré, à travers les différents résultats obtenus, qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, d'autres auteurs [42-43] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, il a été constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribués aux propriétés hydrophobiques des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

I.2.4.2. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA)

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites (ou beidellite) par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique [44].

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 dans le cas du titane) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides des propriétés très importantes (stabilité thermique élevée, surface microporeuse développée et une grande acidité de surface) [44, 45].

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Magic Angle Spinning) des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si [46]. Dans ce contexte, de nombreux auteurs suggèrent que les espèces d'aluminium intercalés existent principalement sous forme de complexes polycationiques [47, 48]. D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers Al_2O_3 , même s'ils sont stables thermiquement, peuvent néanmoins se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé [49].

Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation les argiles pontées inorganiques (CIA) avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments [44, 50].

Dans ce contexte, Sheng et Rich [51] ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils ont attribué à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Dans un autre laboratoire, Bouchenafa et ses collaborateurs [52] ont préparé, à partir d'une bentonite algérienne, des argiles intercalées de type montmorillonite-Al-Cr. Dans leur différents paramètres notamment le rapport Al/Cr, la température et le temps de polymérisation de la solution pontante ont été examinés. Les matrices solides obtenues ont été utilisées dans l'adsorption du cadmium Cd en solution aqueuse.

Très récemment, Bamidele et al. [53] ont préparé une bentonite inorganique modifiée mixtément avec le sulfate et le phosphate afin d'augmenter leurs efficacités dans l'adsorption du Cu^{2+} et Zn^{2+} . A travers les résultats obtenus, la matrice bentonite-phosphate s'est avérée plus efficace par rapport au complexe bentonite-sulfate.

I.2.4.3. Familles des complexes organo-inorgano-argileux (COIA)

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux désignés aussi par argiles pontées mixtes ont montré les propriétés très hydrophobes de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que certains chercheurs [54-55] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques.

A travers les différents résultats obtenus, il a été confirmé que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmente l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés à titre comparatif. Il a été montré également que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans ce même contexte, Shu et al. [56] qui ont utilisé trois matériaux silicatés différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe beaucoup plus ces micropolluants organiques que la silicalite et la zéolite bêta utilisées.

Dans un autre laboratoire, Jiang et al. [76] ont montré qu'une montmorillonite commerciale de type Aldrich intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA) adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo-montmorillonites et inorgano-montmorillonites (COIM et CIM) préparées à base du même précurseur.

Pour leur part, Wu et al. [57] ont étudié l'adsorption du phénol sur certains complexes de type COIM préparés préalablement et ont confirmé, une fois de plus, le caractère très hydrophobe de ces nouveaux supports argileux solides.

Tan et al. [58], quant à eux, ont modifié une montmorillonite en l'intercalant mixtement par les polycations d'aluminium et de chitosane qu'ils ont utilisé dans la réaction de certains ions métalliques en solution.

I.3.Adsorption

I.3.1. Définition

L'adsorption est un processus complexe au cours duquel des molécules d'adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide poreux appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

I.3.2. Type d'adsorption

Selon les forces mises en jeu lors de l'adsorption et les natures de l'adsorbant et des adsorbats, il existe :

I.3.2 1.Adsorption physique

Il existe entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de Van der Waals englobant des formes distinctes d'interactions.

- Les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom)
- Les interactions entre un dipôle induit (forces de Debye)
- Les forces de dispersion (forces de London)

Généralement la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 kJ.mole⁻¹.

I.3.2.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est complète lorsque tous les sites actifs présents à la surface établissent des liaisons avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

- une liaison purement ionique ;
- une liaison covalente ;

L'adsorption chimique se base sur des forces de natures covalentes, dont les effets sont souvent irréversibles ayant des énergies de 40 et 400 kJ.mole^{-1} .

I.3.3. Cinétique et mécanisme mise en jeu

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la Figure 1.8, ci-après:

- Diffusion externe du soluté : Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : Elle a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules diffusent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion qui regroupent plusieurs phénomènes de migration.

- Diffusion moléculaire : Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux.

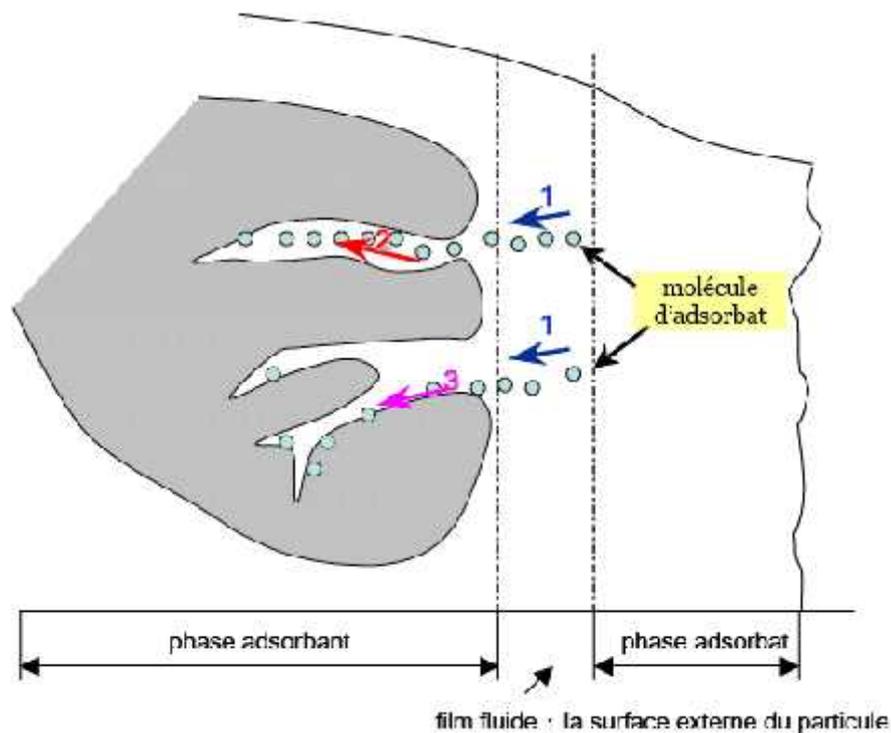


Figure 1.8 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [23]

- 1 – Diffusion externe ;
- 2 – Diffusion interne (dans les pores) ;
- 3 – Diffusion de surface

I.3.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existante, à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène d'adsorption dans certaines conditions.

Le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution reste la forme la plus courante du système adsorbat/adsorbant.

I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Brunauer et al. a classé les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un support adsorbant en cinq types généraux [59] :

- Type 1 (Type de Langmuir) : La forme hyperbolique de la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

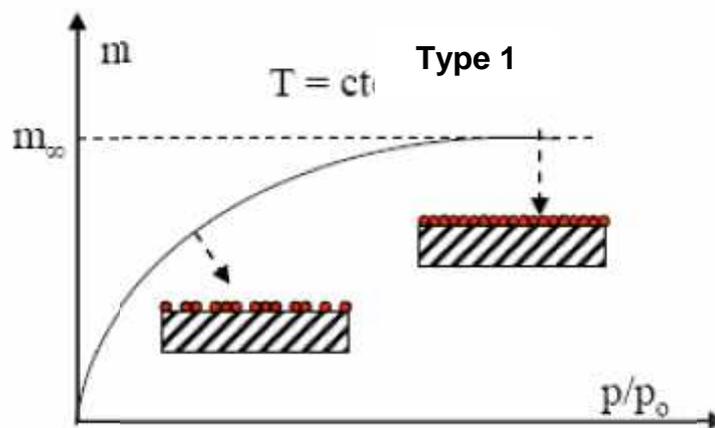


Figure 1.9 : Isotherme de type 1 [23].

Où les paramètres suivant représentent :

P : la pression partielle

P_0 : la tension de vapeur du soluté,

p/p_0 : l'activité ou saturation relative du soluté.

- Type 2 (Type sigmoïde) : La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. Dans ces conditions, la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire suivie par la formation d'une ou plusieurs couches multimoléculaires d'épaisseurs indéfinies.
- Type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Dans ces conditions, l'adsorption est préférentielle et en multicouches.

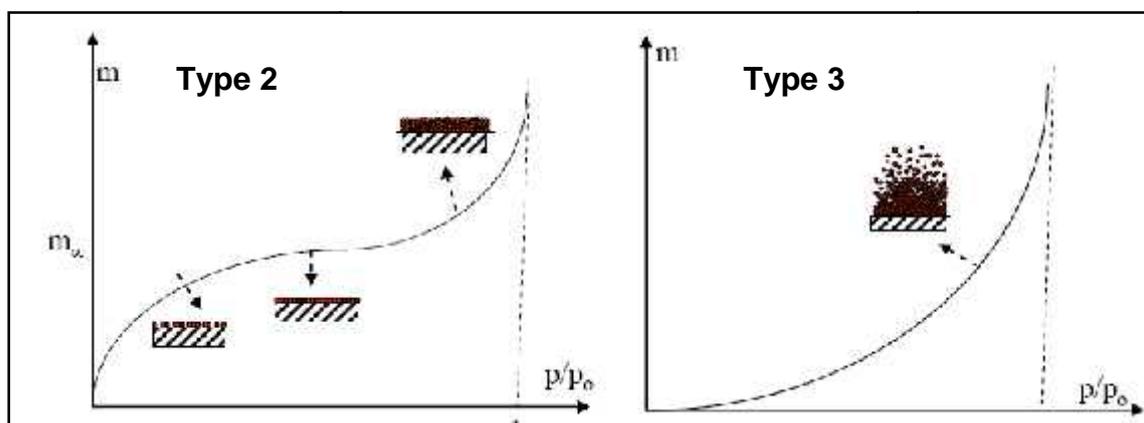


Figure 1.10 : Isothermes de types 2 et 3 [23].

- Type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de fluide atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire. Le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de tous les pores capillaires.
- Type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Ainsi donc, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

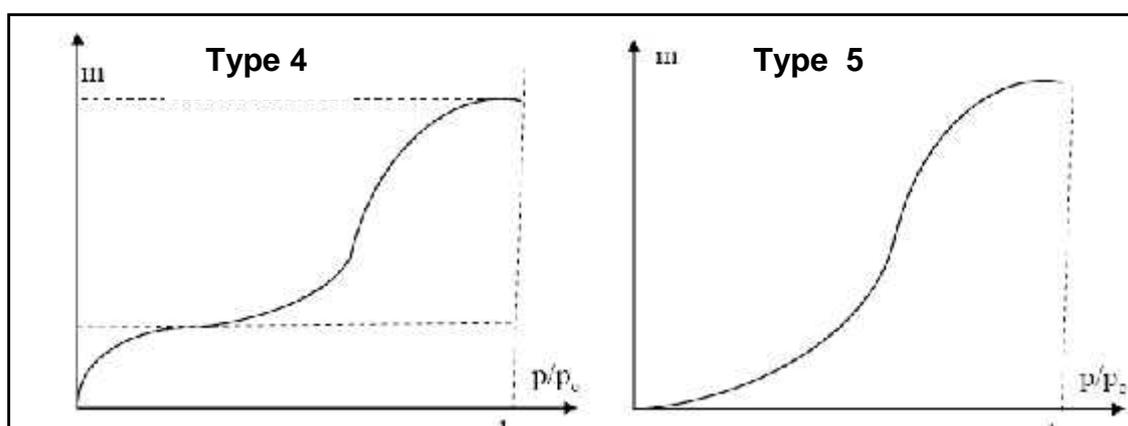


Figure 1.11 : Isothermes de types 4 et 5 selon Brunauer et al. [23].

Pour l'adsorption en systèmes monocomposés simple en solution aqueuse, on distingue quatre classes principales selon Giles et al. [60].

I.3.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres pouvant affectés l'adsorption d'une substance sur un support sont les suivants :

1. Nature de l'adsorbat

a). Solubilité

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Aussi, d'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série linéaire.

b). Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant polaire ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques), en solutions aqueuses, est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, ..., etc.).

2. pH

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

3. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale.

4. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température allant de 5 à 20 °C.

5. Nature de l'adsorbant**a). Surface spécifique**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie davantage sa porosité totale.

b). Porosité

Elle est liée à la taille des pores et reflète la structure interne des adsorbants poreux.

1.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature scientifique pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution [61].

1.3.7.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Eq.1.1) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation suivante ;

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{Eq .2.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_f : constante relative à la capacité d'adsorption

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en mg.L^{-1})

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en mg.g^{-1})

La constante « n », donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que celles les plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » qui désigne aussi le facteur d'hétérogénéité [62].

1.3.7.2. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir (Eq .1.2) est le plus simple. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène où chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat. Dans ce modèle, l'équation est réversible puisque le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal à celui de molécules qui la quittent [63].

$$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \quad (\text{Eq .2.2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg.g^{-1})

Q_{\max} : quantité maximale d'adsorption après extrapolation (mg.g^{-1})

K : constante d'équilibre de l'adsorption (L.mg^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg.L^{-1})

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

1.3.8. Adsorption compétitive en mélanges binaires

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

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbats dans les systèmes en mélanges binaires, plusieurs travaux sur les charbons actifs en poudre (CAP) ont été réalisés. En définitive, étudier l'adsorption sur CAP de plusieurs co-adsorbats revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chaque soluté lorsqu'il est utilisé seul. En mélange par contre, il y a possibilité de compétition entre ces deux solutés mis en présence envers des sites d'adsorption similaires ou voisins du charbon, générant ainsi une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule.

Manole et al. en 2007 [64] ont examiné séparément l'adsorption et l'oxydation dans le traitement du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), des polluants peu biodégradables seuls et en mélange. L'oxydation a d'abord été étudiée en mode discontinu puis en mode continu en réacteur à lit fixe ascendant (lit noyé) et descendant (lit ruisselant).

Les travaux de Shaobin W. et Ariyanto [63] sur l'adsorption compétitive du couple (colorant malachite/Pb) sur les zéolites naturelles ont permis de mettre en évidence l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. En effet, les auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption de chaque monocomposé simple (Pb ou malachite) est de premier ordre. De plus, l'adsorption est de type diffusionnelle à une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le malachite. En système binaire du couple (Pb/malachite), le Pb semble avoir une affinité sélective envers les zéolites par rapport au malachite.

Dans le même contexte, Barka et al. [65] en 2006 ont réalisé une étude comparative de l'adsorption en régime statique de trois colorants textiles (bleu de méthylène, jaune basique et JK2R) sur du phosphate naturel et un charbon actif. Les résultats expérimentaux montrent que

les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif sont plus rapides que celles obtenues sur le phosphate avec des rendements considérables.

De leur côté, B. Noroozi et al. [66] en 2007 se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de deux colorants cationiques sur un charbon actif granulé. Ces auteurs ont constaté que, l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux pour les systèmes contenant le bleu basique 41. Par contre, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du rouge basique 18 et du bleu basique 41.

En étudiant l'adsorption des matières organiques naturelles sur un charbon actif commercial, Fadi Elmardini en 2008 [67] a obtenu des isothermes d'adsorption ayant des allures particulières (quatre types différents) qu'il les a exploités grâce à l'emploi du modèle IAST.

Meral Turabik en 2008 [68] a étudié l'adsorption en mélanges binaires de deux colorants [rouge basique 46 (RB46)/jaune basique 28(JB28)] sur une bentonite. Celle-ci a montré une affinité plus élevée plutôt pour le RB46 que pour le JB28.

De leur côté, Anirudhan et al. [69] (2008) ont réalisé des tests d'adsorption compétitive dans un système de trois colorants (vert de malachite (VM), bleu de méthylène (BM) et cristal violet (CV) sur un support adsorbant composé de polyacrylamide/bentonite modifié par amine et l'acide humique (Ha-Am-Paa-b). L'adsorbant polyacrylamide/bentonite (Paa-b) a été préparé par polymérisation intercalaire d'acrylamide avec une bentonite-Na en présence de N,N-méthylènebisacrylamide (en tant qu'agent de réticulation) et du hexaméthylènediammine (comme propagateur). Par la suite, l'adsorbant Paa-b a été traité avec l'éthylènediammine.

En systèmes monocomposés simples, cet adsorbant s'est comporté comme un échangeur cationique avec des taux de réduction de colorant de l'ordre de 99 %. En systèmes binaires, les données d'isothermes expérimentales ont été effectuées pour évaluer les effets de compétition.

Qi Kang et al. en 2009 [70] ont utilisé une bentonite modifiée par le poly(diméthylamine épichlorohydrin) pour éliminer certains colorants anioniques de type (Direct Fast Scarlet, éosine Y et réactive Violet K-3R). L'étude a porté sur des systèmes monosolutés simples, binaires et ternaires à base de ces trois colorants.

De façon globale, toutes ces études ont montré que les co-adsorbats pour les différents couples (adsorbat/co-adsorbat) en mélanges binaires étudiés, se sont avérés très compétitifs par rapport aux adsorbats principaux.

Pour leur part, Vimal et al. [71] ont étudié l'adsorption compétitive des ions de cadmium (Cd (II)) et le nickel (Ni (II)) en solution aqueuse, sur la cendre de balle de riz (RHA). Ils ont montré que, les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires de-RRS obéissent à l'ordre suivant ; Cd (II) > Ni (II). Dans cette étude, le modèle de Freundlich s'est avéré le plus adapté pour représenter les paramètres des isothermes d'équilibres binaires.

Récemment, en 2010, Eftekhari et al. [72] ont effectué des études thermo-dynamiques et cinétiques sur l'adsorption compétitive du bleu de méthylène (BM) et rhodamine (RB) sur les adsorbants de type AIMCM-41. Les tests d'adsorption de ces solutés ont été réalisés dans les systèmes simples et binaires. Dans les systèmes simples, le support AIMCM-41 adsorbe des quantités plus élevées de MB que le RB. Dans le système binaire (BM/RB), il a été montré qu'il existe de fortes réductions dans les rétentions de ces deux solutés montrant ainsi les effets de compétition adsorbat/co-adsorbat dans les systèmes en mélange.

Récemment, Zermane et al. [24] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitro-phénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Ils ont montré que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes monocomposés simples, il a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4-NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4-NP notamment pour des rapports JB28/4-NP élevés.

PARTIE EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Notre étude expérimentale comporte les parties suivantes :

Préparation des supports adsorbants à base d'une bentonite algérienne suivants:

- Complexes inorgano-argileux en poudre (CIAP) et en grains (CIAG) ;
- Etude de l'adsorption en mélanges binaires (adsorption compétitive) et mélange ternaire, cinétique et isotherme, de deux colorants cationiques comme des molécules organiques (vert malachite et rhodamine B) des composés organiques et le Cd choisi comme micropolluant inorganique.

II.1.1. Matériels et méthodes expérimentales

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette présente étude est l'utilisation d'une nouvelle génération de supports adsorbants, sous forme de grains CIAG et COIAG hydrophobes. Ces derniers sont obtenus par granulation humide à haut taux de cisaillement d'une argile pontée à l'aluminium avec un liant inerte.

II.1.2. Préparation de l'adsorbant

La préparation de l'argile pontée CIAP a été réalisée selon le protocole expérimental détaillé par Bouras et al [73, 20]. Pour cela, nous avons suivi les étapes déterminantes suivantes :

II.1.2.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite brute (gisement de Roussel à Maghnia-Algérie) permet de la débarrasser des phases cristallines (quartz, feldspath, calcite.etc.), qui l'accompagne de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par les ions de sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2 μ m.

Le procédé consiste à disperser une masse de la bentonite dans l'eau distillée. Le mélange est agité mécaniquement pendant huit heures afin d'obtenir une solution colloïdale. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1N) et la suspension est de nouveau soumise, à une agitation mécanique pendant quatre heures afin de s'assurer de

l'échange ionique désiré. Cette opération est répétée cinq fois et l'excès de sels (NaCl) est éliminé par plusieurs lavages avec l'eau distillée jusqu'à la non décantation de la suspension. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant la fraction de la montmorillonite de taille $<2 \mu\text{m}$. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'épuisement totale de la suspension.

La fraction siphonnée est lavée par l'eau distillée et séparée par centrifugation à grande vitesse pendant 15 minutes afin d'éliminer tous les sels résiduels.

Les montmorillonites sodiques ainsi obtenues sont soumises à une série de dialyses dans des récipients remplies à moitié par de l'eau distillée. Cette eau est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que les tests au nitrate d'argent s'avèrent négatif. Par la suite, l'argile abstenue symbolisée par montm-Na est séchée à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 heures.

II.1.2.2. Préparation des complexes inorgano-argileux (CIAP)

La préparation des solutions intercalantes à base d'aluminium (PCBA) fournissant respectivement des polycations hydroxy-aluminiques noté Al_{13} , est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement par Bouras et al [44]

PCBA

- Rapport molaire : $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2$
- Concentration de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ M}$
- Concentration de $\text{NaOH} = 0,22 \text{ M}$

La préparation consiste à doser la solution de chlorure d'aluminium de concentration $0,5 \text{ M}$ avec la solution d'hydroxyde de sodium de $0,22 \text{ M}$. La titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de $1,5 \text{ ml/min}$ à l'aide d'une pompe péristaltique Figure 2.1. L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une forte agitation afin d'éviter la suralcalinité locale qui conduit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide noté Al_{13} .



Figure 2.1 : Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium

Après titration, la solution finale intercalante reste soumise à l'agitation pendant 3 heures puis laissée au repos pendant une durée de 48 heures pour vieillissement et maturation.

Après maturation, la solution PCBA fournissant les polycations d'aluminium est utilisée pour traiter la montmorillonite purifiée montm-Na selon les conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [44] :

- Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)
- Rapport molaire ($[Al]/\text{montm-Na}$) = 4 mmoles/g

La manipulation consiste à réaliser une suspension bien dispersée de m (g) de la montm-Na dans un volume V (ml) d'eau distillée (suspension à 0,5%) afin de rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. La titration de la solution de PCBA est réalisée avec un débit de 8,1 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 2.2). L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une agitation violente pendant une durée d'une heure. Par la suite, ce mélange est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les complexes cationiques d'aluminium en excès sur la surface des particules argileuses.

L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm- Al_{13} est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 40 °C.



Figure 2.2 : Schéma représente la préparation de montm- Al_{13}

II.1.2.3. Granulation de l'adsorbant CIAP

Les grains utilisés dans notre travail ont été préparés à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement selon le protocole expérimental donné par cheknane et al [74].

Dans un premier temps, une masse de 20 g d'argile pontée de type montm- Al_{13} - CTAB est introduite dans le mélangeur-granulateur puis soumise à une homogénéisation par mélange à sec pendant une minute avec une vitesse de rotation de mélangeur de 600 tr/min. Cette étape est

suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte dès le début de l'addition de la solution liante.

A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin et mis sur une plaque et séchés dans une étuve à plateau à une température de 60 °C. Cette température a été choisie pour permettre l'évaporation de l'agent mouillant (eau) tout en gardant les caractéristiques de l'agent liant (silicone de grade industrielle) et de l'argile pontée organophile.



Figure2.3 : Schéma du mélangeur-granulateur conçu [4].

II.1.3. Méthodes et techniques de caractérisation

II.1.3.1. Analyse granulométrique

Cette analyse a été effectuée pour sélectionner les grains CIAG de la taille (700-800 μm) en utilisant un tamiseur vibrant de type (RETSCH AS 200 ; Germany)

II.1.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\tilde{\nu}$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin-Elmer FourierTransform 310 .

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

II.1.3.3. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électrocinétiques des différentes suspensions étudiées ont été mesurés à l'aide d'un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments), équipé d'un microscope NIKON MTV 1802 CB. Les données sont ensuite traitées par un logiciel d'acquisition de données et de traitement d'image ZETAWIN.

Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules de l'argile dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel électrocinétique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [75]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

II.1.4. Application à l'adsorption

II.1.4.1. Choix des polluants organiques

A cause de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes, et surtout à leurs toxicités et leurs faibles biodégradabilités, nous avons utilisé deux colorants : le Vert Malachite et Rhodamine B et le micropolluant inorganique de (Cd). Toutes nos études d'adsorption en régime statique (adsorption en système monosoluté simple ou en mélange binaire et en mélange ternaire), Sont effectuées en utilisant les grains CIAP.

Les principales caractéristiques de ces trois micropolluants sont regroupées dans le Tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Caractéristiques des polluants organiques

Nom commerciale	Formule chimique	Soluble dans les solvants	max (nm)	Masse molaire (g/mol)
Rhodamine B (Rh B)	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	553	479,02
Vert Malachite (VM)	$C_{23}H_{25}N_2$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	620	419,58
Cadmium (Cd)	$Cd(NO_3)$	dans HCl	228	112

II.1.5. Méthodes de dosages

II.1.5.1. Spectrophotométrie

La détermination des concentrations des deux micropolluants organiques (Rh B, VM) est effectuée par dosage spectrométrique. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type (SPEKOLL 11). Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l = 1$ cm). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photodégradation.

Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant ainsi que du pH.

II.1.5.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences et ceux sous forme de traces dans divers types de substrats (effluents liquides, eaux souterraines, environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie AAS permet de doser les éléments majeurs eaux de surfaces, eaux usées, sédiments, etc ...).

Cette technique a été choisie pour doser les ions de cadmium. L'appareil utilisé d'un spectrophotomètre à absorption atomique du type PYE UNNICAM SP9 (Philips)

. Avant de faire les analyses, une gamme d'étalonnage a été préparée afin d'assurer la linéarité de l'appareil. La limite de détection de l'appareil est de l'ordre de quelques ppm.

II.1.5.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.1.5.3.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples

II.1.5.3.1.1. Cinétique d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'adsorption des micropolluants (RhB, VM et Cd) sur CIAG. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30» sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (Figure 2.4)

Le procédé consiste à préparer des mélanges de 50 ml de la solution polluante de même concentration (100 mg/l préparée préalablement) et des masses d'adsorbant de 50 mg. Des prélèvements ont été effectués à un intéressant du temps allant de 5 min à 24 heures. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre aux longueurs d'ondes appropriées (pour VM et RhB) et par absorption atomique pour le cadmium.

II.1.5.3.1.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en utilisant des masses de CIAG variant entre 25 mg à 100 mg en mélange avec des solutions polluantes de concentration initiale $C_0 = 100$ mg/l et des volumes de 100 ml à pH = 5. Ce dernier est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

Les flacons placés sur le secoueur sont agités pendant la durée correspondant au temps de pseudo équilibre préalablement déterminé. Les différents prélèvements effectués sont filtrés puis analysés à la longueur d'onde maximale appropriée pour chaque polluant.



Figure2.4 : Schéma du secoueur utilisé.

II.1.5.3.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaire

II.1.5.3.2.1. Cinétique d'adsorption

La procédure utilisée dans le tracé des cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples. L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant ($m = 100$ mg) avec des volumes constants de 100 mL de mélanges binaires (adsorbat-co-adsorbat). L'ensemble est agité à $200 \text{ cps} \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant le même secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30».

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures. Pour chaque prélèvement, le pH final est contrôlé et le contenu des flacons est filtré sur des membranes de cellulose (porosité $0,45 \mu\text{m}$) de type Sartorius. Les filtrats sont analysés par Spectrophotomètre aux longueurs d'ondes maximales appropriées pour les solutés RhB, VM et par spectrométrie d'absorption atomique pour Cd.

II.1.5.3.2.2. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires et ternaire, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier les trois couples d'adsorbats suivants : (RhB/VM) ; (RhB/Cd) et (VM/Cd). Avec les différents rapports ($r=1, 1/2, 2$), en fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre. En ce qui concerne le mélange ternaire (VM, RhB, Cd), nous avons étudié quatre rapports r (VM/RhB/Cd) = (1, 1,1), (1, 2,1), (1, 1,2), (2, 1,1), toute en suivant le mode opératoire relatif à l'adsorption en mélange binaire.

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires et ternaires, nous avons appliqué les deux formules suivantes :

Pour un couple d'adsorbats (RhB/VM), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_{RhB} = \frac{G_2 d_{\lambda 1} - G_1 d_{\lambda 2}}{RhB_1 G_2 - RhB_2 G_1} \quad (\text{Eq.2.3})$$

$$C_G = \frac{RhB_1 d_{\lambda 2} - RhB_2 d_{\lambda 1}}{RhB_1 G_2 - RhB_2 G_1} \quad (\text{Eq.2.4})$$

Où

(G_{M2} , RhB_2) et (G_{M1} , RhB_1) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de GM à λ_{max} GM et de celles de RhB à λ_{max} RhB. d_1 et d_2 représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau 3.2 suivant :

Tableau 3.2: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

<i>COLORANT</i>	$\lambda_{max}=553$	$\lambda_{max}=620$
Vert Malachite	0,0304	0,19
Rhodamine b	0,141	0,0007

II.2. Résultats et Discussions

II.2.1. Caractérisation des matériaux

II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

Le spectre en transmittance de l'argile pontée en graine CIAG préparée est présenté sur la Figure 2.5. Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été prises en considération.

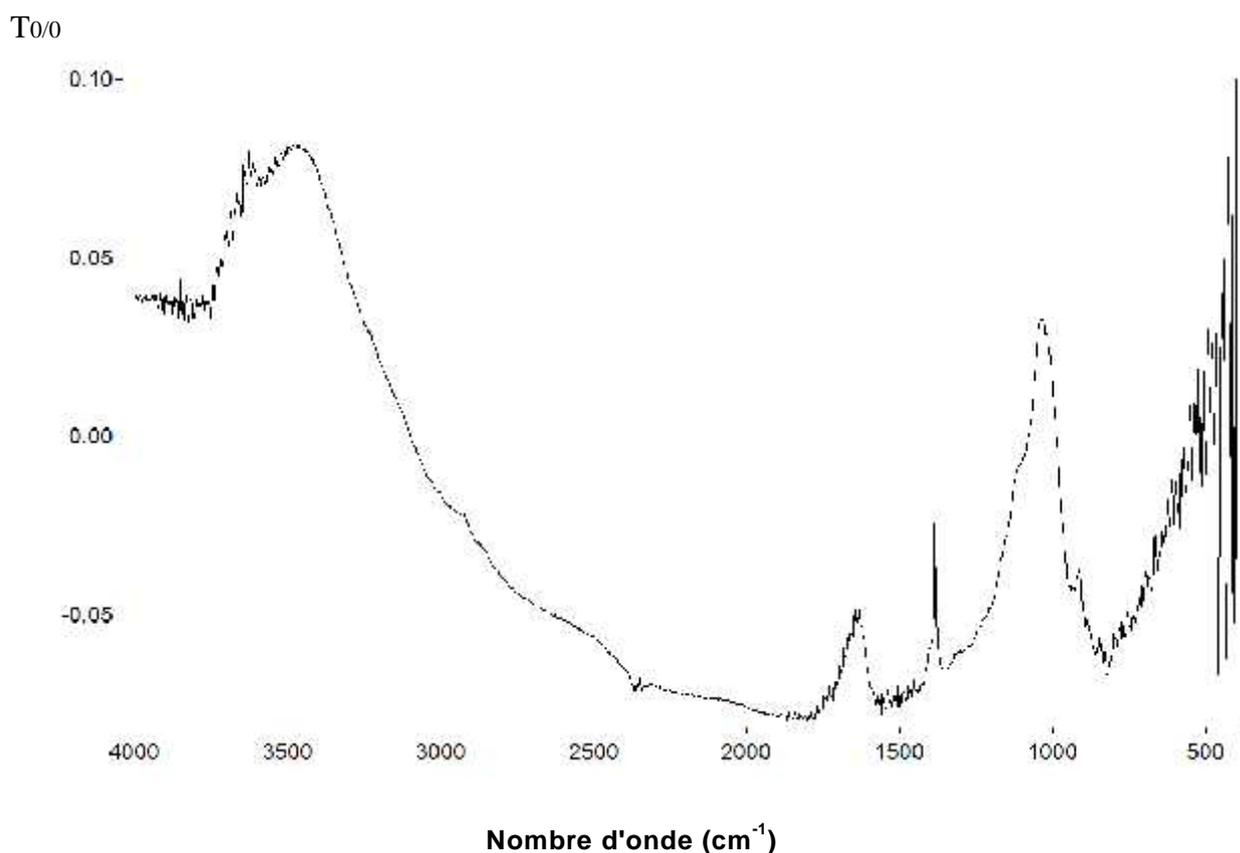


Figure 2.5: Spectre IR-TF du CIAG.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références ainsi qu'à partir des données présentées dans la littérature sur les CIAG. L'examen de ce spectre montre qu'il est composé de quatre zones principales :

- Une raie d'absorption, située vers 3626 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attachés soit à l'ion Al^{+3} ou Mg^{+2} .
- Une large bande intense localisée entre 2923 et 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons $-\text{CH}_2$ dans les molécules d'ammonium quaternaires.
- Une bande de déformation (bending) dans le plan observée à 1639 cm^{-1} est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense centrée vers 1069 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

II.2.1.2. Zétamétrie pour le complexe montm-Al13 en graine.

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique de l'argile pontée à différents pH (Figure 2.6).

➤ Présentation des résultats en fonction du pH

La mobilité électrophorétique de l'argile a été déterminée uniquement sur des particules de granulométries comprises entre 5 et $63\text{ }\mu\text{m}$. Pour les grains de tailles supérieures, les particules décantent dans la cellule de mesure du zétamètre et la détermination du potentiel zêta devient impossible.

De façon générale d'après Figure 2.6 nous distinguons trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante

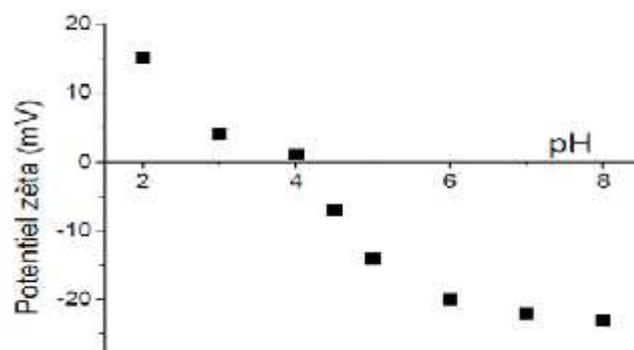


Figure 2.6 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al₁₃.

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement (entre 20 et -15mV avec le pH) correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 5$) pour le mont-Al₁₃.
- La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 6$)
- La troisième zone est localisée dans la plage ($6 < \text{pH} < 9$)

Le PIE de montm-Al₁₃ (CIAG) = 4,1

II.2.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples

Les résultats obtenus dans cette partie permettent d'évaluer l'efficacité de ce support adsorbant (CIAG) sous forme des grains vis-à-vis de chaque colorant utilisé dans les différents systèmes monocomposés simples.

II.2.2.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Cette étape présente une étape plus importante au processus d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption des trois micropolluants ciblés (VM, RhB et Cd) pour une concentration initiale de 100 mg/l, avec des masses de 50 mg/l de grains CIAG. Les résultats obtenus sont donnés sur les Figure (2.7).

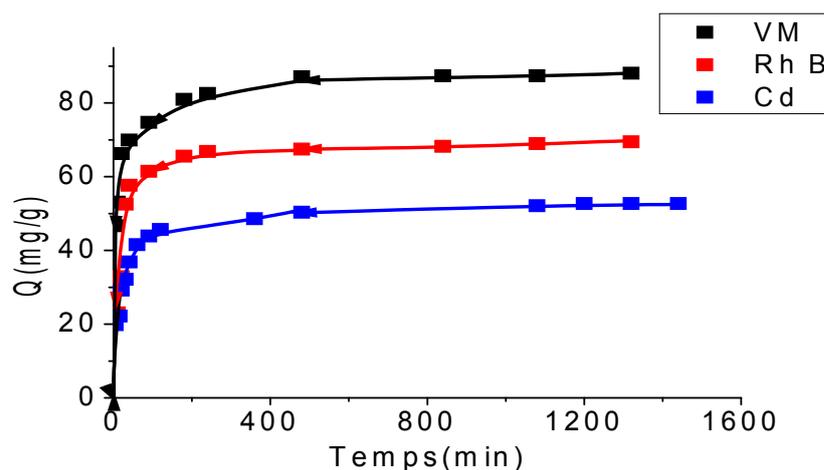


Figure 2.7 : Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois micropolluants utilisés sur les grains CIAG utilisés

La Figure 2.7 montre que, quelque soit la nature de l'adsorbat (organique ou inorganique), le taux d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier qui représente un état de pseudo-équilibre.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

- La première zone, située entre 5 min et 3 heures montre que l'adsorption commence très rapidement
- La deuxième zone, située entre 3 et 20 heures, se représente sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation de l'adsorbant.

A titre comparatif, les molécules de VM sont mieux adsorbées que les molécules de RhB et le cadmium, avec des différences plus ou moins marquées dans les quantités adsorbées selon la séquence suivante : $RhB > VM > Cd$.

De façon globale et pour les conditions expérimentales choisies, les trois micropolluants (RhB et VM et Cd) semblent avoir de forte affinité envers le support CIAG.

II.2.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

Les résultats des différentes isothermes obtenus relatifs à l'adsorption en système monocomposé des trois micropolluants ciblés sont rassemblés dans les Figures (2.8).

L'examen de ces résultats obtenus montre, de façon générale, que les isothermes d'adsorption selon la classification de Giles sont de types: Langmuir (types I) dans le cas des trois micropolluants [60]. Ces isothermes peuvent se diviser en deux étapes :

- La première étape caractérise une adsorption faible où les molécules d'adsorbant sont retenues probablement par les forces physiques de type électrostatiques.
- La deuxième étape, est caractérisée par une grande variation de l'adsorption ce qui montre que la matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions, à la fois, entre adsorbant-adsorbant et entre les molécules de l'adsorbant elles-mêmes.

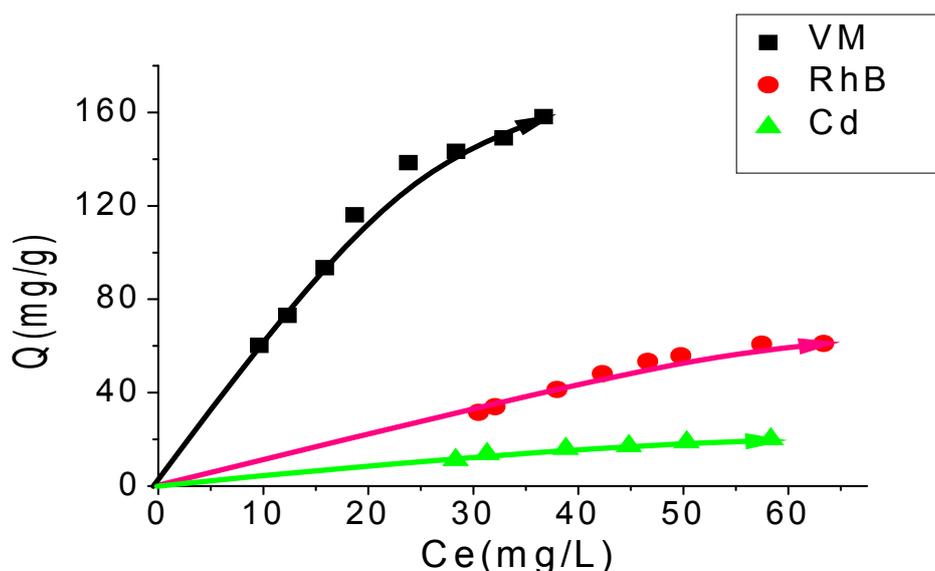


Figure 2.8 : Isothermes d'adsorption des trois micropolluants (RhB et VM et Cd) sur CIAG à pH=5.

Dans les systèmes monocomposés simples et pour des valeurs de pH=5, ces courbes montrent clairement que le VM s'adsorbe le mieux sur le support CIAG par rapport au RhB et Cd ce qui explique la grande affinité VM-CIAG.

D'après les courbes présentées dans la Figure 2.8 nous pouvons constater que les trois micropolluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis notre solide adsorbant utilisé. Ceci peut expliquer par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités. Les

quantités adsorbées à l'équilibre du VM sont supérieures à celles du RhB et Cd et cela est peut être expliqué par les mécanismes suivants :

- **Pour VM :**

A pH 5 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), c'est la charge négative qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il pourrait y exister des attractions électrostatiques sensiblement élevées entre les charges négatives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant, provoquant ainsi, une augmentation de la capacité d'adsorption.

A noter que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Olgun et al.[79], Turabik [80] et Aravindhan et al.[81].

- **Pour RhB**

D'après Hou et al. le rhodamine B (RhB) se trouve sous trois forme selon le pH:

- $\text{pH} > 4$: la forme Zwitterionique (R^{\pm})
- $1 < \text{pH} < 3$: la forme cationique (RhB^+)
- $\text{pH} < 1$: la forme lactonique ($R^{\pm Z}$)

Dans notre cas, la forme Zwitterionique (R^{\pm}) est la plus prédominante à une valeur de $\text{pH} = 5$, ce qui permet d'avoir des interactions électrostatiques entre les grains CIAG chargés négativement et la charge positive du RhB.



Figure.2.9. différentes forme de RhB en fonction du pH.

➤ **Pour Cd :**

A pH 5 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$), le cadmium qui existe plutôt sous deux formes cationiques Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$ [82] s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et la charge de surface négative de (CIAG). Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus antérieurement par Naidu et al [83], Zermane et al., [24].

II.2.2.3. Modélisation dans les systèmes monosolutés simples

Nous avons utilisé le logiciel « STATISTICA » à l'aide de son module « estimation non linéaire » pour déterminer les différents paramètres des deux modèles choisis :

1. Modèle de Langmuir

2. Modèle de Freundlich

Le principe de calcul des paramètres est basé sur le choix d'une méthode qui permet de réaliser la convergence du système de résolution. Ces méthodes d'optimisation non linéaires sont les suivantes :

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosebroock et quasi-Newton

Toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif grâce au choix judicieux préalable du vecteur initial. Dans cette présente étude, Nous nous proposons d'appliquer la méthode de résolution non linéaire sur l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau 3.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des trois micropolluants RhB et VM et Cd sur le CIAG

polluant	pH	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K_f \cdot C_e^n$			$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$		
		$K \text{ (mg}^{1-n}\text{L}^n\text{g}^{-1}\text{)}$	n	R^2	$Q_{\max} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (L}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	R^2
Rh B	pH=5	1,74	0,87	0,939	54737,5	$1,94 \cdot 10^{-6}$	0,921
VM	pH=5	15,2	0,66	0,945	342,67	$2,48 \cdot 10^{-2}$	0,965
Cd	pH=5	1,82	1,29	0,927	40,1	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,960

L'application de ces deux modèles nous a amené à sélectionner les plus représentatifs et qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélation (R^2). Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que le modèle de Freundlich qui semble le plus indiqué pour représenter favorablement l'ensemble de nos résultats relatifs à l'adsorption des trois micropolluants (RhB ou VM et Cd) sur le support CIAG, avec des coefficients de corrélations jugés satisfaisants (généralement $> 0,94$).

De façon générale, les isothermes obtenues avec les trois micropolluants (RhB ou VM et Cd) sont de type L. Ceci est justifié par les valeurs du coefficient de Langmuir (q_{\max} et K_L), qui sont toutes proches aux valeurs obtenus expérimentalement.

Les molécules de l'adsorbant ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi donc, la rétention des premières molécules sur le support adsorbant génère l'adsorption d'autres molécules supplémentaires à cause des éventuelles compétitions entre ces espèces.

II.2.3. Adsorption aux systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption des mélanges binaires de trois couples à savoir : (RhB/VM), (Cd/RhB) et (Cd/VM). La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues, elles aussi, à température 25°C. De plus, nous nous sommes focalisés à examiner également les effets des rapports (RhB/VM) ; (RhB/Cd) et (VM/Cd)

II.2.3.1. Isothermes d'adsorption

A ce stade, il est important de noter que l'adsorption de chaque colorant dans un système monocomposé simple reste fonction uniquement des interactions entre les molécules d'adsorbat et les sites existants à la surface de l'adsorbant CIAG.

Dans cette partie, nous avons effectué des tests d'adsorption aux trios couples $r = (\text{Rh B}/\text{VM})$, (RhB/Cd) et (VM/Cd) en mélange binaire sur CIAG en examinant le rapport massique adsorbat/co-adsorba $r = 1, 1/2$ et 2 entre les trois micropolluants ciblés, tout en gardant la concentration initiale en micropolluant principale constante est de l'ordre de 100mg/L.

➤ II.2.3.1.1. Couple (RhB/ VM)

Les isothermes d'adsorption de Rh B en mélange avec le VM sur le support CIAG réalisées a valeur de pH (pH5) sont comparées à celles obtenues lorsque le RhB est utilisé seul en systèmes monocomposés simples.

L'examen de ces courbes montre que la présence de VM comme co-adsorbat dans le mélange binaire semble gêner la rétention des molécules RhB que le rapport massique utilisé. Ainsi donc, il apparaît que la rétention du colorant RhB diminue avec l'augmente du rapport massique $r = \text{RhB}/\text{VM}$.

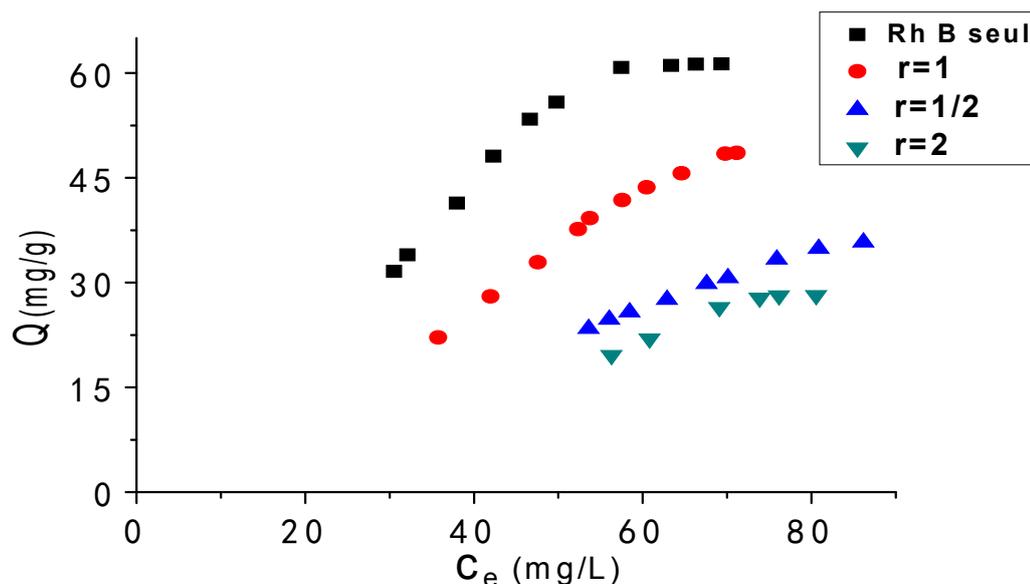


Figure 2.10 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CIAG à différent rapport r .

La comparaison de ces courbes indique que, dans les conditions expérimentales employées au cours de cette étude, l'adsorption de RhB en système binaire sur le support CIAG est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en solution monocomposé simple.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r = \text{RhB/VM}$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple. Le même phénomène est observé pour le Vert Malachite (Figure 2.11). Ces constatations semblent contredire certains auteurs ayant travaillé avec d'autres mélanges de micropolluants [79,80]. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

Ce constat permet d'appuyer davantage les données disponibles de la littérature qui stipulent que deux composés organiques en mélange binaire pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites d'adsorption. Aussi, lorsque les deux solutés d'un même couple présentent des propriétés physico-chimiques très proches et peuvent accéder de manière équivalente à ces sites.

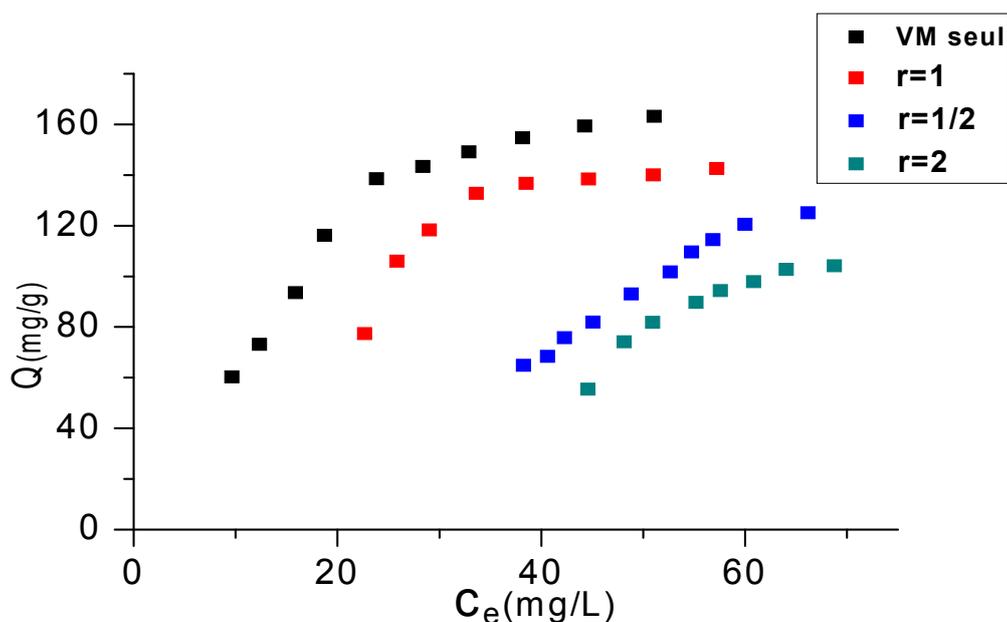


Figure 2.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CIAG à différents rapports r .

➤ II.2.3.1.2. Couple (RhB/ Cd) et (VM/Cd)

Afin de mettre en évidence l'influence des ions métalliques sur l'adsorption d'un micropolluant organique en mélange binaire, nous avons utilisé le couple (RhB/Cd) et (VM/Cd).

Les essais d'adsorption ont été effectués sur le support CIAG aux valeurs de pH de milieu (pH5). Nous avons évité de travailler dans un milieu basique afin d'éviter la précipitation du cadmium. Ces tests d'adsorption ont été effectués pour les rapports massiques r allant de 1,1/2 à 2.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le mélange (RhB/Cd) et (VM/Cd) sur le support CIAG, sont données dans les Figures 2.12 suivantes

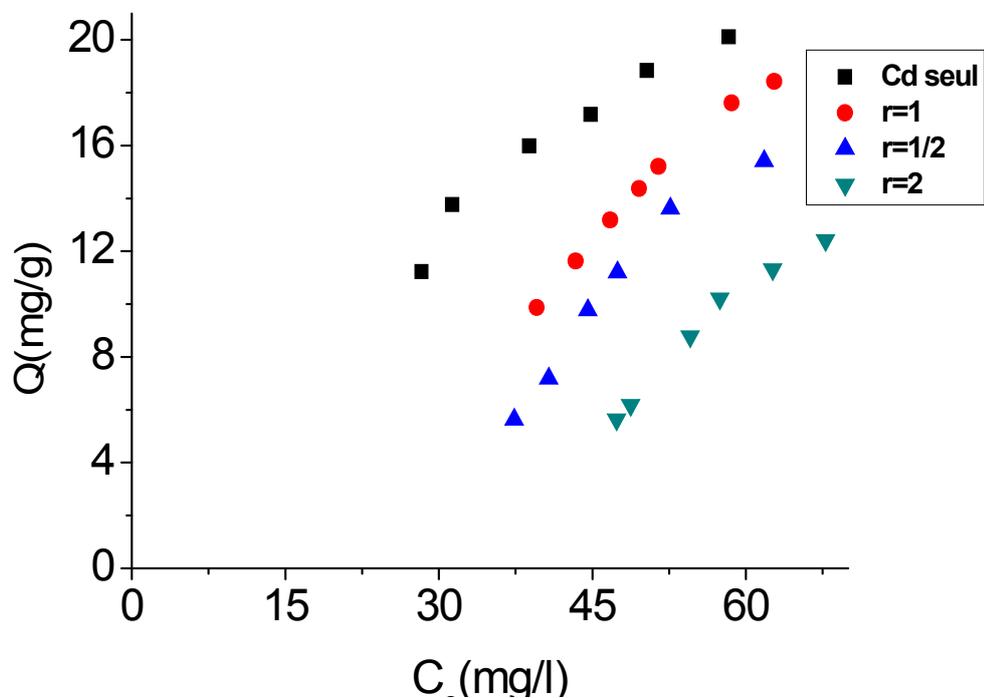
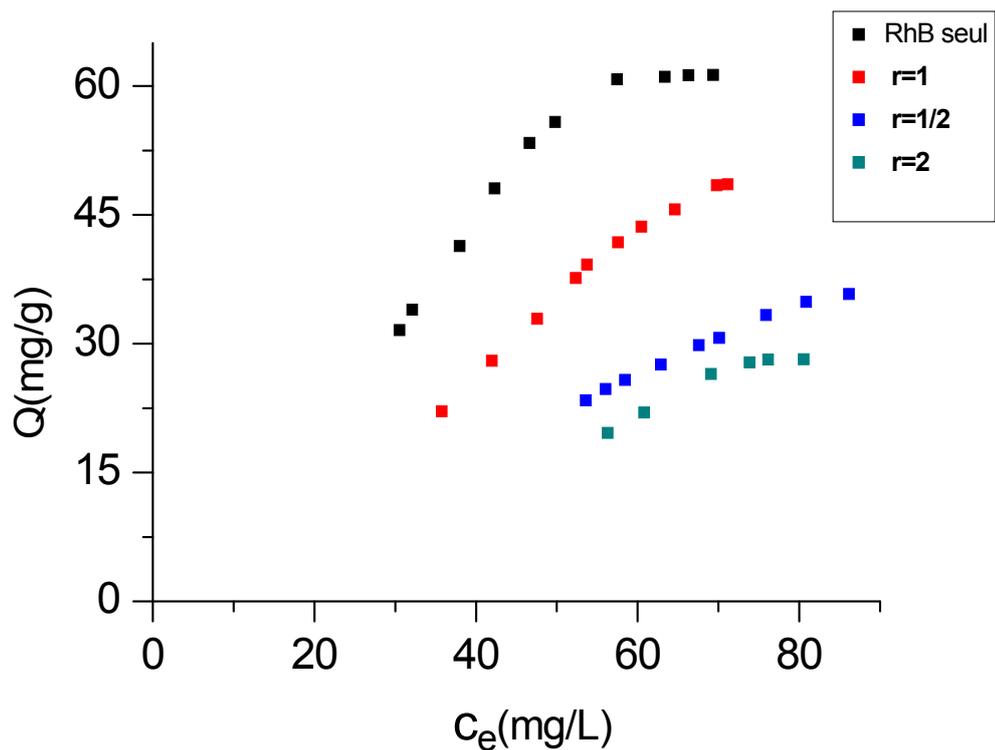


Figure 2.12: Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG.

Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent comparables aux conditions opératoires étudiées. Ainsi, pour les rapports massiques r choisis du système binaire d'adsorbat organo-inorganique (couple (RhB/Cd) et (VM/Cd)), les molécules d'adsorbats organique (RhB et VM) s'adsorbent en quantité beaucoup plus que le cadmium.

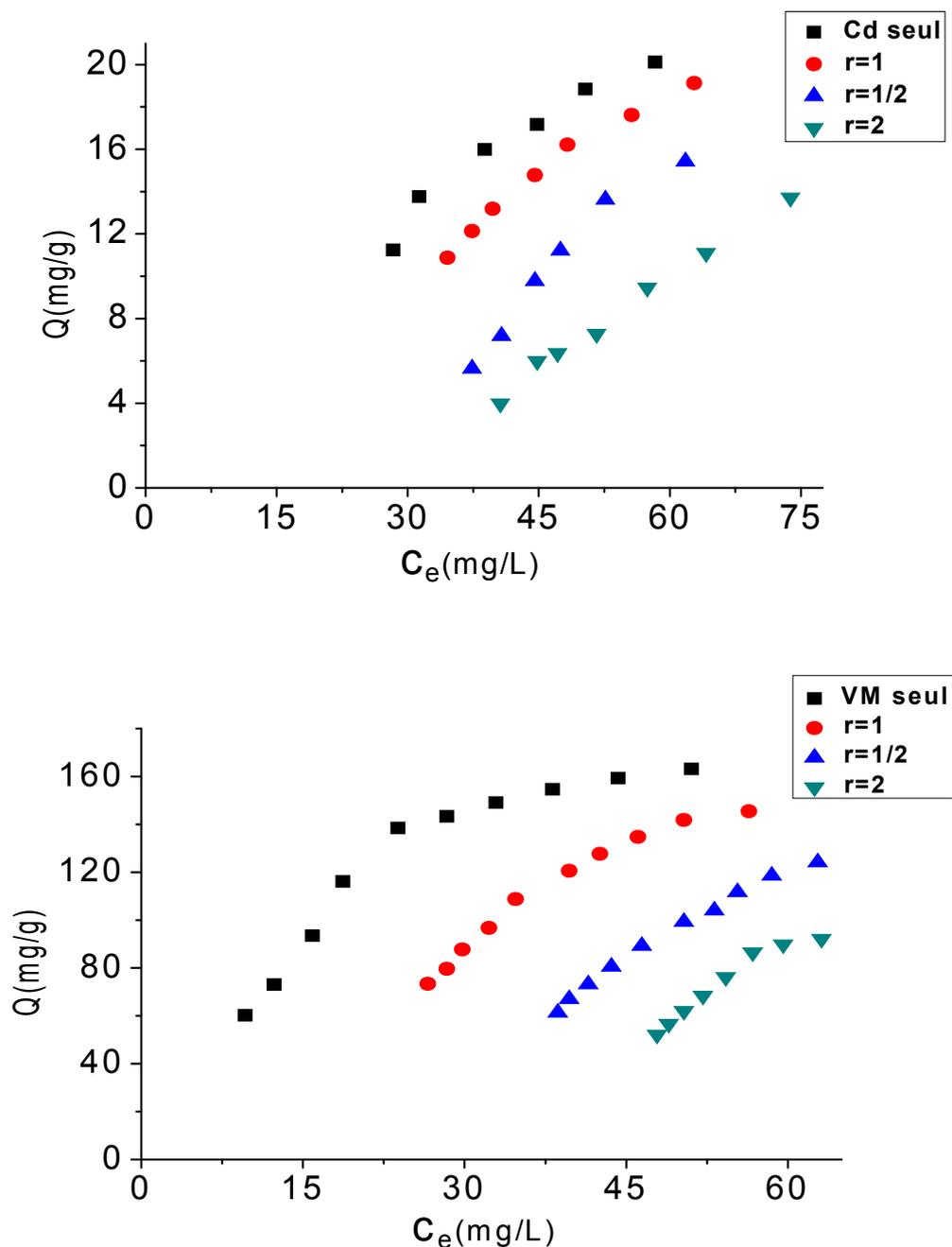


Figure 2.13: Isothermes d'adsorption en mélange (VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG

En s'appuyant sur ces résultats (Figures 2.12) et ceux obtenus dans les systèmes monocomposés simples (Figures 2.8), il apparaît de façon très claire que chaque soluté dans le mélange du couple (adsorbat/co-adsorbat) exerce une influence directe sur l'autre, confirmant ainsi la présence des interactions adsorbat-coadsorbat qui viendraient s'ajouter aux différentes interactions initiales adsorbant-adsorbats.

II.2.4. Adsorption au système ternaire

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption compétitive des mélanges ternaires entre les deux colorants basiques qui représentent des micropolluants organiques et le Cadmium qui représente un micropolluant inorganique. Pour ce faire, nous avons effectué des tests d'adsorption en mélange ternaire en examinant l'effet du rapport massique $r = (RhB/VM/Cd)$ de $r = (1,1,1), (1,2,1), (1,1,2), (2,1,1)$. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas de l'adsorption en mélange binaire.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le mélange ternaire ($RhB/VM/Cd$) sur le support CIAG sont données dans les Figures 2.14 suivantes :

Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent comparables aussi bien à pH5. Ainsi, pour de support adsorbant et les rapports massiques r choisis du système ternaire ($Rh B/VM/Cd$), les molécules du VM s'adsorbent en quantité beaucoup plus que le Rh B et Cd.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r=RhB/VM/Cd$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système ternaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les trois solutés sont testés séparément en système monocomposé simple et en mélange binaire. Le pourcentage de réduction de la quantité adsorbée par rapport au système seul est de l'ordre de 68,75 %, 53,22% ,41,66% pour le VM, RhB et le Cd respectivement. Ces constatations sont en parfait accord avec certains auteurs ayant travaillé avec d'autres mélanges de micropolluants. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système ternaire semblent gêner fortement l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

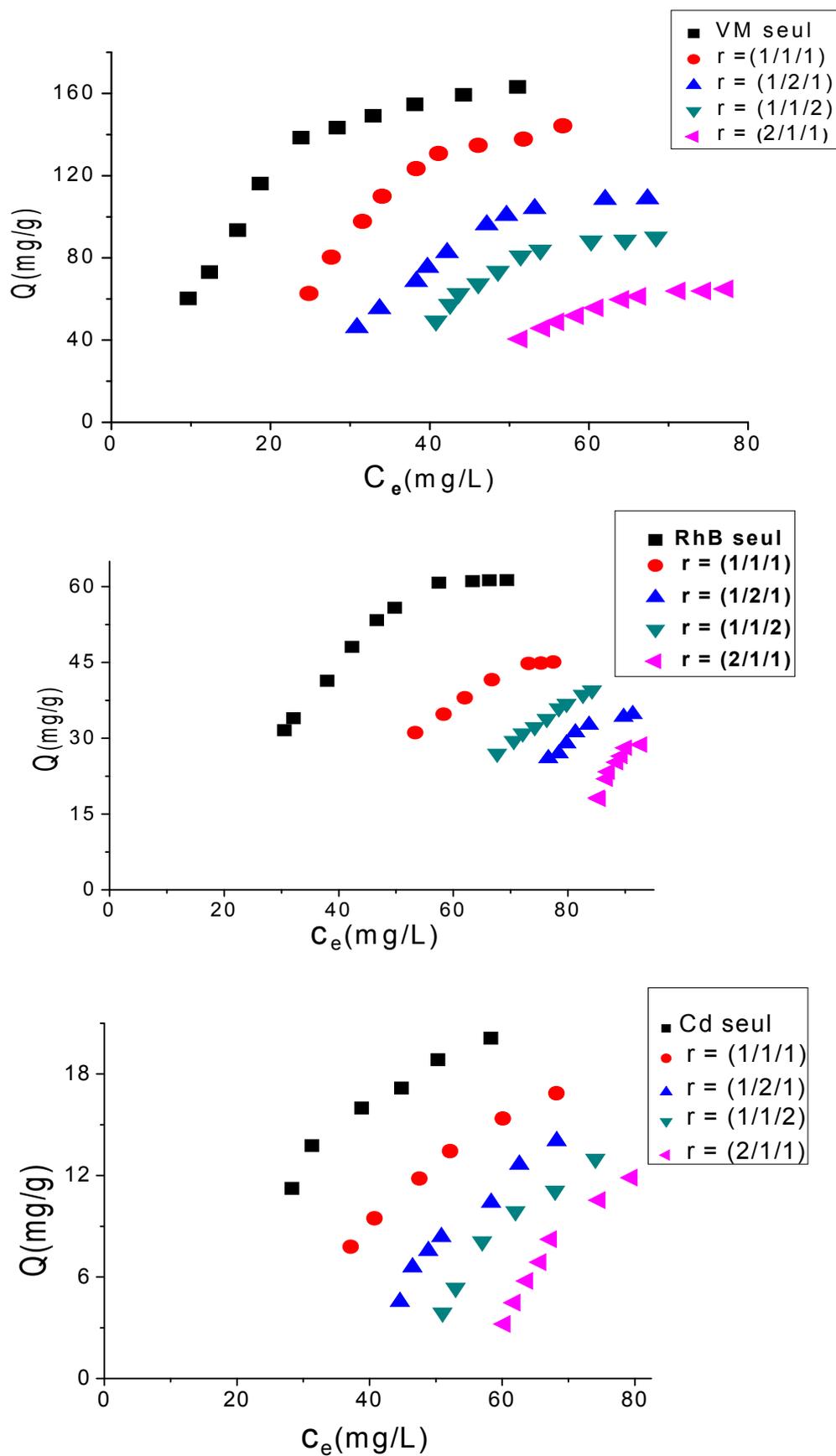


Figure 2.14: Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CIAG.

CONCLUSION

L'objectif du présente travail, était de pouvoir utiliser des grains cohérents et uniformes CIAG à partir de complexes inorgano-argileux sous forme de grains (CIAG) dans l'élimination des trois micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux d'effluents industriels. Les grains sont obtenus grâce à la granulation humide dans un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement en utilisant un liant inerte.

Les résultats obtenus indiquent que les cinétiques d'adsorption de Vert Malachite (VM) sont plus rapides que celles du Rhodamine-B (RhB) et le Cadmuim (Cd) pour les temps de contact très courts de l'ordre de 3 à 6 heures.

Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant aux pH acides montrent clairement que le VM reste le plus adsorbé sur la matrice adsorbante suivie par le RhB et le Cd. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est plus représentatif ($R^2 > 0,92$) pour l'ensemble des adsorbats utilisés.

Dans le cas de l'adsorption en mélange binaire, l'influence du rapport massique ($r = \text{RhB}/\text{VM}$, RhB/Cd , VM/Cd) a été étudiée. En raison des phénomènes d'adsorption compétitive, il a été montré que la capacité d'adsorption diminue quelque soit le rapport massique employé (RhB/VM , RhB/Cd , VM/Cd). D'autre part, la représentation des isothermes en mélange binaire a confirmé la complexité du sujet, puisqu'aucun des modèles appliqués n'a été capable de prédire de façon convenable le comportement du mélange à partir de l'adsorption en système monocomposé simple.

Pour l'adsorption en mélange ternaire nous avons constaté que les capacités d'adsorption des trois micropolluants RhB, VM et Cd, sont diminuées par rapport aux celles obtenues dans les systèmes monocomposés simple. Ce qui montre l'effet antagonistique de l'adsorption compétitive entre les trois micropolluants ciblés sur les grains CIAG.

APPENDICE C

RESULTATS D'ADSORPTION DE L'INFLUENCE DE CO-ADSORBAT SUR L'ADSORBAT

➤ MELANGE BINAIRE :

Cas du couple VM/RhB

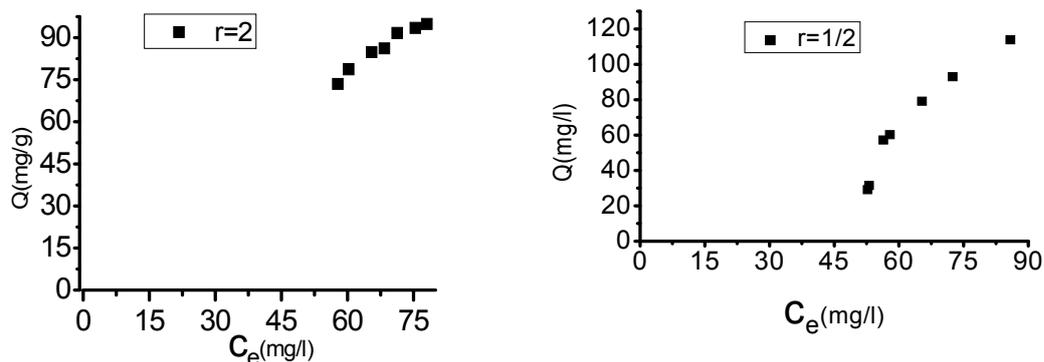


Figure C.1. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de VM sur l'adsorption des RhB sur CIAG

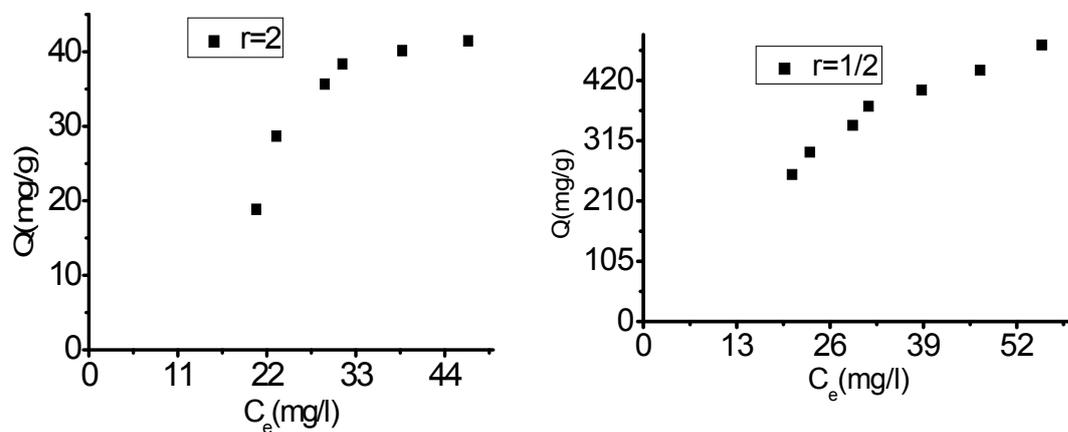


Figure C.2. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de RhB sur l'adsorption des VM sur CIAG

Cas du couple VM/Cd

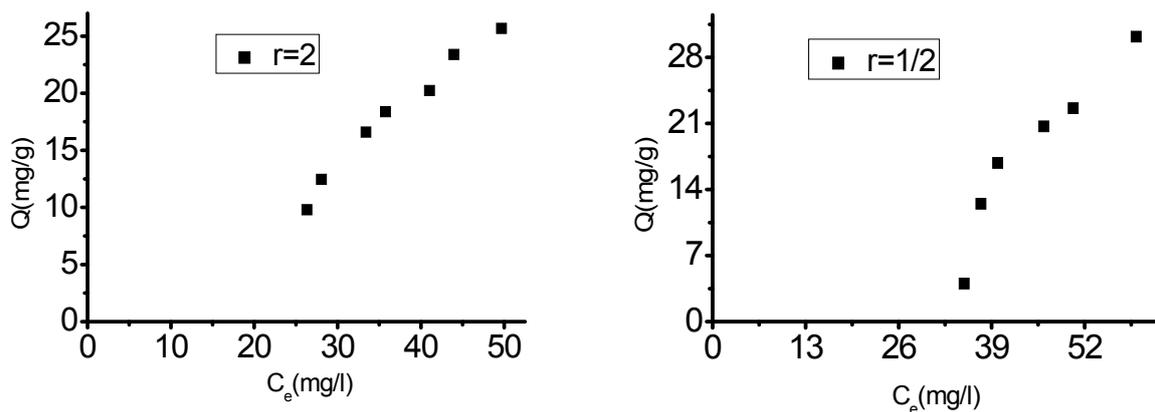


Figure C.3. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de VM sur l'adsorption des Cd sur CIAG

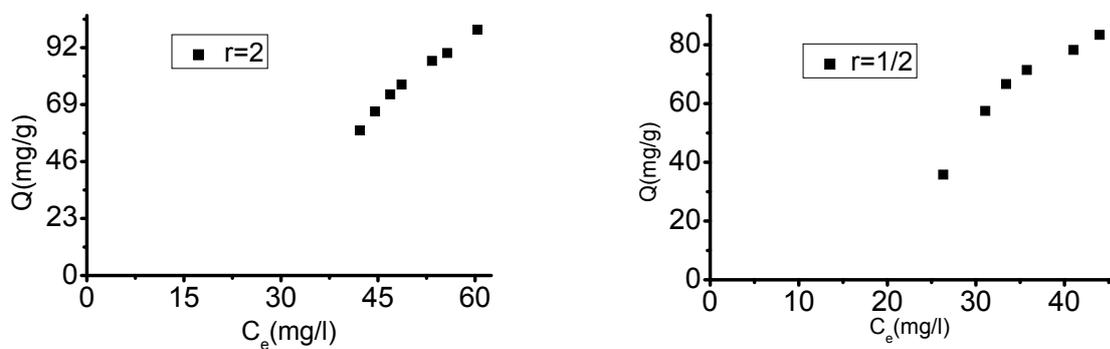


Figure C.4. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de Cd sur l'adsorption des VM sur CIAG

Cas du couple RhB/Cd

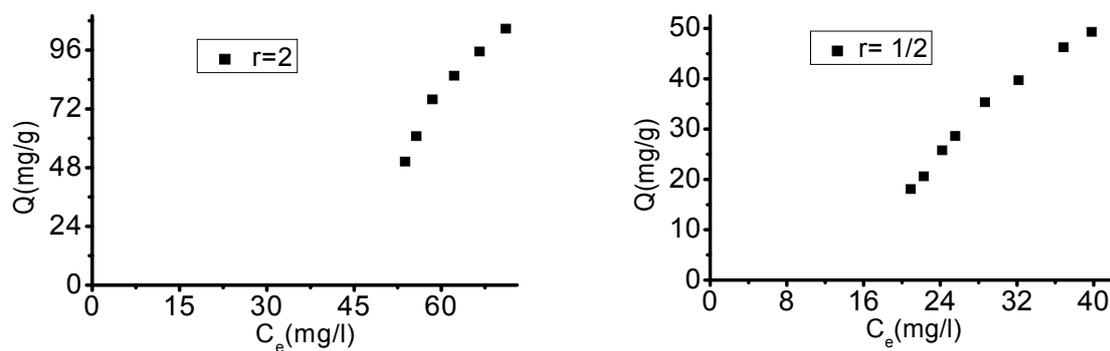


Figure C.5. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de RhB sur l'adsorption des Cd sur CIAG

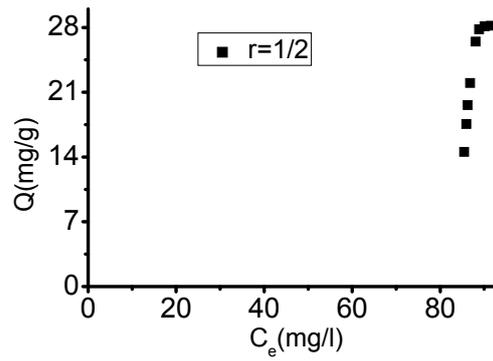
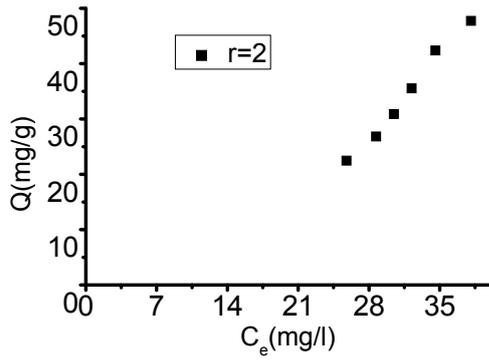
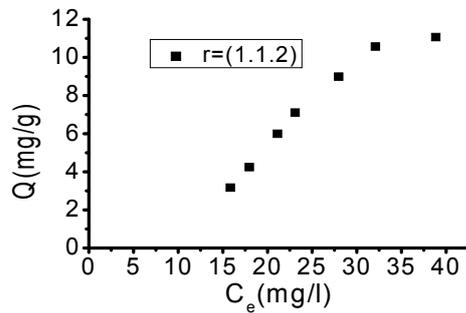
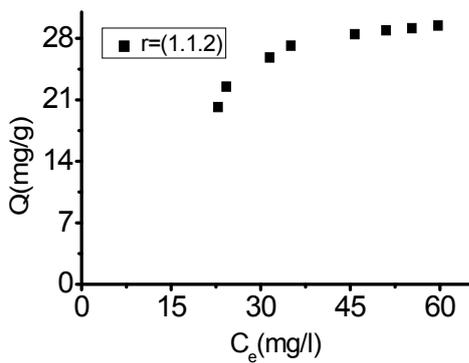
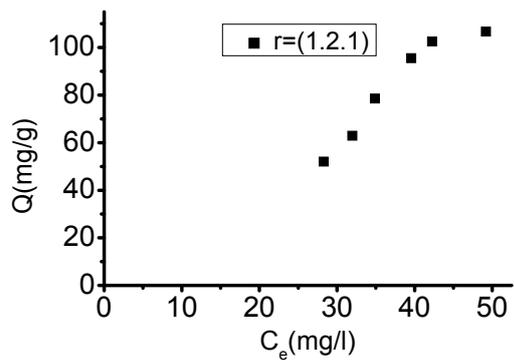
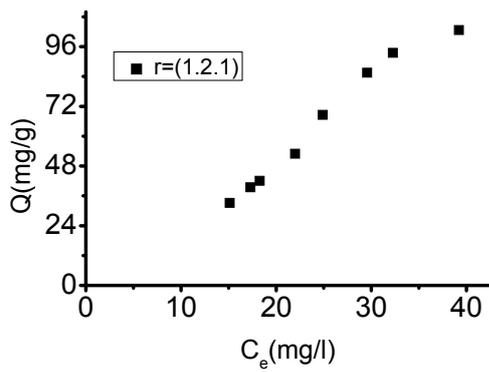


Figure C.6. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de Cd sur l'adsorption des RhB sur CIAG

➤ **MELANGE TERNAIRE :**

CAS DE MELANGE (VM/RhB/Cd)



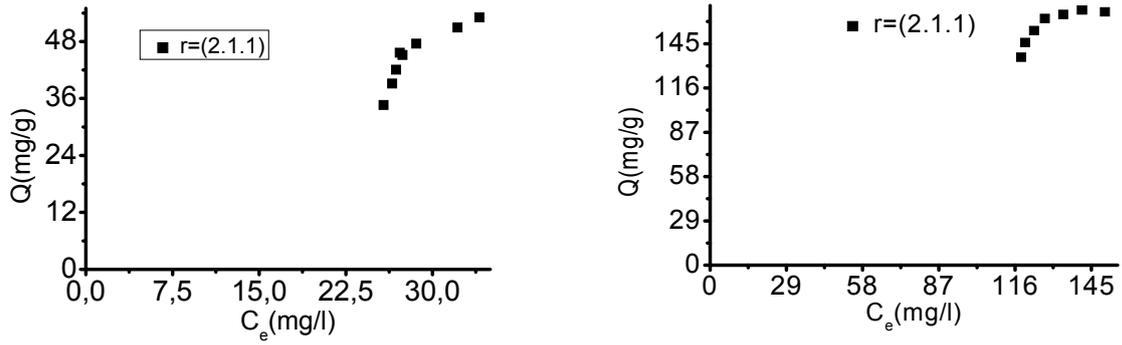


Figure C.7. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de RhB et Cd sur l'adsorption des VM sur CIAG

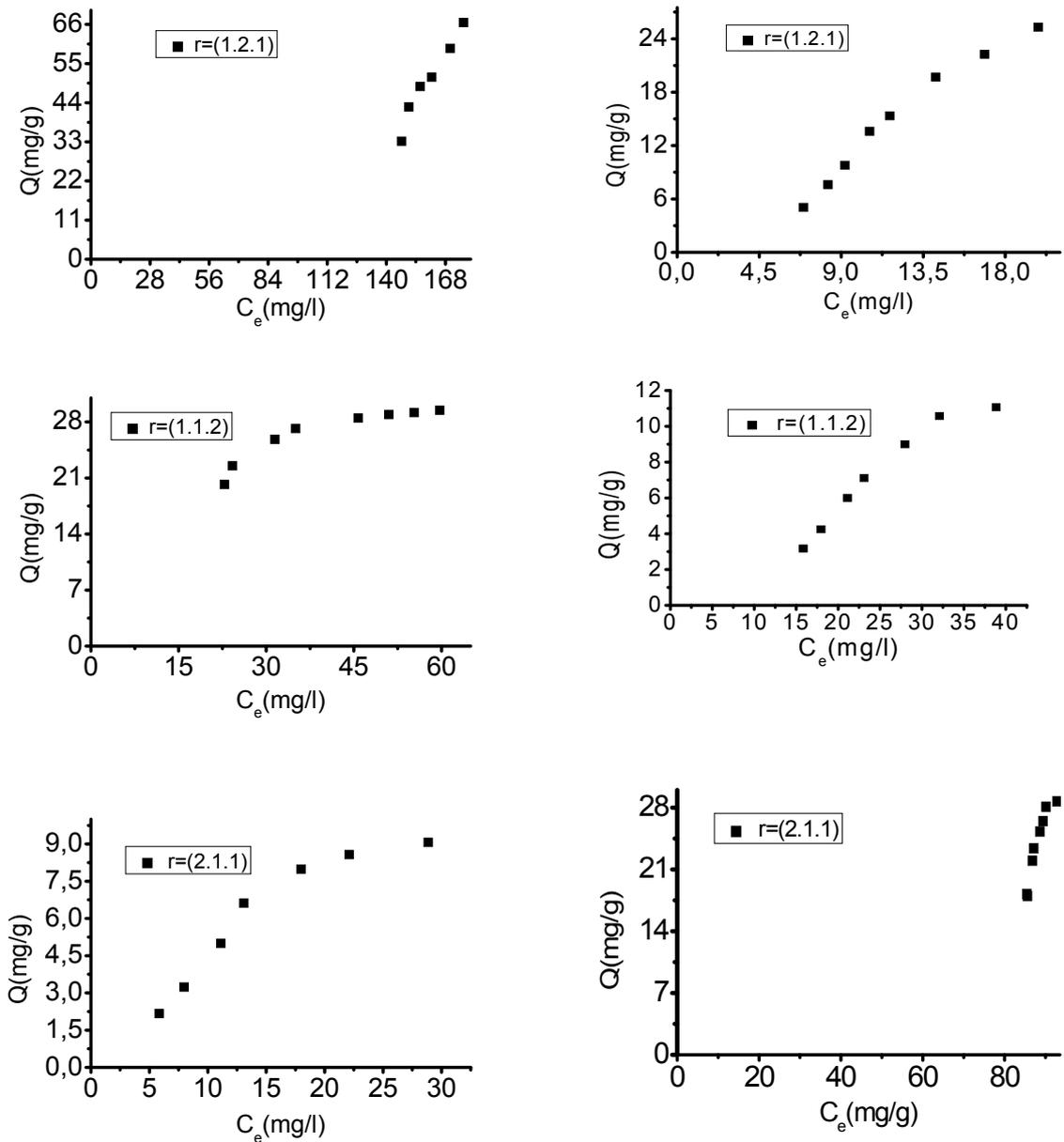


Figure C.8. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de VM et Cd sur l'adsorption des RhB sur CIAG

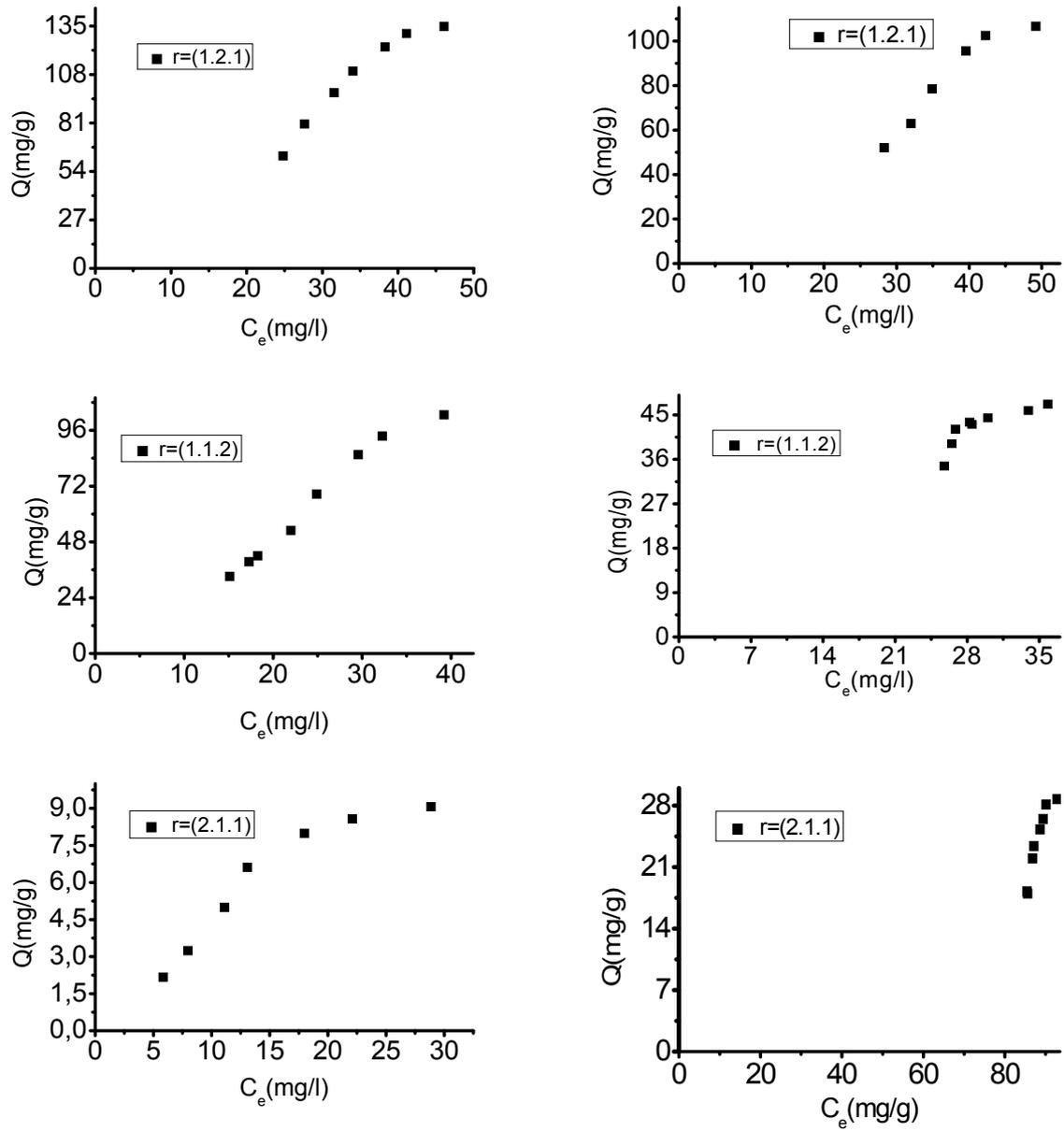


Figure C.8. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de VM et RhB sur l'adsorption des Cd sur CIAG

REFERENCES

1. Koh, S.M., Dixon, J.B., "Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene". *Appl. Clay Sci.*, 18, (2001), 111–122.
2. P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang, J.G. Guo., "Adsorption of phenol on inorganicorganic pillared montmorillonite in polluted water". *Environ. Inter.*, 26, (2001), 401-407.
3. 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.
4. Cheknane. B., (2010) "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontée et de matériau inerte : Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique " thèse de doctorat, Université de Blida.
5. Schäfer,T., Mathiesen, C.,Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size, *Int. J. Pharm.* 139 (1996) 139–148
6. A. Scott,C., Hounslow, J., Instone,T., Direct evidence of heterogeneity during high-shear granulation, *Powder Technol.* 113 (2000) 205–213
7. Vonk,P., C.P.F. Guillaume, Ramaker,S., Vromans,H., .Kossen, N.,Growth mechanisms of high- shear pelletisation, *Int.J.Pharm.* 157 (1997) 93-102
8. Newitt, D.M., Conway-Jones, J.M. A contribution to the theory and practice of granulation *Trans.Instn.Chem.Engrs.* 36 (1958) p. 422-442.
9. Kristensen, H.G., Schafer, T. Granulation, a review on pharmaceutical wet-granulatio *Drug Dev.Ind.Pharm.* 13, 4&5 (1987) p. 803-872.
10. Holm P., Bonde, M., Wigmore, T. Pelletization by granulation in a roto-processor RP-2. Part I: Effects of process and product variables on granule growth *Pharm.Tech.Eur.* 8, 8 (1996) p. 22-36.
- 11.Vervaet, C., Baert, L., Remon, J.P. Extrusion-spheronisation. A literature review, *Int.J.Pharm.* (1995), 116 p. 131-146

12. Holm P. High shear mixer granulator in: Dilip M. Parikh (Edit):" Handbook of pharmaceutical granulation technology", (1997), 81p. 151-204, New York.
13. Bika,D., Gentsler,M., Michaels,J., Mechanical properties of agglomerates, Powder Technol. 117 (2001) 98–112.
14. Azzouz, F/ Z., "Contribution a l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen", Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Elkaid, (2006).
15. Benchabane, A., "Effets de l'ajout de polymères", Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, (2006).
16. Reichardt, F., "Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale", Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur– Strasbourg, (Novembre 2008).
17. Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J-C., "Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method", Talanta, V. 61, Issue 3, 4 (November 2003), 267-276.
18. Lahodny, S., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays", (1994).
19. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", Environ. Technol., 22, (2001), 69- 74.
20. Bouras, O., Houari, M., Khalaf H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", Toxicol. Environ. Chem., 70, (1999), 221-227.
21. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A., Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif ", J. Alg. Chem. Soc. (JSAC), 8, (1998), 57-66.

22. Jiang, J. Q., Cooper, C., Ouki, S., "Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption", *Chemosphere*, 47, (2002), 711-716.
23. Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , *Journal of Hazardous Materials*, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
24. Zermane, F, Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay" , *Journal of Colloid and Interface Science*, V.350, Issue 1, (October 2010), 315-319.
25. Lezehari, M., Basly, J-P., Baudu, M., Bouras, O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 366, Issues 1-3, (August 2010), 88-94.
26. Bouras, O., Bollinger, J., Baudu, M., Khalaf, H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays" *Appl. Clay Sci*, V. 37, Issues 3-4, (September 2007), 240-250.
27. Jianfa, Li., Yimin, Li., Jinhong, Lu., " Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites" , *Appl Clay Sci*, V.46, Issue 3, (November 2009), 314-318.
28. Naceur, W.M., Ait Messaoudene, N., Aggoun, A., "Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay", *Desalination*, V.158, Issues1-3, (August 2003), 271-276.
29. Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu., "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", *Appl. Clay Sci*, V.50, Issue 1, (September 2010), 58-63.
30. Barrer, R.M., MacLeod, D.M., "Truns". *Faraday Soc*, (1955), 51, 1290.
31. Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd, S. A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", *Clays Clay Miner*, (1986), 34, 581-585.

32. Brindley, G.W., Ray, S., "Complexes of Ca-montmorillonite with primarymonohydric alcohols", *Amer. Mineral*, 49, (1964), 106-115.
33. Yariv, S., Heller, L., "Sorption of hexylamine by montmorillonite", *J. Chem*, 8, (1970), 935-945.
34. McBride, M.B., Pinnavaia, J.J., Orland, M.M., "Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension", *Adv. Environ. Sci. Technol*, 8, (1977), 145-154.
35. Karichof, S. W., Brown, D. S., Scott, T. A., "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", *Water Res.*, 13, (1979), 241-250.
36. El Dib, M. A, Moursy, A. S., Badawi, M. I., "Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters", *Water Res*, 12, (1978), 1131-1137.
37. Elaziouti, A., Derriche, Z., Bouberka, Z., "Etude de l'adsorption d'un polluant organique sur une argile modifiée", *Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf*, (2008).
38. Bottero, J. Y., Bruat, M., Cases, J. M., Canet, D., Fiessinger, F., "Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, zeta potential, turbidity, enthalpie of adsorption data and carbon 13Al in aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci*, 124, (1988), 515-527.
39. Stockmeyer, M. R., "Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites", *Appl. Clay Sci.*, (1991), 6, 39-57.
40. Carrizosa, M. J., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C., Cornejo, J., "Dicamba adsorption-desorption on organoclays", *Appl. Clay Sci*, (2001), 18, 223-231.
41. Pal, O. R., Vanjara, A. K., "Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays", *Separ. Purif. Technol.*, (2001), 24, 167-172.
42. Choi, Y. S., Cho, J. H., "Color removal dyes from wastewater using vermiculite", *Environ. Technol.*, (1996), 17, 1169-1180.

43. Lebek, J., Wardyslaw, W., "Adsorption of some textiles dyes on post vanillinlignin during its precipitation", *Cell. Chem. Technol.*, (1996), 30, 213-221.
44. Bouras, O., "Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
45. Boyd, S. A., "In situ clay modification for environmental remediation", Book of abstracts, 211 ACS National meeting, New orléans, (March 1996), 24-28.
46. Martin-Mousset, B., Croue, J. P., Lefebvre, E., Legube, B., "Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface", *Water Res.*, (1997), 3, 541-553.
47. Plee, D., Borg, F., Gatineau, L., Fripiat, J. J., "High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays", *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 2362-2369.
48. Bottero, J. Y., Cases, J. M., Fiessinger, F., Poirier, J. E., "Studies of the hydrolysed aluminum chloride solution: Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, (1980), 84, 2933-2939.
49. Phil, G.S., Will, P. G., "The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges", *Appl. Clay Sci.*, (2004), 25, 93-101
50. Plee, D., Gatineau, L., Fripiat, J. J., "Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution", *Clays Clay Miner.*, 35, (1987), 81-88.
51. Sheng, M. J., Rich, C. I., "Aluminum fixation in montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, (1962), 33-36.
52. Bouchenafa-Saib, N., Khouli, K., Mohammedi O., "Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium" *Desalination*, V. 217, (Novembre 2007), 282-290.
53. Bamidele, I., Olu-Owolabi, Emmanuel., I. Unuabonah., "Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} onto sulphate and phosphate-modified bentonite", *Appl Clay Sci.*, 51, (2011), 170-173.

54. Michot, L. J., Pinnavaia, J. J., "Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification", *Chem. Mater.*, 4, (1992), 1433-1437.
55. Zielke, R. C., Pinnavaia, J. J., "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite", *Clays Clay Miner*, 36, (1988), 403-408.
56. 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.*, 11, (1997), 27-36.
57. Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H. F., Guo, J.G., "Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water", *Environ. Inter.*, V. 26, (May 2001), 401-407.
58. Tan, W., Zhang, Y., Szeto, Y-S., Liao, L., "A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl- aluminium ligomeric cations", *Comp. Sci. and Tech*, V.10, (October 2007), 1-4.
59. Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , *Journal of Hazardous Materials*, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
60. Bennajah, M., "Traitement des rejets industriels liquide électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift ", Thèse de Doctorat, École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil, procédés, (Décembre 2007).
61. Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aît Ichou, Y., " Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres" *Journal of Hazardous Materials*, V. 152, Issue 3, (April 2008), 1054-1059.
62. Elarfaoui Benaomar, A., "Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires ", thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, (2010).

63. Shaobin, W., Eko, A., "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2007), 25–31.
64. Manole, C. C., "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse de Doctorat, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, (2007).
65. Barka, N., Nounah, A., Assabbane, A., Aît Ichou Y., "Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif ", *Covaphos II V. 4*, (2008), ISBN: 9954-8734-1-4.
66. Noroozi, B ., **Sorial**, G.A. , **Bahrami**, H., Arami, M. , "Adsorption of binary mixtures of cationic dyes", *University of Cincinnati, P.O*, V. 76, Issue 3, (2008)
67. 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", *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, Issues 2-3, (October 2009), 754-762.
68. Turabik, M., " Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method", *Journal of Hazardous Materials*, 158, (2008), 52–64.
69. Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., "Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions ", *Journal of Environmental Sciences*, 21, (2009), 884–891.
70. Qi Kang., Weizhi Zhou., Qian Li ., Baoyu Gao., Jianxin Fan ., Dazhong Shen., ” Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions”, *Appl Clay Sci*, 45, (2009), 280–287
71. Vimal, C. S., Indra, D. M., Indra, M. M., “competitive adsorption of cadmium (ii) and nickel (ii) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash”, (2009).

72. Eftekhari, S., Habibi-Yangjeh, A., Sohrabnezhad, Sh., “Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies”, University of Mohaghegh Ardabili, Journal of Hazardous Materials, 179, (2010).
73. Bouras, O., Bollinger, J.C., Baudu, M., Khalaf, H., “Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays”, Appl. Clay Sci., 37, (2007), 240–250.
74. Cheknane, B., M. Baudu, J-P. Basly, O. Bouras : « adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic-organic pillared clays ». Environmental Technology. 31 (2010) 815-832
75. Ohshima, H., Henry’s function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles. J. Colloid Interface Sci., 180, (1994), 299-301.
76. Jiang, J. Q., Cooper, C., Ouki, S., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption”, Chemosphere, 47, (2002), 711-716.
77. Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., “Activated carbon adsorption of some phenolic compounds”, Adsorption. 9, (2003), 107-115.
78. Polaert, I., Fortuny, A., Stuber, F., Fabregat, A., Delmas, H. (2000). “Competitive Adsorption of some phenolic compounds in water on activated carbon”, 14th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic.
79. Olgun, A., Atar, N., “Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste”. J. Hazard. Mater. 161, (2009), 148-156.
80. Turabik, M.,” Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method”. J. Hazard. Mater. 158, (2008), 52–64.
81. Aravindhan, R., Rao, J.R., Nair, B.U.,” Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*” J. Hazard. Mater., 142, (2007), 68–76.

82. Jeroen, D., Filius, D., Lumsdon, G., Johannes, C. L., Tjisse-Hiemstra, M., VANRiemsdijk, H.W., “Adsorption of fulvic acid on goethite *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, (2000), 51–60.

83. Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D., Tiller, K.G., “Cadmium sorption and transport in variable charge soils”, a review. *J. Environ. Qual.*, 26, (1997).602–617.