

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER

OPTION : Procédés de Traitement des Effluents et Protection de
l'Environnement (PTEPE)

*ÉTUDE DE L'ADSORPTION COMPÉTITIVE DES
TROIS MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR DES
GRAINS (OXY)HYDROXYDES DE FER*

Par
Mme Djemmal Abla

Proposé par :

Promoteur : Mr. BOURAS

Co-promoteur: Mme . F.ZERMANE

Promotion 2012

Promotion 2012

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إعداد حبوب صلبة ذات أشكال موحدة على طريقة الامتزاز وإعداد هذه الحبوب استعملنا طريقة التحبيب الرطب لهيدروكسيدات الحديد وهذا باستخدام خلاط المحبب ذو قص عالي تم تطبيق عملية الامتزاز في نظام بسيط مكون من ثلاث ملوثات:

(الأصفر القاعدي 28، ملوث ازرق وملوث احمر) والنتائج التي تحصلنا عليها في هذا النظام تثبت إزالة جيدة لهذه الملوثات مع أوقات التوازن التالية: (180 (jb28)، 90 (RS) 60 (BC)).

تحليل الايسوترم ذو الخليط الثلاثي للملوثات الثلاثة تثبت أن كمية الامتزاز عرفت ارتفاع ملحوظ مقارنة بالنظام الأحادي البسيط بسبب التأثير التآزري.

كلمات البحث:، والامتزاز تنافسية، الأساسية صفراء 28، سيرايوس الأحمر والأزرق cibacette (OXY) هيدروكسيدات، HFO.

RESUME

L'objectif primordial de ce travail consiste à préparer des grains résistants et uniformes à base d'(oxy)hydroxyde de fer (HFO). Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation humide à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement selon les conditions opératoires optimisées par Cheknane et al. L'efficacité de cette nouvelle génération des grains a été évaluée par l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélange ternaire des trois micropolluants : Jaune basique 28 (JB28), Rouge sirius (RS) et le Bleu cibacette (BC).

Les résultats de l'adsorption en systèmes monocomposés simples et pour une concentration initiale ($C_0 = 120 \text{ mg.L}^{-1}$), révèlent de fortes éliminations des colorants JB28, RS et du BC avec des temps de pseudo-équilibre l'ordre de 180,90,60 min pour JB28, RS et du BC respectivement. L'analyse des isothermes d'adsorption des trois micropolluants montrent que la quantité adsorbée de JB28, RS et BC est significativement influencée par le pH du milieu. Le modèle de Freundlich s'avère le plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption du JB28, RS et du BC en système monocomposé simple. En mélanges ternaire (JB28, RS, BC), les isothermes d'adsorption, montrent que les quantités adsorbées des trois colorants sont distinguées aux celles

obtenu en système monocomposé simple pour l'ensemble des rapports massiques $r =$ (adsorbat /co-adsorbat /co-adsorbat) étudiés.

Mots clés : adsorption compétitive, jaune basique 28, rouge sirius, bleu cibacette, (oxy) hydroxydes, HFO.

ABSTRACT

The primary objective of this work is to prepare resistant and spherical (oxy) hydroxide iron (HFO) granules using a new and simple method named high-shear wet granulation optimized previously by cheknane et al. The efficiency of this new generation of adsorbent was evaluated by adsorption in single systems then in ternary mixture of three micropollutants: basic Yellow 28 (JB28), sirius red (SR) and cibacette Blue (BC). The results of the adsorption in single systems for an initial concentration ($C_0 = 120 \text{ mg.L}^{-1}$) reveal a strong adsorption of BY28, RS and BC dyes with pseudo-time for about respectively 180,90,60. The adsorption isotherms of the three micropollutants show that the amount of the adsorbed JB28, RS and BC is significantly influenced by the pH of the medium. The Freundlich model is most suitable to represent the adsorption isotherms in single systems of JB28, RS and BC. In ternary mixtures (JB28, RS, BC), the adsorption isotherms show that the adsorbed amount of the three dyes are distinguished in the single systems for all mass ratios $r =$ (adsorbate / co-adsorbate / co-adsorbate) studied.

Keywords: competitive adsorption, Basic Yellow 28, sirius red, blue cibacette (oxy) hydroxides, HFO.

DEDICACES

Louange à Allah Seul et que la prière et le salut soient sur l'ultime prophète Muhammad, sur sa famille et sur ses Compagnons

A mes très chères parents, à vous que je ne pourrais assez exprimer mon éternel amour, respect et gratitude. Pour votre amour, vos sacrifices, patiences et tendresse. Je vous dédie ce modeste travail en signe de remerciement pour votre aide précieuse, conseils et encouragement.

Que dieu tout puissant vous garde pour nous.

À mon marie ; Ta bienveillance, ton soutien et ta présence à mes cotés me rendent plus confiante et plus épanouie.

A mon petit fils

A bue père et ma belle mère

À mes frères, mes sœurs,

A ma belle sœur et mes bues frères

À toute ma famille

À toutes mes amies et

À tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de Saad DAHLAB à BILDA

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à mon promoteur **Mr BOURAS**, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à mon co-promoteur **Mme ZERMANE** qui a eu l'amabilité de diriger mon travail. Je la remercie également pour son soutien durant les moments difficiles au cours de la réalisation de ce travail de recherche, et particulièrement durant mes baisses de moral.

Je remercie également **Mr CHEKNANE** pour 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 tout au long de ce travail.

Enfin, je ne saurai terminer, sans oublier de remercier tous ceux qui m'ont encouragé et m'ont supporté tout au long de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	1
DEDICACES.....	3
REMERCIEMENTS.....	4
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
I.1. Granulation	11
I.1.1. Mécanisme de la granulation humide.....	11
I.1.2. Théorie de la granulation humide.....	14
I.1.2.1. Procédé de granulation.....	14
I.1.2.2. Caractéristiques du mélangeur granulateur à haut taux.....	15
de cisaillement	
I.1.2.3. Facteur influençant la granulation humide.....	16
I.2. (Oxy)hydroxyde de fer.....	16
I.2.1. Définition	17
I.2.2. goethite.....	17
I.2.3. Utilisation des (oxy)hydroxyde de fer à l'adsorption.....	18
I.3. Adsorption.....	19
I.3.1. Définition.....	19
I.3.2. Type d'adsorption.....	19
I.3.3. Cinétique et mécanisme mis en jeu.....	21
I.3.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption	23
I.3.5. Les données de mesure de l'adsorption	24
I.3.6. Classification des isothermes	24
I.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	26
I.3.8. Adsorption compétitive en système multi-composé.....	27
CHAPITRE II MATERIELE ET METHODES	29
II.1. Introduction.....	29
II.2. Matériel et méthode expérimentale	29
II.3. Produits et appareillages	29
II.4. Préparation des (oxy)hydroxyde de fer.....	30
II.5. Granulation de l'adsorbant Hydroxyde de Fer Amorphe(HFO)	30
II.6. Méthode et technique de caractérisation	32
II.6.1. Analyse granulométrique.....	32
II.6.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	32

II.6.2. Zétamétrie.....	32
II.7. Application à l'adsorption.....	33
II.7.1. Le choix des polluants organiques.....	33
II.7.2. Préparation des solutions polluantes	34
II.7.3. Adsorption en systèmes discontinus.....	34
II.7.3.1. Systèmes monosolutés simples	34
II.7.3.1.1. Cinétiques d'adsorption	34
II.7.3.1.2. Isothermes d'adsorption	34
II.7.4. Calcul des quantités adsorbées.....	35
II.7.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	35
II.7.6. Influence des paramètres	35
II.7.7.Systèmes ternaires.....	36
II.7.7.1. Cinétiques d'adsorption	36
II.7.7.2. Isothermes d'adsorption	36
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION.....	37
III.1. Caractérisation des matériaux.....	37
III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de.....	37
Fourier (IRTF)	
III.1.2.Zétamitré.....	38
III.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples.....	39
III.2.1. Cinétiques d'adsorption	39
III.2.2. Isothermes d'adsorption.....	40
III.2.3. Influence de la température	42
III.2.4. Influence de PH.....	43
III.2 .5. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système.....	44
monocomposé simple	
III.3. Adsorption compétitive en mélanges ternaires.....	45
III.3.1. Cinétiques d'adsorption.....	46
III.3.2. Isothermes d'adsorption.....	47
CONCLUSION	50
REFERENCES.....	52
ANNEXE.....	56

LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1.	Mécanismes de granulation	11
Figure I.2.	Mécanismes de nucléation.....	12
Figure I.3.	Mécanisme de croissance.....	13
Figure I.4.	Présentation schématiques de dispositifs d'agglomération.....	14
Figure I.5.	Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement.....	15
Figure I.6.	Modèle structural de la goethite d'après Calvet	18
Figure I.7.	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	22
Figure I.8.	représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI, V.....	26
Figure II.1.	Schéma du mélangeur- granulateur conçu	31
Figure III.1.	Spectre IR-TF des grains à base de HFO.....	37
Figure III.2.	Evolution du potentiel zêta des grains à base de HFO en fonction du PH.....	38
Figure III.3.	Cinétiques d'adsorption des colorants JB28, BC et RS sur les grains à base de HFO au pH de milieu.....	39
Figure III.4.	Isothermes d'adsorption des trois colorants sur les grains HFO à différentes températures.	41
Figure III.5.	Effet du pH sur l'adsorption des trois colorants sur grains HFO.....	43
Figure III.6.	Cinétiques d'adsorption en mélange des trois colorants de rapport massique (1, 1,1).....	46
Figure III.7.	Isothermes d'adsorption en mélange des trois colorants du différent rapport massique.....	48
Tableau I.1	Différences principales entre l'adsorption physique et chimique	21
Tableau II.1	Caractéristiques des colorants utilisés.....	33
Tableau III.1.	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des colorants JB28 et BC et RS sur des grains.....	45

INTRODUCTION

L'eau joue dans notre vie quotidienne un rôle primordial, et sans elle il n'y a pas de vie possible. Pour cela, il est impératif de la préserver et protéger de toutes sortes de pollutions [1]. La contamination des eaux par les produits chimiques industriels (colorants) constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux associés aux activités industrielles. C'est pourquoi l'élimination de ces produits devient aujourd'hui une obligation.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique (détergents, colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile) ou métallique (cuivre, zinc, cobalt et fer) présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants. A noter que d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome peuvent entraîner des effets néfastes vis-à-vis de la santé et l'environnement [2].

De nos jours, la mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques destinées à la dépollution des eaux connaît un essor croissant dans le monde. En effet, de nombreux laboratoires dans le monde, de différents horizons et spécialités, s'intéressent de plus en plus à la dégradation de la matière organique polluante. Dans ce contexte, les processus basés sur l'adsorption bénéficient d'une attention particulière [3]. On peut citer, en particulier, l'utilisation des (oxy)hydroxydes de fer comme adsorbants.

Dans cette présente étude, nous nous sommes proposé d'effectuer une étude sur les éliminations en mélange de trois colorants le jaune basique 28 (JB28), le rouge Sirius (RS) et le bleu cibacete sur un (oxy)hydroxydes de fer. Ces trois colorants hydrosolubles sont en effet issus des effluents d'usines textiles et de tannerie et sont donc chargés en matière organique.

Pour les mélanges ternaires (JB28/RS/BC), l'étude cinétique a été effectuée afin de mettre en évidence l'influence de la présence du co-adsorbat sur le temps de contact ou pseudo-équilibre entre adsorbant et adsorbat principal.

Compte tenu de l'hétérogénéité de la composition des rejets liquides de l'industrie textile, nous avons étudié l'adsorption en mélanges ternaire des trois colorants suscités. Ainsi donc, nous avons déterminé les isothermes simples.

Préalablement et afin de rendre cette présentation plus claire, nous présentons :

- ✓ Dans un premier chapitre I :
 - Une première partie qui présente une synthèse des différents travaux publiés en matière de la granulation humide
 - Une deuxième partie synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux oxyhydroxydes de Fer
 - Une dernière partie relative à la théorie de l'adsorption
- ✓ Dans le chapitre II, nous présentons le matériel et les méthodes expérimentales utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.
- ✓ On terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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, celui le plus employé 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 maintient trois mécanismes de granulation (Figure I.1) défini comme suit [4]:

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

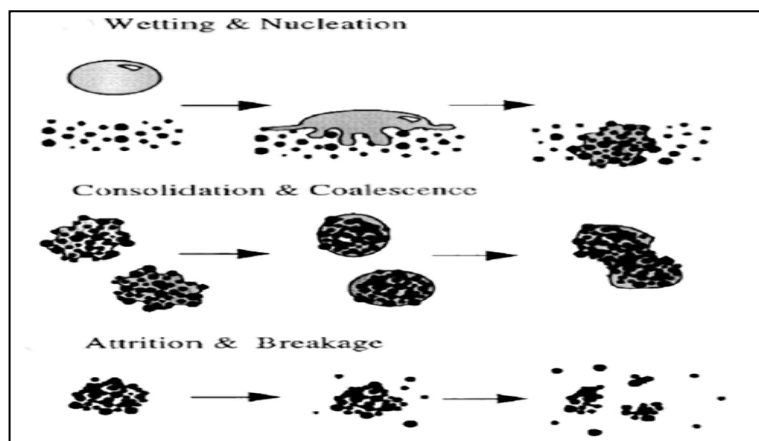


Figure I.1 : Mécanismes de granulation Iveson et al. [5]

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 [6] (Figure I.2) qui ont travaillé sur la granulation par fusion. Ce procédé a été étendu plus tard par Scott et al. [7] pour couvrir la granulation humide:

- Si la goutte est relativement plus 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.

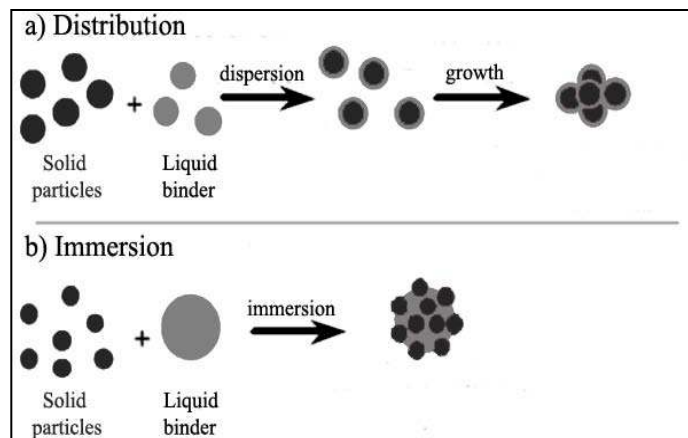


Figure I.2 : Mécanismes de nucléation d'après Schaefer et Mathiesen [6]

I.1.1.2. La croissance des granulés

Lors du mouillage initial de la poudre suivi par la formation des premières 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 [5].

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 donc, 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.[8] 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.

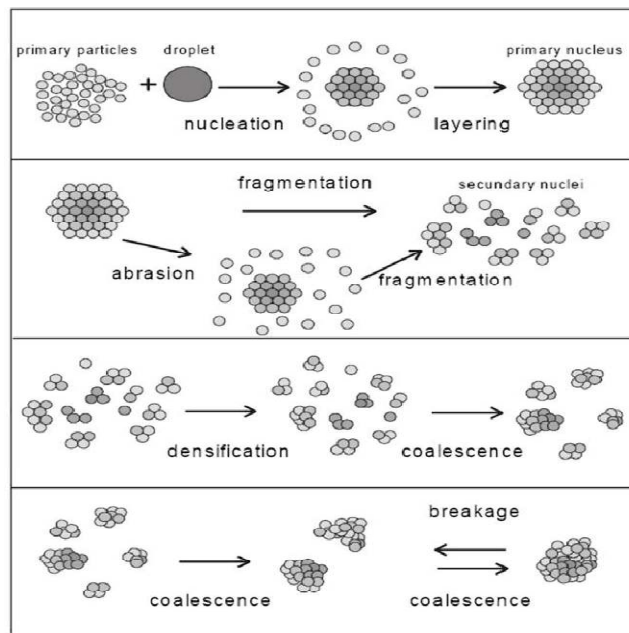


Figure I.3 : Mécanisme de croissance proposé par Vonk et al. [8]

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 [5].

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 I.4 présente quelques types de granulateurs utilisés dans la granulation par la voie humide.

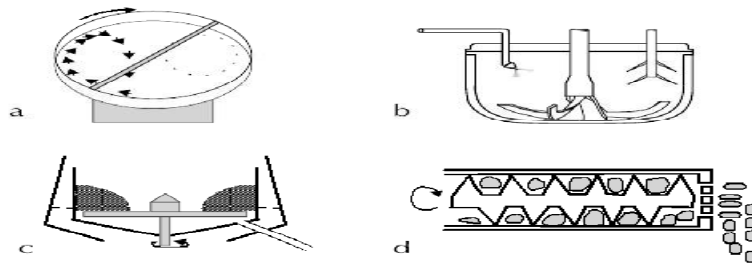


Figure I.4 : Présentation schématique de dispositifs d'agglomération :

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. Ces procédés ont été particulièrement considérés plusieurs auteurs comme procédés de granulation [9-10].

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 des mélangeurs granulateur s'est largement répandue à cause de la progression technologique de leurs capacités et technicités. Ces procédés permettent de combiner dans un même appareil les opérations de mélange, de granulation et de séchage [11].

La Figure I.5 b. Suivante présente le mélangeur à haut taux de cisaillement à axe horizontal.

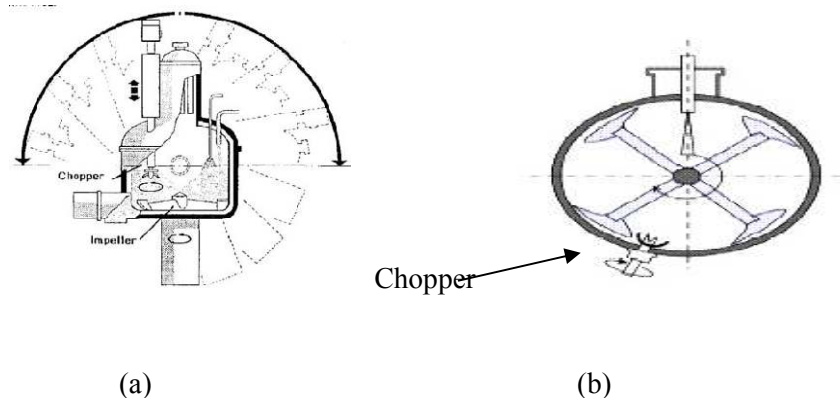


Figure I.5 : Mélanges granulateurs à haut taux de cisaillement, (a) : axe vertical (b) : axe horizontal

Le mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement offre de nombreux avantages telles 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 fluidise.

En revanche, il est confronté à certains inconvénients notamment :

- 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 liées aux conditions variables d'exploitation comme l'intensité de l'agitation, la conception du matériel, la méthode d'addition de liant et son contenu; la viscosité de liant, la tension superficielle, l'angle de contact, la nature de poudre et de la taille des particules primaires.

I.2. (Oxy)hydroxydes de fer

Les oxydes, hydroxydes ou(oxy)hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [13, 14]. Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols poldzologiques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ces oxydes peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu en présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [13].

On énumère quinze oxydes et oxyhydroxydes de fer connus actuellement[15] et se composent tous d'atomes Fe, O et/ou OH. Ils diffèrent en composition, dans la valence de Fe et surtout dans la structure du cristal. Parmi ces oxydes, on peut donc citer : α -Fe₂O₃ (Hématite), γ -Fe₂O₃ (Maghémite), α -FeOOH (Goethite), β -FeOOH (Alsaganétie), γ -FeOOH (Lépidocrocite). Les 2 formes cristallines principales : la Goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃).

I.2.1. Définition

De manière générale, un oxyde est un composé chimique composé d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui va d'une forte ionicité (Na₂O, CaO) à des solides semi-conducteurs (FeO).

I.2.2. goethite

La goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation. La formation de l'hématite, quant à elle, résulte d'une cristallisation rapide en l'absence de matière organique complexant, et elle est favorisée par les températures élevées [16].

La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures. Son nom provient de l'écrivain allemand **Johann Wolfgang Von Goethe** qui s'intéressait à la minéralogie [17].

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

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

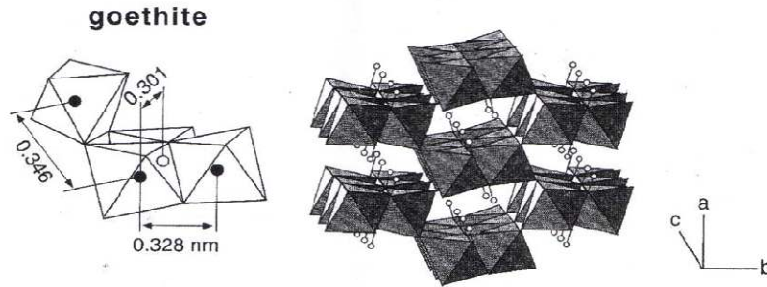


Figure.I.6: Modèle structural de la goethite d'après Calvet [18].

Les oxygènes et oxyhydroxydes forment des couches à empilement hexagonal compact alors que les cations fer (III) remplissent la moitié des cavités octaédriques. Le polymorphe à empilement non compact, moins stable, est la lépidocrocite, γ -FeO(OH) [19].

Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption sur la goethite ont été rapportées. Barrow et al. [20] ont effectué des études sur l'adsorption de certains métaux sur la goethite et ont montré que la rétention s'effectue en deux phases; une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par une étape de diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes pour s'y fixer.

I.2.3.Utilisation des (oxy)hydroxydes à l'adsorption

Lise Roncourt [21] a consacré ses travaux dans l'étude de l'adsorption de l'arséniate As(V) sur quatre oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite, HFO et Si-Ferrihydrite). Il a été prouvé que la Si-Ferrihydrite et la goethite contrairement à l' HFO et lépidocrocite s'associent bien avec l'As(V).

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

Pour leur part, Lenoble et al. [22] ont réalisé des tests d'adsorption d'arsenic sur la goethite, l'hydroxyde de fer amorphe HFO et des matrices plus complexes telles que les argiles à piliers de titane (IV), de fer (III) et de l'aluminium (III). A travers les résultats obtenus, l'oxyde HFO a manifesté des capacités d'adsorption plus élevées à la fois vis-à-vis de l'arséniate et l'arsénite. Les

capacités d'adsorption de goethite et d'argile à piliers de fer et de titane envers l'arséniate étaient similaires, mais celles envers l'arsénite étaient beaucoup plus différentes.

De leur côté, Lackovic et al. [23] ont trouvé que l'adsorption du Cd au pH étudiés (pH4 et pH6) sur goethite reste influencée par la présence d'acide citrique.

Dans ses travaux, Boukhalfa [24] a étudié l'adsorption en solution aqueuse des ions sulfates en présence de quelques cations métalliques sur les oxyhydroxydes de fer.

De cette étude, il en ressort les points suivants :

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

Dans un autre laboratoire, J. Krýsa et al. [25] ont constaté l'existence de compétition entre le salicylate et l'oxalate vis-à-vis de la goethite utilisé comme support adsorbant. Il a été remarqué une adsorption préférentielle de l'oxalate qui semble gêner la rétention du salicylate même à très faibles concentrations notamment à $pH=6$.

I.3. Adsorption

A l'interface d'un système liquide-solide ou gaz-solide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthode de séparation. Quel que soit le système, l'interface peut intervenir dans la fixation des molécules de la phase gazeuse ou liquide sur la phase solide. Ce phénomène s'appelle adsorption, le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1981. [26]

I.3.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Au cours de ce processus, les

molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbats, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) [27].

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ à une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å) ; mais il est suffisant pour attirer les molécules de liquide (ou de gaz) situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption [28].

I. 3.2. Type d'adsorption

Vu que la liaison d'adsorption est assimilable à une véritable liaison chimique, donc on peut classer les liaisons d'adsorption selon le type de force impliquée, liaison de covalence, liaison d'électrovalence, liaison dite de Van der Waals. En fait, on distingue deux types d'adsorption par les solides [28].

I.3.2.1. Adsorption physique

L'adsorption dite physique, ou les liaisons sont du type dit de Van der Waals, analogue à celle qu'on rencontre dans les liquides [29].

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque kilocalories par mole (de 1 à 10 kcal/mol): elle consiste essentiellement dans la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température ; cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu'une deuxième, puis une troisième, ... etc, couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche[29-30] . Dans l'adsorption physique qui est complètement réversible, l'équilibre est établi très rapidement.

Le cycle d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sous changement de la nature de l'adsorbat [29].

I.3.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieures à 10 kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat [31].

En outre, l'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile [32].

Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont indiquées dans le Tableau I.1.suivant :

Tableau I. 1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [29] :

Adsorption chimique	Adsorption physique	Propriété
Plus élevé	Relativement basse	Température du processus
10 kcal/mol environ	5 kcal/mol environ	Chaleur d'adsorption
Chimique	Physique de VAN DER WAALS	Liaisons
Processus spécifique	Processus non spécifique	Spécificité
Difficile	Facile	Désorption

I.3.3. Cinétique et mécanisme mise en jeu [33]

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la Figure I.6, ci-après:

a) 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.

b) 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.

c) 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.

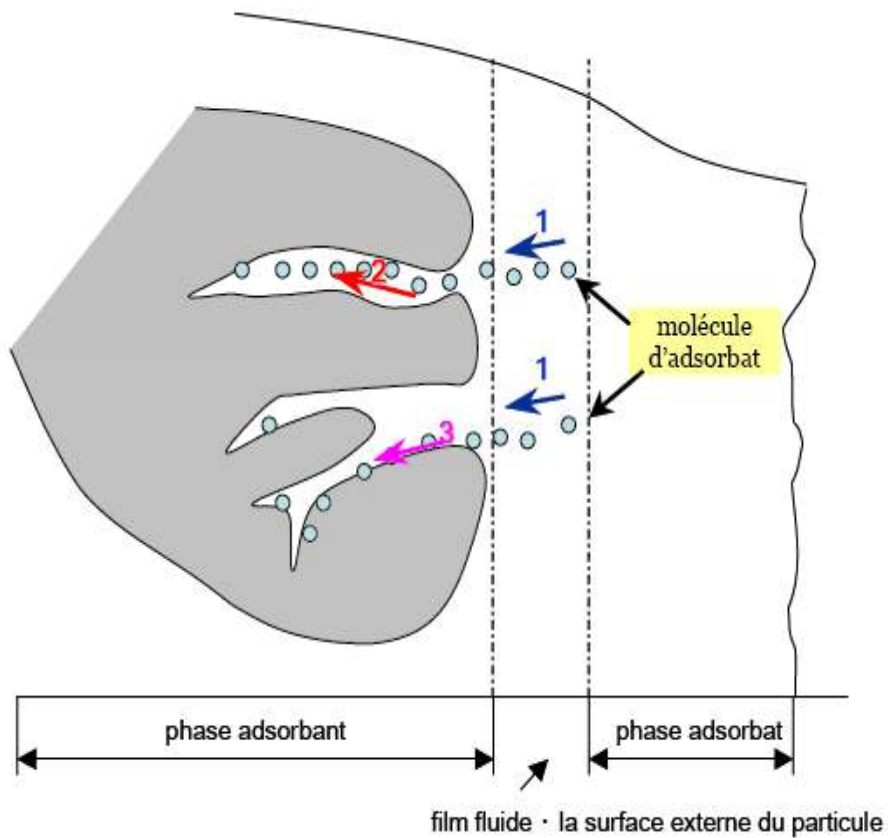


Figure I.7: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [34]
1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ; 3 -Diffusion de surface

I.3.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption [34]

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

- **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 croît 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. Nature de milieu

a. 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.

b. 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.

c. 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.

3. 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.

I.3.5. Les données de mesure de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption, doivent correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase gazeuse et l'adsorbat fixé sur le solide, sont généralement représentés dans un diagramme avec en ordonnée la quantité adsorbée (exprimée en masse ou en volume) et en abscisses la pression relative [30].

I.3.6. Classification des isothermes

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller [29,30] de proposer cinq types d'isothermes.

I.3.6. 1. Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou "micropores" de diamètre inférieur à 25 Å environ. Puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les

dimensions d'une molécule de gaz, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions [30,35].

I.3.6.2. Isotherme de type II

Les isothermes de type II se rencontrent très fréquemment et s'obtiennent dans le cas des couches polymoléculaires. Ce type d'isotherme concerne les solides non poreux ou ceux à macropores supérieurs à 500 Å [29,30].

I.3.6.3. Isotherme de type III

Ce type d'isotherme est assez rare. Il indique la formation de couches polymoléculaires dès le début l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte. Ce comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attractions sont les plus intenses [29].

I.3.6. 4. Isotherme de type IV

Cette isotherme s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers.

La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une plus facile adsorption dans les pores [30].

I.3.6. 5 Isotherme de type V

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV [30].

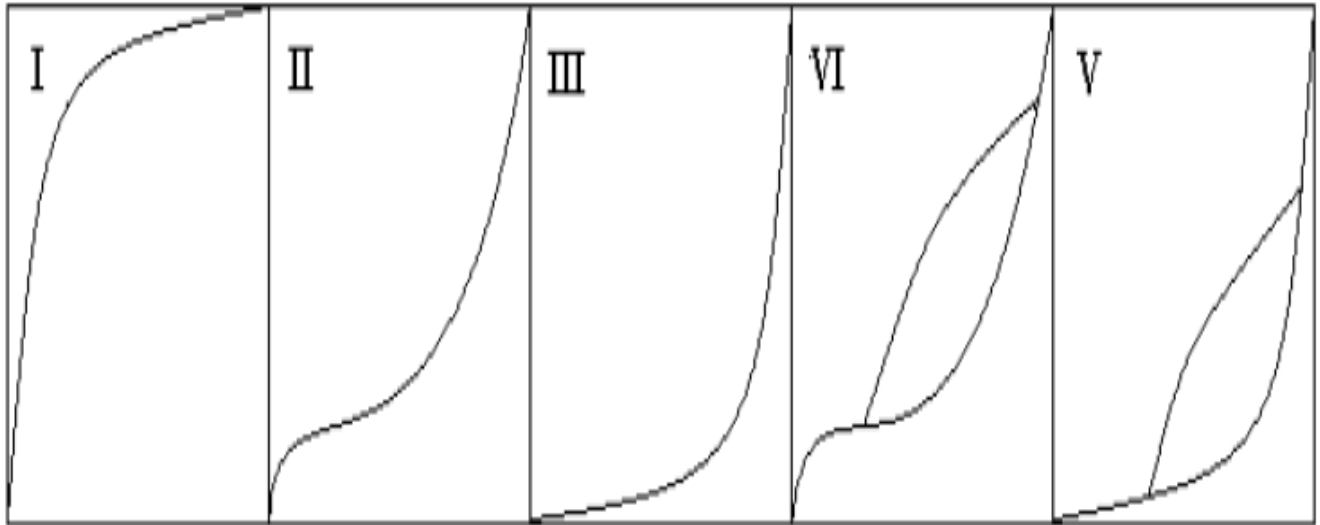


Figure I.8 : représentation graphique des isothermes de type I, II, III, VI, V

I.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant d'un matériau, on applique en général deux modèles classiques : Freundlich, Langmuir. Les équations de chaque modèle sont présentées comme suit :

a. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche macromoléculaire basé sur les hypothèses suivantes [36]:

1. L'existence des sites définis d'adsorption;
2. Une seule molécule adsorbée par site;
3. Tous les sites sont énergiquement équivalents;
4. Absence d'interactions entre molécules de sites adjacents. Elle est applicable à l'adsorption monomoléculaire et s'exprime par:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \dots\dots\dots (1)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

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})

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926 [30], repose sur l'équation empirique suivante qui est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

K_f , n : constantes de Freundlich expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant et indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

I.3.8. Adsorption compétitive en systèmes multi-composés [5]

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés, mais surtout pour évaluer les modifications des capacités maximales d'adsorption [50 ; 52]. Ces modèles qui sont purement théoriques dérivent le plus souvent des relations d'équilibre pour les systèmes monocomposés simples.

L'application des différents modèles de compétition existants nécessite préalablement la détermination des paramètres d'équilibre comme q_{mi} et $K_{L,i}$ (paramètres de l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et $1/n_i$ (paramètres de l'isotherme de Freundlich) de chaque adsorbât présent en solution. C'est pourquoi ces modèles ne sont utilisables que pour les composés obéissant individuellement à l'isotherme en solution monocomposé simple.

L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les modèles les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

I.3.9.1. Modèle compétitif de Freundlich

Ce modèle compétitif qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développé et utilisé par Sheindorf et al. [53]. Ces auteurs ont présenté l'équation compétitive de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_i = \sum_{j=1}^N (a_{ij} c_j) \frac{1}{n_i - 1}$$

où

K_i , $1/n_i$: représentent les constantes de Feundlich du compose i en systèmes monocomposés simples ; N : représente le nombre de composés présents dans le mélange ;

a_{ij} : coefficient de compétition.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

Dans cette présente étude, nous nous sommes proposées d'étudier l'adsorption de trois colorants : bleu cibacète (BC), Rouge Sirius (RS) et du Jaune basique 28 (JB28)) sur un (oxy)hydroxyde de fer (HFO) aussi bien en systèmes monosolutés simples qu'en mélange ternaire (JB28, RS, BC). Dans cette étude, les effets de pH et de température sont examinés. Une modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée en utilisant les ajustements par emploi de la *régression non linéaire*.

II.2. Matériels et méthodes expérimentales

II.3. Produits et appareillage

II.3.1. Produits

- Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Nitrate de Fer $9H_2O$
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Bleu cibacette (Marque CIBA GIUGY)
- Rouge sirius
- Jaune basique (28)

II.3.2. Appareillage

- Balance analytique de marque SARTORIUS.
- Agitateur mécanique de marque HEIDOLPH (type : RZR).
- Tamis vibrant de type (RETSCH AS 200 ; Germany)
- pH mètre (EUTECH PH 510).
- Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- Etuve (ICHOR salgatoryan).

- Spectrophotomètre UV/VIS
- Agitateur magnétique marque
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).

II.4. Préparation des (oxy) hydroxydes de fer

II.4.1. Hydroxyde de Fer cristallin (goethite)

La synthèse de la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ a été réalisée par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell (1996) [28].

Le procédé consiste à mélanger rapidement sous agitation et bullage d'azote (afin d'éviter la carbonatation par CO_2 atmosphérique) 100 mL de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (> 98%, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98%, prolabo).

Ce mélange qui est dilué à 2L par de l'eau ultra-pure est placé par la suite dans une étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est ensuite centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois avec 500 mL d'eau ultra-pure, afin d'éliminer l'excès des nitrates [28].

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

II.4.2. Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO)

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)_3 désigné par HFO (Dzombak et Morel, 1990) a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell (1996) [37].

Nous dissolvons lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60g de soude en pastille par 500 ml de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5M. La suspension obtenue est laissée par la suite au repos jusqu'à la décantation du précipité. La séparation solide-liquide est réalisée grâce à la centrifugation pendant 20 minutes. Le solide obtenu est lavé trois fois avec de l'eau ultra-pure, séché à l'air libre ou dans une étuve à 25°C, puis broyé jusqu'à obtention d'une poudre homogène [37].

II.5. Granulation de l'adsorbant Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO)

Les grains utilisés dans notre travail ont été préparés à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement

Dans un premier temps, une masse de 40 g de HFO 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 à une vitesse du mélangeur de 800 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. [38]

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 d'Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO).



Figure II-1: Schéma du mélangeur-granulateur conçu [5].

II.6. Méthodes et techniques de caractérisation

II.6.1. Analyse granulométrique

Cette analyse est effectuée pour SELECTIONNER la fraction des grains ayant un diamètre de (300-400 μm) en utilisant un tamiseur vibrant équipé de plusieurs tamis (45-1500 μm).

II.6.2. 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 ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

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

II.6.2. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement des particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électroniques 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 résultats obtenus sont traités 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 électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [39].

La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes incorporées à la cellule de mesure en quartz.

II.7. Application à l'adsorption

II.7.1. Le choix des polluants organiques

A cause de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certains industries, et surtout à leurs toxicités et leurs faible biodégradabilité, nous avons utilisé deux colorants cationique et l'autre anionique Toutes nos études d'adsorption en régime statique sont effectuées en utilisant les grains d'Hydroxyde de Fer Amorphe (HFO)

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

Tableau II-1 : Caractéristiques des colorants utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Soluble dans les solvants	λ_{\max} (nm)	Masse molaire(g/mol)
Bleu cibacette BF	$C_{17}H_{16}N_2O_3$	Soluble dans*acétone *éthanol *benzène *huile de lin *eau distillée	630	296,325
Jaune basique 28	$C_{21}H_{27}O_5N_3S$	Soluble dans l'eau distillée	459	433
Rouge Sirius	$C_{29}H_{19}N_5O_8S_2Na_2$	Soluble dans *éthanol : slight *L'eau moderate	511,5	675,62

II.7.2. Préparation des solutions polluantes

Les trois solutions polluantes (JB28, RS et BC) sont préparées à des concentrations initiales de 120 mg L^{-1} dans des flacons sombres à bouchons. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont ajustées à trois pH à savoir pH3 et pH7 et PH9 puis analysées par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées.

II.7.3. Adsorption en systèmes discontinus

II.7.3.1. Systèmes monosolutés simples

II.7.3.1.1. Cinétiques d'adsorption

L'adsorption de chaque soluté choisi (JB et RS et BC) est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verres sombres de 250 mL. Des masses d'adsorbants de 0,05g sont mélangées avec des volumes de 50 mL de chaque solution polluante de concentration initiale de 120 mg.L^{-1} et soumises à des agitations grâce à l'emploi d'un secoueur de type «EDMUND BUHLER GmbH SM-30» fonctionnant avec une oscillation horizontale de 200 coups par minutes (cps.mn^{-1}). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant de 5min jusqu'à 24 h.

Pour chaque prélèvement, le contenu de batch est filtré sous vide sur des membranes sartorius de porosité $0,45 \mu\text{m}$ et le filtrat est analysé par UV-Visible

II.7.3.1.2. Isothermes d'adsorption

L'étude des équilibres en batch consiste à mettre en contact des masses allant de 30 à 100 mg de solide d'adsorbant. Le pH de la solution est ajusté soit par l'acide nitrique (0.1 M) soit par l'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant un temps de contact moyen de 24 h jugé suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre.

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

II.7.4. Calcul des quantités adsorbées

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

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

Où les paramètres suivants représentent :

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

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

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

V : volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

II.7.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges ternaire.

II.7.6. Influence des paramètres

II.7.6.1 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. Les valeurs utilisées du pH comprises entre 3 et 7. A fin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH du milieu.

II.7.6.2. Effet de température

L'influence de la température de travail sur le taux d'adsorption du BC et JB28 et RS a été étudiée. Ainsi, deux valeurs de température ont été mises en jeu à savoir 45; 60 °C avec les conditions opératoires suivantes:

- $C_0 = 120$ mg/L
- Dose = 1 g (adsorbant)/ l (soluté)
- Temps de contact : le temps de pseudo-équilibre de chaque colorant
- pH du milieu

II.7.7. Systèmes ternaires

II.7.7.1. Cinétiques d'adsorption

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

II.7.7.2. Isothermes d'adsorption

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

Dans cette partie de notre étude, nous avons choisi de travailler avec le couple d'adsorbat (JB28/RS/BC) en examinant les trois rapports massiques suivants $r = \text{JB28, RS, BC}$ (1, 1,1) (1,1 ,2) (1, 2,1)

Toutes les expériences effectuées dans cette étude ont réalisées été au moins deux fois pour examiner la reproductibilité des résultats.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des matériaux

III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de notre adsorbant a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption. Les résultats de cette analyse sont donnés sur la Figure III.1 suivante :

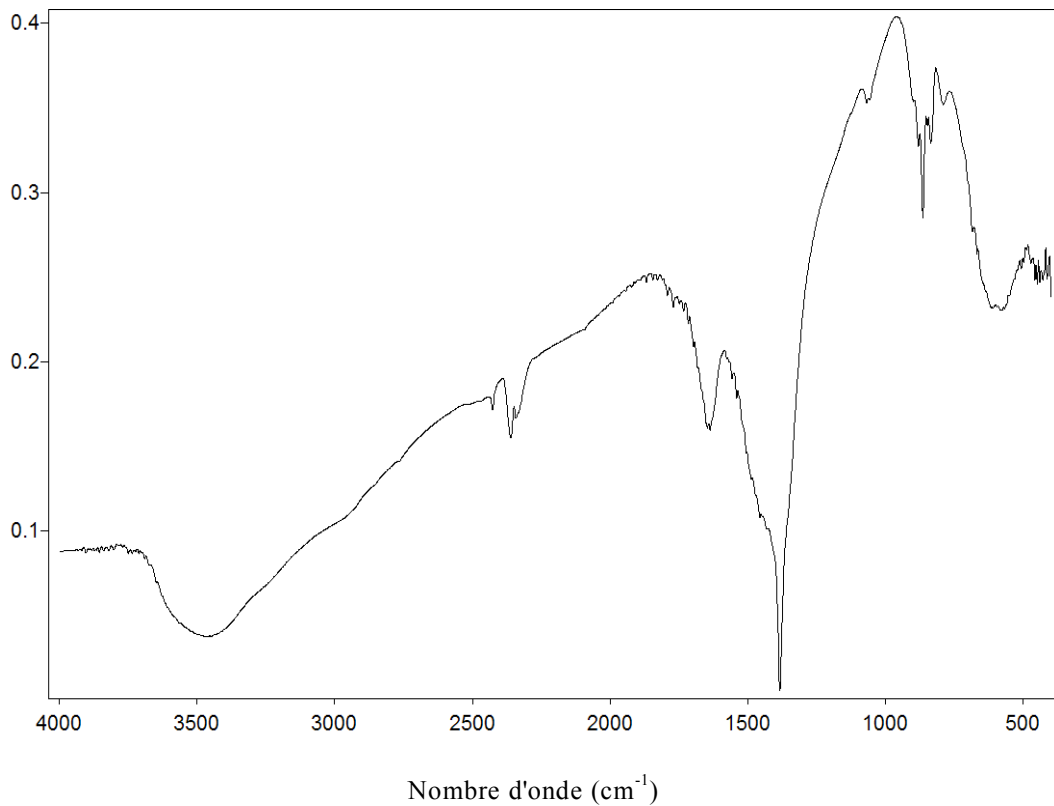


Figure III.1: Spectre IR-TF des grains à base de HFO

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 grains à base de HFO.

L'examen de ce spectre montre clairement qu'il est composé de deux zones principales :

- Une bande d'absorption, située vers 3600 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 bande de déformation (bending) dans le plan observée à 1600cm^{-1} qui est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

III.1.2. Zétamétrie

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique des grains de HFO à différents pH. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.2 suivante.

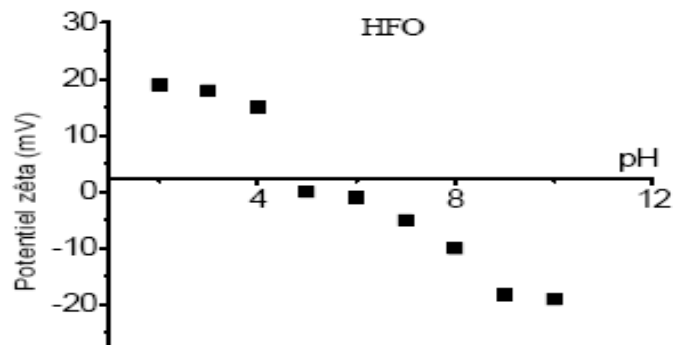


Figure III.2 : Evolution du potentiel zêta des grains à base de HFO en fonction du pH.

L'examen de cette courbe montre l'existence de trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante :

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement entre 20 et -5 mV. Elle correspond aux pH acides et se situe dans la plage de pH suivante : $(2 < \text{pH} < 4)$.
- La seconde zone est située dans l'intervalle $(4 < \text{pH} < 8)$

- La troisième zone est localisée dans la plage ($8 < \text{pH} < 12$)

A travers ces résultats, il apparait clairement que le PIE des grains à base de HFO est de l'ordre de 5,1.

III.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples

Les résultats obtenus dans cette partie permettent d'évaluer l'efficacité des grains à base de HFO vis-à-vis de chaque colorant utilisé dans les différents systèmes monocomposés simples.

III.2.1. Cinétiques d'adsorption

Les courbes cinétiques obtenues dans cette étude sont présentées sur la Figure III-3 ci-dessous. L'examen de ces courbes montre que la concentration du soluté sur les différentes fractions d'adsorbants utilisés décroît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante ; celle-ci représente en général l'état de pseudo-équilibre entre adsorbant-adsorbat.

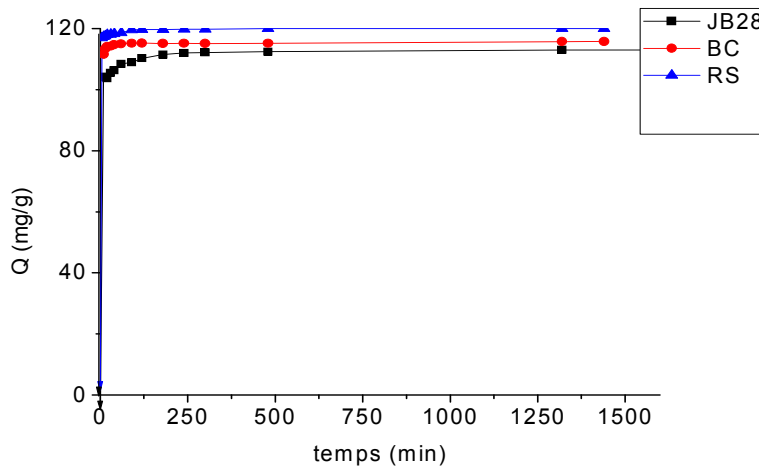


Figure III.3 : Cinétiques d'adsorption des colorants JB28, BC et RS sur les grains à base de HFO au pH de milieu.

De façon globale et plus générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones.

- **La première zone** est caractérisée par une forte adsorption du micropolluant. De fortes adsorptions sont obtenues dans des intervalles de 5 à 180 min, de 5 à 60 min et de 5 à 90 min respectivement pour les solutés JB28, RS et BC.

La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants à l'état d'équilibre.

- **La deuxième zone** se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes et s'étalent jusqu'au temps de pseudo équilibre de 24 H pour les trois colorants étudiés.

III.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important, non seulement, dans la détermination des capacités maximales, mais aussi dans l'identification du type d'adsorption. Les tests ont été réalisés avec les conditions suivantes :

- concentration initiale de 120 mg/L,
- pH initial (4,92 pour JB ; 4,8 pour RS et 6,5 pour le BC).

La Figure III.4 suivante représente les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat sur les grains à base de HFO réalisées à différentes températures (25, 45 et 60°C)

III.2.3. Influence de la température

Pour les trois colorants, les courbes dressées sur la Figure III.4 montrent clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ces dernières.

Ces courbes montrent aussi que la rétention de l'adsorbat augmente avec la montée de la température montrant par là que le processus d'adsorption sur les grains HFO se fait avec des réactions endothermiques.

Par ailleurs, l'augmentation de la température de la solution entraîne une augmentation de l'adsorption des molécules de BC, RS ou JB28. Ceci s'explique par le fait qu'aux faibles

températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. En revanche, pour les températures élevées, un minimum d'énergie provoquerait de très fortes rétentions d'adsorbat.

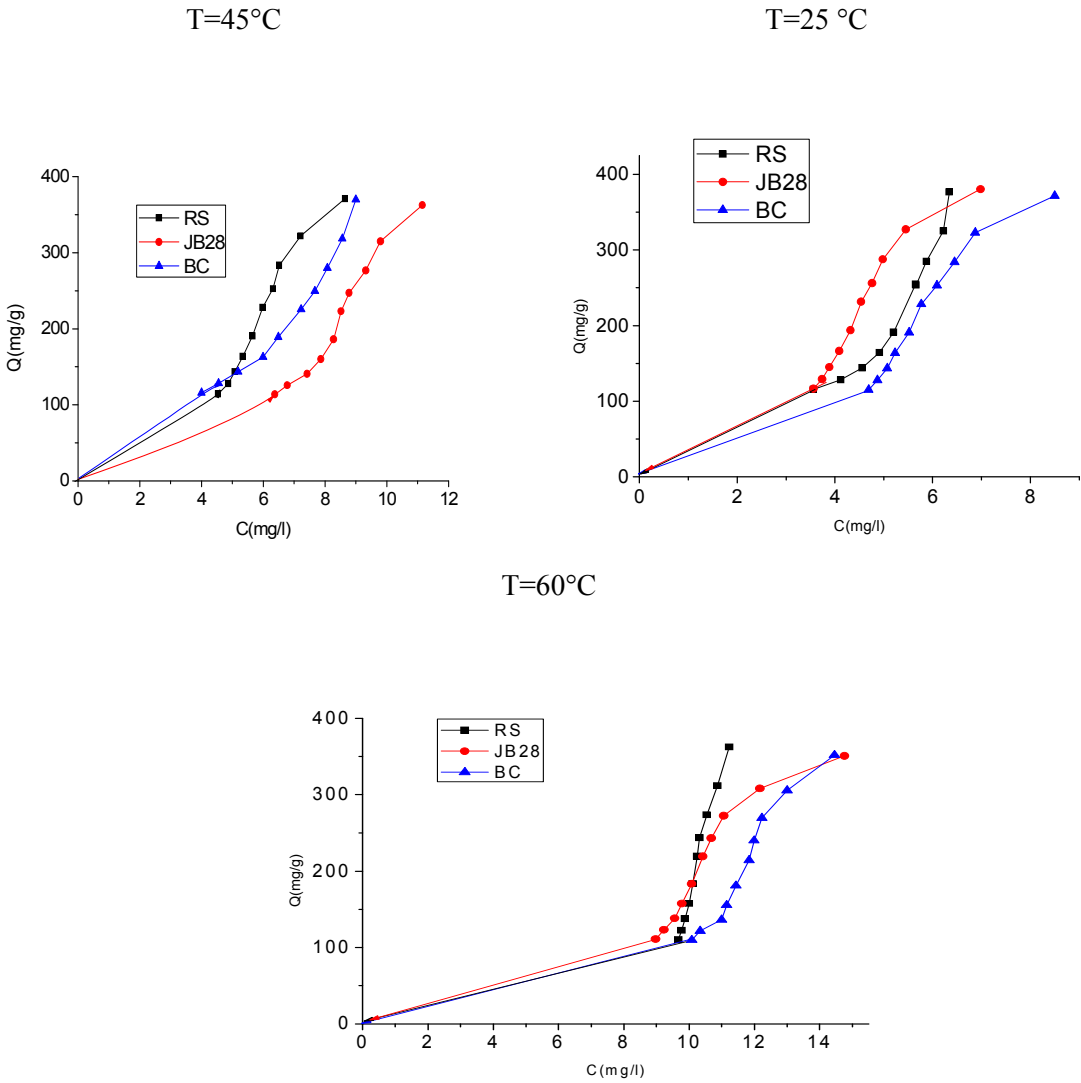


Figure III.4 : Isothermes d'adsorption des trois colorants sur les grains HFO à différentes températures.

Ces représentations graphiques montrent que mis à part celles relatives aux adsorptions du BC (45 °C) et RS (25 °C) qui sont de type S, l'allure de toutes les autres isothermes s'approche beaucoup plus du type L dans la classification de Giles et al.

Globalement, les isothermes de type L présentent, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit généralement lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles se divisent en deux étapes :

- Une première étape (pour les faibles concentrations en solution), où la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration en solution.
- Une deuxième étape sous forme de palier pour lequel la quantité adsorbée reste pratiquement constante quelle que soit la concentration résiduelle.

Pour le RS (25 °C) et le BC (45°C), les résultats obtenus montrent, de façon générale, que les isothermes sont de type S selon la classification de Giles. Elles se divisent en deux étapes :

- La première étape caractérise une adsorption faible où les molécules du colorant sont retenues probablement par les forces physiques de types électrostatiques.
- La deuxième étape se caractérise par une grande variation de l'adsorption. La matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions, à la fois, entre adsorbant-adsorbat et entre les molécules de l'adsorbat elles-mêmes.

III.2.4. Influence de PH

Les résultats de l'influence de pH sont présentés sur la Figure III-5 suivante :

BC

RS

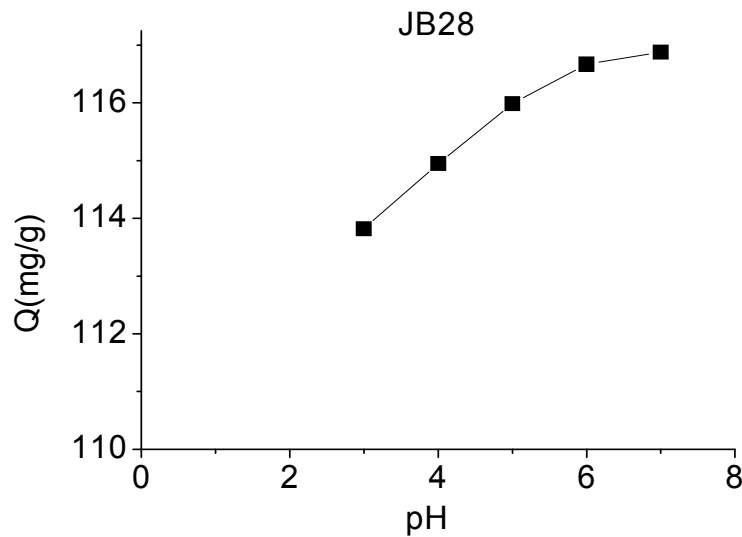
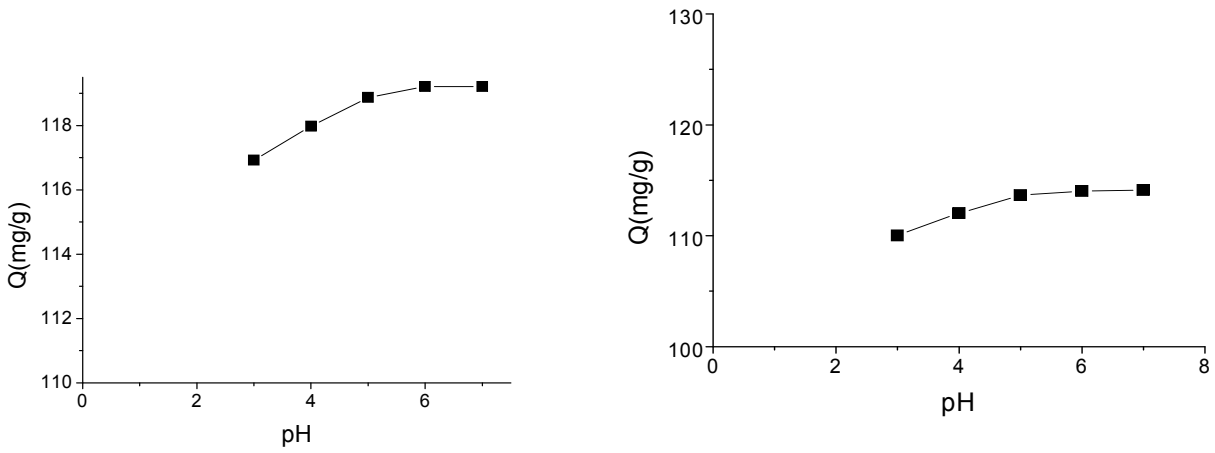


Figure III.5 : Effets du pH sur l'adsorption des trois colorants utilisés sur grains HFO

Les courbes obtenues montrent de façon générale que l'adsorption de chaque colorant augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation de pH en fonction de la nature et de la charge des molécules. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

- **Cas des colorants cationiques (JB 28 et RS)**

Aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges de surface négatives d'adsorbant.

Par contre aux $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, l'adsorbant et l'adsorbat possèdent tous les deux des charges positives. Dans ces conditions, nous assistons à des interactions répulsives entre l'adsorbant et les molécules du colorant.

- **Cas du colorant anionique (BC)**

Aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface de l'adsorbant apparaît chargée négativement et la capacité d'adsorption augmente considérablement. Cette augmentation est due à des forces électrostatiques répulsives sensiblement élevées entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Aux $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, c'est la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant ce qui explique les faibles rétentions de l'adsorbat. L'excès des ions H^+ provoquerait probablement des interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.2 .5. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple

L'étude expérimentale de l'adsorption de chaque colorant (JB28, BC ou RS) sur les grains HFO, nous a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide des deux modèles classiques suivants: Freundlich, Langmuir, que nous représentons dans le Tableau III-1 ci-après.

La modélisation des isothermes d'adsorption (les systèmes monocomposés simples) a été effectuée par la régression *non linéaire*. Celle-ci nous a permis, en effet, d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

Les résultats d'ajustement sont présentés en termes de valeurs liées aux paramètres caractéristiques de chaque modèle. Nous les présentons dans le Tableau III.1 suivant.

Tableau III.1 Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des colorants JB28, BC et RS sur des grains

Les colorants	pH	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg/g)	KL (L/g)	R^2	KF (mg ¹⁻ⁿ Ln /g)	n	R^2
JB28	4,92	1,08363*10 ⁶	4,589*10 ⁻⁵	0,756	20,679	1,545	0,882
RS	4,8	900654,173	4,920*10 ⁻⁵	0,651	3,0551	2,565	0,957
BC	6,3	1,50091*10 ⁶	2,583*10 ⁻⁵	0,715	10,063	1,728	0,892

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes. La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Freundlich où les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont généralement supérieures à 0,88.

Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

III.3. Adsorption compétitive en mélanges ternaires

Dans cette partie essentielle de notre étude, nous nous sommes proposées d'étudier, non seulement, l'effet de l'ajout d'un co-adsorbant sur l'adsorption d'un autre soluté, mais aussi, le comportement de chaque support adsorbant vis-à-vis de trois micropolluants organiques dans un seul système ternaire.

Pour ces différents adsorbats, nous avons jugé utile et nécessaire de maintenir le colorant JB28 comme soluté de référence.

III.3.1. Cinétiques d'adsorption

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-6 suivante.

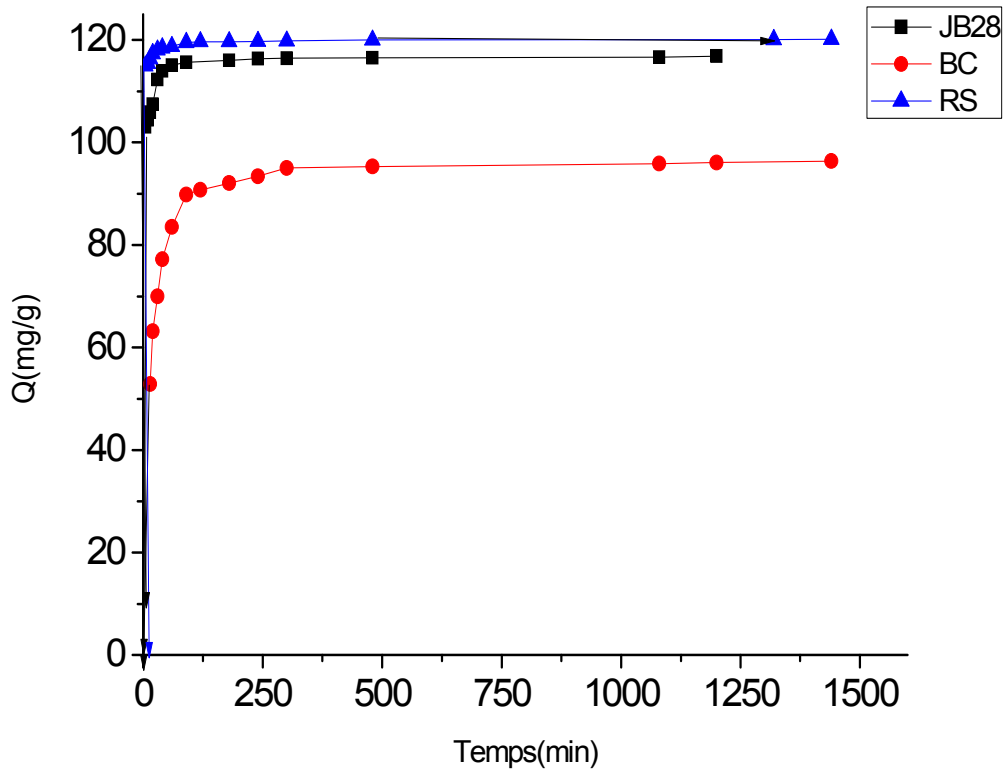


Figure III. 6 : Cinétiques d'adsorption en mélange des trois colorants de rapport massique (1, 1,1)

Tous les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués sur les trois adsorbats en mélanges ternaire en utilisant uniquement le rapport massique $r = (1, 1, 1)$.

D'une manière générale, toutes les courbes cinétiques réalisées présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec des temps de pseudo-équilibre généralement très courts.

L'étude comparative des différentes cinétiques montre de façon claire que les quantités adsorbées de chaque soluté obtenues sur les systèmes monocomposés simples semblent être bien améliorées dans les systèmes en mélanges ternaire

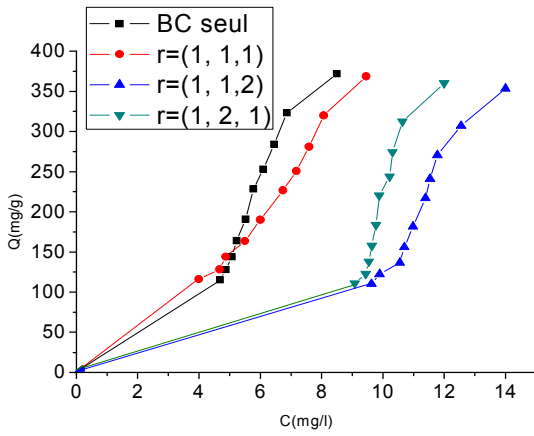
III.3.2. Isothermes d'adsorption

Dans cette partie de notre travail, nous avons effectué des tests d'adsorption en mélange ternaire en examinant l'effet du rapport massique $r = (JB28/RS/BC)$ de $r = (1,1,1)$, $(1,2,1)$ et $(1,1,2)$.

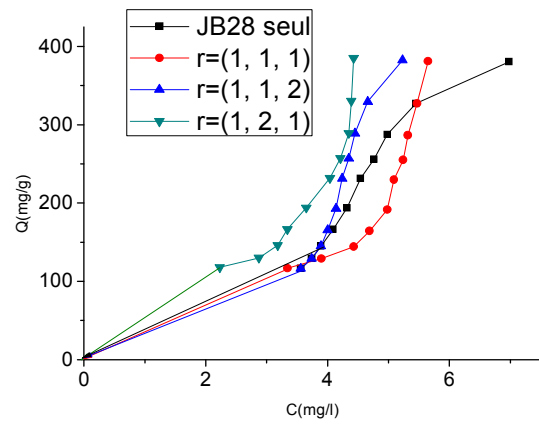
La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas de l'adsorption en mélanges binaires adoptée précédemment.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le système ternaire (JB28/RS/BC) sur les grains à base de HFO sont données dans les Figures III.7 suivantes :

Isotherme d'adsorption de BC



Isotherme d'adsorption de JB2



Isotherme d'adsorption de RS

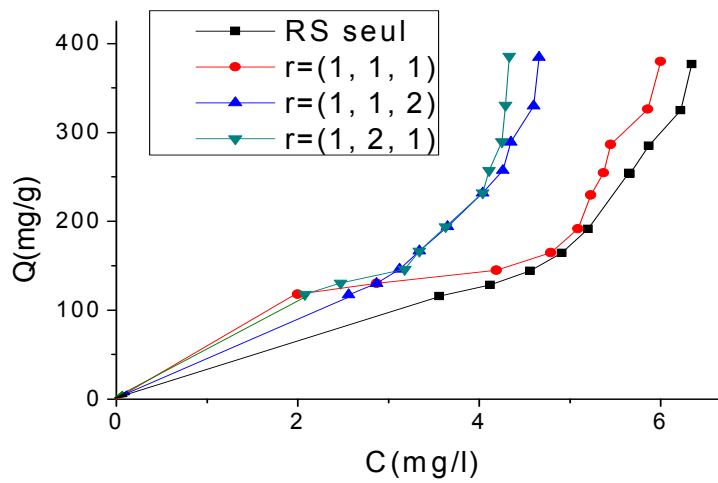


Figure III. 7: Isothermes d'adsorption en mélange des trois colorants aux différents rapports massiques

Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent comparables à celles obtenues au pH du milieu. D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r=JB28/RS/BC$), nous remarquons que les quantités d'adsorption de JB28 et du RS sont améliorées par rapport à celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que l'adsorption compétitive se fait par un effet synergétique.

Pour le BC les quantités d'adsorption diminuent par rapport aux résultats obtenues dans les différents systèmes monocomposés simples. Dans ce cas, nous pouvons prétendre que l'adsorption compétitive se fait par un effet antagonistique.

CONCLUSION

Notre objectif dans cette présente étude était de pouvoir utiliser des grains d'oxyhydroxydes de fer dans l'élimination de trois colorants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Les grains sont obtenus grâce à la granulation humide dans un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement en utilisant un liant inerte (silicone).

L'étude des efficacités de ces grains dans l'adsorption du JB28, RS et BC a été effectuée en employant une fraction des grains (300-400 μ m). L'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir le pH, la température a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La température influe légèrement sur l'adsorption et l'adsorption est endothermique pour les trois colorants.
- l'adsorption des trois colorants augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation de pH.

Les études cinétiques d'adsorption montrent de fortes éliminations des colorants JB28, RS et du BC avec des temps de pseudo-équilibre. Les rétentions du JB28, RS et BC sont influencées par le pH du milieu.

L'étude de l'adsorption nous avons montré que les rétentions des molécules de JB28 et RS en mélanges ternaires sont améliorées, grâce à l'effet synergétique, par rapport à celles obtenues en systèmes monocomposés simples contrairement au comportement de BC où l'adsorption est plutôt diminuée.

Ces résultats montrent de façon plus claire que l'adsorption compétitive se fait par un effet antagonistique.

La modélisation des résultats de l'adsorption en systèmes monocomposés simples montre que la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Freundlich où les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont généralement supérieures à 0,88.

En perspective, nous espérons à l'avenir que ces études pourront être poursuivies en étendant les investigations à d'autres polluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux. Ainsi donc, il est souhaitable d'effectuer les travaux suivants :

- Préparation des grains par d'autres types de liant et d'autres types de granulation.
- Régénération des grains après saturation.
- Utilisation des grains dans l'adsorption des métaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. Behloul. Mémoire de Magister « Traitement des eaux chargées en métribuzine par adsorption sur biomasses ».ENP .2007.
- [2]. Stumm W. (1992)- Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [3]. Baghriche, O., Djebbart, K., Sehili., "Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux", Sciences et Technologie, Université Mentouri de Constantine, N°27 V.B, (Juin. 2008), 57-62
- [4].S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Powder Technol. 117 (2001) 3–39
- [5]. 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.
- [6]. T. Schæfer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size, Int. J. Pharm. 139 (1996) 139–148
- [7]. A.C. Scott, M.J. Hounslow, T. Instone, Direct evidence of heterogeneity during high-shear granulation, Powder Technol. 113 (2000) 205–213
- [8]. P. Vonk, C.P.F. Guillaume, J.S. Ramaker, H. Vromans, N. Kossen, Growth mechanisms of high- shear pelletisation, Int.J.Pharm. 157 (1997) 93-102
- [9]. 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.
- [10]. Kristensen, H.G., Schafer, T. Granulation, a review on pharmaceutical wet-granulation Drug Dev.Ind.Pharm. 13, 4&5 (1987) p. 803-872.
- [11].Holm P. High shear mixer granulator in: Dilip M. Parikh (Edit):” Handbook of pharmaceutical granulation technology”, (1997), 81p. 151-204, New York.

- [12]. D. Bika, M. Gentzler, J. Michaels, Mechanical properties of agglomerates, Powder Technol. (2001) 98–112.
- [13].Schwertmann U., Cornel R.M., "Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization", edition VCH 1991.
- [14].Jolivet J.P. , "L'interface oxyde-solution", chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254, 1994.
- [15].Schwertmann U and Cornell R.M., " Iron oxides in the laboratory preparation and characterization" Second, Edition Germany Wiley-VCH (2000).
- [16].Duchaufour P., "Introduction à la Science du Sol", 6ième édition, Dunod, Paris. (2001)
- [17].A. ARAREM. , (2008), "étude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifiés a base d'une bentonite algérienne"thèse magister, université SAAD DAHLEB-Blida
- [18].Flogeac K. , (2004)" étude de la capacité de rétention de produits Phytosanitaires par deux solides modèles des sols influence de la présence des cations métalliques"thèse de doctorat, universite de reims champagne-ardenne.
- [19].Leclerc.V. , (1995), " Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs"thèse de doctorat, Université de Limoges, N°d'ordre 28
- [20].Roncourt Lise. , (1993),"adsorption de l'ion arséniate sur oxytyhydroxydes de fer" mémoire présenté comme exigence partielle de la maitrise sciences de l'eau université du QUEBEC.
- [21].Lenoble V., Bouras O., Deluchat V. , Serpaud B.,Bollinger J-C., " Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides" vol. 255, (2002),n°1, pp. 52-58 .
- [22] Boukhalfa.C., "Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals end competitive anions macroscopic and spectroscopic analyses" Desalination, 250 ,(2010),428-432.
- [23].Lackovic Kurt., J Angove Michael., Wells John D and Johnson Bruce B.," Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid"Journal of Colloid and Interface Science 269, (2004), 37-45.
- [24].Krýsa J., Jirkovský .J., Bajt O. and Mailhot .G.," Competitive adsorption and photodegradation of salicylate and oxalate on goethite» Catalysis Today, 161, (2011),221-227.

- [25] Sabrina. Berkani. Mémoire de Magister « Traitement des eaux chargées en nickel par une bentonite algérienne »ENSP. 2009.
- [26]. Z. Bouberka, S., Kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , Journal of Hazardous Materials, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
- [27]. S. E. Chitour. Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse. Ed. OPU 1981.
- [28]. S. E. Chitour. Physico-chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU 1992.
- [29]. J. Fripiat, J. Chaussidon, et A. Jelly. Chimie physique des phénomènes de surface: App aux oxydes et aux silicates ; Ed. Masson et Cie, 1971.
- [30].G. Emschwiller. Chimie physique tome II; Equilibres en solution phénomènes de surface; Ed. Presse; Universitaire de France; Paris, 1961.
- [31]. Z. Bouberka, S., Kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , Journal of Hazardous Materials, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
- [32]. F. Selmani, etude de l'adsorption en melanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontee au titane.
- [33]. R. Desjardins. Traitement des eaux 2^{eme} Edition, Ecole Polytechnique de Montréal, 1990.
- [34] C. Manole. Thèse de Doctorat « Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation ». Université de Toulouse 2009.
- [35] T.S. Anirudhan; C.D. Bringle; S. Rijith. —Removal of uranium(VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. Journal of Environmental Radioactivity 101 (2010) 267–276.
- [36] R. Donat. —The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. Journal. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 829–835.
- [37] .Zermane F. "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay" Journal of Colloid and Interface Science , 350, (2010), 315–319.

[38].Lenoble.V ., (2003),"Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants "thèse de doctorat, Université de Limoges, chimie microbiologie de l'eau.

[39]. Ohshima, H., Henry's function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particlesJ. Colloid Interface Sci., 180, (1994), 299-301.

ANNEXE

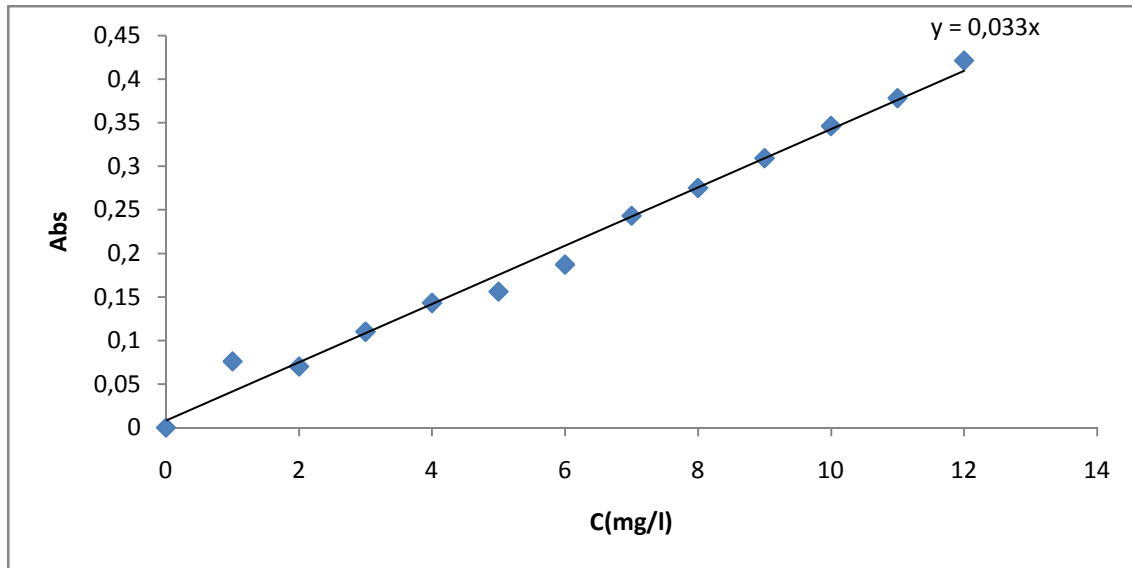
A.2.liste des symboles et abreviation

BC	: Bleu Cibacète
RS	: Rouge sirius
JB28	: Jaune basique 28
HFO	: Hydroxyde de Fer Amorphe
IRTF	: Infra rouge à transformé de Fourier
PIE	: Point isoélectrique
UV-Visible	: Ultra Violet-Visible

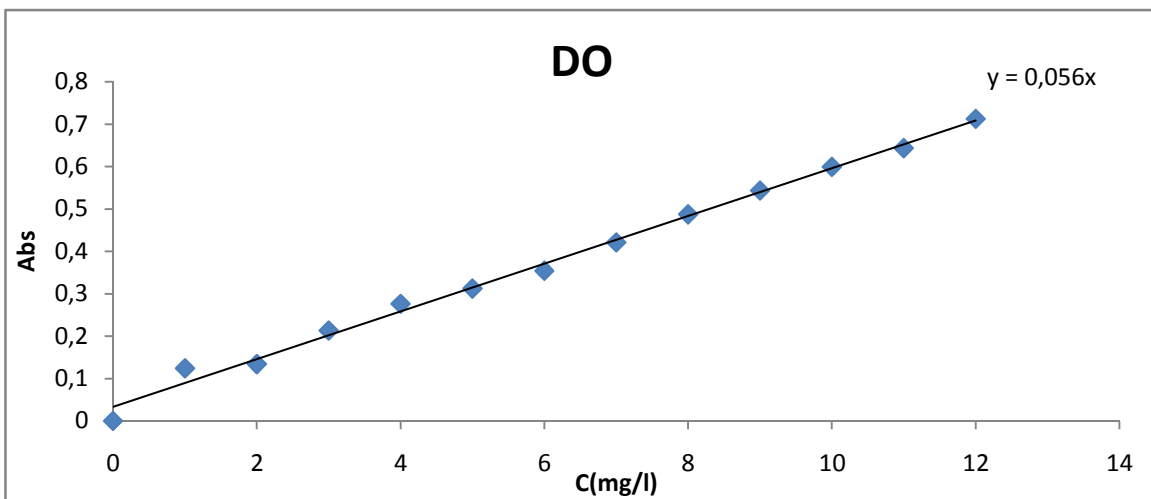
A.2. Courbes d'étalonnages des différents λ_{\max}

A.2.1. Courbes d'étalonnages de BC

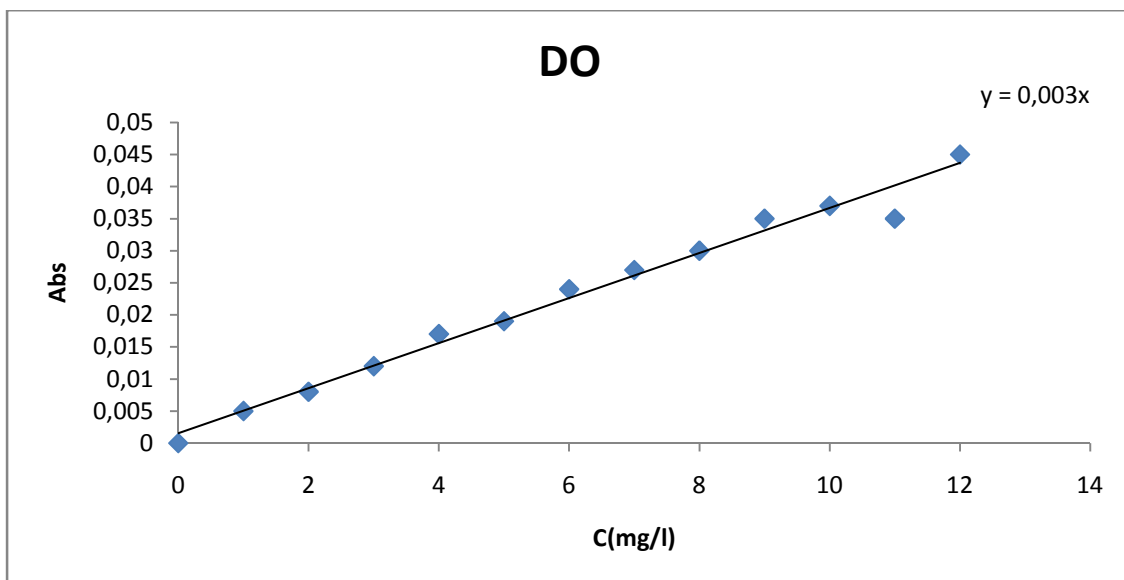
$\lambda = 459(\text{nm})$



$\lambda = 511,5(\text{nm})$

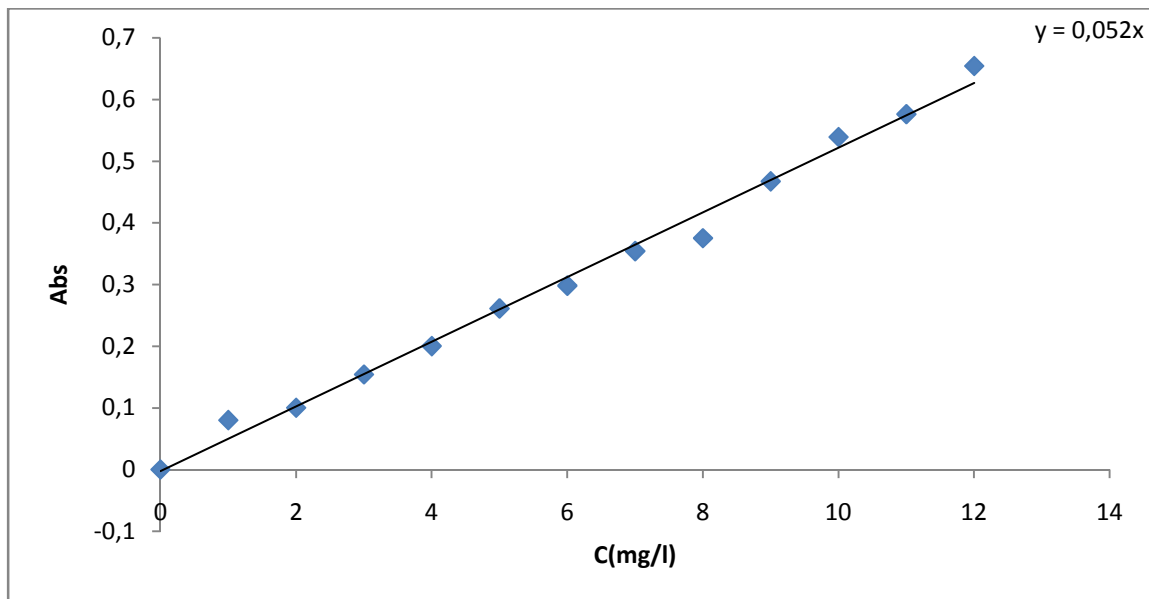


$\lambda = 630(\text{nm})$

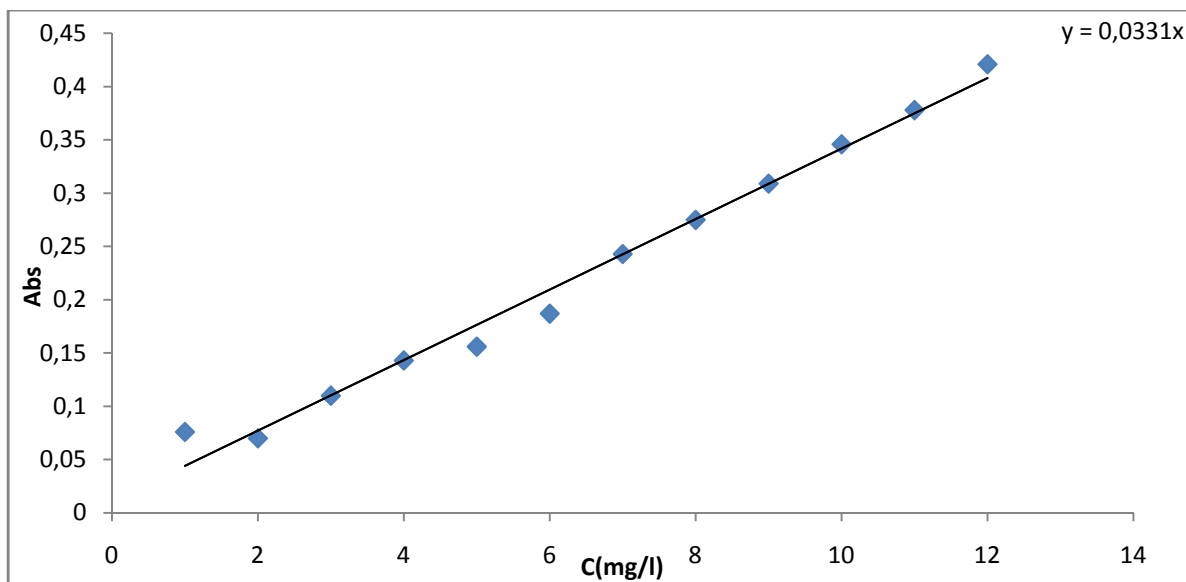


A.2.2. Courbes d'étalonnages de JB28

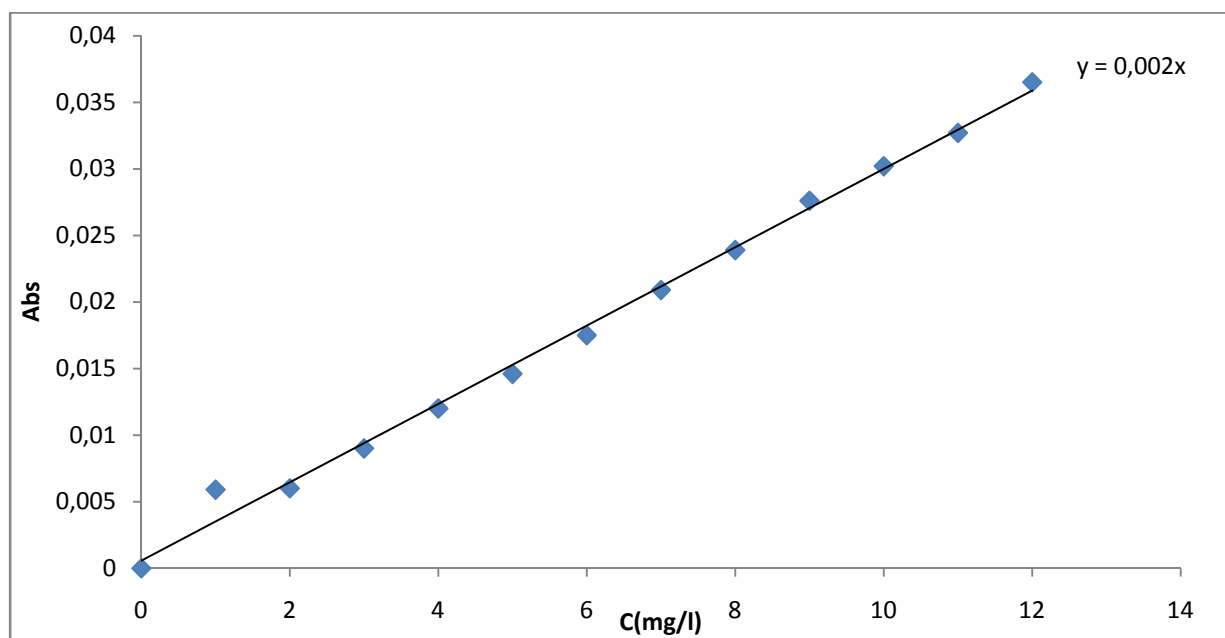
$\lambda = 45(\text{nm})$



$\lambda = 511,5(\text{nm})$

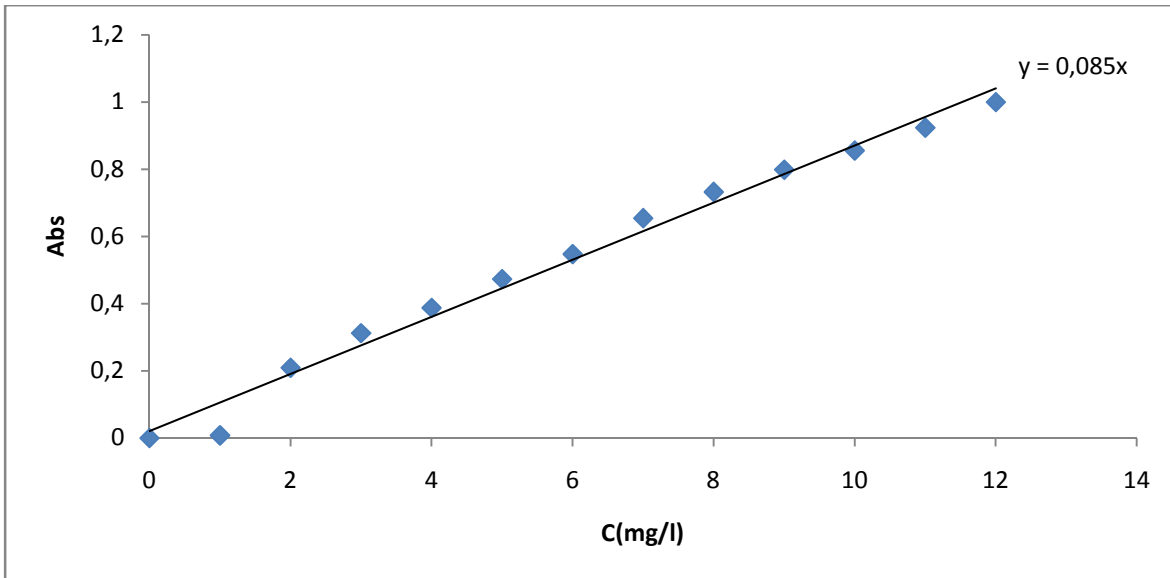


$\lambda = 630(\text{nm})$

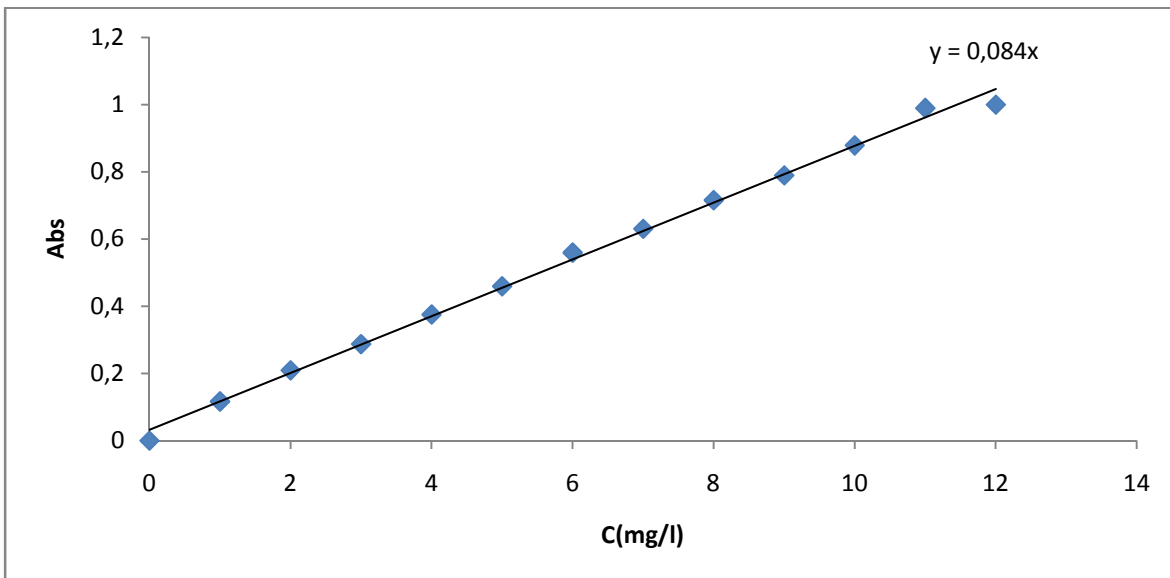


A.2. 3. Courbes d'étalonnages de RS

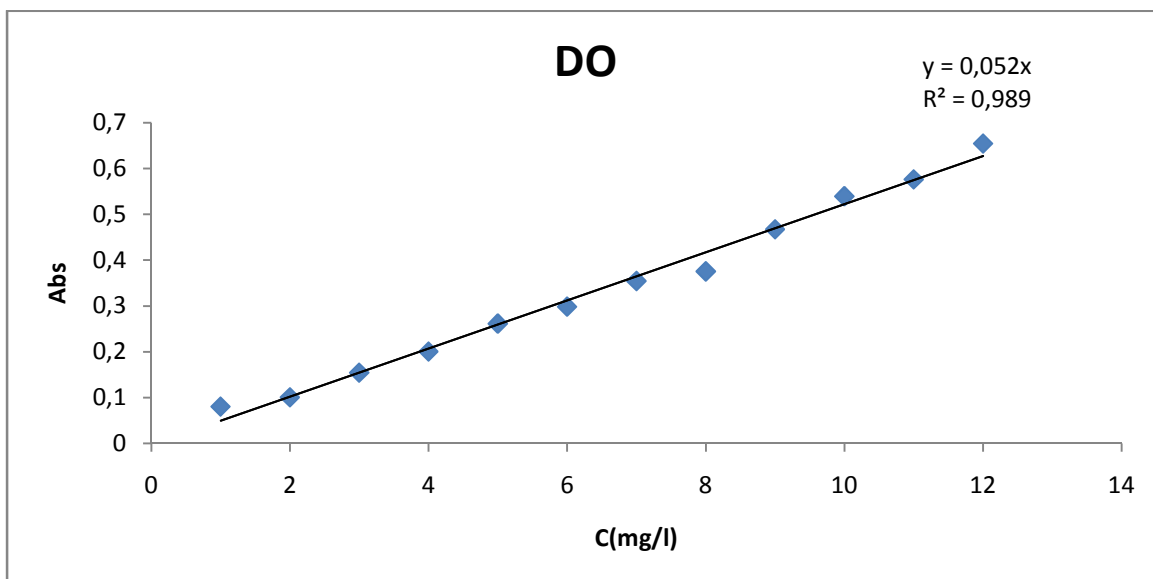
$\lambda = 459(\text{nm})$



$\lambda = 511,5(\text{nm})$



$\lambda = 630(\text{nm})$

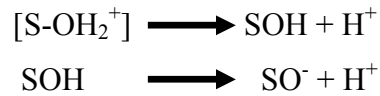


A.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO_3 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3M).

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

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



Avec

$$\begin{array}{l}
 K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SOH}] / [\text{S} - \text{OH}_2^+] \\
 K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}^-] / [\text{S} - \text{OH}]
 \end{array}$$

Le nombre total de sites de surface :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La figure III-3 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mol.g^{-1}) est nulle ($Q=0$).

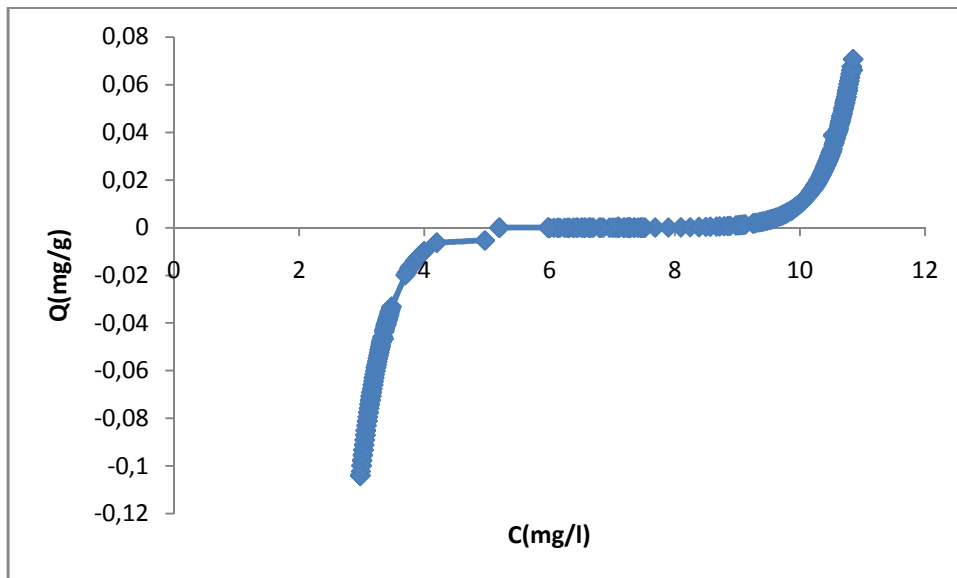


Figure III-3 : Courbes potentiométriques des grains de HFO

L'examen de ces courbes donne de façon nette et claire la valeur du pH_{PZC} est éga

