

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

en Chimie Industrielle

DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LA
DEPOLLUTION COMBINEE D'EFFLUENT CONTENANT DES
METAUX DANS UNE MATRICE ORGANIQUE

Par

Faiza ZERMANE

devant le jury composé de:

A. AOUABED	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Président
R. ISSAADI	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Examinateur
S. HANINI	Professeur, Université Yahia FARES., Médéa	Examinateur
R. BOUSSAHEL	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger	Examinateur
B. HAMDY	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger	Examinateur
O. BOURAS	Maitre de Conférences, Université Saad DAHLAB., Blida	Rapporteur

Blida,

*A mon fils **Anes***

A mon mari

*A ma mère **et** mon père*

*A ma belle mère **et** mon beau père....*

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة وكخطوة أولى امتزاز نظم أحادية العنصر متكون من ملون القاعدة الصفراء (JB28) و 4- نيتروفيينول (4-NP) والأحماض الدبالية (HA) (ثلاثة ملوثات عضوية) والكاديوم (Cd) كنموذج للملوثات غير العضوية على مختلف المميزات المعقدة : ممتز مصنوع من طين عضوية معقدة بالحديد، والألمنيوم أو التيتانيوم و اثنين من متبلور وغير متبلور هيدروكسيد الحديد (HFO, goethite) لغرض وحيد و هو التأكد من وجود هذه الأخيرة في هيكل لمعدد بالحديد الطين ا. أجريت دراسات الامتزاز على عدة مخاليط متكونة من الأزواج التالية (JB28/4-NP، JB28/AH، و AH/4-NP JB28/Cd) مع دراسة كل من : آثار حموضة الوسط ، النسب الكتلية للخليط (عنصر ممتز/عنصر ممتز) وطبيعة الممتز العنصر من حيث حجم الاستقطاب ، قدرة الذوبان في الهيكل و كذا الشكل. لقد أثبتت هذه الدراسة أن قدرات امتزاز JB28 في ثلاثة أزواج متكونة من JB28 تزداد في نفس اتجاه تزايد النسب الكتلية خصوصا في حالة هيدروكسيد الحديد و يمكن تفسير هذا التزايد بفعل التأزر. بالنسبة 4-نيتروفيينول فإن قدرات امتزازه عرفت زيادة كبيرة في أزواج (JB28/4-NP)، (AH,4-NP). أما بالنسبة لقدرة الإمتزاز الأحماض الدبالية في الخليط (JB28/AH) (AH/4-NP) فقد عرفت ارتفاع ملحوظ بسبب التأثير التآزري. النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها في النظم الثنائية تم تطبيقها باستخدام نماذج تنافسية فروندليتش الموسعة (الإصدارات 1 و 2) و شاندورف في حين تم تعديل تلك التي حصلنا عليها في النظم أحادية العنصر باستخدام النماذج الأحادية، بيترسن ريدلش، سابس، فروندليتش ولقد تبين أن نموذج فروندليتش يعتبر الأكثر تطبيق بحيث أعطي عوامل تفوق 0,98.

الكلمات المفتاحية: ن معدطي ، ، إمتزاز ، هيدروكسيد الحديد، إمتزاز تنافسي، نيتروفيينول ، ملون أصفر 28، أحماض دبالية

RESUME

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier, dans un premier temps, l'adsorption en systèmes monocomposés simples du Jaune Basique 28 (JB28), du 4-nitrophénol (4-NP), des acides humiques (AH) et du cadmium (Cd) comme polluant inorganique modèle sur trois argiles organophiles pontées au fer, à l'aluminium ou au titane et deux oxyhydroxydes ferriques (goethite α -FeOOH et hydroxyde de fer amorphe HFO). Ces derniers sont utilisés dans le seul but de confirmer leurs néoformations au cours de la synthèse de l'argile pontée au fer. Des études d'adsorption en mélanges binaires de quatre couples d'adsorbats (JB28/4-NP) ; (JB28/AH) ; (JB28/Cd) et (AH/4-NP) ont été réalisées en examinant les effets du pH, du rapport massique adsorbat/co-adsorbat et de la nature des solutés en termes de taille, solubilité, polarité et de structure. Les quantités adsorbées du JB28 dans les trois couples d'adsorbats correspondants augmentent dans le même sens que les rapports massiques notamment dans le cas des oxyhydroxydes ferriques par effet synergétique. Les quantités adsorbées du 4-NP dans les deux couples (JB28, 4-NP) et (AH, 4-NP) augmentent considérablement lorsque les molécules JB28 et/ou AH sont présentes dans les mélanges comme co-adsorbats. Dans les mélanges binaires (JB28/AH) et (AH/4-NP) les quantités adsorbées des AH augmentent à cause de l'effet synergétique. Les résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes en mélanges binaires ont été modélisés en utilisant les modèles compétitifs de Freundlich étendu (versions 1 et 2) et de Sheindorf. Alors que ceux obtenus dans les systèmes monocomposés simples ont été ajustés par Sips, Freundlich et Redlich-Peterson dont le modèle de Freundlich qui représente le mieux nos résultats expérimentaux en présentant des coefficients d'ajustement de l'ordre de 0,98.

Mots clés: argiles pontées, (oxy)hydroxydes, goethite, HFO, adsorption compétitive, phénol, jaune basique 28, acides humiques.

ABSTRACT

The objective of this study consists firstly in the adsorption of single-component systems JB28 Basic Yellow 28, 4-nitrophenol 4-NP and HA humic acids (three organic pollutants) and cadmium (Cd) as inorganic pollutant model onto different prepared adsorbent. To do this, we have prepared in addition the pillared clays, iron, aluminum or titanium two ferric oxyhydroxides (goethite and amorphous iron hydroxide HFO) in order to confirm the existence of the latter in the structure of iron pillared clay. Studies of adsorption in binary mixtures of several pairs adsorbates (JB28/4-NP), (JB28/AH), (JB28/Cd) and (AH/4-NP) were performed by examining the effects of pH, mass ratio of adsorbate/co-adsorbate and the nature of the solute in terms of size, solubility, polarity and structure. The adsorption capacities of JB28 in the three pairs of adsorbates (JB28, AH) (JB28,4-NP) (JB28, Cd) appear, each time being improved especially in the case of ferric oxyhydroxides. By cons, attendance JB28 molecules and/or AH as a co-adsorbates appear to significantly increase the adsorption capacities of 4-NP in pairs (JB28, 4-NP), (AH ,4-NP). These improvements vary in the same direction as the mass ratios which could be explained by the synergetic effect. In contrast, the adsorption capacities of HA in the binary mixtures studied were enhanced by the presence of co-adsorbates because of the synergetic effect. The experimental results obtained in binary systems were modeled using the competitive Freundlich extended models (versions 1 and 2) Sheindorf while those obtained in single-component systems were adjusted by Sips, Freundlich and Redlich-Peterson where Freundlich model fitted very well our results by giving a good correlation coefficient (0,98).

Key words: pillared clays, (oxy) hydroxides, goethite, HFO, competitive adsorption, phenol, basic yellow 28, humics acids.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du Département de Chimie Industrielle de l'Université Saad Dahlab-Blida (USDB) et en partie dans le Laboratoire de Groupement de Recherche Eau, Sol Environnement (GRESE) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges sous la direction de Monsieur Omar BOURAS.

Au terme de cette étude, je remercie ALLAH pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie mon Directeur de thèse Monsieur Omar BOURAS, Maître de Conférences à l'U.S.D.B pour m'avoir encadré et guidé tout au long de ce projet, pour ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et la confiance qu'il a placée en moi. Je respecte énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Mes premiers remerciements vont au Professeur Michel BAUDU Directeur du GRESE, pour m'avoir bien accueilli dans son laboratoire, son aide et ses discussions très fructueuses.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Ali AOUABED, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ; Monsieur Rachid ISSAADI Professeur à l'U.S.D.B, Monsieur Salah HANINI Professeur à l'Université Yahia FARES, Médéa Monsieur Boualam HAMDJ Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Alger et Monsieur Rouchedi BOUSSAHEL Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Alger.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Ce travail a pu être mené à bien en partie grâce à l'aide et au soutien permanent que ma prodigué mon mari Benamar CHEKNANE. Qu'il sache que je lui en suis très vivement reconnaissante. Je remercie aussi mes sœurs et frères pour leurs soutiens moraux surtout Djaouida, Chahrazed et Nassima.

Je tiens à remercier Monsieur Nadir LEFKIR ainsi que Monsieur Houcine BOUTOUMI pour leurs aides précieuses.

Je remercie également M^{me} Naima Bouchenafa, M^{me} Chafia Zeddami et M^{me} Amel Hadj ziane. Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Chimie Industrielle de l'université de Saad DAHLAB- BLIDA.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Table des matières

RESUME

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION	11
CHAPITRE 1: Mise au point bibliographique.	15
1.1. Introduction.....	15
1.2. Théorie de l'adsorption compétitive	16
1.2.1. Généralités	16
1.2.2. Synthèse bibliographique.....	18
1.3. Les argiles	29
1.3.1. Introduction.....	29
1.3.2. Structure des argiles.....	30
1.3.3. Argiles modifiées	32
1.4. Oxyhydroxides métalliques	39
1.4.1. Hydrolyse des métaux.....	39
1.4.2. Complexes hydroxy-ferriques polycationiques	41
1.4.3. Adsorption sur les (oxy)hydroxydes.....	44
1.5. Modélisation de l'adsorption et l'adsorption compétitive	44
1.5.1. Systèmes monocomposés simples	44
1.5.2. Systèmes multicomposés (adsorption compétitive)	50
CHAPITRE 2 : Matériels et Méthodes	52
2.1. Introduction.....	52
2.2. Préparation des adsorbants.....	53
2.2.1. Traitement préliminaire de la bentonite.....	53
2.2.2. Intercalation des montmorillonites	54
2.2.3. Préparation des (oxy)hydroxydes de fer	57
2.3. Caractérisation des matrices adsorbantes	58
2.3.1. Méthodes de caractérisation.....	58

2.4. Application à l'adsorption	61
2.4.1. Aperçu sur les adsorbats utilisés	52
2.4.2. Méthodes de dosages	65
2.4.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	66
2.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	69
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	71
3.1. Caractérisation physico-chimique.....	71
3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	71
3.1.2. Analyse thermique différentielle	75
3.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)	77
3.1.4. Mesures texturales BET	80
3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	82
3.1.6. Zétamétrie	84
3.2. Résultats de l'adsorption.....	86
3.2.1. Systèmes monocomposés simples	86
3.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires	107
CONCLUSION.....	143
REFERENCES	

APPENDICE

- A. Liste des symboles
- B. Résultats de l'adsorption en mélanges binaires
- C. Résultats de la modélisation (courbes de parités)
- D. Bilan scientifique.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal.	30
Figure 1.2.	a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$	31
Figure 1.3.	Structure de la montmorillonite	31
Figure 1.4.	Méthode de préparation des argiles pontées.	38
Figure 1.5.	Structure du polymère hydroxyde de fer selon le modèle « Saltman Spiro-Ball»	41
Figure 1.6.	Structure du complexe hydroxy ferrique selon Martin R.L.	42
Figure 1.7.	Structure de la goethite	44
Figure 2.1.	Structure de jaune basique 28	62
Figure 2.2.	Structure des acides humiques selon Stevenson F. J.	64
Figure 2.3.	Diagramme de spéciation du Cadmium	65
Figure 2.4.	Schéma de la table d'oscillation utilisée	67
Figure 3.1.	Diffractogrammes montrant les raies d_{001} des trois matrices COIM	72
Figure 3.2.	Diffractogrammes montrant la néoformation des oxyhydroxydes (goethite et HFO) dans le complexe COIMP-Fe.	72
Figure 3.3.	Diffractogramme du complexe COIMP-Fe pendant 8 h	74
Figure 3.4.	Courbes de l'analyse thermique des cinq adsorbants	76
Figure 3.5.	Images MEB montrant la morphologie des trois complexes COIMP : A : COIMP-Fe, B : COIMP-Al, C : COIMP-Ti	77
Figure 3.6.	Spectre MEB des trois complexes COIMP A: COIMP-Fe, B: COIMP-Al, C: COIMP-Ti	78
Figure 3.7.	Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer : A : goethite ; B : HFO	79
Figure 3.8.	Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées	83
Figure 3.9.	Courbes montrant les évolutions du pontentiel Zêta en fonction du pH pour les cinq adsorbants utilisés	85
Figure.3.10	Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des quatre micropolluants sur les trois COIM utilisés	87
Figure 3.11.	Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps des quatre micropolluants sur les deux oxyhydroxydes ferriques utilisés.	88

Figure 3.12.	Isothermes d'adsorption à différents pH du JB28 sur les quatre supports adsorbants utilisés	93
Figure 3.13.	Isothermes d'adsorption des acides humiques sur deux argiles COIMP et deux oxyhydroxydes ferriques	94
Figure 3.14.	Isothermes d'adsorption du 4-NP obtenues à différents pH sur les quatre adsorbants préparés	96
Figure 3.15.	Isothermes d'adsorption du cadmium sur les cinq adsorbants préparés	97
Figure 3. 16	Schéma de mécanisme d'adsorption du cadmium sur goethite	106
Figure 3. 17.	Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps à différents rapports massiques adsorbat/co-adsorbat	109
Figure 3.18.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption du JB28 sur le support COIMP-Fe à différents pH et rapport r.	111
Figure 3.19.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/4-NP montrant l'influence de JB28 sur la rétention de 4-NP sur COIMP-Fe à différents pH et rapport massique r.	112
Figure 3.20.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de JB28 sur COIMP-Fe à différents pH et rapport massique r.	113
Figure 3.21.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de JB28 sur COIMP-Al à différents pH et rapport massique r.	114
Figure 3.22.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de JB28 sur goethite à différents pH et rapport massique r	115
Figure 3.23.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de JB28 sur HFO à différents pH et rapport massique r.	116
Figure 3.24.	Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence de JB28 sur l'adsorption des AH sur deux supports COIMP, goethite et HFO à pH= 3 et à différents rapport massique r.	117
Figure 3.25.	Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur COIMP-Fe à différents pH et rapport massique r	119

Figure 3.26.	Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur COIMP-Al à différents pH et rapport massique r	120
Figure 3.27.	Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur goethite à différents pH et rapport massique r	121
Figure 3.28	Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur HFO à différents pH et rapport massique r	122
Figure 3.29.	Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de 4-NP à pH= 9 sur deux supports COIMP, goethite et HFO et à différents rapport massique r.	123
Figure 3.30.	Isothermes d'adsorption en mélanges (JB28/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur COIMP-Fe aux deux pH étudiés A : pH = 5, B : pH=7	125
Figure 3.31.	Isothermes d'adsorption en mélanges (JB28/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur COIMP-Al aux deux pH étudiés A : pH = 5, B : pH=7	126
Figure 3.32.	Isothermes d'adsorption en mélanges (JB28/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur goethite aux deux pH étudiés A : pH = 5, B : pH=7.	127
Figure 3.33.	Isothermes d'adsorption en mélanges (JB28/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur HFO aux deux pH étudiés A : pH = 5, B : pH=7.	128
Figure 3.34.	Schéma de complexe formé entre JB-4-NP	130
Figure 3.35.	Structure proposé du complexe AHx-JBy	131
Figure 3.36.	Structure proposé du complexe AHx-4-NPy	132
Figure 3.37.	Structure proposé du complexe JBx-Cdy	133
Figure 3.38.	Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle Scheindorf relative à l'adsorption de JB28 en mélanges binaires (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe	136
Figure 3.39.	Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Freundlich étendu (version 1) pour l'adsorption de JB28 en mélange (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe.	141
Figure 3.40.	Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Freundlich étendu (version 2) pour l'adsorption de JB28 en mélange (JB28/4-NP) sur	142

	COIMP-Fe.	
Tableau 2.1.	Composition chimique de la bentonite brute utilisée.	53
Tableau 2.2	Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats utilisés.	61
Tableau 3.1.	Distance réticulaires des trois argiles pontées étudiées.	73
Tableau 3.2.	Composition minéralogique des trois complexes COIMP obtenus par MEB/EDS	79
Tableau 3.3.	Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés	81
Tableau 3.4.	PIE des différents échantillons solides étudiés	86
Tableau 3.5.	Constantes cinétiques d'adsorption des quatre adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre	91
Tableau 3.6.	Paramètres de la modélisation des différents modèles sur COIMP-Fe	98
Tableau 3.7.	Paramètres de la modélisation des différents modèles sur COIMP-Al	99
Tableau 3.8	Paramètres de la modélisation des différents modèles sur goethite	100
Tableau 3.9.	Paramètres de la modélisation des différents modèles obtenus sur HFO	101
Tableau 3.10	Paramètres du modèle (SRS) relatif au couple JB28, 4-NP sur COIMP-Fe	134
Tableau 3.11.	Paramètres du modèle Scheindorf (SRS) relatifs au couple (JB28/AH) les cinq matrices utilisées	134
Tableau 3.12.	Paramètres du modèle Scheindorf relatifs au couple (AH/4-NP) les quatre matrices utilisées	135
Tableau 3.13	Paramètres du modèle Scheindorf du couple JB28/Cd sur les quatre matrices	135
Tableau 3.14.	Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatif à l'adsorption du JB28 dans le couple JB28, 4-NP sur COIMP-Fe	138
Tableau 3.15.	Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatif à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28, AH) sur les quatre supports adsorbants	139
Tableau 3.16.	Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatif à l'adsorption du JB28 dans le couple (AH, 4-NP) sur les quatre supports adsorbants	139
Tableau 3.17.	Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatif à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28, Cd) sur les quatre supports adsorbants	140

INTRODUCTION

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par des produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, etc...) ou agricole (pesticides, engrais, ect...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Pour faire face à ces pollutions qui causent des goûts et des odeurs désagréables, aussi bien pour l'homme que pour son environnement, de nombreux chercheurs de différents horizons tentent depuis longtemps de développer de nouveaux procédés afin de traiter efficacement ces effluents chargés en micropolluants dangereux.

Par ailleurs, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne (UE), quant à elles, ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent, non seulement des recommandations qui tiennent compte des risques mais fixent aussi un seuil de tolérance et une CMA.

Dans ce contexte, de nombreux travaux scientifiques, relatifs à l'étude de la décontamination des eaux polluées par des micropolluants de différentes origines pouvant causer l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ont été réalisés. Parmi les micropolluants ciblés, nous citons les composés phénoliques [1] notamment les nitro et chlorophénols (NP et CP), qui proviennent essentiellement des industries chimiques, pétrochimiques, chloration des eaux phenolées et aussi de la dégradation de certains

pesticides organophosphorés. A cela, s'ajoutent les trihalométhanes (THM), très toxiques, qui proviennent eux aussi de la chloration des eaux chargées en acides humiques [2].

Par ailleurs, les eaux de rejets provenant des industries textiles sont généralement très chargées en colorants, elles aussi toxiques et difficilement biodégradables [3].

Parmi les procédés physicochimiques utilisés actuellement dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption sur des matériaux poreux notamment les charbons actifs (CA) reste la plus utilisée. En effet, les CA offrent des avantages (en termes d'efficacités) basés essentiellement sur les grandes surfaces spécifiques et porosités et régénération par simples chauffages et/ou lavages à solvants. Malgré les grandes performances et efficacités des charbons actifs vis-à-vis des différents polluants organiques et/ou inorganiques, ils présentent, néanmoins, des inconvénients liés essentiellement à leurs pertes par oxydation pendant les processus de régénération et leurs coûts relativement plus élevés.

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.

Dans ce contexte, de nombreux travaux scientifiques relatifs à l'utilisation des argiles à piliers d'aluminium, de fer ou de titane dans l'adsorption de plusieurs solutés organiques hydrosolubles ont manifesté, d'une manière générale, de grandes affinités adsorbants-adsorbats [3-6]. Du point de vue stabilité thermique, il a été prouvé aujourd'hui, à travers plusieurs méthodes d'analyses, que la calcination de ces complexes inorgano-argileux (CIA) conduit inévitablement à la formation de grappes d'oxydes solides résistantes qui maintiendraient espacés les feuillets de ces minéraux.

De façon globale, ces argiles pontées ont été classées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux COA, les inorgano-argileux (CIA) et les organo-inorgano-argileux (COIA). En vertu des propriétés hydrophobiques et organophiliques intéressantes qu'elles offrent, les complexes COA et surtout COIA se sont avérés très efficaces et

pourraient, à ce titre, concurrencer les charbons actifs dans le domaine de traitement des eaux.

Doutant de la coexistence de certains (oxy)hydroxydes métalliques notamment dans les argiles pontées au fer et au titane néoformés lors des opérations d'intercalation de la montmorillonite, nous nous sommes proposés d'effectuer quelques analyses et tests afin d'apporter des éléments de réponse à cette question. Vu le nombre important de ces analyses, nous nous limiterons à travailler uniquement avec l'argile à piliers de fer.

Afin de mieux cerner notre sujet et pouvoir confirmer ou infirmer ce phénomène de coexistence [argile pontée au fer-(oxy)hydroxydes ferriques], nous avons jugé utile de préparer, en plus des argiles pontées au fer deux autres nouveaux matériaux sous forme oxyhydroxydes ferriques notamment la goethite (α -FeOOH) et l'hydroxyde de fer amorphe (HFO).

De façon générale, le plan de cette thèse s'articulera de la manière suivante :

En premier lieu (chapitre 1), nous avons présenté une synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés relatifs à l'adsorption compétitive, aux oxyhydroxydes métalliques et les argiles modifiées ainsi que leurs applications dans le domaine de l'adsorption.

La seconde partie (chapitre 2) sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisées dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées, de quantification des solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront, elles aussi, présentées.

La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats relatifs à:

- ✚ Caractérisation des supports solides par DRX, BET, analyse thermique (ATD/ATG), IR/TF, MEB avec analyse chimique, zétamétrie des différentes matrices adsorbantes préparées. Ces méthodes pourraient, en effet, nous éclairer sur les éventuelles coexistences [argile pontée au fer-(oxy)hydroxydes ferriques].

- ✚ Tests d'adsorption en réacteur discontinu, dans les systèmes monocomposés simples, de trois composés organiques hydrosolubles [le jaune basique 28 (JB28) ; les acides humiques (AH) et le 4-Nitrophénol (4-NP)] et le cadmium (Cd) choisi comme micropolluant inorganiques modèle. Dans cette partie, nous nous sommes particulièrement intéressés à examiner l'effet du pH sur le processus d'adsorption.
- ✚ Tests d'adsorption compétitive dans les systèmes binaires de quatre couples d'adsorbats (JB28/4-NP); (JB28/AH) ; (JB28/Cd) ; (AH/4-NP). L'objectif étant de mettre en évidence l'influence de la nature de l'adsorbat en termes de taille, de solubilité et de polarité. De plus, les effets du pH et du rapport massique adsorbat/co-adsorbat ont été envisagés.
- ✚ Modélisation en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires. Grâce à l'utilisation de certains modèles adéquats et spécifiques, les résultats correspondants pourraient, non seulement décrire l'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en mélanges binaires, mais feraient intervenir aussi des paramètres qui exprimeraient de façon plus quantitative les interactions entre adsorbat-coadsorbat et/ou adsorbat-adsorbant.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que quelques recommandations pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE 1

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

L'eau utilisée pour la production de l'eau potable, quelle que soit son origine (superficielle ou souterraine) comporte diverses substances dissoutes ou particulaires de natures minérales et/ou organiques. Ces substances d'origines synthétiques ou naturelles, en solution aqueuse, mises en présence d'un matériau adsorbant, pourraient entraîner des phénomènes d'adsorption compétitive sur les sites actifs de l'adsorbant.

L'étude de l'adsorption de plusieurs co-adsorbats en compétition revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chacun des solutés lorsqu'il est mis seul dans le système vis-à-vis de l'adsorbant utilisé. Dans les systèmes multicomposés tels que les mélanges binaires, la compétition entre les différents solutés mis en présence pourrait avoir lieu envers les sites actifs similaires ou voisins de l'adsorbant et générerait donc une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule choisie. De plus, d'autres interactions entre les co-solutés libres et/ou entre ceux déjà fixés sur le solide pourraient, elles aussi, intervenir.

De nombreux travaux scientifiques sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples ont été réalisés dans différents laboratoires de différents horizons. C'est ainsi que plusieurs types d'adsorbants d'origines naturelles (charbons actifs, zéolites, tufs, argiles, etc ...) ou synthétiques (argiles pontées, gels de silice, résines etc, ...) ont été testés dans l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques phénols [1], acides humiques [2], pesticides [3], colorants [3, 4], et inorganiques notamment les métaux lourds [2].

Afin d'élucider le phénomène de compétition dans les systèmes multicomposés, nous nous proposons de présenter dans ce qui suit quelques notions et théories relatives à l'adsorption compétitive en mélange.

Comme la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires, nous passerons en revue et par ordre chronologique les quelques travaux effectués sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires. Ceux-ci ont été effectués uniquement sur les charbons actifs en poudre et quelques autres adsorbants de type (oxy)hydroxy métalliques que nous développerons dans la partie synthèse bibliographique.

1.2. Théorie de l'adsorption compétitive

1.2.1. Généralités

Le principe de l'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en systèmes multicomposés repose sur l'accumulation, à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant, de solutés (appelés aussi adsorbats) contenus dans le solvant. Ainsi donc, l'adsorption d'une molécule (ou de l'ion) sur un solide est liée, non seulement aux propriétés physico-chimiques du matériau, mais aussi, de celles de la molécule (ou de l'ion) adsorbée. De ce fait, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [7].

❖ Physisorption

Elle ne met en jeu que des forces intermoléculaires de faibles énergies (approximativement entre 40 et 85 kJ. mole⁻¹). Comme les interactions sont réversibles, le procédé d'adsorption étant peu ou pas spécifique consiste essentiellement en un phénomène de diffusion à l'intérieur des pores du matériau. Il a été montré que l'adsorption physique des composés aromatiques sur un charbon actif consiste principalement en des interactions dispersives de type Van der Waals [7].

Il est connu que ce type d'interactions $\pi - \pi$ est favorisé si la molécule du composé aromatique présente des groupements fonctionnels donneurs de type (-OH, NH₂...). Dans ces conditions, l'adsorption de la molécule aromatique est préférentielles, à la fois, grâce à la charge partielle négative du noyau aromatique de la molécule et des groupements oxygénés de la surface de l'adsorbant [8]. Par ailleurs, le potentiel d'adsorption par dispersion pourrait être accru en augmentant la densité des électrons π , c'est-à-dire en augmentant la charge négative du point isoélectrique à travers un traitement thermique bien approprié [9].

S'agissant de l'adsorption des molécules aromatiques non dissociées, les interactions dispersives sont généralement favorisées lorsque la valeur du pH du milieu réactionnel s'approche de celle du pH_{PZC} . Celui-ci, pourrait limiter les interactions répulsives entre les groupements de surface chargés et les molécules non chargées du milieu. Pour les molécules aromatiques dissociées, deux mécanismes d'adsorption interviennent parallèlement: il s'agit des interactions dispersives entre la forme non dissociée de la molécule et les couches de l'adsorbant ainsi que des interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre les charges de la forme ionique de la molécule et celles des groupements de surface [9].

❖ Chimisorption

Elle est basée sur des forces de natures covalentes entre les molécules du soluté et les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant. Ce procédé d'adsorption, généralement irréversible et spécifique, met en jeu des énergies beaucoup plus importantes que dans le cas de la physisorption (approximativement entre 40 à 420 kJ. mole^{-1}). Selon Franz et al. [8], le mécanisme d'adsorption principal qui met en évidence l'influence des groupements oxygénés de surface sur l'adsorption des molécules aromatiques réside dans la formation de liaisons hydrogène entre ces mêmes sites actifs de surface et les groupements fonctionnels attachés au noyau aromatique. En revanche, le mécanisme donneur-accepteur des molécules considérées a été jugé peu influent.

Selon les nombreuses données répertoriées dans la littérature scientifique, la physisorption et la chimisorption interviennent, toutes les deux simultanément, au cours de l'adsorption. Néanmoins, la physisorption est considérée, dans la plupart des cas, comme le mécanisme le plus prépondérant dans les phénomènes d'adsorption.

Dans les systèmes multicomposés (notamment dans les mélanges binaires), l'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple en compétition avec l'adsorbat principal, en solution aqueuse vis-à-vis de l'adsorbant, pourrait modifier complètement les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Dans de tels mélanges binaires, des interactions compétitives pourraient apparaître entre les adsorbats qui modifieront, par conséquent, les performances du matériau adsorbant utilisé.

En effet, ces interactions compétitives pourraient s'établir d'abord à travers la diffusion intra-particulaire puis à l'état d'équilibre entre les différents solutés possédant des affinités différentes vis-à-vis de la surface du solide. Dans ce contexte, plusieurs auteurs [10-13] se sont focalisés principalement à caractériser les différents paramètres d'interactions qui s'élaborent durant les premières étapes de la diffusion à la surface du solide entre les divers couples (adsorbat-coadsorbat) ciblés.

Afin de justifier l'objectif de ce travail et de mieux cerner notre sujet, nous présentons, par ordre chronologique dans la section suivante, les différentes études ayant mis en évidence les influences liées à la présence de co-adsorbat dans l'adsorption compétitive dans les systèmes en mélanges binaires.

1.2.2. Synthèse bibliographique

1.2.2.1. Adsorption en système multicomposé

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les caractères hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [10, 11] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisés comme co-adsorbats.

Dans un autre laboratoire, Layard et al. [12] se sont focalisés à effectuer des tests d'adsorption du bromure d'héxadécyl-triméthyl-ammonium (BHTA) en quantités micromolaires avec le 2-naphtol, en présence ou non de sels minéraux, sur un charbon actif commercial. Globalement, il a été montré que la présence du 2-naphtol comme co-adsorbat en présence de BHTA pourrait générer une compétition inhibitrice contrairement à l'ajout des sels de type NaCl ou CaCl₂. Ces derniers semblent, en effet, n'avoir aucune influence sur la rétention de ces molécules BHTA.

L'étude effectuée par Souabi et al. [13] sur l'adsorption, en mélanges binaires de plusieurs couples à base de solutés suivants : 2-naphtol, phénol, nonyl phénoxy hepta éthoxy éthanol (NP8) ou dodécyl éther-penta éthoxy éthanol), sur un même charbon actif en poudre CAP a permis d'examiner l'influence de la salinité du milieu (NaCl ou CaCl₂) sur l'adsorption de chaque soluté ciblé. Il a été montré particulièrement que l'ajout de molécules non ioniques d'agents de surface (NP8) comme co-adsorbats diminuerait fortement l'adsorption du bromure de benzyl diméthyl dodécyl ammonium BBDDA utilisé comme adsorbat principal.

Dans le même laboratoire, Mazet et al. [14] ont montré que les ions calcium libérés de la surface d'un charbon actif en poudre CAP pourraient jouer un rôle important dans le processus de fixation des molécules de dodécylsulfate de sodium DSS choisi comme polluant organique anionique.

De leur côté, Allali-Hassani et al. [15] ont mené une étude sur l'adsorption en mélange de plusieurs couples (tensioactifs, DSS) sur un charbon actif de type F400 en poudre. A travers les résultats obtenus, ils ont montré que le nonyl phénoxy hepta éthoxy éthanol (NP8) a une grande influence sur l'adsorption du DSS qu'ils ont attribué à la longueur de la chaîne carbonée.

Les recherches de Fabre [16] relatives à l'adsorption, en mélanges binaires de certains pesticides (comme l'atrazine, le pentachlorophénol et le lindane) en présence de substances humiques (SH) comme co-adsorbats, sur un charbon actif en poudre indiquent clairement que ces SH gênent considérablement les rétentions de ces molécules organiques principales.

Pour leur part, Yaccoubi et al. [17] ont montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires pourrait induire une inhibition dans l'adsorption du DSS utilisé comme adsorbat modèle. Il a été montré aussi que plus la longueur de la chaîne carbonée des alcools est importante et plus cette inhibition est accentuée. Par ailleurs, des différences importantes ont été observées en fonction de l'ordre d'introduction des adsorbats puisque la rétention du DSS semble être inhibée encore plus fortement lorsque l'alcool est introduit en premier.

A la même époque et dans le même laboratoire, Mahi et son équipe [18] ont réalisé une étude en examinant les effets de l'ajout de certains tensioactifs sur l'adsorption des acides humiques (AH) sur un charbon actif commercial CAP de type F400. En s'appuyant sur les différents résultats obtenus, ces auteurs ont constaté que la vitesse d'adsorption du DSS reste toujours supérieure à celle des AH qu'ils ont attribué à l'effet compétiteur entre les molécules de DSS et celles des AH envers les mêmes sites d'adsorption.

Dans un autre laboratoire, Cathalifaud et al. [19] se sont intéressés à examiner l'influence des ions aluminium sur l'adsorption de certaines molécules organiques de type phénoliques sur un charbon actif en poudre commercial (CAP). Les expérimentations effectuées à pH4 et pH6 ont montré que les ions Al^{3+} , qui pourraient former des complexes avec les acides salicylique ou tannique selon le soluté ciblé, semblent ne pas affecter les rétentions des molécules de phénol sur le CAP utilisé.

En travaillant sur l'électrosorption et l'adsorption compétitive des couples d'adsorbats (chloroforme/acide benzoïque) et (chloroforme/phénol) sur un charbon actif commercial de type F400, Costarramone et al. [20] ont montré que l'électrosorption du chloroforme en mélange avec l'acide benzoïque reste pratiquement identique à celle obtenue lorsqu'il est utilisé en système monocomposé simple. Par contre, le phénol en tant que co-adsorbat semble inhiber quasi complètement l'électrosorption du chloroforme.

A la même année, Sorial et son équipe [21] ont conclu que la présence de la matière organique en tant que co-adsorbat dans des mélanges binaires diminue considérablement les capacités d'adsorption du charbon actif CAP vis-à-vis du chloroforme, du chlorobenzène et du dibromochloropropane qu'ils ont attribué à l'éventuelle formation d'agglomérats de molécules.

Pour leur part, Polaert et al. [22] qui travaillaient déjà sur l'adsorption en mélanges binaires de couples d'adsorbats à base de phénol, de catéchol et d'hydroquinone, ont constaté des augmentations dans les rétentions de ces trois solutés qui dépasseraient celles obtenues lorsqu'ils sont utilisés en systèmes monocomposés simples. Ce phénomène a été attribué à l'augmentation de l'adsorption irréversible du phénol par couplage oxydant.

Dans une autre étude consacrée à l'adsorption compétitive de plusieurs couples d'ions métalliques sur une goethite, Paras Trevidi et son équipe [23] ont conclu que le type d'adsorption des cations Ni^{2+} , Zn^{2+} et Ca^{2+} est chimique. Il a été montré aussi, que les affinités métal-goethite restent toujours inversement proportionnelles au degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la sphère de solvation selon la séquence suivante : ($\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ca}$).

Dans le même contexte et en utilisant le même oxyhydroxyde cristallin (goethite), Jorgen Jonson et ses coéquipiers [24] ont effectué une étude sur l'adsorption compétitive du couple d'adsorbats (cuivre, matière organique dissoute). A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la présence de la matière organique dans le système binaire entrainerait une augmentation de l'adsorption du cuivre.

Pour leur part, Monneyron et ses collaborateurs [25] se sont intéressés à étudier des mélanges binaires à base de phénol, de l'acide benzoïque et du p-chlorophénol dont les solubilités sont respectivement égales à 95 ; 2,9 et 28 g.L^{-1} . Globalement, il a été montré que le caractère hydrophobique de ces trois molécules reste le paramètre le plus déterminant dans l'adsorption compétitive notamment pour le couple (phénol/acide benzoïque) où le coefficient de partage (*octanol/eau*) reste le plus élevé.

Il a été montré notamment que l'effet de la solubilité reste plus significatif surtout à fortes concentrations. En effet pour des concentrations plus faibles où on est très loin des limites de la solubilité cette dernière n'a que très peu d'effet et les rétentions de ces molécules se sont avérées, en revanche, beaucoup plus importantes.

Dans ce même contexte, Garcia-Araya et al. [26] ont confirmé que la solubilité (S) de l'adsorbat joue un rôle décisif dans les différents systèmes binaires étudiés. En effet, il a été constaté que plus la solubilité du soluté est faible et plus sa rétention est élevée selon la séquence suivante:

Acide syringique ($S = 1 \text{ g.L}^{-1}$) > Acide p-hydroxybenzoïque ($S = 5 \text{ g.L}^{-1}$) > Acide gallique ($S = 15 \text{ g.L}^{-1}$).

En particulier pour les mélanges très dilués à trois constituants (acide syringique/acide gallique/acide p-hydroxybenzoïque), ces auteurs ont obtenu une meilleure adsorption de l'acide gallique en mélange ternaire qu'ils ont attribué à des interactions intermoléculaires supplémentaires.

Pour leur part, Lu et Sorial, [27] ont observé que les effets de compétition s'inversent avec l'augmentation de la concentration totale. C'est ainsi que pour un mélange de couples (p-crésol/m-ethylphénol), le p-crésol s'adsorbe préférentiellement sur le charbon actif à faibles concentrations contrairement pour les fortes concentrations où cette tendance semble s'inverser complètement.

Dans le même axe de recherche, Singh et Yenkie [28] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange binaire (p-nitrophénol/phénol) et ont montré que le p-nitrophénol, le moins soluble, s'adsorbe beaucoup plus et en grande quantité que le phénol.

Dans un autre laboratoire, Vimal et al. [29] se sont intéressés à modéliser les résultats obtenus dans les tests d'adsorption du cadmium Cd seul ou en mélange avec le nickel Ni sur les cendres de sucre. En systèmes monocomposés simples, il a été montré qu'un pH de l'ordre de 6 est optimal pour éliminer les métaux Cd ou Ni. Par contre en mélanges binaires (Cd/Ni), les résultats obtenus révèlent que la quantité adsorbée du Ni est beaucoup plus importante que celle obtenue avec le Cd.

De leur côté, Noroozi et al. [30] ont réalisé des expérimentations relatives à l'adsorption en mélange du couple d'adsorbats à base de deux colorants cationiques (bleu basique 41/rouge basique 18) sur un charbon actif granulé CAG commercial (F400) et un adsorbant naturel (chrysalide du ver à soie).

A travers les résultats de la modélisation basée sur les modèles de Freundlich, Myers et IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), il a été montré que les types de rétentions sont physiques et chimiques respectivement pour le CAG et la chrysalide du ver à soie. De plus, il a été conclu que le processus d'adsorption semble être affecté par le poids moléculaire, la taille et la nature des groupements fonctionnels de chaque molécule du colorant étudié.

A la même époque, Shaobin et Ariyanto [31] ont orienté leurs travaux sur l'adsorption compétitive en mélange binaire du couple d'adsorbats (vert malachite/Pb) sur des zéolites naturelles. Au terme de leur étude, ils ont montré que les cinétiques d'adsorption de chaque soluté (Pb^{2+} ou vert malachite VM), utilisés en systèmes monocomposés simples, sont toujours de premier ordre. Il a été montré que le Pb s'adsorbe de manière diffusionnelle en suivant une seule étape contrairement au colorant dont la rétention s'effectue selon deux étapes. En revanche dans le système binaire, les capacités d'adsorption de chaque soluté principal (Pb ou VM) semblent être affectées par la présence de co-adsorbat puisqu'elles diminuent dans tous les cas de 10 à 20 %.

A ce stade de notre étude bibliographique, nous jugeons utile de présenter, dans ce qui suit, quelques autres travaux spécifiques qui ont mis l'accent sur un certain nombre de paramètres pouvant affecter l'adsorption aussi bien dans les systèmes monocomposés simples que dans les systèmes multicomposés.

1.2.2.2. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Actuellement, il est connu et il a été prouvé dans plusieurs études [32-40] que l'adsorption d'un soluté sur un support adsorbant reste toujours liée aux différentes interactions adsorbat-adsorbant-solvant, pH du milieu, solubilité du soluté ainsi qu'à ses dimensions moléculaires (poids moléculaire, volume moléculaire, aromaticité, etc....).

Dans ce contexte, Abe et al. [32] ont effectué des tests d'adsorption spécifiques de 93 composés organiques (aliphatiques et aromatiques) sur un charbon actif commercial CAP. En se basant uniquement sur les poids moléculaires et les solubilités, ces auteurs ont pu prédire avec succès l'adsorbabilité de molécules aliphatiques monofonctionnelles.

A travers les résultats obtenus, ils ont montré, à la fois, que plus le poids moléculaire est élevé et plus l'adsorption est mieux favorisée et que la constante molaire d'attraction décroît avec la solubilité. En revanche, il n'a pas été possible de prédire l'adsorption des composés aromatiques et des composés aliphatiques présentant des groupements fonctionnels multiples à cause de la non fiabilité des constantes physiques utilisées.

Des travaux effectués par Ayele et al. [33] sur l'adsorption en mode discontinu des triazines sur CAP ont montré que la vitesse d'adsorption diminuerait lorsque la masse molaire augmente.

Pour leur part, Daifullah et Girgis [34] précisent de façon très claire que l'adsorption des molécules chloro et nitrophénolées (mono et disubstituées) sur des charbons actifs commerciaux de type F400 sont toujours favorisées lorsque les dimensions moléculaires en termes de taille et volume sont plus importantes.

En travaillant sur l'adsorption de certains composés organiques sur un charbon actif microporeux commercial F400 (le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux potables), Solisio et al. [35] suggèrent que les composés contenant des molécules aliphatiques et présentant un faible encombrement stérique comparés aux molécules aromatiques, développeraient de meilleures affinités vis-à-vis de ce charbon actif.

La capacité et la cinétique d'adsorption, pour un micropolluant sur un adsorbant donné, dépendent, non seulement des propriétés de l'adsorbat (en termes de taille, configuration, solubilité, potentiel d'ionisation de la molécule), mais aussi, des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (origine, aire spécifique, distribution poreuse, granulométrie, polarité et acidité de la surface) et des caractéristiques du milieu réactionnel (composés organiques naturels, minéralité, pH, température, etc.....).

1.2.2.2.1. Influence de la température

De nombreux auteurs ont fini par conclure que la température du milieu a un effet important sur la solubilité des composés organiques et par conséquent sur leurs adsorptions. Ainsi donc, les rétentions des composés organiques diminuent lorsque la température augmente [36-40].

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

- une vitesse de diffusion plus rapide de la solution vers l'adsorbant et même à l'intérieur de l'adsorbant.
- une désorption des molécules préalablement adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

Ces conclusions ont été proposées aussi par Summers et Robert [41] qui ont constaté que l'adsorption des substances humiques diminue dans le même sens que la température.

1.2.2.2.2. Influence du pH

De façon très générale, il a été constaté que le pH a un effet direct sur la capacité d'adsorption. Celle-ci, dépend essentiellement du pKa des composés aromatiques hydrosolubles [42-47] ainsi que de la matière organique naturelle MON [48-53]. Il a été montré particulièrement que la quantité d'espèces neutres présentes en solution ainsi que la charge de la surface de l'adsorbant dépendent, elles aussi, du pH.

Il est clair que le pH de la solution a un effet simultané aussi bien sur l'adsorbant, à travers les groupements fonctionnels, et sur l'adsorbant. De nombreuses études [16, 33, 42, 43] ont été effectuées dans ce sens afin d'examiner l'influence du pH sur l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques et/ou inorganiques.

L'étude menée par Ayele et al. [33] a montré que le pH n'affecterait pas l'adsorption des triazines sous leurs formes moléculaires. En revanche, une diminution du pH en dessous du pKa et du pH_{pzc} de l'adsorbant conduirait à une protonation de l'atome d'azote et donc à une diminution de l'adsorption à cause des interactions électrostatiques répulsives.

Dans un autre laboratoire, Daifullah et Girgis [34] sont arrivés à conclure que les rétentions des chloro et nitrophenols (mono et disubstitués) augmentent dans le même sens que le pKa et en sens inverse de la solubilité. Ces auteurs signalent, néanmoins, que l'adsorption de ces composés dépend, à la fois, des propriétés physico-chimiques des adsorbats et de celles de l'adsorbant notamment la surface spécifique, le volume poreux et la répartition poreuse de l'adsorbant.

Des recherches effectuées séparément par Fabre et al. [16] et Ayele et al. [43] ont montré de façon claire que les capacités d'adsorption de l'atrazine ($pK_a = 1,68$), obtenues aux pH 5 ; 6 et 10 (valeurs supérieures au pK_a) restent pratiquement constantes puisque ce pesticide existe majoritairement sous forme moléculaire.

1.2.2.2.3. Influence de la nature de l'adsorbant

De façon générale, une augmentation de la microporosité de l'adsorbant ainsi qu'un accroissement de l'aire spécifique, générerait des micropores de diamètres inférieurs et favoriserait, par conséquent, l'adsorption des molécules de tailles inférieures à celles des micropores [54].

Des études effectuées par Pelekani et Snoeyink [55] sur l'adsorption en mélanges binaires, du couple d'adsorbats (Bleu de Méthylène BM/méthylisobornéol MIB) dans une eau dépourvue de matière organique, ont montré que l'augmentation du réseau microporeux et du volume poreux réduiraient effectivement les effets de compétition.

Vu que l'hydrophobie est l'un des facteurs qui pourrait influencer considérablement l'adsorption, d'autres études ont été réalisées par Hu et al. [56] sur l'hydrophobie de certains pesticides. Ces auteurs ont consacré leurs travaux à la détermination du coefficient de partage *octanol/eau* (K_{ow}) qui est défini comme étant le rapport de la forme non ionisée d'un composé dans l'octanol et dans l'eau. Ce coefficient est habituellement utilisé comme paramètre de l'hydrophobie.

Ces auteurs ont réussi à faire des corrélations entre le logarithme de K_{ow} au logarithme du coefficient de Freundlich (K) qui est une indication de la capacité d'adsorption d'un composé donné sur un adsorbant donné. Pour l'ensemble des pesticides étudiés, il est apparu que le $\log K$ croît dans le même sens que $\log K_{ow}$.

Dans ce même contexte, Bharat et al. [57] ont constaté que l'adsorption est beaucoup moins intense avec le phénol qu'avec les composés phénoliques substitués où l'hydrophobie et le poids moléculaire sont plus importants.

L'effet des sels est relaté dans la littérature principalement à travers plusieurs études effectuées sur l'influence de la matière organique naturelle sur certains micropolluants organiques et/ou inorganiques.

Selon Randtke et Jepsen [58], contrairement aux molécules neutres, l'ajout de sels dans le système favoriserait davantage l'adsorption des molécules ioniques. A noter que plusieurs autres auteurs ont conclu que les cations et les anions n'ont que très peu d'effets sur l'adsorption de pesticides non ionisables tels que les triazines et le durion [33, 47,59, 60].

De son côté, Leclerc [61] a réalisé des expérimentations en étudiant les effets des cations divalents (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+}) sur l'adsorption de certains pesticides sur trois types de charbon actif en poudre (F400, picazine, acticarbone de ceca). Ces recherches effectuées à $\text{pH}=5,5$, ont montré que les cations divalents n'ont aucun effet sur l'adsorption de l'atrazine, contrairement au diuron où l'adsorption semble être légèrement affectée par cet ajout, qu'ils ont attribué à la formation de complexes avec les métaux très solubles. De plus ils ont constaté que les capacités d'adsorption de ces trois charbons actifs sont classées selon l'ordre suivant Ceca, Pica et F400.

Newcombe et al. [62] ont noté que l'adsorption de la MON a un effet significatif, à la fois, sur la réduction de l'aire de surface et sur le changement de distribution du volume poreux du charbon. En présence de molécules organiques naturelles, la diminution de l'adsorption de micropolluants, gouvernée par l'exclusion de taille, est expliquée par trois phénomènes distincts et complémentaires: la formation d'un complexe entre le micropolluant et la MON, La compétition directe pour les sites d'adsorption et le blocage des micropores par les molécules de hauts poids moléculaires.

Du fait des différentes possibilités de liaisons, les substances humiques n'existent pas seules dans le milieu aquatique. Plusieurs auteurs ont émis des hypothèses sur les éventuelles associations entre certains micropolluants organiques avec les substances humiques [16, 63, 64]. En effet, les pesticides comme les triazines peuvent pénétrer dans la conformation des substances humiques via des liaisons covalentes [65]. Selon Muller-Wegener [66], les interactions entre les substances humiques et non humiques se font par des mécanismes complexes de donneurs-accepteurs d'électrons.

En effectuant des études sur la compétition du couple (atrazine/colorant) sur un charbon actif fibreux de structure microporeuse, Pelekani et Snoeyink [67] ont conclu que les molécules du colorant dont le poids moléculaire est trois fois plus élevé que celles de l'atrazine réduisent fortement la capacité d'adsorption à travers le blocage des micropores de surface.

En utilisant trois types de charbon actif fibreux CAF de natures différentes, dans l'adsorption compétitive de quatre pesticides, Ebie et al [68] ont montré que la réduction de la capacité d'adsorption est due principalement au blocage des pores par les molécules préférentiellement adsorbées sur les CAF. En fonction de leurs natures, les réductions peuvent aller de 10 à 99 %.

De même, Morris et Newcombe [69] ont constaté qu'une adsorption préliminaire d'une petite quantité de MON sur un charbon actif à base de houille entraînerait des modifications significatives des propriétés inhérentes à la charge de la surface.

Dans ce même contexte, Al-Degs et al. [70] qui effectuaient une étude sur l'adsorption en mélanges ternaires de trois colorants anioniques (Jaune de Remazol / Noir de Remazol et Rouge de Remazol) suggèrent que la rétention des molécules du soluté principal conduit à la décroissance des sites de surface disponibles sur la surface du charbon actif et modifie, par conséquent, sa charge et sa chimie de surface.

Arrivés à ce stade de notre recherche bibliographique, il apparaît clairement et dans la plupart des études évoquées que les charbons actifs sous leurs différentes formes (CAP, CAG ou CAF) restent les plus utilisés dans le domaine de la dépollution des eaux. Malgré la grande efficacité de ces supports adsorbants, aussi bien envers les composés organiques que les métaux, ils restent confrontés, néanmoins, au coût exorbitant et à leurs pertes par oxydation pendant les cycles de régénération.

Ces différents inconvénients ont poussé plusieurs laboratoires dans le monde scientifique à essayer de préparer d'autres types de matériaux moins coûteux, disponibles et efficaces à base d'oxydes, de résines, zéolithes, phosphates, tufs, pouzollane, résines, diatomites, argiles. De nombreux d'autres laboratoires de différents horizons scientifiques, souvent pluridisciplinaires, se sont focalisés à préparer de nouveaux supports adsorbants

innovants à base d'argiles naturelles principalement les smectites. C'est ainsi qu'une nouvelle famille d'argiles pontées organo-inorganiques est apparue et utilisée principalement dans l'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques.

Dans la section suivante, nous présenterons les argiles et les (oxy)hydroxydes de fer en tant que matériaux de base utilisés dans la préparation de nos différentes matrices adsorbantes destinées essentiellement à l'adsorption compétitive de plusieurs couples d'adsorbats organo-organiques et organo-inorganiques. Dans cette partie, nous nous limiterons à présenter uniquement quelques définitions et structures relatives à ces matériaux précurseurs qui nous semblent importants dans la compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans les processus d'adsorption.

1.3. Argiles

1.3.1. Introduction

Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme «argile» n'a pas le même sens en mécanique des roches, en physique du sol, ou en poterie ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache donc une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux, qui sont eux de nature bien précise (à base de silicates) et dont la structure confère à ces matériaux des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec les molécules d'eau.

Les minéraux argileux qui appartiennent à la famille des phyllosilicates sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure est feuilletée. Selon la famille des minéraux argileux considérés, les particules les plus fines peuvent être constituées d'un feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets dont la taille reste très faible avec des valeurs de l'ordre de 2 à 5 μm ; ces dimensions qui sont caractéristiques des particules argileuses ne se retrouvent pas dans les autres minéraux.

Selon Gaombalet [71], le terme «argile» a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes et les sols. Les roches en contiennent une assez grande quantité de particules argileuses.

1.3.2. Structure des argiles

Les argiles proviennent essentiellement de l'altération et de la dégradation des roches (altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines). Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [72].

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées (c'est-à-dire dans lesquelles les atomes, solides à température ordinaire, sont régulièrement distribués).

L'interfeuillet est constitué de fluide (généralement par les molécules d'eau) qui assure une liaison électrochimique entre deux feuillets. Selon la nature des substitutions isomorphiques à la surface des cristallites, il existe différents types de liaisons interfeuillets.

Une particule d'argile résulte de l'empilement face-à-face de quelques cristallites élémentaires ; elle n'est formée parfois que d'une seule cristallite. Il arrive aussi que le terme cristallite soit lui-même employé pour désigner un empilement de plusieurs feuillets. Des différentes possibilités d'empilement des couches dans les feuillets, de substitutions isomorphiques, de liaisons interfeuillets et enfin d'arrangement spatial des cristallites résulte la grande diversité de structures et de propriétés des argiles. De façon générale, pour les minéraux argileux, il existe deux types de couches :

1.3.2.1. Couche tétraédrique

Elle est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets comme le montre la Figure 1.1 suivante :

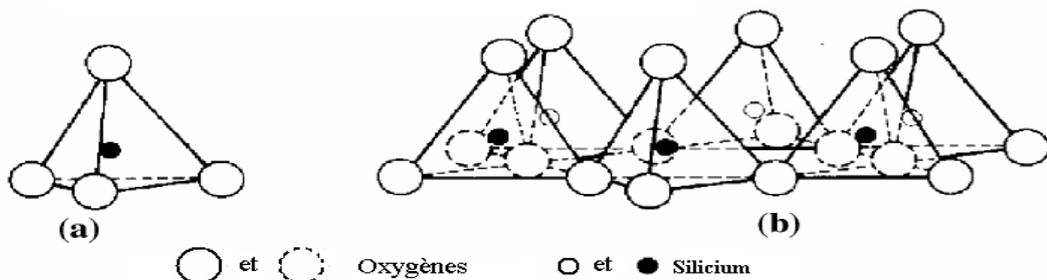


Figure 1.1 : a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal.[72]

1.3.2.2. Couche octaédrique

Elle est constituée par des octaèdres centrés par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyles OH^- (figure 1.2).

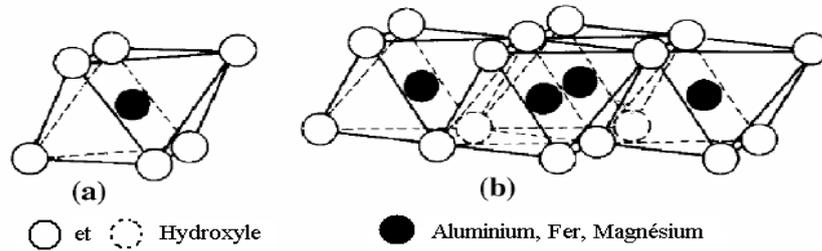


Figure 1.2 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [72].

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types :

- Le type de feuillets TO ou 1:1 est formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentites. Ces dernières étant beaucoup plus rares ;
- Le type de feuillets TOT ou 2:1 est formé d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T (Figure 1.3). Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites, smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables.

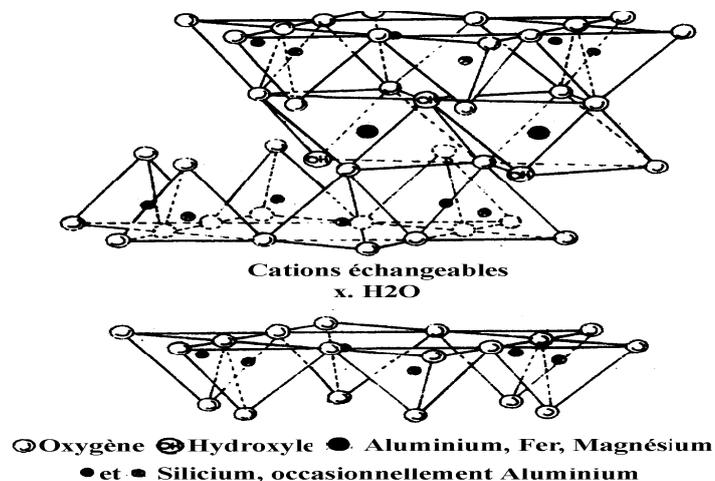


Figure 1.3: Structure de la montmorillonite TOT [73].

Dans chacun des deux feuillets décrits précédemment, le cation peut être remplacé par un cation de taille voisine (dans le site octaédrique ou tétraédrique), mais pas nécessairement de même valence. On parle alors de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité des feuillets est l'une des caractéristiques fondamentales des argiles.

L'électroneutralité est obtenue par adsorption de cations compensateurs à la surface des feuillets : cations (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ...) provenant du fluide. Par ailleurs, les bords des cristallites possèdent, eux aussi, des charges localisées car ils correspondent à des ruptures de liaisons. La charge des lamelles dépend alors du pH [73]: elle est négative en milieu basique et positive en milieu acide.

1.3.3. Argiles modifiées

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [74-78]. Le pontage des argiles réside en fait dans l'intercalation entre leurs feuillets des polycations hydroxy métalliques dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structures rigides, avec de grands espacements interfoliaires. Ces argiles intercalées sont préparées, grâce à l'échange ionique des cations interlamellaires Na^+ , K^+ et Ca^{2+} , avec des polymères hydroxymétalliques cationiques.

D'autres auteurs, par contre, ont choisi d'utiliser plutôt des ammoniums quaternaires comme cations organiques afin d'obtenir des supports organo-argileux organophiles.

La modification de ces argiles par intercalation a permis de préparer les argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants. De façon très globale, elles sont classées dans trois grandes catégories. Ainsi donc, il existe la famille des complexes inorgano-argileux en poudre CIAP (CIMP pour les complexes inorgano-montmorillonites), la famille des complexes organo-argileux en poudre COAP (COMP pour les complexes inorgano-montmorillonites) et la famille des complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP (COIMP pour les complexes organo-inorgano-montmorillonites).

Du point de vue application, les expérimentations et les études effectuées sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples des micropolluants organiques et/ou inorganiques sur ces nouvelles matrices adsorbantes innovantes sont nombreuses mais pratiquement inexistantes dans l'adsorption en systèmes multicomposés où l'effet compétiteur joue un rôle très important. C'est dans cette optique que nous nous proposons de réaliser cette étude qui s'inscrit globalement dans la continuité de plusieurs autres travaux scientifiques antérieurs relatifs à la préparation, à la caractérisation et à leurs utilisations dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples.

Ainsi donc, l'objectif primordial est d'utiliser ces argiles pontées organophiles dans l'adsorption compétitive en mélanges binaires de plusieurs couples d'adsorbats (organiques/organiques) et/ou (organiques/inorganiques) de natures différentes.

Dans ce qui suit, nous rapporterons brièvement, pour chaque famille d'argiles intercalées suscitées et par ordre chronologique, les résultats de certaines études relatives à la synthèse, à la caractérisation et à l'adsorption de micropolluants organiques et/ou inorganiques sur ces matériaux innovants à base d'argiles.

1.3.3.1. Complexes Inorgano-Argileux (CIAP)

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens selon la nature des polycations métalliques. Tous les matériaux résultants, appelés communément argiles intercalées soumis à des calcinations donneraient des argiles pontées bien expansées par les piliers de grappes d'oxydes métalliques [78].

Ces argiles pontées qui sont très stables thermiquement se caractérisent généralement par de grandes distances basales, de fortes acidités et des propriétés texturales très importantes (surfaces spécifiques et réseaux microporeux importants). Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels, que nous désignerons par la suite par Complexes Inorgano- Argileux en Poudre (CIAP) a connu une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption notamment envers les polluants inorganiques (métaux lourds en particulier).

Du point de vue application, les supports catalytiques les plus fréquemment utilisés dans le domaine catalytique sont surtout ceux à base d'aluminium (Matsuda et al. [79], Figueras et al. [80], Barrault et al. [81], Morfis et al. [82], Issaadi et al. [83], Pankaj et al. [84], Timofeeva et al. [85], Catrinescu et al. [86]. D'autres types d'intercalations ont été effectués avec des polycations hydroxy ferriques (Kantam et al. [87], Lataief et al. [88], Mishra et al. [89], Timofeeva et al. [85], Catrinescu et al. [86]).

Plusieurs autres travaux rapportent des informations sur la synthèse des smectites à piliers de titane et leurs emplois en tant que supports catalytiques (Khalfallah et al. [90], Chihiro et al. [91], Martinez-Ortiz et al. [92], Belaraoui et al. [93], Neelam et al. [94], Kanattukara et al. [95], Huang et al. [96]).

Dans ce même contexte, quelques autres supports catalytiques ont été préparés en intercalant des polyoxycations à base de chrome (Tzou et al. [97], Bodman et al. [98], Mishra et al. [89], Tomul et al. [99]) et à base de zirconium (Moreno et al. [100], Issaadi et al. [101], Singh et al. [102, 103], Kanattukara et al. [95, 104]).

1.3.3.2. Complexes Organo-Argileux (COA)

De nombreuses études ont été effectuées pour préparer plusieurs types de complexes organo-argileux en poudre (COAP) hydrophobes et organophiles en intercalant des montmorillonites, illites, muscovites ou des sépiolites par des cations organiques de natures et tailles diverses. Les différentes matrices préparées ont été utilisées dans l'adsorption de plusieurs composés organiques hydrosolubles.

C'est ainsi que Yilmaz et Yapa [105] ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des cations d'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTAB) a manifesté de fortes affinités vis-à-vis le phénol avec des capacités d'adsorption de l'ordre de 40 mg/g.

Dans le même contexte, Li et al. [106] se sont intéressés à la préparation d'une montmorillonite intercalée par plusieurs tensioactifs : octyltrimethylammonium de bromure (OTAB), dodecyltrimethylammonium de bromure (DTAB), cetyltrimethylammonium de bromure (CTAB) et stearyltrimethylammonium de bromure (STAB), et leurs applications dans l'adsorption d'un colorant anionique (rouge de Congo). Ces auteurs ont constaté que la montmorillonite intercalée par le CTAB s'est avérée plus efficace par rapport aux autres matrices adsorbantes.

L'étude effectuée par Seung et al. [107] révèle que les natures du surfactant et l'ion interchangeable de la montmorillonite ainsi que le temps de traitement sont les principaux facteurs dans le développement des complexes organo-argileux.

De leur part, Sanchez et al. [108] ont étudié l'adsorption des pesticides (penzole, linuron, atrazine et metalaxyl) sur plusieurs argiles (montmorillonite, illites, muscovite, sepiolite et palygorskite) modifiées par un tensioactif cationique : octadecyltriméthylammonium de bromure (ODTMA). A travers les résultats obtenus, il a été remarqué que les capacités d'adsorption des pesticides sur les argiles modifiées dépendent de degrés d'intercalation de tensioactif dans l'espace interfoliaire de l'argile. De plus, ils ont constaté que les coefficients de partage des pesticides étudiés ont été très élevés dans le cas de la kaolinite et les plus faibles pour la montmorillonite.

Pour leur part, Zhou et al. [109] ont constaté aussi que l'adsorption du p-nitrophénol ($pK_a=7,16$) sur une montmorillonite modifiée par des cations HDTMA⁺ n'est satisfaisante que pour des valeurs de pH entre 7,15 et 7,35 (pH proches de la neutralité).

En utilisant le tetrabutylammonium (TBA) comme agent intercalant de la montmorillonite, Akçay et al. [110] ont montré qu'il était possible d'éliminer le pentachlorophenol par adsorption en solution aqueuse. A travers les différents résultats obtenus, ils ont pu montrer que la rétention de pentachlorophenol est de type chimique et physique avec des valeurs des énergies négatives (réaction exothermique) et que les résultats ont été bien ajustés par les modèles de Freundlich et Dubinin-Randushkevich.

Globalement, les différents supports adsorbants COAP préparés ont manifesté de fortes affinités adsorbant-adsorbat. Malgré leurs grandes efficacités à éliminer les polluants organiques, ces différentes matrices COAP se sont avérées, néanmoins, thermiquement instables. C'est pourquoi, certains autres laboratoires se sont orientés à préparer d'autres supports appelés communément Complexes Organo-Inorgano Argileux en poudre (COIAP) à base d'argiles intercalées.

En raison de leurs propriétés hydrophobiques et organophiles très importantes et leurs stabilités thermiques, ces argiles modifiées mixtement ont suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs ces dix dernières années comme nous le montrons dans la section suivante.

1.3.3.3. Complexes organo-inorgano-argileux COIA

De façon générale, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit toujours à la formation des complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP). Ces derniers sont préparés initialement par l'insertion de gros polycations métalliques dans les espaces interlamellaires des montmorillonites homoioniques sodiques afin d'obtenir des matrices dites inorgano-argileuses.

La co-adsorption des molécules de tensioactif sur les piliers confère à ces matrices solides des propriétés encore plus hydrophobes et organophiles (Figure 1.4). Cette hydrophobie des matrices COIAP s'explique par les différentes orientations des molécules de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation. Il a été montré, dans plusieurs travaux antérieurs [111-114], que la majeure partie des molécules tensioactives, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres et dépendent du type et des conditions de l'intercalation.

Dans ces conditions, il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes du tensioactif et les piliers métalliques interfoliaires qui assurent le grand espacement interlamellaire de la montmorillonite.

A partir de cette approche, plusieurs auteurs, de différents laboratoires et horizons scientifiques, ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains micropolluants organiques hydrosolubles susceptibles de contaminer les eaux.

C'est ainsi que des argiles COIAP à piliers d'aluminium et co-adsorbées par des molécules de bromure de cetyltriméthylammonium (notées COIAP-Al) [115-122] ont été utilisées dans l'adsorption des composés phénolés [116-118], de pesticides [119, 120], de colorants [121] et des acides humiques [122].

D'autres types de supports COIAP à piliers de fer (notés COIAP-Fe) [123] et à piliers de titane (COIAP-Ti) ont été également employés dans l'adsorption de certains composés organiques [124].

Dans tous les cas, il a été montré à travers les différents résultats obtenus, que :

- la co-adsorption de toutes ces argiles intercalées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs en poudre commerciaux utilisés jusqu'ici.
- plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie de l'adsorbant sont élevées.
- les complexes organo- inorgano-argileux (COIAP) adsorbent plus et sont plus performants que les complexes organo-argileux (COA) et les inorgano- argileux (CIA).
- l'efficacité de l'adsorption des supports COIAP est fonction de la nature de la chaîne hydrocarbonée et non pas de la surface spécifique comme dans le cas du charbon actif
- la réactivité des polluants organiques utilisés varie en fonction de l'agent intercalant et de la nature des chaînes hydrocarbonées co-insérées.

A ce stade de notre étude bibliographique, nous jugeons utile de préciser que tous les complexes organo-inorgano-argileux préparés jusqu'ici ont été utilisés sous forme de poudre (COIAP) uniquement en mode discontinu dans les différents tests d'adsorption. Leurs utilisations en systèmes dynamiques sur lits fixes nécessitent une mise en forme de leurs particules fines afin d'éviter les phénomènes de pertes de charge, phénomènes de paroi et les chemins préférentiels. C'est pourquoi, d'autres études ont été orientées essentiellement vers la mise en forme de ces supports COIAP.

A ce titre, des essais de mise en forme basés sur la granulation et l'encapsulation de ces particules fines de COIA ont été réalisés parallèlement dans le même laboratoire où nous effectuons cette présente étude. C'est ainsi que Cheknane et al. [4, 125] ont réussi à agglomérer les poudres des complexes organo-inorgano-argileux à base d'aluminium (notés COIAP-Al) en granulés (notés COIAG-Al) de tailles uniformes et consistants en utilisant le processus de la granulation humide. Utilisés dans les tests d'adsorption envers deux colorants cationiques (le jaune basique 28 et le vert malachite), ces grains COIAG-Al se sont montrés très efficaces aussi bien en système discontinu qu'en mode continu.

En même temps et dans le même laboratoire, une autre méthode de mise en forme basée sur l'immobilisation de ces particules fines dans un gel d'alginate a été utilisée par Lezehari et al. [3] pour préparer des billes sphériques gélifiées de différentes tailles. Celles-ci, utilisées comme biosorbants en adsorption dans des systèmes discontinus puis en modes continus vis-à-vis du pentachlorophénol et safranine (un colorant cationique), se sont avérées très performantes.

En mélanges binaires, Bouras et al. [123] ont utilisé deux supports de type (COIMP-Al, COIMP-Fe) dans l'adsorption en mélange du couple (pentachlorophénol PCP/acides humiques AH). Les résultats obtenus ont montré que la rétention des molécules de PCP sur les supports COIMP-Me est fortement influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et le poids moléculaire sont très élevés.

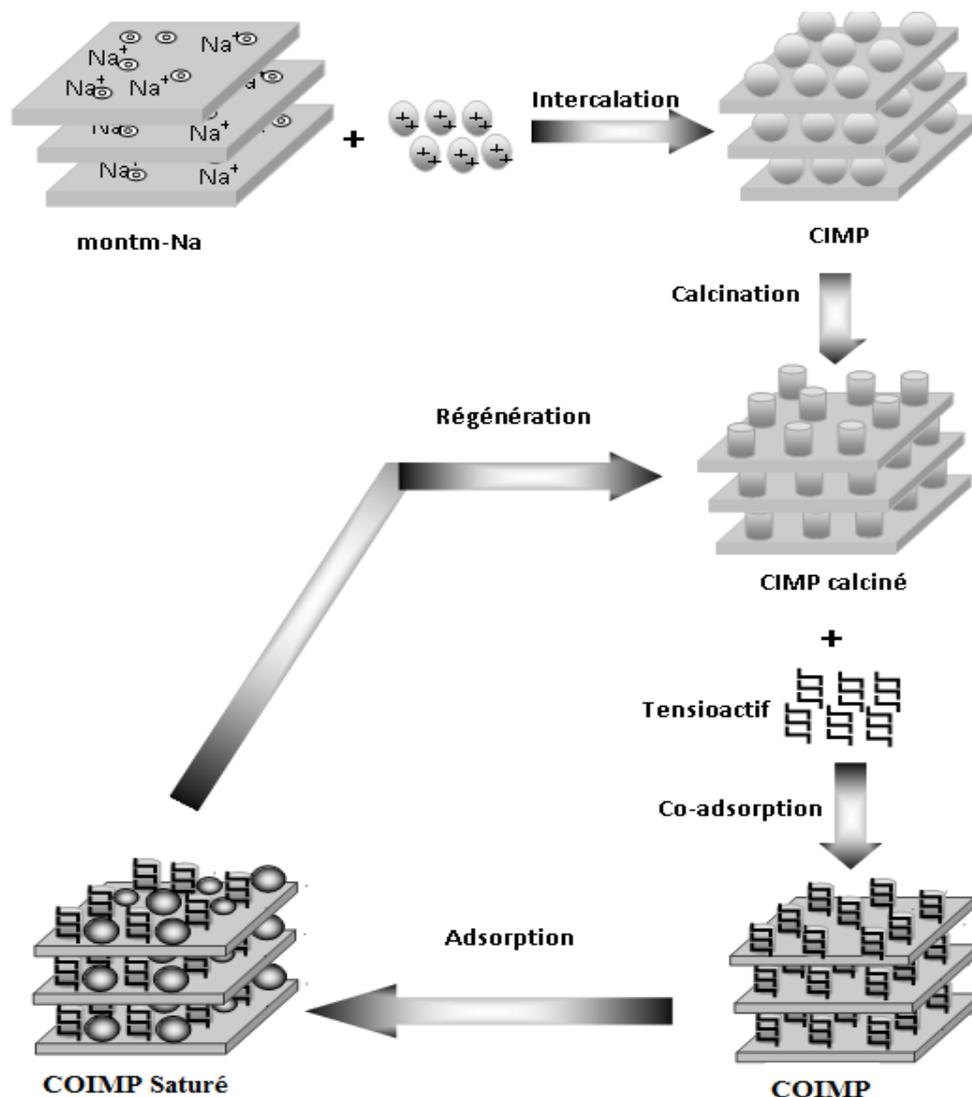
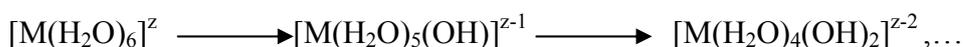


Figure 1.4. Méthodes de préparation des argiles pontées [78].

1.4. Oxyhydroxides métalliques

1.4.1. Hydrolyse des métaux

Les premières recherches relatives à l'étude de l'hydrolyse des cations ont débuté dès le début du XX^{ème} siècle [78]. En effet, les premiers travaux sur l'hydrolyse des cations et en particulier sur l'atome de chrome ont permis de conclure, à l'époque, que les espèces polynucléaires pourraient se former à partir des monomères simples. A cette même période, déjà, un concept nommé "aquo-acidité" fut proposé dans lequel l'hydrolyse des cations a été envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau selon la séquence suivante :



A partir de 1950, Sillen et ses collaborateurs à Stockholm [126], se sont intéressés à nouveau à l'hydrolyse des cations de certains métaux. Déjà en 1959, ils orientèrent toutes leurs recherches sur l'identification des différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableau périodique.

A travers les résultats obtenus et en fonction du pH du milieu, ils ont proposé deux catégories d'espèces suivantes :

- ✓ En milieu acide: $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $Si(OH)_4$, $PO(OH)_3$, $SO_3(OH)^-$, ClO_4^- .
- ✓ En milieu basique: $[Mg(H_2O)_5(OH)]^+$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, ..., etc.

En s'appuyant sur ces résultats, ils considéraient que la variation des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre de coordination. De plus, le phénomène « hydrolyse-polymérisation-précipitation » des différentes espèces métalliques est conditionné en général par le rapport molaire d'hydroxylation noté "r" et qui s'écrit de la manière suivante : $r = OH/Métal$ (ou H/Ti dans le cas du titane).

Par la suite, de très nombreux auteurs se sont intéressés particulièrement à la chimie en solution de l'aluminium trivalent. Ainsi donc, plusieurs modèles ont été proposés afin de déterminer, à la fois, la structure et la composition de ces espèces polymériques.

L'étude effectuée par Baes et Mesmer [127] sur la chimie de l'aluminium dans l'eau a permis tout de même de proposer fidèlement les espèces suivantes :

- ✓ cinq monomères : Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- ✓ trois polymères: $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{13}]^{18+}$
- ✓ un précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

Dans ce contexte, d'autres travaux plus approfondis ont essayé de relier la structure de ces polymères à celles des hydroxydes d'aluminium cristallisés qui existent dans la nature principalement sous forme de gibbsite et bayérite [78]

Pour le fer, la phase hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui existe sous forme de gels ferriques (ferrihydrites) est instable. Elle se déshydrate spontanément quelle que soit la température et se cristallise généralement en oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) ou en oxyhydroxyde $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite). C'est pourquoi les polycations hydroxy ferriques qui sont très labiles et beaucoup moins connus pourraient évoluer très facilement, d'abord, sous forme de colloïdes puis se transformer par la suite sous forme de ces deux variétés suscitées.

Contrairement à l'aluminium où l'on peut avoir des phases solides sous différentes variétés cristallines (bayérite, gibbsite), seuls quelques polycations hydroxyferriques sous forme de dimères et trimères ont pu être caractérisés et identifiés uniquement dans les solutions très acides à des $\text{pH} < 1,5$. D'autres espèces de types $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}_2\text{O}]^{4+}$ ont été, elles aussi, mises en évidence [128].

Pour l'élément titane, les cations tétravalents subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide à cause de leur charge élevée. Ainsi donc, l'ion $\text{Ti}(\text{IV})$ pourrait exister même à $\text{pH} = 0$ sous la forme $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ en équilibre avec le complexe $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. La littérature scientifique, en revanche, ne nous offre que très peu de données relatives à la condensation en solution du titane (IV) exceptée celle concernant un octamère $[\text{Ti}_8(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ dont la structure reste néanmoins mal connue [128].

Il est connu aujourd'hui que le cation Ti(IV) est très polarisant et pourrait, à ce titre, former facilement l'hydroxyde stable $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Sa déshydratation spontanée par oxolation conduirait donc à la formation de l'oxyde TiO_2 qui mènerait soit à la phase la plus stable (rutile) soit à la phase métastable (anatase) selon la série de réactions suivantes :



1.4.2. Complexes hydroxy-ferriques polycationniques

Les travaux relatifs à l'hydrolyse de l'ion ferrique ont été établis par de nombreux chercheurs et ont permis de proposer différents complexes d'hydroxydes de fer avec leurs formules chimiques. C'est dans ce contexte que Spiro et al. [129], en se basant sur la méthode dite "gel filtration", ont pu mettre en évidence la composition chimique du polymère $[\text{FeO}_{0,75}\text{OH}(\text{NO}_3)_{0,75}]^{0,25+} \cdot 0,36\text{H}_2\text{O}$ dont le réseau est constitué principalement par l'association des unités $[\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6]$ liés entre elles par des ponts oxygénés.

Le modèle structural de ce polymère qui est appelé "Saltman-Spiro-Ball" est représenté par la Figure 1.5 suivante:

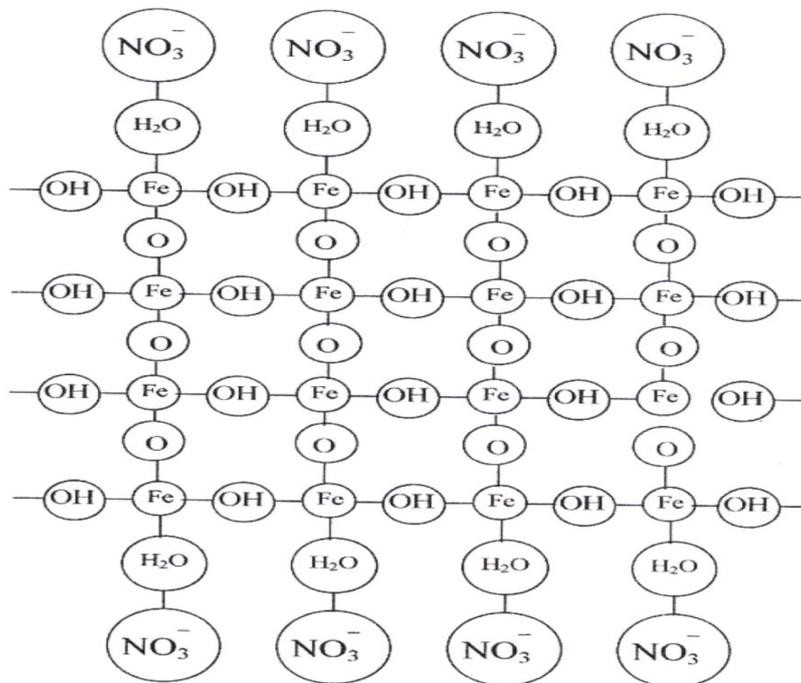


Figure 1.5: Structure du polymère hydroxyde de fer selon le modèle «Saltman Spiro-Ball»

[129].

Il est à signaler à ce passage qu'au cours de la préparation de ces espèces polycationiques, la couleur de la solution polymérique change du jaune vers le rouge brun foncé en passant par l'orange au fur et à mesure que le rapport molaire OH/Fe augmente. Ce changement de couleur inductible ainsi que l'absence du précipité indiquent bien la continuité de la réaction de polymérisation [129].

En se basant sur la microscopie électronique et au gradient de densité, Murphy et al. [130] ont réussi à mettre en évidence l'existence d'un polycation sphérique sous forme de bâtonnet de 2 à 6 sphères. Dans cette même étude, ils ont constaté que le poids de ce polycation augmente en fonction du vieillissement de la solution hydroxy-ferrique.

Plus tard, Martin et al. [131] ont proposé un autre type de complexe polycationique. Il s'agit du complexe trinuécléaire-chlorure du trihydrohexacetyl d'oxyde ferrique de formule $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_9]^+\text{Cl}^-$ dont l'atome d'oxygène central est entouré par trois atomes de fer occupant les sommets d'un triangle équilatéral et restent liés par des ponts d'acétate dont la structure est représentée par la Figure 1.6 suivante :

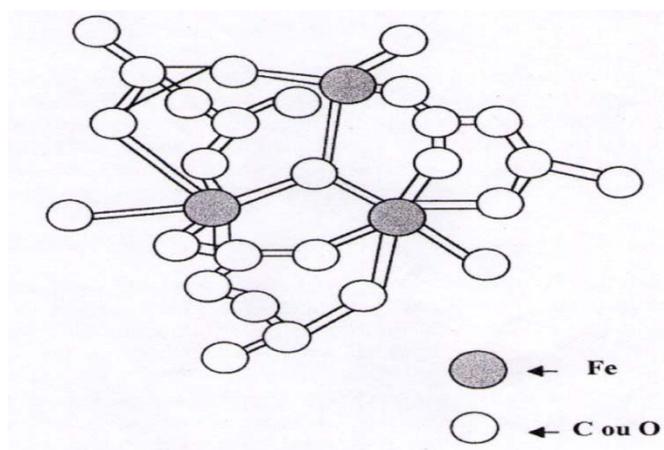


Figure 1.6 : Structure du complexe hydroxy ferrique selon Martin et al [131]

A l'aide de la méthode de l'ultracentrifugation, Spiro et al. [129] ont proposé un autre complexe polymérique de formule $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_9)_{9-x}]_n$ (avec x varie de 2,3 à 2,5 et $n = 900$). Ces espèces polynucléaires augmenteraient du point de vue taille et poids moléculaire et se précipiteraient, par la suite, sous forme (oxy)hydroxydes ferriques $[\text{FeOOH}, \text{Fe}_2\text{O}_9]$ ou sous forme oxydes de fer.

Il n'est pas dénué d'intérêt de préciser, à ce stade de notre étude, que les (oxy)hydroxydes de fer naturels résultent essentiellement de l'altération de certains minéraux ferromagnésiens : Les formes ioniques, solubles ou complexées, sont minoritaires sauf dans les sols très acides ou mal aérés comme les sols poldzologiques [132].

Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer pourrait se transformer rapidement sous forme (oxy)hydroxydes insolubles. L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend essentiellement de la quantité de la matière organique présente dans le milieu et peut freiner le processus de cristallisation. Dans de telles conditions, la forme ionique Fe^{3+} pourrait évoluer vers les ions hydroxylés complexes $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ voire les hydrates ferriques amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui s'associeraient aux argiles et joueraient, par conséquent, le rôle de cation de liaison au sein des agrégats argile-fer-humus [133].

En milieu réducteur, par contre, où le pH est acide et le potentiel redox est faible, l'ion Fe^{2+} , soluble et échangeable, pourrait exister en quantité considérable.

De façon générale, les composés oxygénés de fer divalents ou trivalents sont très répandus dans la nature. Du fait de leur non toxicité et de leur bas coût de production, ces matériaux restent extrêmement importants et trouvent leurs applications pour de nombreuses industries ainsi qu'en chimie de l'environnement où ils pourraient être utilisés comme adsorbants ou oxydants.

Ainsi donc pour le fer, il existe deux formes cristallines principales :

- ✓ la forme goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$).
- ✓ la forme hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui résulte d'une cristallisation rapide, à températures élevées, en absence de la matière organique complexante [133].

Dans le milieu naturel, les contaminants inorganiques existants sous forme de traces sont souvent présents à des concentrations trop faibles pour permettre leurs précipitations au sein de minéraux solides. La répartition dans la phase particulaire est donc souvent gouvernée par la sorption à la surface des minéraux. En effet, les groupes hydroxyles présents sur les surfaces des différents minéraux des sols sont considérés comme étant les sites d'adsorption privilégiés les plus abondants et les plus réactifs. [132].

1.4.2.1. Goethite

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.

Dans sa structure orthorhombique, les oxygènes et hydroxyles forment des couches à empilement hexagonal compact alors que les cations de fer III remplissent la moitié des cavités octaédriques comme le montre la Figure 1.7 ci-dessous. Le polymorphe à empilement non compact, moins stable, est la lépidocrocite γ -FeOOH [134].

Du point de vue formation, elle 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 les facteurs favorables à sa formation [133].

1.4.3. Adsorption sur les (oxy)hydroxydes

Globalement, l'adsorption des métaux sur les (oxy)hydroxydes de fer s'effectue en deux phases :

- ✓ une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par
- ✓ une diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes puis rétention.

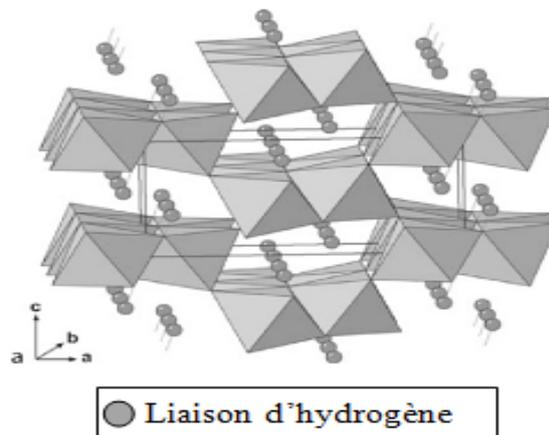


Figure 1.7 : Structure de la goethite selon Schwertmann et Cornell [135].

Plusieurs travaux ont montré l'importance des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présentes dans les écosystèmes.

Certaines études [135, 136] ont montré que les (oxy)hydroxydes de fer (probablement les ferrihydrites $\text{Fe}_5 \text{OH}_8 4\text{H}_2\text{O}$) présents dans les couches internes du sol pourraient adsorber en quantités considérables les éléments Sr, Cs, Pb et U avec des coefficients de distribution compris entre 10^3 et $10^{4,7}$. Il a été montré, par ailleurs, que le cobalt radioactif Co omniprésent dans l'environnement, éventuellement combiné au complexe EDTA, peut lui aussi être immobilisé par la goethite du sol.

Comme les (oxy)hydroxydes de fer se caractérisent par des stabilités hydraulique et physique importantes, ils ont été très utilisés, ces dernières années, comme lits filtrants dans le domaine de traitement des eaux. Pour éliminer les arsenates par exemple, certains auteurs [132, 137] ont utilisé des cristaux d'akaganéite lyophilisés après oxydation de As^{III} en As^{IV} par l'oxyde de manganèse.

Dans une autre étude, Phillips et al. [138] ont pu identifier la goethite, l'akaganéite et la sidérite dans la composition d'une barrière de fer installée en vue d'éliminer l'uranium de certaines eaux de surface.

De leur côté, Jacobi et Reichenbach selon Cornell [139] ont utilisé une tonne d'un géomatériau composé de grains d'argiles broyés, de ciment, de fer et d'aluminium en vue d'éliminer 130 kg de métaux lourds par adsorption. Dans ce processus, il a été montré que le fer métallique se transforme totalement en oxydes de fer concentrés en métaux lourds.

Cooper et al. [140] pour leur part, ont conclu que le zinc pourrait être immobilisé durant le processus de réduction de la goethite soit par une bactérie marine (shewanella putréfaciens) soit par incorporation du $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ dans la sidérite ou la goethite bien cristallisée.

En s'intéressant à purifier des eaux usées, Dayton selon Cornell [139] a utilisé la magnétite Fe_3O_4 chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entrainement de la matière organique.

Dans une autre étude relative à l'adsorption compétitive des AH et phosphate sur une goethite, Antelo et al. [141] ont montré clairement que l'adsorption des AH dépend, à la fois, du pH et de la force ionique de la solution. Dans cette étude, il a été constaté que la présence du phosphate en tant que co-adsorbat diminuerait de 20 à 30 % l'adsorption des AH sur la goethite alors que la présence des AH défavoriserait la rétention du phosphate avec une diminution de 45%.

1.5. Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques l'équilibre existant entre la phase liquide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase liquide jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné.

1.5.1. Systèmes monocomposés simples

Plusieurs auteurs ont cherché à établir des relations entre la concentration d'un soluté en phase liquide avec sa concentration en phase solide qui dépend de la température, de la nature de l'adsorbat, de l'orientation et de la perfection du réseau cristallin et de la propriété chimique de la surface du matériau [142, 143].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la quantité de l'espèce adsorbée (q_e) par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). La quantité de l'espèce adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la quantité maximale adsorbable q_m , ce qui définit le taux de recouvrement.

La relation obtenue par un bilan de matière appelée "isotherme d'équilibre" s'écrit de la manière suivante:

$$Q_e = \frac{V}{m} \times (C_0 - C_e) \quad \text{Eq.1.1.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

V: le volume de solution (L)

m: la masse du solide adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg.L^{-1})

C_e : la concentration résiduelle en soluté dans la phase liquide (mg.L^{-1}).

De nombreux auteurs, dont Giles et al. [144], ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée, à la fois, sur leurs formes et sur leurs pentes initiales. Les travaux de Hinz [145] et plus récemment celles de Limousin et al. [146] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification.

- La forme H, dite haute affinité
- La forme L, dite Langmuir
- La forme C, dite de partition constante
- La forme S, dite sigmoïdale

Il est à noter que les formes L et H sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur charbons actifs.

La forme H est un cas particulier de la forme L où la pente initiale est très élevée. C'est le cas lorsque le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe ce qui suggère une saturation progressive du solide quand C_e tend vers zéro. La pente de l'isotherme est constante.

La forme "S" présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsqu'une première couche de soluté est d'abord adsorbée suivie par l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires.

La forme "C" est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas le plus rencontré dans le domaine de l'adsorption sur les argiles.

Hinz [145] propose une autre interprétation des données expérimentales en traçant directement le coefficient de distribution ($K_d = q_e/C_e$) en fonction de (q_e) en échelle linéaire ou logarithmique, notamment lorsque les expérimentations sont effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentrations.

1.5.1.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [147]. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie de la même manière. Les hypothèses sont les suivantes :

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

La description mathématique de cette isotherme est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^n \quad \text{Eq.1.2.}$$

Le coefficient K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$) [148].

1.5.1.3. Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, celui de Langmuir est prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant [149].

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Adsorption de soluté en sites localisés et d'une seule molécule par site,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées.

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

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq. 1.3.}$$

Où

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption (L/g).

1.5.1.4. Modèle de Redlich-Peterson

Ce modèle est utilisé dans les systèmes monosolutés simples à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature car il peut s'appliquer sur une large gamme de concentrations [145, 146, 148, 150-154].

De plus, ce modèle empirique utilise la combinaison des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale [155], le modèle a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante [148, 152, 154]:

$$Q_e = \frac{A \times C_e}{[1 + k_L \times (C_e)^n]} \quad \text{Eq. 1.4.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

A et K_L : les constantes de Redlich-Peterson,

K_L : la constante de Langmuir (en L.mg^{-1}) correspondant à A/q_m du modèle précédent.

n: le coefficient de Freundlich.

1.5.1.5. Modèle de Langmuir-Freundlich

L'expression dite de «Langmuir-Freundlich» à trois paramètres, pour un système monocomposé simple, est également citée dans la littérature scientifique [145, 148]. Elle est de la forme :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(K_L \times C_e)^n}{[1 + (k_L \times C_e)^n]} \quad \text{Eq. 1.5.}$$

A noter que ce modèle est cité par Limousin et al [151] sous une forme différente :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{1 + (k_L \times C_e)^n} \quad \text{Eq. 1.6.}$$

Où

K_L : représente la constante de Langmuir (en $L.mg^{-1}$) correspondant à (A/q_m) du modèle précédent.

n : représente le coefficient de Freundlich.

1.5.1.6. Modèle de Sips ou Koble-Corigan

Le modèle de Sips qui est très peu cité dans la littérature [148,156] est désigné parfois sous l'appellation «Koble-Corrigan» [153]. Ce modèle qui est mieux validé lorsque $n > 1$ s'écrit généralement de la de la manière suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{(1 + k_L \times C_e^n)} \quad \text{Eq. 1.7.}$$

1.5.2. Systèmes multicomposés (adsorption compétitive)

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés en mélanges, mais aussi pour évaluer les éventuelles modifications qui pourraient apparaître dans les capacités maximales d'adsorption. Ces modèles sont purement théoriques et dérivent le plus souvent des relations d'équilibre notamment ceux des systèmes monocomposés simples.

En systèmes multicomposés, l'application des différents modèles de compétition nécessite donc la détermination préalable des paramètres d'équilibre, comme q_{mi} et $K_{L,i}$ (obtenus par l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et n_i (déduts du modèle de Freundlich), de chaque adsorbat présent dans les systèmes monosolutés simples.

Dans cette présente étude, nous nous proposons donc de présenter les modèles de compétition les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

1.5.2. 1. Modèle compétitif de Freundlich (Sheindorf)

L'équation de ce modèle qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développée et utilisée par Sheindorf et al. [157] qui l'ont présenté sous la forme suivante :

$$Q_i = K_{fi} C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i - 1} \quad \text{Eq. 1.8.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_i, n_i : les constantes de Freundlich de l'adsorbat (i) en système monocomposé simple

N : le nombre de composés présents dans le mélange

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

Les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibres calculées par ce modèle, pour deux couples d'adsorbats (phénol, bromo-4 phénol) et (benzène, sulfonate de sodium) ont montré de bonnes corrélations. Cette expression nécessite, néanmoins, d'autres expressions pour déterminer surtout les coefficients a_{ij} qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j.

1.5.2.2. Modèle de Freundlich étendu

Ce modèle qui a été proposé initialement par Fritz and Schluender [158] cité par Aksu et al. [159] ensuite par Yesuf et al. [160] est empirique. Il est étendu à partir du modèle de Freundlich en combinant les constantes obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec d'autres constantes corrélatives liées aux systèmes multicomposés. Le modèle a pour équation les formules suivantes :

$$\text{Pour le soluté 1 : } Q_{e1} = \frac{K_{f1} C_{e1}^{1/(n_1+x_1)}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 C_{e2}^{z_1}} \quad \text{Eq. 1.9.}$$

$$\text{Pour le soluté 2 : } Q_{e2} = \frac{K_{f2} C_{e2}^{1/(n_2+x_2)}}{C_{e2}^{x_2} + y_2 C_{e1}^{z_2}} \quad \text{Eq. 1.10.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_{ei} : la concentration en phase liquide du composé i (mg.L^{-1})

Q_{ei} : la concentration en phase solide du composé i (mg.g^{-1})

K_{Li}, n_i : les constantes de Freundlich du composé i en solution monocomposé simple

Les paramètres $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ représentent les constantes du modèle de Freundlich étendu pour le premier et le deuxième composé.

CHAPITRE 2

Matériels et Méthodes Expérimentales

2.1. Introduction

Dans cette partie pratique de notre travail, qui fait suite aux nombreuses études antérieures initiées dans le même laboratoire [78, 114, 119, 120, 123, 125, 161, 162, 163], nous nous sommes proposés, en premier lieu, de préparer trois types de complexes organo-inorgano-montmorillonites en poudre hydrophobes et organophiles intercalés initialement par des polycations à base de fer (COIMP-Fe), d'aluminium (COIMP-Al), ou de titane (COIMP-Ti).

Comme nous pensons qu'il y aurait durant les opérations d'intercalation des éventuelles néoformations de certains (oxy)hydroxydes métalliques qui coexisteraient avec les argiles intercalées notamment ceux à base de fer, nous avons jugé utile de synthétiser deux autres (oxy)hydroxydes ferriques de type goethite (α -FeOOH) et oxyhydroxyde de fer amorphe (HFO). En effet, il a été constaté antérieurement lors de la préparation des montmorillonites à piliers de fer (CIMP-Fe) et de titane (CIMP-Ti), la néoformation de précipités plus ou moins amorphes qui viendraient s'ajouter aux masses initiales de ces argiles intercalées les rendant ainsi plus hétérogènes.

Dans le seul but de confirmer ou d'infirmer la coexistence de ces précipités cristallins et amorphes dans nos complexes inorgano-montmorillonites CIMP-Fe et CIMP-Ti, nous nous sommes focalisées à explorer et analyser davantage la nature de ces supports solides. Nos soupçons sont justifiés dans la mesure où les analyses effectuées antérieurement par DRX ont montré, elles aussi, que les différentes raies de ces argiles intercalées notamment celles de d(001) n'apparaissent pas aussi intenses que celles obtenues avec les argiles intercalées à l'aluminium. C'est pourquoi, nous avons effectué plusieurs caractérisations (DRX avec analyse élémentaire MEB, IRTF, ATD/TG et Zétamétrie) afin d'apporter des éléments de réponse quant à la nature de ces argiles à piliers inorganiques soupçonnés d'être hétérogènes.

2. 2. Préparation des adsorbants

2.2.1. Traitement préliminaire de la bentonite

La bentonite brute utilisée dans toutes les expériences de ce travail provient du même lot extrait du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 2.1 suivant:

Tableau 2.1: Composition chimique de la bentonite brute utilisée [78]

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
% (en poids)	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

Dans le but d'éliminer les phases cristallines indésirables (quartz, calcite, feldspath, ...etc.) et rendre cette argile homoionique sodique, nous avons procédé à une purification par traitement sodique qui est réalisée selon la procédure suivante [78, 162]:

- 1- Nous dispersons une masse de 500 g de bentonite brute dans 5 L d'eau distillée que nous soumettons à une agitation pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- 2- Après une décantation prolongée d'environ 8 h, l'eau surnageante est remplacée par un même volume d'une solution de chlorure de sodium (1N). Cette opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4 h, afin de s'assurer de l'homoionisation sodique totale de la bentonite initiale. Cette étape est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée dans le seul but d'éliminer l'excès des ions chlorures encore présents dans la suspension argileuse. Dans ce cycle d'opérations, chaque lavage est effectué après une agitation de 4 h suivie d'une décantation de 24 h.
- 3- La suspension montmorillonitique ainsi obtenue est mise dans plusieurs éprouvettes de 2 L afin de réaliser la séparation granulométrique humide. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2 µm ont été réalisés à une profondeur de 10 cm de la surface libre après 8 h de repos grâce à la pipette de "Robinson-Kohn". Cette opération est effectuée autant de fois que nécessaire, jusqu'à épuisement total de la montmorillonite. La séparation solide-liquide est réalisée en utilisant une centrifugeuse type "MWLT 62" ce qui permet de récupérer la fraction réelle de la montmorillonite.

- 4- Les sels encore présents sont éliminés grâce à la dialyse. Celle-ci consiste à immerger des sacs perméables en acétate de cellulose, contenant la fraction de montmorillonite déjà centrifugée, dans des béchers remplis d'eau distillée. L'eau d'immersion est changée toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 5- La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40 °C pendant 3 jours. Elle est symbolisée dans la suite de notre travail par montm-Na.

2.2.2. Intercalation de la montmorillonite

2.2.2.1. Préparation des solutions intercalantes

Dans cette partie de nos expérimentations, nous avons synthétisé trois solutions pontantes à base de fer (Fe (III)), d'aluminium (Al(III)) et de titane (Ti(IV)) symbolisées respectivement par PCBF, PCBA et PCBT.

2.2.2.1. 1. Solutions pontantes à base de Fer, d'aluminium et de Titane

Les solutions pontantes PCBF et PCBA sont préparées en titrant respectivement des solutions de nitrate ferrique 0,43 M ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Prolabo) ou de chlorure d'aluminium (0,5 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH, P.a.-Fluka) de concentrations respectivement égales à 0,75 et 0,22 M.

Les titrages sont effectués avec des débits discontinus respectivement égaux à 0,6 et 1,5 $\text{ml} \cdot \text{mn}^{-1}$. Durant les processus de polymérisation, l'homogénéisation de chaque solution intercalante est réalisée à l'aide d'un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter les sur-alcalinités locales des solutions. Celles-ci pourraient, en effet, déclencher la formation des précipités des hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les différentes conditions de préparation de ces solutions pontantes sont respectivement les suivantes:

- Rapports molaires : $\text{OH}/\text{Fe} = 2$ et $\text{OH}/\text{Al} = 1,8$.
- Concentrations finales : $[\text{Fe}]_f = 0,2 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Al}]_f = 0,1 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Temps de vieillissement : PCBF (10 jours) ; PCBA (48 heures).

Pour le titane, le procédé de préparation de la solution PCBT consiste à mélanger rapidement et sous une forte agitation un volume (V) de chlorure de titane pur (TiCl_4 99,9 %, Acros) par une solution 6 M d'acide chlorhydrique (HCl 37 %, Prolabo) afin d'absorber les vapeurs dégagées. Le mélange résultant est soumis à une dilution à l'eau MilliQ ultrapure jusqu'à l'obtention des paramètres ci-après déjà optimisés antérieurement [78]:

- Rapports molaires : $\text{H}^+/\text{Ti} = 1,2$
- Concentrations finales $[\text{PCBT}]_f = 0,82 \text{ mole.L}^{-1}$
- Temps de vieillissement : 3 heures.

Tout au long de cette étude, plusieurs termes et expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées, insérées ou expansées désigneront toujours des montmorillonites mixtes en contact avec les solutions pontantes et sont appelées complexes inorgano-montmorillonites en poudre (CIMP) que nous symboliserons quelquefois aussi par CIMP-Fe, CIMP-Al et CIMP-Ti.

Les notations " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ ", " $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ " ou " Ti_xH_y " désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les solutions pontantes "PCBF, PCBA ou PCBT". Toutes ces solutions seront gardées à l'obscurité durant leurs maturations respectivement de 10 jours, 48 H ou 3H [78, 121]. Les polymères hydroxy-aluminiques de formule chimique $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ fournis par la solution PCBA seront désignés quelquefois par la notation Al_{13} .

2.2.2.2 .Complexes inorgano-montmorillonites (CIMP)

2.2.2.2.1. CIMP-Fe

Les intercalations de la montmorillonite par des polycations d'oxydes de fer, d'aluminium ou de titane sont réalisées selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont basées sur l'échange cationique suivi d'un lavage à l'eau distillée et un traitement thermique dans le cas des complexes inorgano montmorillonites CIMP destinés à la catalyse [78].

Pour ce faire, trois suspensions de montm-Na de concentration massique généralement égale à 0,5 %, initialement bien homogénéisées pendant une heure, sont titrées séparément, goutte à goutte ($8,1 \text{ mL.mn}^{-1}$), à l'aide d'une pompe péristaltique par les solutions pontantes PCBF, PCBA ou PCBT sous agitation rapide et permanente [78, 114].

A la fin de chaque titration, les suspensions montmorillonitiques ainsi obtenues sont laissées encore en contact avec les différentes solutions pontantes pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion des polycations $Fe_x(OH)_y$, $Al_x(OH)_y$ ou Ti_xH_y .

Après filtrations et plusieurs lavages à l'eau distillée, les trois complexes CIMP sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Les conditions opératoires utilisées pour la préparation des trois matrices CIMP-Fe, CIMP-Al et CIMP-Ti qui ont été optimisées antérieurement [78,114] sont respectivement:

- Rapports Fe/montm-Na ; Al/montm-Na et Ti/montm-Na = 5 ; 4 et 40 mmole.g⁻¹
- Concentrations finales $[Fe]_f$; $[Al]_f$ et $[Ti]_f = 0,2$; 0,1 et 0,82 mole.L⁻¹
- Concentrations des suspensions = 0,5 (% en poids)
- Temps de maturation = 10 jours, 48 H et 3H.

2.2.2.3. Complexes Organo-Inorgano-Montmorillonites

2.2.2.3.1. Solution de tensioactif cationique

Le tensioactif cationique que nous avons utilisé est le bromure de cétyle triméthyl- ammonium (CTAB) de formule chimique $CH_3-(CH_2)_{15} - N^+(CH_3)_3 Br^-$. Sa concentration micellaire critique CMC = $0,89.10^{-3}$ mole.L⁻¹.

Nous avons préparé par dissolution une quantité appropriée de CTAB (99 %, Acros) dans l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 0,2 % en poids que nous avons homogénéisé par agitation avant chaque utilisation.

2.2.2.3.2. Préparation des matrices COIMP

La préparation des matrices COIMP consiste à titrer, trois suspensions (0,5%) de montmorillonites intercalées au fer, à l'aluminium ou au titane par des solutions de CTAB selon le rapport CTAB/CIMP choisi à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 8,1 mL.mn⁻¹. L'homogénéisation est assurée grâce à une agitation mécanique en utilisant une tige en verre [78, 114].

A la fin de la titration, l'agitation de chaque mélange est poursuivie encore pendant 3 heures. Les suspensions finales obtenues sont filtrées puis lavées plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparaît sous forme de mousse. Les conditions de préparation de ces complexes COIMP sont comme suit:

- Rapport CTAB/CIMP = 4 ; 5 et 10 mmol.g⁻¹ respectivement pour Fe_x(OH)_y, Al_x(OH)_y et Ti_xH_y.
- Concentrations des suspensions CIMP = 0,5 % (en poids).
- Concentrations initiales des solutions CTAB : C₀ = 2 g.L⁻¹.

Les trois produits solides ainsi obtenus, désignés par les notations COIMP-Fe, CIMP-Al et CIMP-Ti sont séchés à 40 °C pendant 24 heures à l'abri des produits organiques volatils.

2.2.3. Préparation des oxyhydroxydes de fer

2.2.3.1. Goethite

La synthèse de la goethite α-FeO(OH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell. [135]. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de Fe(NO₃)₃.9H₂O (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, prolabo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.

Le mélange est ensuite dilué à 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [132, 135]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures, le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène puis récupéré dans un flacon sombre.

2.2.3.2. Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃, désigné par HFO, a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell [135]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution de Fe(NO₃)₃.9H₂O 0,5 M.

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant, lavages répétés à l'eau bi-distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée dans un flacon sombre et protégée contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [132,135].

2.3. Caractérisation des matrices adsorbantes

L'emploi des méthodes suivantes a pour but essentiel de confirmer ou d'infirmer la néoformation de certains (oxy)hydroxydes métalliques qui pourraient coexister avec les complexes inorgano-montmorillonites.

Vu le nombre important d'analyses à effectuer, nous nous limiterons, dans ce qui suit, à explorer uniquement la coexistence dans le système [CIMP-Fe/(oxy)hydroxyferriques].

2.3. 1. Méthodes de caractérisation

2.3.1.1. Analyse minéralogique

Dans le cas des argiles, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci permet, non seulement, d'identifier les phases minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée $d_{(001)}$.

Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Ainsi donc, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. La longueur d'onde de ces rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractomètre XRD Siemens D5000 (rayonnement (λ ; Cu.K $_{\alpha}$) ; monochromateur arrière en graphite) couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La tension utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

2.3.1.2. Analyses thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, réaction chimique, etc...). Tous nos échantillons ont été chauffés jusqu'à 1000 °C avec un gradient thermique égal à 10 °C par minute.

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type Staram labsys qui permet de travailler dans un domaine de température allant de 25 à 1250 °C.

2.3.1.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements pouvant aller jusqu'à 30 000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 équipé d'un canon à émission de champ. Chaque échantillon à analyser est déposé préalablement sur une pastille de contenant de la laque d'argent puis métallisé au carbone.

Dans le seul but de confirmer la néoformation des oxyhydroxydes (goethite et/ou HFO) lors de la préparation du support CIMP-Fe, nous avons jugé utile d'effectuer une analyse chimique supplémentaire afin de déterminer la composition élémentaire de chaque support solide.

2.3.1.4. Mesures texturales

Les mesures de la surface spécifique BET consistent à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée initialement par Brunauer Emmett et Teller (BET).

Toutes les mesures ont été réalisées avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque mesure, les échantillons sont préalablement dégazés sous une pression réduite ($P < 10^{-4}$ Torr) à une température de 200 °C pendant une durée de 6 heures.

2.3.1.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien 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; la préparation de la pastille consiste à diluer l'échantillon dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

2.3.1.6. 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 [164]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes incorporées à la cellule de mesure en quartz.

2.4. Application à l'adsorption

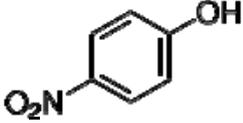
Ce volet lié à l'application des cinq matrices adsorbantes préparées en tant qu'adsorbants dans des systèmes discontinus est réparti en deux grandes parties :

- Partie I : Adsorption en systèmes monocomposés simples.
- Partie II : Adsorption en mélanges binaires.

Les adsorbats hydrosolubles utilisés sont : le Jaune basique 28 (JB28), les acides humiques (AH), le 4-nitrophénol (4-NP) et le cadmium (Cd). Ces quatre micropolluants sont hydrosolubles et susceptibles de polluer les eaux notamment celles de surface.

Le Tableau 2.2 présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces quatre adsorbats.

Tableau 2.2. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats utilisés.

<i>Polluants organiques</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Masse molaire (g.mole⁻¹)</i>	<i>λ_{max} (nm)</i>	<i>pKa</i>	<i>S (g.L⁻¹)</i>	<i>C_o (mg.L⁻¹)</i>
Jaune basique (JB28)	Cf. schéma	433	458	10	40	15
Acide humique (AH)	Cf. schéma	50000	254	4,75	5	10
4-Nitrophenol (4-NP)		139,10	317	7,08	16	11,12
Cadmium (Cd)	-	112	228	-		15

2.4.1. Aperçu sur les adsorbats utilisé

✓ Jaune basique 28 (JB28)

Comme toutes activités industrielles, celles des matières colorantes et textiles polluent, par leurs rejets, l'environnement et engendrent donc des problèmes d'ordre toxicologique. Le jaune basique 28 (JB28) qui est un colorant cationique, très utilisé dans le domaine textile, provient de la société daystar. Du point de vu chimique, le JB28 est un acide faible et acquiert des charges positives en solution aqueuse.

A cause de sa forte toxicité notamment celle liée aux risques de cancer, il a été recommandé une concentration maximale admissible (CMA) de $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau potable [165].

Sa formule semi-développée est la suivante :

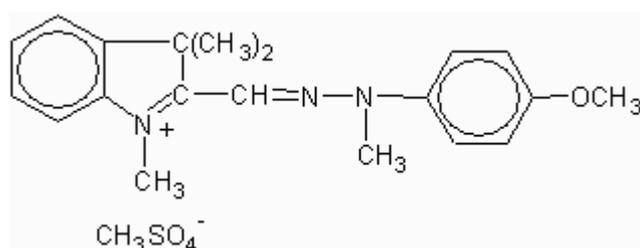


Figure 2.1. Structure du jaune basique 28 utilisé.

✓ 4-Nitrophénol (4-NP)

Le 4-NP est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzénique. Il est appelé aussi p-nitrophénol ou 4-hydroxy nitrobenzene.

Le 4-NP possède deux polymorphes à l'état cristallin. Sa forme alpha qui est incolore est instable à température ambiante. La forme beta de couleur jaune est stable à température ambiante. Elle vire peu à peu au rouge à la lumière. Généralement, le 4-nitrophénol existe sous un mélange de ces deux formes. En solution aqueuse, le 4-NP se distingue par une constante de dissociation pKa proche de la neutralité ($\text{pKa} = 7,15$) et une solubilité égale à 16 g.L^{-1} .

La couleur de la solution dépend fortement du pH. En effet, la solution est incolore en milieu acide et devient jaune vive en milieu basique. C'est pourquoi, le 4-NP possède deux longueurs d'ondes d'absorption maximales : $\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$ à pH acide et $\lambda_{\max} = 397 \text{ nm}$ à pH basique. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH. Sa formule moléculaire est $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ et sa masse molaire est de 139 g.mole^{-1} . La concentration initiale utilisée dans cette étude est de $11,12 \text{ mg.L}^{-1}$.

✓ Acides humiques (AH)

La fraction la plus importante de la matière organique totale est constituée par les substances humiques (SH). Malgré les hypothèses avancées par certains chercheurs, le processus de leur formation reste cependant partiellement connu. La présence de ces substances humiques dans les stations de traitement des eaux engendre de nombreux problèmes liés au goût, à l'odeur et surtout au colmatage des membranes.

Selon leurs solubilités dans l'eau, les SH sont classées en trois fractions distinctes [166, 167] :

- Acides Fulviques (AF) : fraction soluble dans toute la gamme du pH,
- Acides Humiques (AH) : fraction soluble en milieu alcalin et insoluble en milieu acide ($\text{pH} < 2,0$),
- Humine (H) : fraction insoluble quelque soit le pH du milieu.

Dans cette étude, nous avons utilisé les AH commerciaux, fournis par la société Across (USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1 g.L^{-1} est préparée régulièrement en dissolvant 1 g d'acide humique dans 62,5 ml de NaOH (2 N), puis complétée jusqu'à 1 L avec de l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 48 h pour être ensuite conservée à une température de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière. A partir de cette solution, une dilution par de l'eau distillée a permis de préparer la solution de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

La longueur d'onde de dosage en UV (λ_{\max}) est de 254 nm . Les acides humiques possèdent une solubilité dans l'eau égale à $S_{\text{eau}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$. Il existe plusieurs propositions de la formule des acides humiques. Nous nous limiterons à présenter uniquement celle proposée par Stevenson F.J [168].

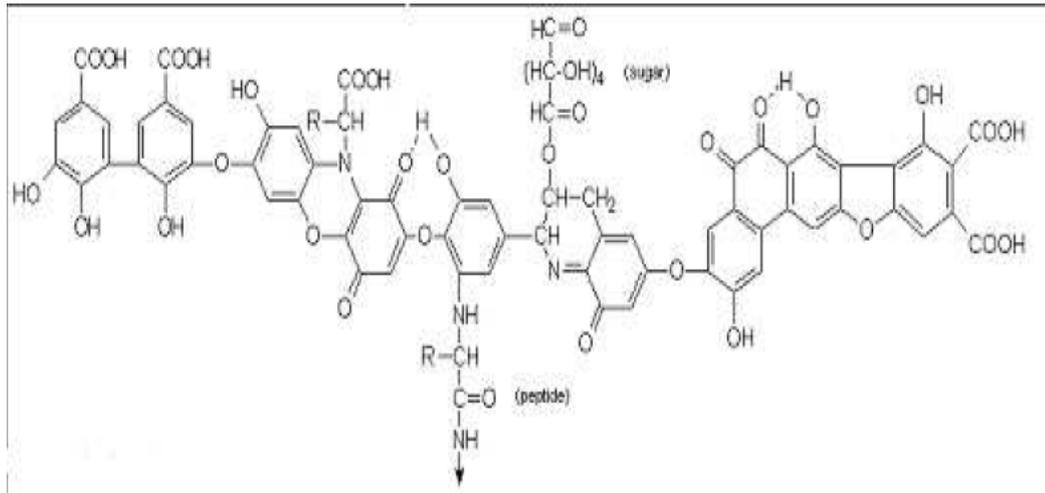


Figure 2.2. Structure des acides humiques selon Stevenson F.J. [168]

✓ Cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il existe dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

Le cadmium est utilisé dans une multitude d'industries dont la principale est celle du recouvrement des métaux pour empêcher la corrosion, la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages. Le cadmium présente un risque pour le consommateur même à des faibles doses. La concentration admissible du cadmium dans l'eau potable de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [169]. Nous signalons à ce passage qu'un comité mixte d'expert de FAO et de l'OMS a proposé, à titre provisoire, que l'apport hebdomadaire maximal admissible de cadmium pour l'adulte se situe entre 0,4 et 0,5 mg/semaine.

La chimie du cadmium est complexe. Le diagramme de spéciation présenté dans la Figure 2.3 suivante montre les différentes formes de cadmium en fonction du pH.

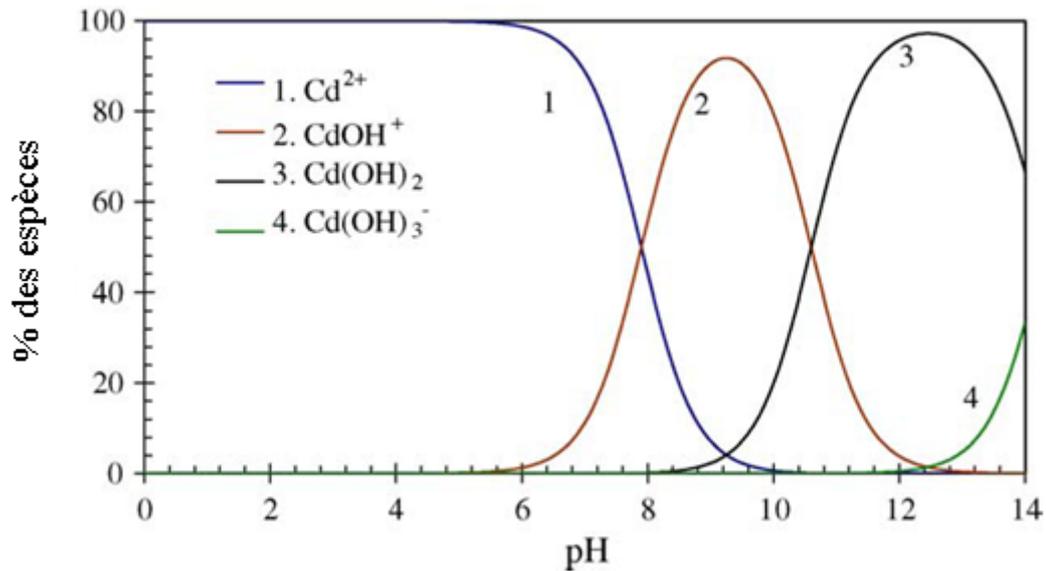


Figure 2.3. Diagramme de spéciation du cadmium [29]

De façon globale, les solutions des quatre adsorbats choisis (JB28, AH, 4-NP et Cd) sont obtenues par dilution à partir de solutions mères égales toutes à 1 g.L⁻¹. Celles-ci, doivent être inférieures aux limites de solubilités généralement admises pour l'ensemble des micropolluants utilisés. Il est important de signaler que la solution mère du cadmium est le nitrate de cadmium hydraté (Cd (NO₃)₃ 4H₂O).

Ces solutions mères sont préparées dans l'obscurité, sous agitation magnétique du soluté dans l'eau bi-distillée, pendant 24 heures. Au besoin, elles seront renouvelées toutes les semaines.

2.4.2. Méthodes de dosages

2.4.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination des concentrations des trois micropolluants organiques (JB28, AH et 4-NP) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu 1700 Pharmaspec".

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur (l = 1 cm). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces trois 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.

2.3.2.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA)

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

Cette technique a été choisie pour doser les ions de cadmium. L'appareil utilisé est un Varian (Flame Atomic Absorption Spectrometry) Spectr. AA 220.

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.

2.4.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

2.4.3.1. Systèmes monocomposés simples

2.4.3.1.1. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption des quatre solutés utilisés, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à 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). L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,1 g d'adsorbant (COIMP-Fe, COIMP-Al, COIMP-Ti, goethite ou HFO) avec 100 mL de la solution polluante. Les concentrations initiales utilisées sont égales à 15 ; 10 ; 11,12 et 15 mg.L⁻¹ respectivement pour les solutés JB28, AH, 4-NP et Cd.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 µm de marque Sartorius. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour JB28, AH et 4-NP) et par absorption atomique pour le cadmium. Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures.

Le contrôle du pH est effectué, pour chaque prélèvement, grâce à un pH-mètre de type "HANNA instruments pH 211" préalablement étalonné avant chaque mesure.



Figure 2.4 : Schéma de la table d'oscillation utilisée.

2.4.3.1.2. Isothermes d'adsorption

Pour chaque adsorbat, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses COIMP allant de 5 à 100 mg avec volumes de 100 mL de chaque adsorbat (JB28, AH, 4-NP et Cd).

Le pH de chaque suspension est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,01N). Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillations ($200 \text{ cps} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant un temps de contact moyen de 24 heures ; Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur des membranes de cellulose ($0,45 \mu\text{m}$) de type Sartorius puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales d'absorption précitées pour les trois adsorbats organiques (AH, JB28 et 4-NP). Le suivi de la concentration résiduelle du Cd est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique. Pour chaque prélèvement, deux à trois mesures sont effectuées.

2.4.3.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

2.4.3.2.1. 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 cps.min^{-1} en utilisant le même secoueur de type " Edmund Buhler 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 UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales appropriées pour les solutés AH, JB28 et 4-NP et par spectrométrie d'absorption atomique pour Cd.

2.4.3.2.1. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, 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 quatre couples d'adsorbats suivants : (JB28/4-NP) ; (JB28/AH) ; (AH/4-NP) et (JB28/Cd). Dans tous nos expérimentations, nous avons utilisé les mêmes rapports $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ suivants : 0/100, 10/90, 25/75, 50/50, 75/25, 90/10 et 100/0.

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, nous avons appliqué les deux formules suivantes :

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

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda 1} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda 2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq.2.1}$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda 2} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda 1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq.2.2}$$

Où

$(\epsilon_{A1}, \epsilon_{B1})$ et $(\epsilon_{A2}, \epsilon_{B2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à $\lambda_{\max A}$ et de celles de B à $\lambda_{\max B}$.

$d_{\lambda 1}$ et $d_{\lambda 2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

2.4.3.2.2. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.2.3}$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1});

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg.L^{-1});

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

V: le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_e)$

2.4.3.2.3. 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 sont 3 ; 7 et 9. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH du milieu. L'effet de ce paramètre est examiné, simultanément sur les adsorbants et les solutés utilisés.

2.4.4. 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 binaires.

2.4.4.1. Ajustement des isothermes d'adsorption

En s'appuyant sur la littérature scientifique, nous présentons dans ce qui suit, les modèles que nous avons retenus et utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires. Ces modèles sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir
2. Modèle de Freundlich
3. Modèle de Langmuir-Freundlich
4. Modèle de Redlich-Peterson
5. Modèle de Sips.

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en mélanges binaires a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origin (version 8) ainsi que celui de STATISTICA. Ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas étudié.

A noter tout de même que le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

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

Comme toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, notre choix s'est orienté sur la convergence du système de résolution. Pour l'ensemble des résultats obtenus relatifs aux essais d'adsorption des quatre polluants sur les cinq adsorbants, aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires, nous avons adopté la méthode basée sur la résolution non linéaire.

Les résultats d'ajustement seront présentés en termes de valeurs qui correspondent aux paramètres spécifiques à chaque modèle.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation des trois argiles modifiées notées COIMP-Fe, COIMP-Al, COIMP-Ti et des deux (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) est effectuée afin d'évaluer, à la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis-à-vis des micropolluants testés dans les deux systèmes (systèmes monocomposés simples et mélanges binaires).

3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux différentes argiles pontées ainsi que ceux des (oxy)hydroxydes (goethite et HFO) sont donnés respectivement dans les Figures 3.1 et 3.2 ci-dessous.

Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [78, 114] ont montré globalement que la distance basale $d_{(001)}$ de la montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation des espèces polycationiques dans les espaces interfoliaires du minéral argileux. Le Tableau 3.1 présente les valeurs des distances interfoliaires $d_{(001)}$ de ces échantillons.

L'examen des diffractogrammes confirme bien la bonne purification de la bentonite à travers les phénomènes suivants :

- disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines attribuées particulièrement au quartz (située à $2\theta = 27^\circ$),
- intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, gênées initialement par les phases cristallines indésirables localisées à $2\theta = 6$ et 29° ,
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout celle située vers $2\theta = 15$ et 17° .

Ces argiles intercalées développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans la littérature et qui varie entre 16 et 26 Å.

Il est à rappeler que la distance réticulaire de la montmorillonite anhydre séchée et de l'ordre de 9,6 Å comme le confirment certains travaux antérieurs [78].

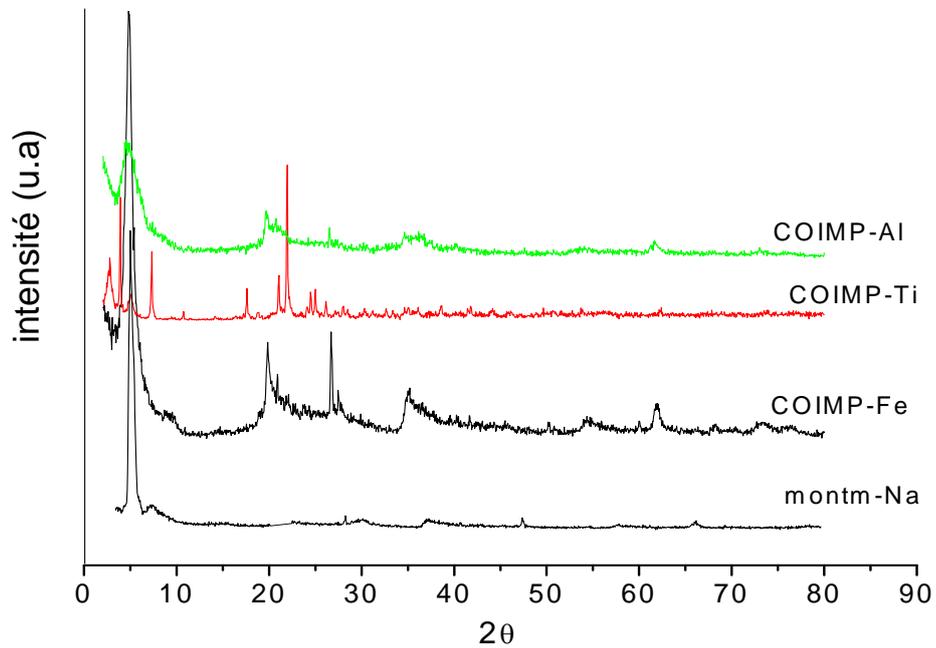


Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant les raies d_{001} des trois matrices COIMP préparées.

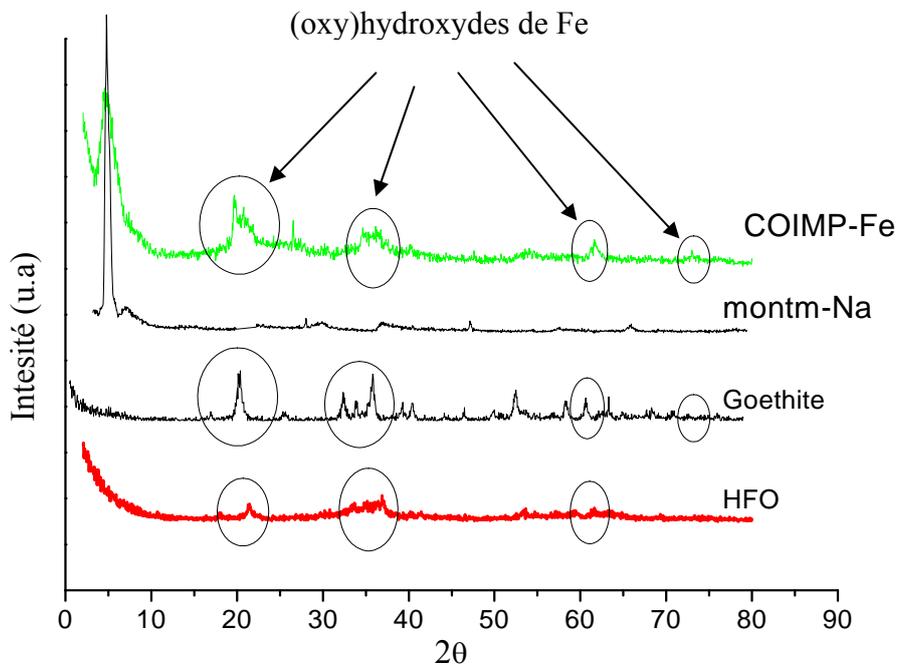


Figure 3.2 : Diffractogrammes montrant la néoformation des (oxy)hydroxydes (goethite, et HFO) dans le complexe COIMP- Fe.

Tableau 3.1: Distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.

Type d'adsorbant	Distance réticulaire d_{001} (Å)
COIMP- Fe	18
COIMP- Al	18,5
COIMP- Ti	16

Des études antérieures [78, 114], effectuées par l'analyse DRX sur les argiles à piliers de fer et de titane, ont donné des distances basales $d_{(001)}$ localisées dans deux endroits différents selon les tailles des polycations insérés, indiquant par là, l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire.

Doutant des éventuelles présences de quelques (oxy)hydroxyferriques avec le complexe inorgano-montmorillonite à base de fer (COIMP- Fe), nous avons jugé utile de pousser nos recherches dans ce sens en effectuant la même analyse par DRX mais étalée sur une durée de 8h (vitesse de rotation avec un pas très réduit) afin de pouvoir identifier les différentes espèces présentes dans cette matrice. Le spectre correspondant est donné dans la Figure 3.3.

De façon globale, l'examen des diffractogrammes (Figures 3.2 et 3.3) montre l'apparition de certaines raies situées $2\theta \geq 20^\circ$ attribuées aux différents (oxy)hydroxydes de fer. Ceux-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goethite (α -FeOOH) et hydroxyde de fer amorphe (HFO).

Ces constatations qui concordent parfaitement avec celles de certains auteurs (Véronique et al. [132]; Scherwertman et Cornell [135]) appuient davantage notre hypothèse de départ où nous avons suggéré que ce qui est supposé être l'argile pontée au fer est plutôt un géocomposite à base de complexe CIMP-Fe et de certains oxyhydroxydes ferriques.

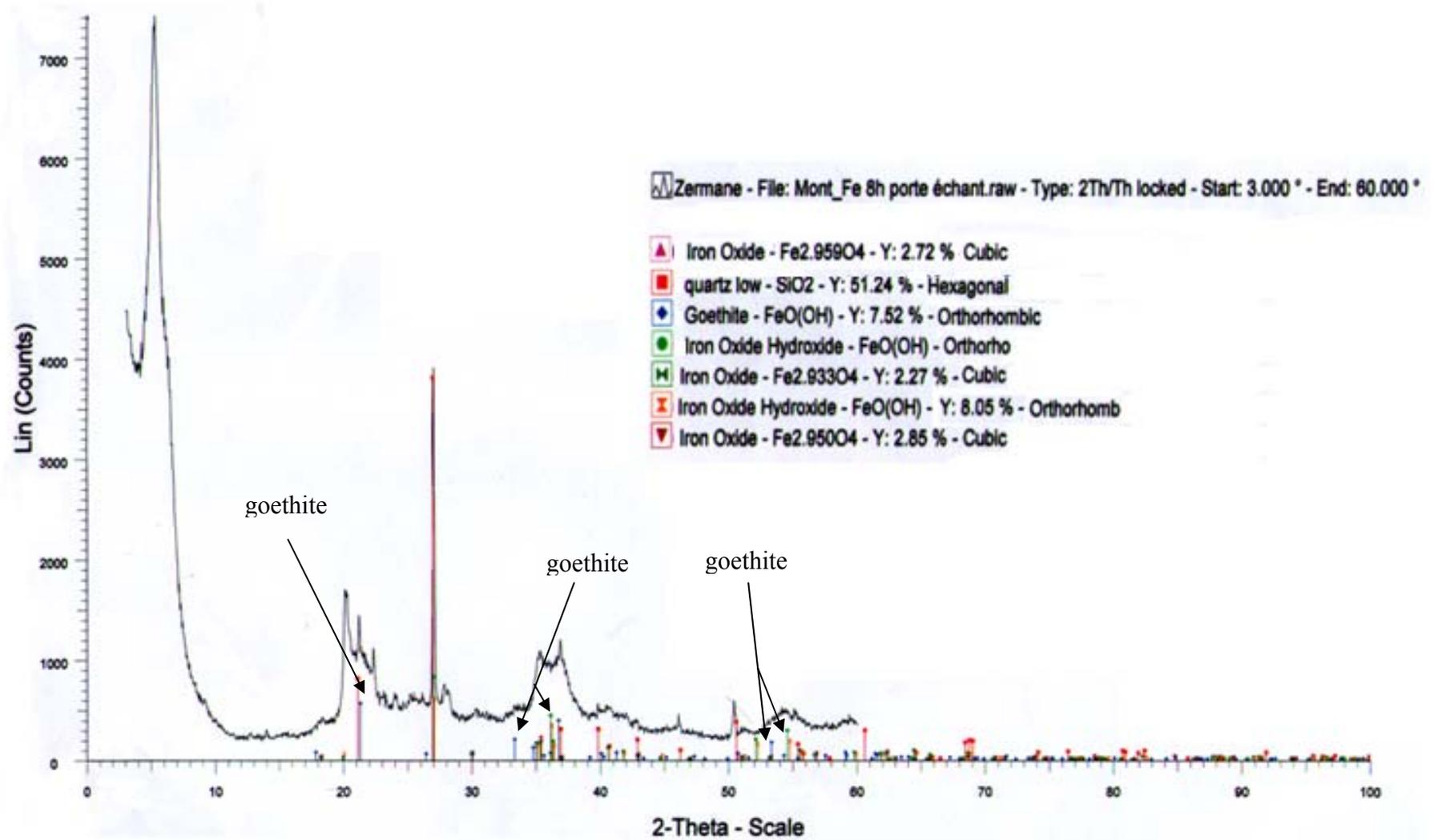


Figure 3.3. Diffractogramme du complexe COIMP-Fe (durée d'analyse 8 heures).

3.1.2. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur les cinq supports adsorbants préparés a été réalisée afin d'identifier quelques éléments de structure et d'obtenir des informations sur les stabilités de ces matériaux.

Les thermogrammes ATD/ATG des cinq supports adsorbants préparés ont été obtenues entre 25 à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/minute. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figure 3.4 A et B) ci-après.

De façon globale, les résultats de ces analyses vont dans le même sens que ceux obtenus antérieurement par Bouras et al [78]. En effet, l'examen de ces courbes fait apparaître en premier lieu les pics suivants :

- des pics endothermiques localisés aux alentours de 120 °C, pas très intense, qui traduisent la déshydratation de chaque matériau avec des pertes de masse d'eau variables allant de 4 à 6%.
- Un deuxième pic étalé entre 200 et 600 °C correspondant, non seulement, à la déshydroxylation des piliers métalliques interfoliaires et des feuillets de la montmorillonite, mais aussi à celles des éventuelles (oxy)hydroxydes métalliques. Les pertes de masse enregistrées varient de 16 à 18 %.
- La destruction des molécules tensioactives CTAB (dans les complexes COIMP) est mise en évidence par la bande située à 350 °C, confirmant par là, la réelle co-adsorption des chaînes CTAB dans ces trois matrices argileuses organo-inorganiques.

L'examen des différents thermogrammes superposés dans la Figure 3.4 A confirme réellement l'hétérogénéité de ces matériaux (coexistence COIMP-Fe/ oxyhydroxydes ferriques) à travers les épaulements supplémentaires apparaissant dans le thermogramme du support COIMP-Fe). Ces pics sont situés dans les gammes [200-350 °C] et [400-600 °C] ainsi que la bande située vers 900 °C qui correspond à la goethite, en parfait accord avec les résultats diffractométriques.

Les mêmes observations ont été relevées avec l'argile à piliers de titane où le complexe COIMP-Ti semble coexiste, lui aussi, avec les oxyhydroxydes de titane probablement de type rutilite et/ou anatase.

L'étude de la stabilité thermique de ces oxyhydroxydes montre que la goethite (stable jusqu'à 900 °C) est plus stable que l'hydroxyde de fer amorphe HFO (stable thermiquement jusqu'à 350 °C). Les pertes de masse correspondantes à la déshydratation sont de l'ordre de 7 % (goethite) et 24 % (HFO) obtenues respectivement à 110 et 140 °C. Pour la deshydroxylation, ces pertes de masses sont de l'ordre 11 % (goethite) et 4 % (HFO) obtenues respectivement à 300 et 370 °C [132].

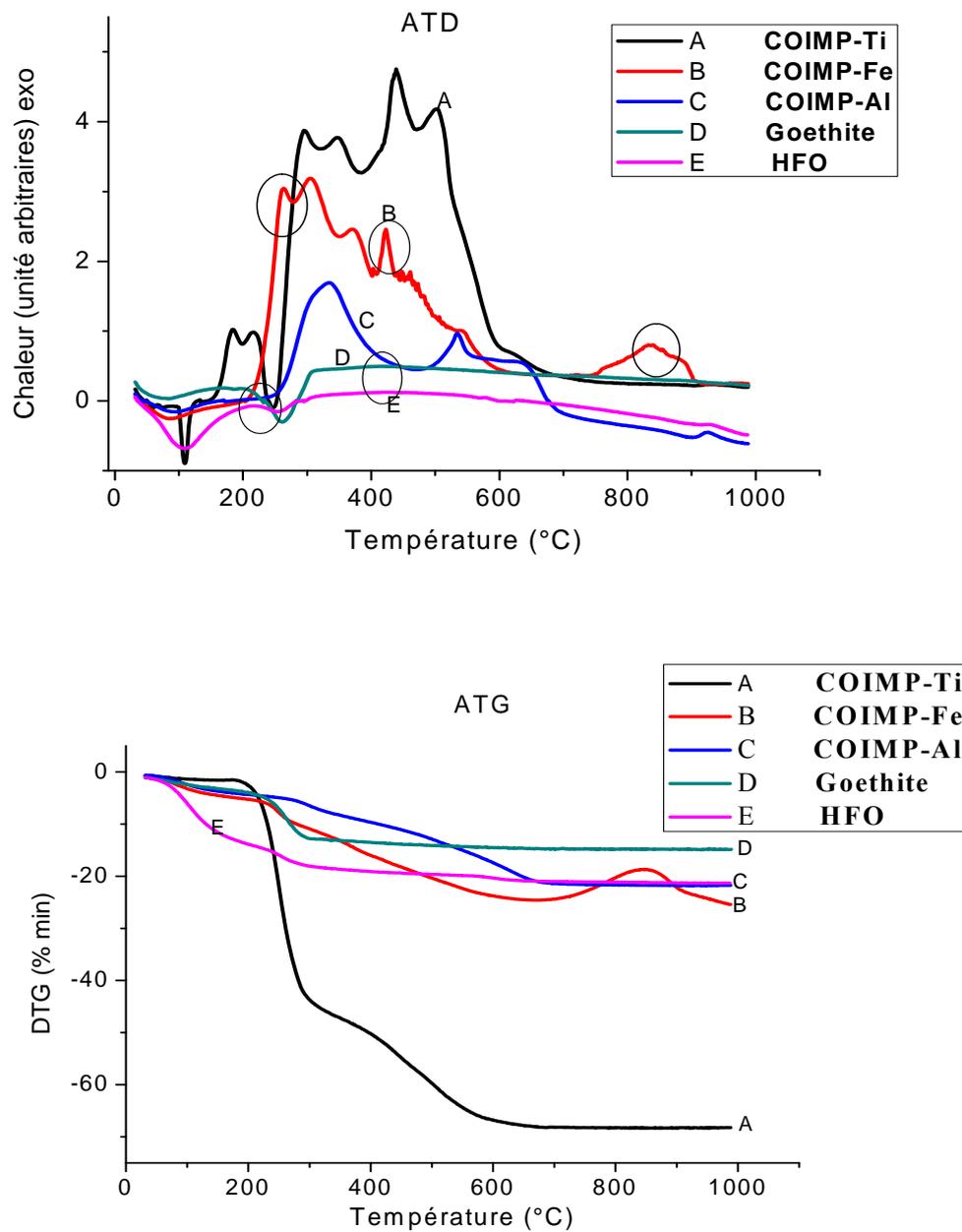


Figure 3.4: Courbes de l'analyse thermique des cinq adsorbants étudiés.

3.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées.

Au terme de cette caractérisation, nous avons pu effectuer l'analyse chimique, à travers les pourcentages obtenus dans les différents spectres relatifs à chaque matrice. Par cette méthode, nous voulions confirmer la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques lors de l'intercalation du support montm-Na par la solution PCBF. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures 3.5 et 3.6 ci-après.

Les résultats de l'analyse chimique obtenus en utilisant MEB/EDS des échantillons étudiés sont dressés sous forme de spectres (Figure 3.6) et regroupés en termes de valeurs dans le Tableau.3.2, ci-après.

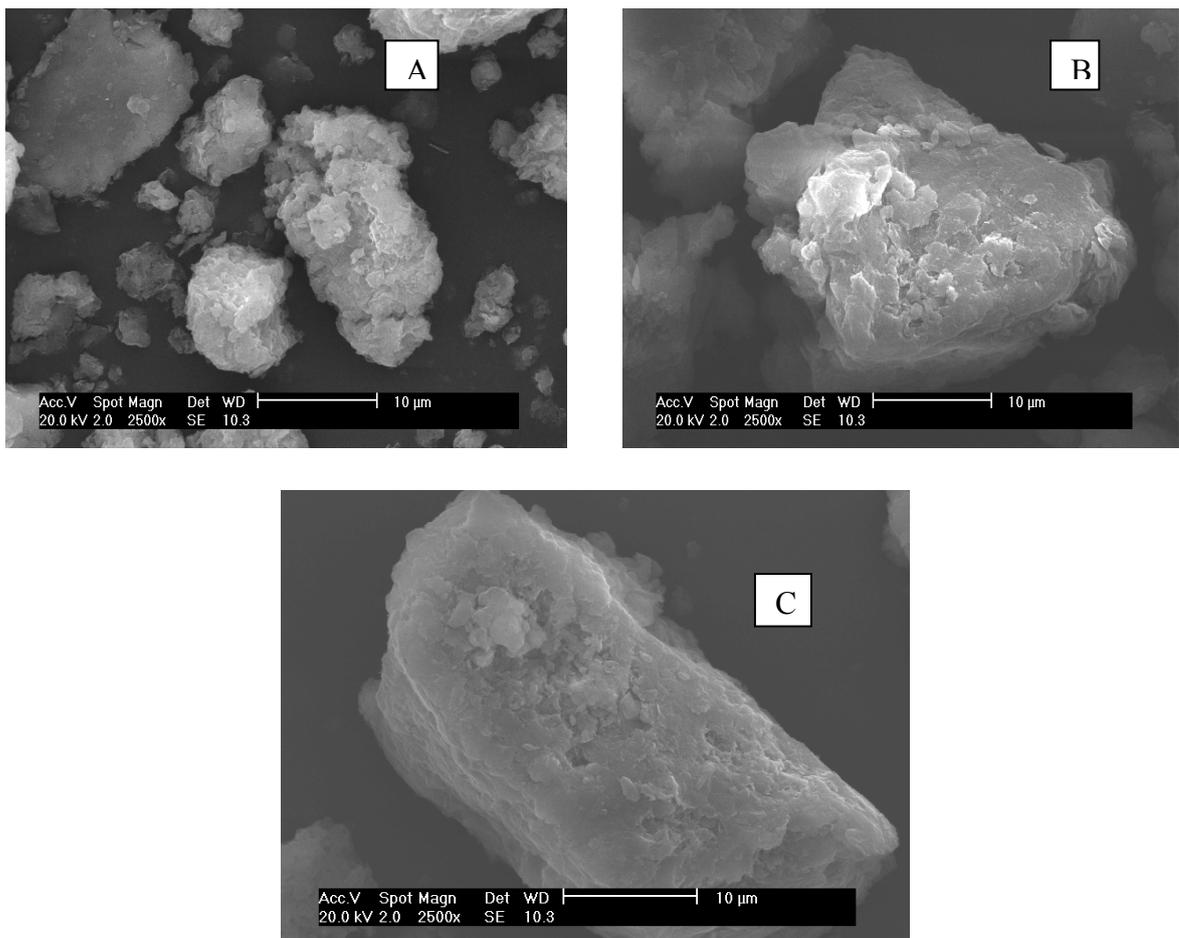


Figure 3.5. Images MEB montrant la morphologie des trois complexes COIMP

A: COIMP-Fe, B: COIMP-Al, C: COIMP-Ti.

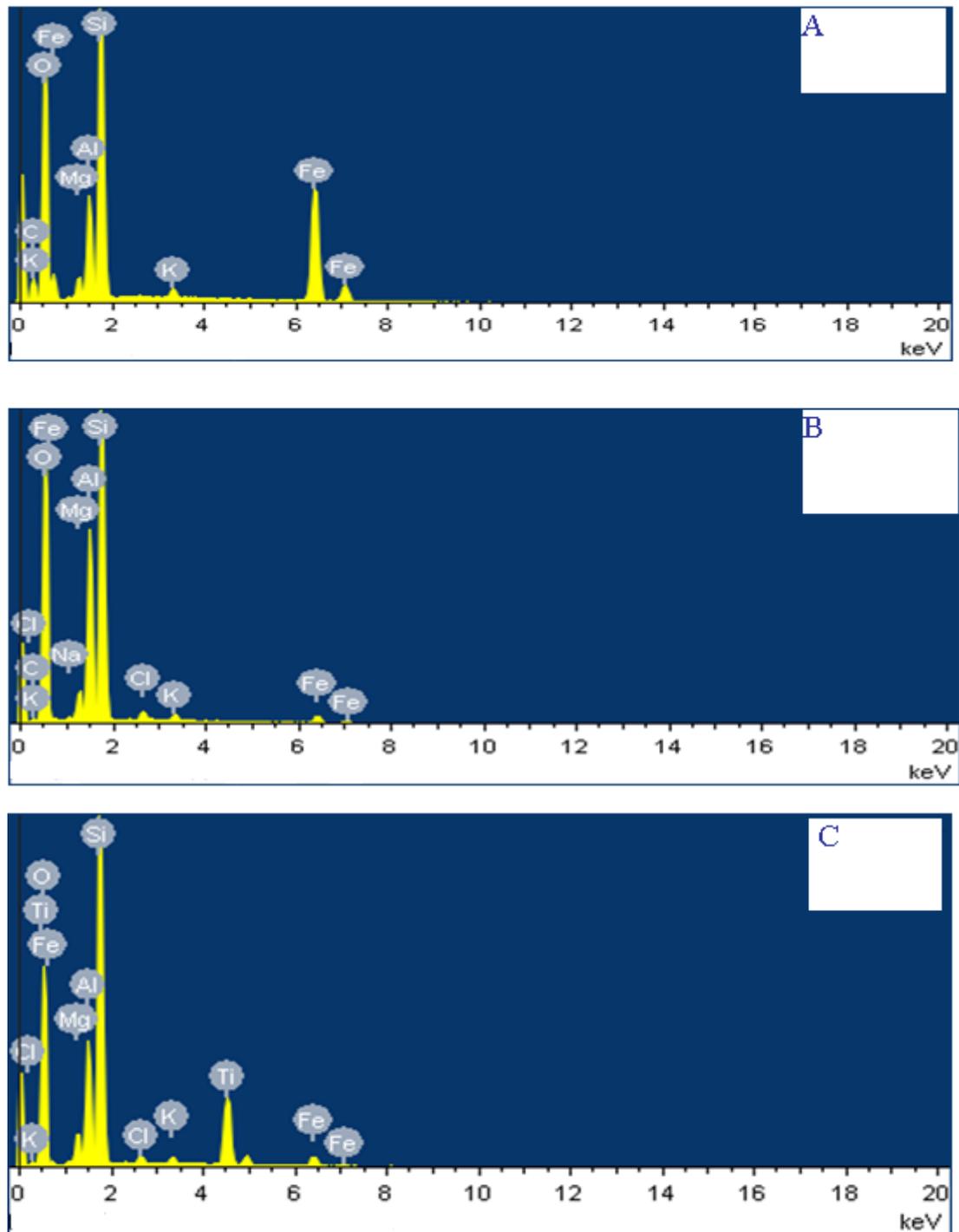


Figure 3.6. Spectres MEB des trois complexes COIMP :

A: COIMP-Fe, B: COIMP-Al, C: COIMP-Ti.

Tableau 3.2. Compositions minéralogiques des trois complexes COIMP obtenues par MEB/EDS.

Eléments	% masse			% atomique		
	COIMP-Fe	COIMP-Al	COIMP-Ti	COIMP-Fe	COIMP-Al	COIMP-Ti
C	12,44	0,89	-	21,33	1,45	-
O	40,98	57,07	53,79	52,74	69,59	69,52
Na	-	0,39	-	-	0,33	-
Mg	1,32	2,06	2,21	1,11	1,66	1,88
Al	5,51	12,49	7,62	4,21	9,04	5,84
Si	16,08	23,75	23,23	11,79	16,50	17,10
Cl	-	0,87	0,52	-	0,48	0,30
K	0,54	0,60	0,57	0,28	0,30	0,30
Fe	23,14	1,87	2,36	8,53	0,65	0,87
Ti	-	-	9,71	-	-	4,19
Totaux	100	100	100	100	100	100

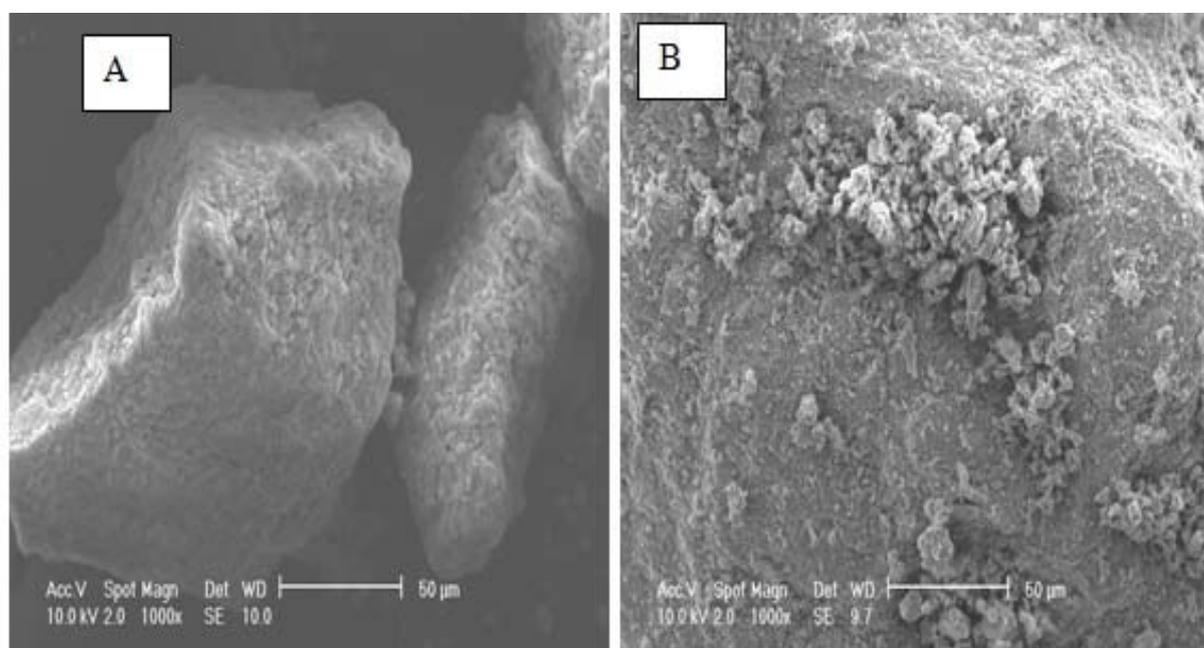


Figure 3.7. Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A: goethite; B : HFO.

La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des supports étudiés. A ce titre, les supports COIMP semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée, confirmant une fois de plus, la bonne insertion des polycations métalliques interfoliaires.

La néoformation des oxyhydroxydes métalliques de fer sont mises en évidence aussi à travers les résultats obtenus par la microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS). Ces résultats qui concordent avec ceux de la diffractométrie et de l'analyse thermique montrent clairement l'hétérogénéité du matériau. En effet, ces (oxy)hydroxydes apparaissent sous forme de dépôts plus ou moins accentués selon la nature du métal utilisé (Figure 3.5A).

Les spectres semi qualitatifs de la Figure 3.6 A, B et C montrent, de façon claire, que les trois matrices COIMP contiennent en plus de la silice, du magnésium et quelques traces de sodium, considérés comme constituants principaux de la charpente du minéral montmorillonite, l'apparition de fer, d'aluminium et du titane à des taux de 23,14 ; 12,49 ; et 9,71 % respectivement dans les complexes COIMP-Fe, COIMP-Al et COIMP-Ti.

L'examen de ces spectres montre également que l'intensité de la diffraction (hauteur de pic) correspondant à chaque élément est proportionnelle à la quantité de ce dernier comme l'illustre aussi le Tableau 3.2.

De façon semi-quantitative, il est possible de déterminer dans quelle proportion un élément est présent à l'intérieur des matrices analysées. Dans le cas du complexe COIMP-Fe, le pourcentage massique du fer apparaît très élevé par rapport aux argiles pontées à l'aluminium et au titane (Tableau 3.2). Tout porte à croire qu'il représente la somme du fer appartenant aux polycations interfoliaires et ceux formant les (oxy)hydroxydes néoformés.

De plus, les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure 3.7), montrent des structures plutôt opaques et non régulières reflétant ainsi l'existence de ces (oxy)hydroxydes sous forme de précipités.

3.1.4. Mesures texturales (BET)

La surface spécifique, qui est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide adsorbant, joue un rôle essentiel dans l'élimination des polluants indésirables par rétention.

De nombreuses méthodes sont généralement utilisées pour la quantifier. Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux.

Les mesures texturales des trois matrices COIMP et des deux (oxy)hydroxydes ferriques préparées ont été effectuées, non seulement, pour déterminer les surfaces spécifiques de ces support solides, mais aussi pour mettre en corrélation les propriétés de la matrice COIMP-Fe avec celles de la goethite et HFO. Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques de l'ensemble des matériaux utilisés par la méthode BET sont regroupées dans le Tableau 3.3 suivant :

Tableau 3. 3 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.

adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CIMP-Fe	270
COIMP-Fe	12
CIMP-Al	229
COIMP	13
CIMP-Al	280
COIMP-Ti	11
goethite	38
HFO	200

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les complexes CIMP développent de grandes ouvertures avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 270, 229 et 280 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour les CIMP pontées au fer, à l'aluminium et au titane. Ces valeurs diminuent fortement pour les trois complexes COIMP pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10 à 15 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces grandes atténuations sont dues essentiellement à l'obstruction des micropores à travers la co-adsorption de longues chaînes hydrocarbonnées CTA sur les piliers interfoliaires.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement par Bouras [78]. De plus, nous constatons que la matrice CIMP pontée au fer possède une surface spécifique qui représente à peu près l'association des deux surfaces spécifiques de chacun de la goethite et HFO.

3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

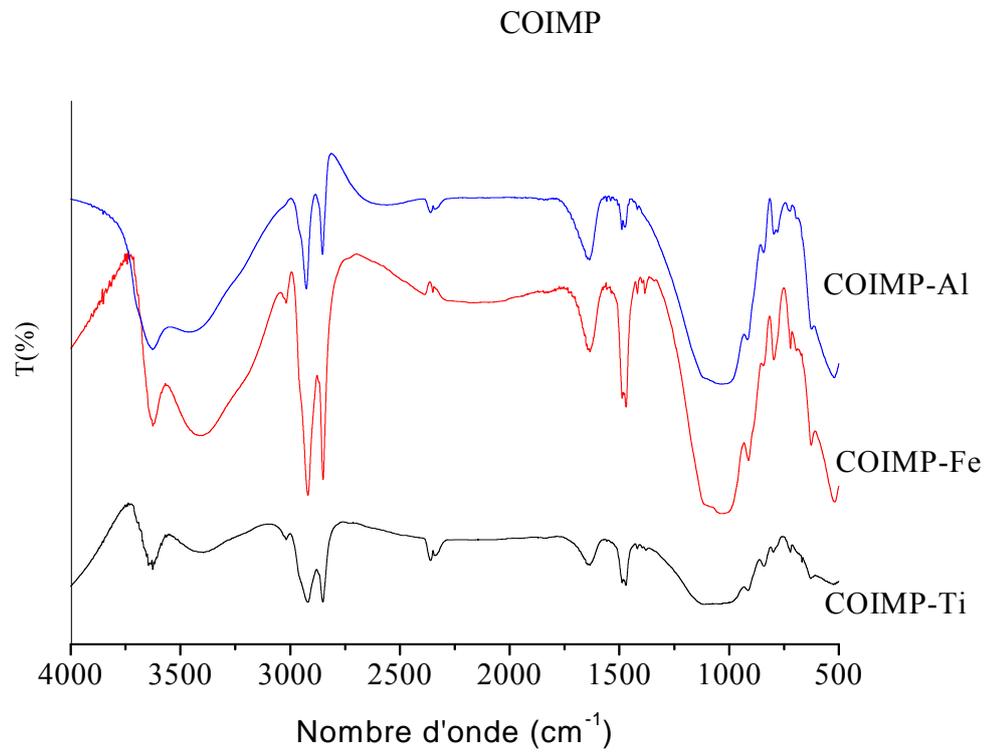
La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée ici, non seulement, comme outil d'analyse minéralogique dans le but de compléter les analyses diffractométriques, mais surtout pour mettre en évidence la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques suscités.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$). La Figure 3.8 A et B présente les différents spectres relatifs aux trois argiles pontées et aux deux (oxy)hydroxydes ferriques étudiés. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption apportées à la fois par le pontage et par la co-adsorption organique.

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes d'absorption situées entre 3000-3800 cm^{-1} , avec des épaulements situés à 3500 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al+1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}) [78].
- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} .
- La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes.
- La bande située entre 850-1280 cm^{-1} et centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à 525 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison SiO-Al^{VI} en position octaédriques.
- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de Si-O [78] sont situées respectivement entre 530 et 560 cm^{-1} .
- La co-adsorption des molécules du CTAB est mise en évidence grâce à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. En effet, les vibrations de valence attribuées aux liaisons CH₂-CH₃ et CH₃-N apparaissent respectivement vers 2850 et 2924 cm^{-1} .

- Les bandes situées entre à 1480 cm^{-1} (entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH_3 .



Oxyhydroxydes ferriques

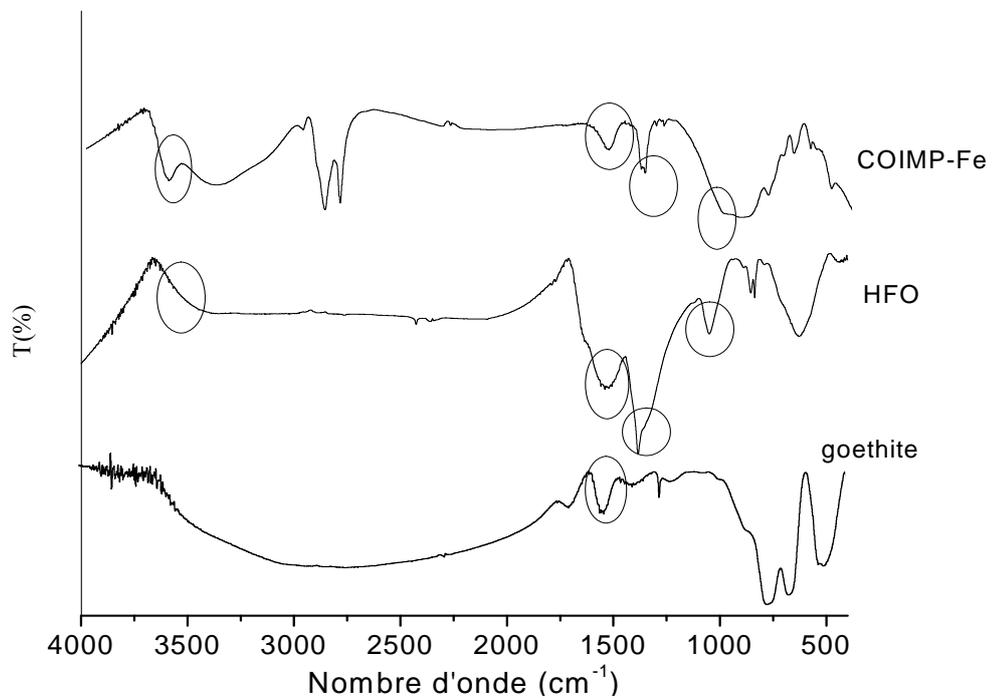


Figure 3.8: Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées.

Au terme de cette analyse, nous pouvons déjà avancer les conclusions suivantes :

- ❖ La co-insertion de grandes chaînes hydrocarbonées permet aux complexes COIMP d'acquérir des propriétés hydrophobes et organophiles très importantes.
- ❖ La coexistence entre l'argile intercalée au fer et les oxyhydroxydes ferriques est mise en évidence, elle aussi, par les spectres IRTF à travers les bandes intenses apparaissant entre 3000 et 4000 cm^{-1} ainsi que celles situées aux alentours de 1500 cm^{-1} caractéristiques des (oxy)hydroxyde de fer (les bandes localisées à 4000 et 3450 cm^{-1} (large) et 1620 jusqu'à 1300 cm^{-1} (petite) bandes attribuées aux différents groupements de HFO apparaissent dans le spectre du complexe COIMP-Fe.
- ❖ Contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes [170], il n'a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700 cm^{-1} . Le pic situé à 3155 cm^{-1} apparaissant dans le spectre de la goéthite correspond à la vibration de la liaison OH.

3.1.6. Zétamétrie

La zétamétrie est une méthode qui permet de prévoir, avant leur utilisation, la réactivité des supports solides ainsi que leurs mobilités électrophorétiques à différents pH du milieu. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus pour les cinq matrices adsorbantes utilisées.

L'effet du pH sur la variation du potentiel zêta (ξ) permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE). Celui-ci est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul. Mis à part les deux supports COIMP-Fe et COIMP-Ti qui ont des surfaces chargées positivement dans toute la gamme étudiée du pH, les valeurs PIE pour tous les autres échantillons sont directement estimées à partir des courbes de régressions polynomiales $\xi = f(\text{pH})$. Les résultats correspondants sont regroupés sur la Figure 3.9 ci-dessous.

3.1.6.1. Influence du pH sur le potentiel zêta

La Figure 3.9 montre l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH du milieu pour les différents supports utilisés.

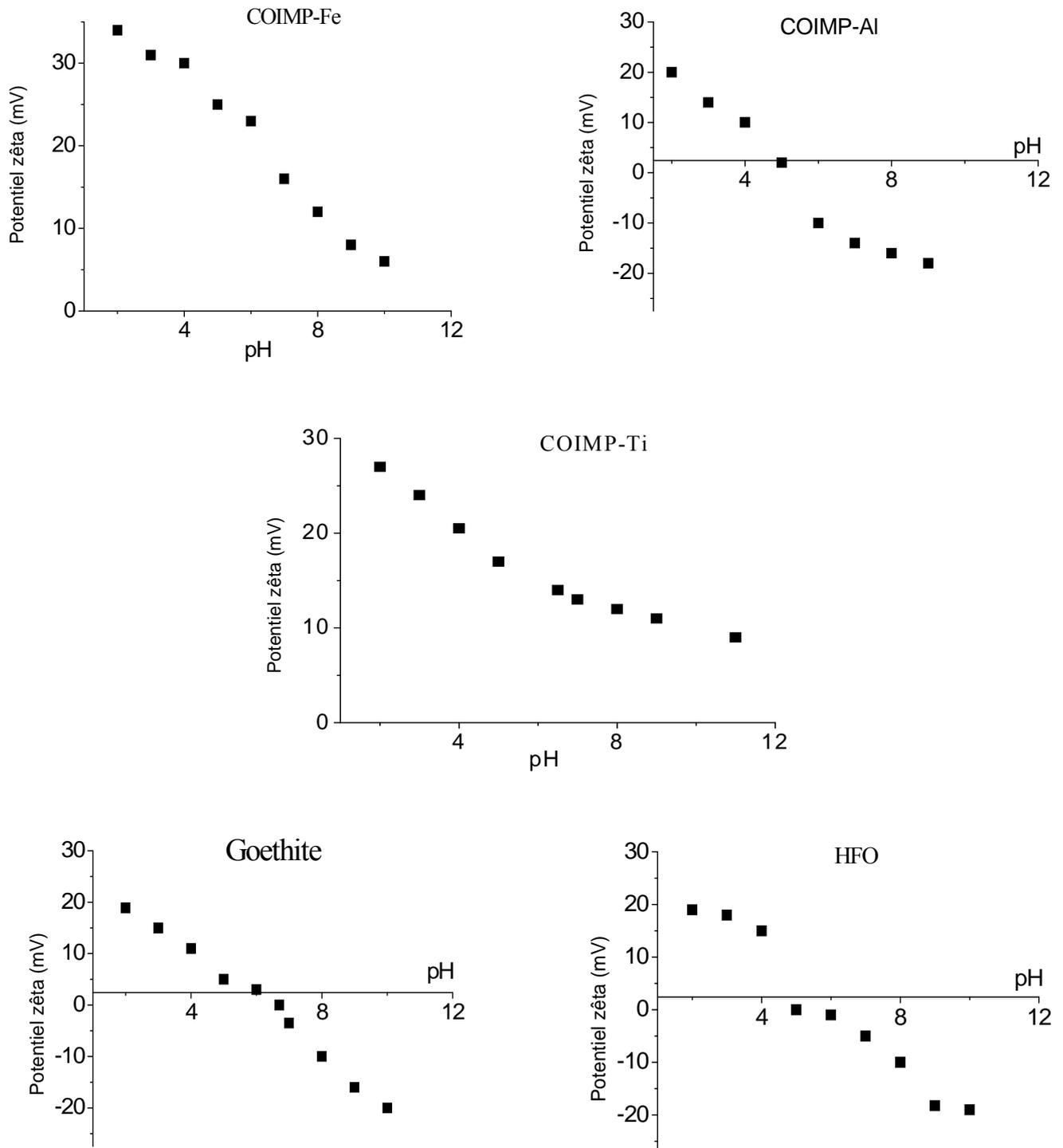


Figure 3.9. Courbes montrant les évolutions du potentiel zêta en fonction du pH pour les cinq adsorbants utilisés.

L'examen de ces courbes montre clairement des concordances au niveau des tendances d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH. De façon générale, l'évolution du potentiel zêta est inversement proportionnelle à celle du pH. Les résultats expérimentaux du potentiel électrocinétique des différentes suspensions étudiées sont regroupés dans le Tableau 3.4 suivant :

Tableau 3.4: PIE des différents échantillons solides étudiés.

Type d'argile	PIE
COIMP-Fe	pas de PIE (Charges de surface positives)
COIMP-Al	$5,3 \pm 0,1$
COIMP-Ti	pas de PIE (Charges de surface positives)
Goethite	$6,7 \pm 0,1$
HFO	$5 \pm 0,1$

L'examen de ce tableau montre que les charges de surface dépendent essentiellement de l'évolution du pH par rapport au pH_{PIE} . Elles sont positives pour des $pH < pH_{PIE}$ et négatives lorsque ces pH sont supérieurs au pH_{PIE} ($pH > pH_{PIE}$).

3.2. Résultats de l'adsorption

3.2.1. Systèmes monocomposés simples

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption des acides humiques (AH), du jaune basique 28 (JB28), du 4-nitrophenol (4-NP) et du cadmium (Cd), quatre polluants susceptibles de polluer les eaux, sur trois complexes COIMP (COIMP-Fe, COIMP-Al et COIMP-Ti) et deux (oxy)hydroxydes (goethite et HFO). Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

3.2.1.1. Cinétique d'adsorption

Les Figures 3.10 et 3.11 représentent les différents résultats de cinétique qui sont donnés sous forme de courbes exprimant le rendement d'élimination de chaque adsorbant ciblé en fonction du temps. Ces courbes montrent de façon très claire que les rendements d'élimination de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

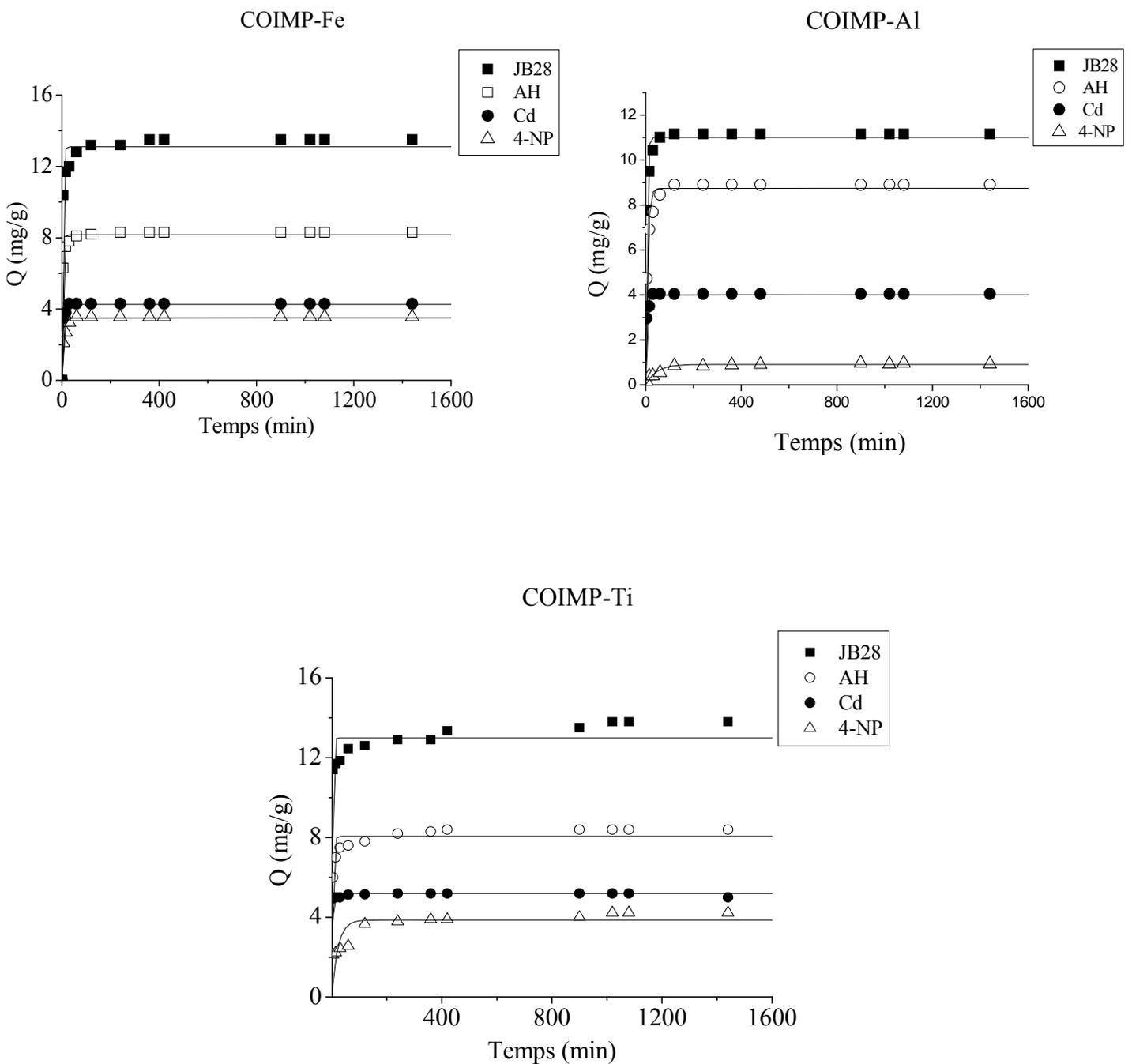


Figure 3.10 : Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des quatre micropolluants utilisés sur les trois COIMP utilisés.

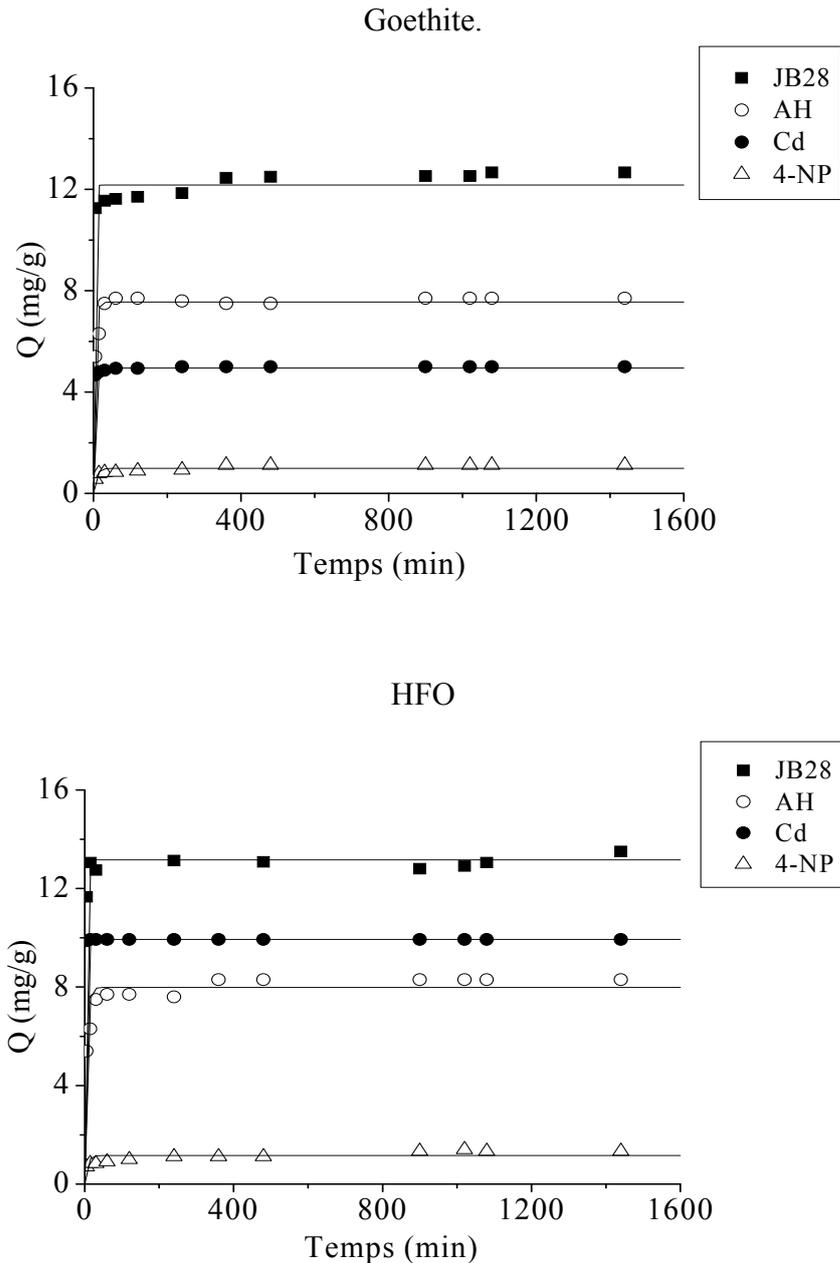


Figure 3. 11: Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des quatre micropolluants sur les deux (oxy)hydroxydes ferriques utilisés.

Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé. Pour une durée de contact d'une heure environ, la rétention du cadmium n'évolue plus contrairement aux trois autres micropolluants organiques comme le montrent l'évolution des quantités adsorbées (Figures 3.10 et 3.11).

Pour les AH par exemple, l'équilibre n'est atteint qu'aux environs de 3 heures de contact, indiquant par là, la lenteur de la vitesse d'adsorption pour les molécules de tailles importantes.

L'examen comparatif des différentes courbes données dans la Figure 3.11 montre clairement que les trois complexes COIMP présentent le même ordre d'affinité envers les quatre adsorbats utilisés avec des différences plus ou moins marquées dans les quantités adsorbées selon la séquence suivante : JB28 > AH > Cd > 4-NP.

A noter tout de même que les quantités adsorbées obtenues sur les adsorbants COIMP-Fe et COIMP-Ti s'avèrent bien meilleures que celles réalisées sur le support COIMP-Al. Cette différence dans les valeurs des quantités réside, non seulement, au niveau des charges de surface (PIE), mais aussi, dans l'état des différents micropolluants selon les conditions opératoires utilisées. Pour les deux (oxy)hydroxydes ferriques particulièrement pour l'HFO, cet ordre séquentiel change de la manière suivante JB28 > Cd > AH > 4-NP.

De façon générale, les études cinétiques d'adsorption de ces différents micropolluants sur l'ensemble des matrices adsorbantes indiquent qu'un temps de contact de 24 heures est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Celui-ci sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests d'adsorption ultérieurs.

3.2.1.1.1. Ordre de cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption. En général, on considère les trois étapes limitantes suivantes :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant,
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs,
- la réaction d'adsorption elle-même.

Les différentes expériences d'adsorption que nous avons mené dans cette étude ont été effectuées à la même agitation de 200 cps.min⁻¹. Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés au besoin grâce à l'emploi de deux modèles que nous présentons de la manière suivante: Modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

3.2.1.1.1.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [171], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation 3.1 suivante :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.3.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg.g⁻¹),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

k₁ : une constante cinétique.

3.2.1.1.1.2. Modèle pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est développé par Ho et al. [172] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante :

$$Q = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q: la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) au temps t,

Q_{eq} : la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) à l'équilibre

k₂ : une constante cinétique.

Des études antérieures effectuées sur l'utilisation de nombreux biosorbants ont montré que ce modèle s'est avéré beaucoup plus adapté pour décrire les données expérimentales que celui du pseudo ordre 1 [172].

Les résultats obtenus par la modélisation des différentes cinétiques d'adsorption sont résumés dans le Tableau 3.5 suivant :

Tableau 3.5: Constantes cinétiques d'adsorption des quatre adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

adsorbants	Modèle du pseudo-premier ordre											
	JB 28			4-NP			AH			Cd		
	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²
COIMP-Fe	0,30	13,10	0,98	0,14	3,50	0,99	0,28	8,17	0,99	0,33	4,26	0,99
COIMP-Al	0,22	10,99	0,98	0,02	0,91	0,96	0,12	8,74	0,98	0,25	4,01	0,98
COIMP-Ti	0,41	12,97	0,96	0,04	3,88	0,80	0,25	8,06	0,97	0,63	5,14	0,99
Goethite	0,51	12,16	0,98	0,12	0,99	0,88	0,22	7,55	0,97	0,56	4,95	0,99
HFO	0,43	13,15	0,99	0,14	1,10	0,80	0,18	7,98	0,96	1	9,93	0,99

adsorbants	Modèle du pseudo-deuxième ordre											
	JB 28			4-Np			AH			Cd		
	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²	K_1 min ⁻¹	Q mg.g ⁻¹	R ²
COIMP-Fe	0,04	13,37	0,91	0,07	3,59	0,97	0,07	8,31	0,99	0,18	4,32	0,91
COIMP-Al	0,03	11,23	0,99	0,03	0,97	0,96	0,02	8,99	0,99	0,13	4,08	0,94
COIMP-Ti	0,07	13,18	0,58	0,02	4,02	0,76	0,05	8,26	0,91	0,63	5,17	0,72
Goethite	0,16	1,04	0,79	0,15	12,2	0,42	0,05	7,71	0,92	0,52	4,98	0,90
HFO	0,15	1,16	0,62	n.d	12,9	n.d	0,06	8,43	0,97	3,21	9,93	0,88

n.d :non déterminé

L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption, relatives aux différents adsorbats individuels, sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,96$). Ces résultats concordent avec ceux de Yener et al. [173] relatifs à l'adsorption du JB28 sur une amberlite. Tandis que le modèle de pseudo-deuxième ordre donne des coefficients de corrélation relativement faibles pour l'ensemble des résultats.

En se basant sur toutes ces constatations, nous pouvons donc classer les vitesses d'adsorption des micropolluants utilisés selon la séquence suivante :

$Cd > JB28 > AH$ en fonction de l'augmentation des masses molaires suivantes : $Mm_{Cd}=112 \text{ g.mole}^{-1} < 433 < 50000$.

3.2.1.2. Isothermes d'adsorption

Dans tous nos essais d'adsorption, nous nous sommes focalisés à étudier les effets de certains paramètres qui pourraient influencer l'adsorption. C'est pourquoi nous avons examiné les effets du pH, de la nature de l'adsorbat et de la nature de l'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons particulièrement à utiliser le complexe COIMP-Fe et les deux oxyhydroxydes correspondants (goethite et HFO) afin de mettre en exergue le phénomène de coexistence entre ces trois supports adsorbants.

Au regard de toutes les isothermes obtenues, il apparaît deux étapes bien distinctes :

- ✓ une première étape qui caractérise une adsorption faible où l'adsorbat semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.
- ✓ une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

3.2.1.2.1. Effet de la nature du support adsorbant

Vu les ressemblances constatées dans les résultats obtenus entre les trois argiles pontées préparées et les deux (oxy)hydroxydes de fer (HFO et goethite), nous nous limiterons à présenter, dans cette partie, uniquement les résultats des isothermes d'adsorption réalisés sur les supports COIMP-Fe et COIMP-Al.

❖ Cas du colorant Jaune Basique 28

Les isothermes d'adsorption, aux trois valeurs de pH (3 ; 7 et 9) du JB28 sur les quatre matrices adsorbantes choisies sont données dans la Figure 3.12:

L'examen de ces courbes montre que le jaune basique 28 s'adsorbe favorablement en milieu basique (pH = 9) et neutre (pH = 7) qu'en milieu acide (pH = 3). L'explication est due à la nature de la charge de surface des supports adsorbants ainsi que celle du colorant JB28 qui possède un pKa de l'ordre de 10. En effet, cet adsorbat existe, en milieu aqueux, majoritairement sous formes cationiques dans toute la gamme de pH étudié. Ces résultats

seront repris et discutés de façon globale et en détail avec ceux des autres solutés dans une partie à part consacrée à la discussion des résultats

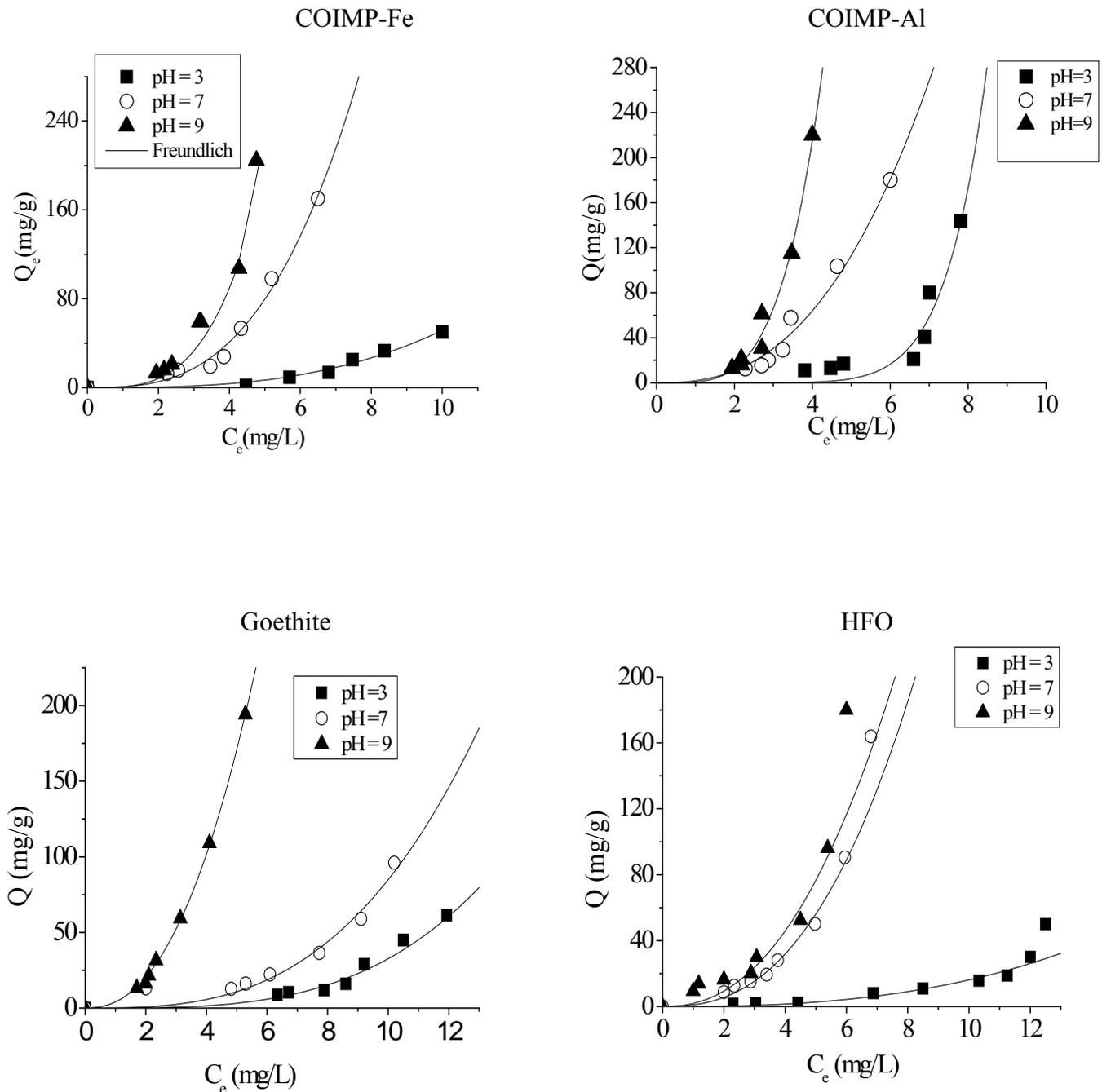


Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption à différents pH du JB28 sur les quatre supports adsorbants utilisés.

❖ Cas des acides humiques

Nous avons réalisé des tests d'adsorption des acides humiques sur deux argiles (COIMP-Fe et COIMP-Al) et deux (oxy)hydroxydes à base de fer (goethite et HFO) en examinant les effets du pH de milieu (pH = 3 ; 7 et 9). Les isothermes d'adsorption représentant les quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles sont données dans la Figure 3.13 suivante.

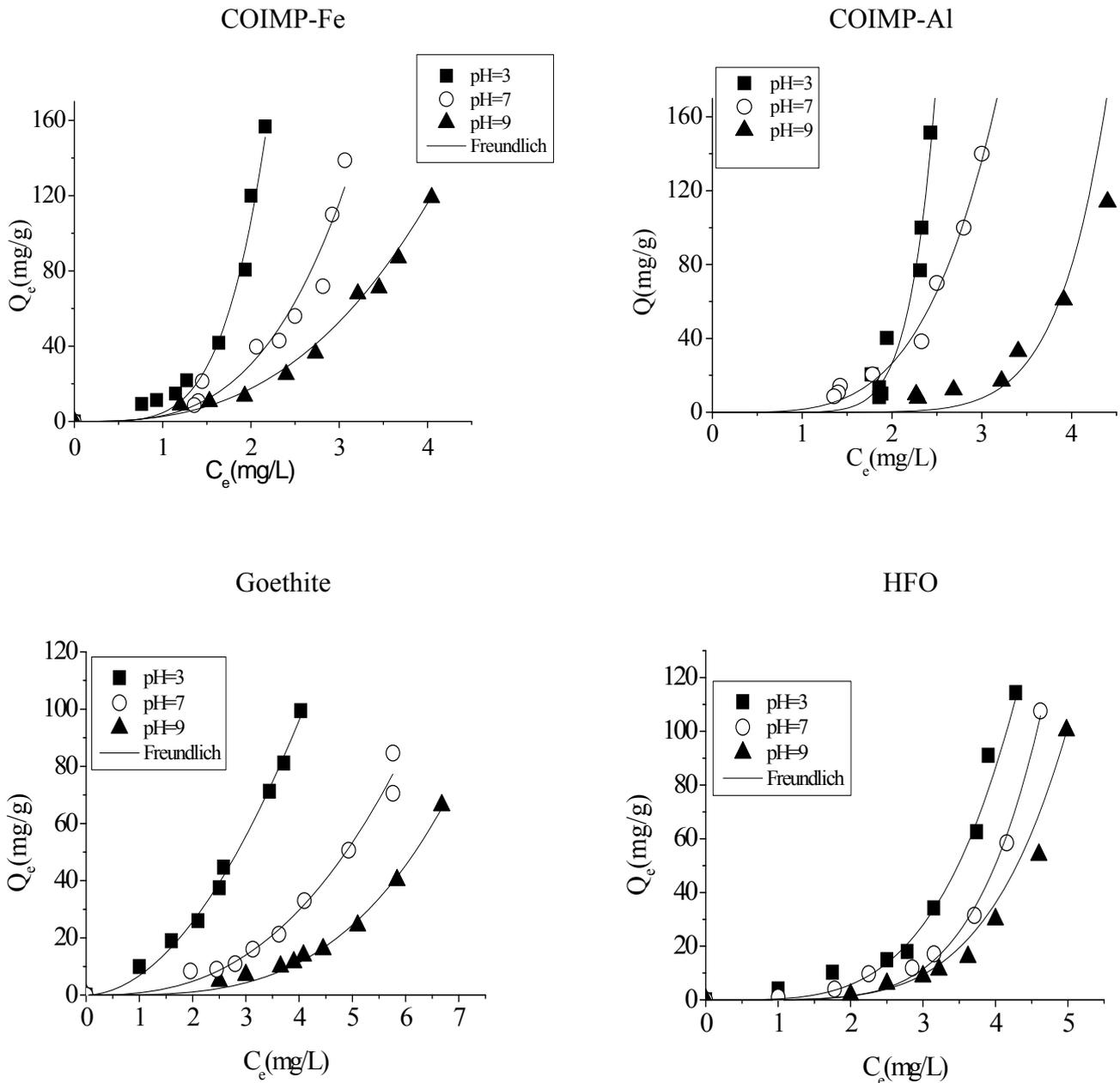


Figure 3.13 : Isothermes d'adsorption des acides humiques sur deux argiles COIMP et deux (oxy)hydroxydes ferriques à différents pH.

A la lumière de ces courbes, il apparaît clairement que ces quatre supports adsorbent fortement les acides humiques dans toute la gamme du pH étudiée notamment en milieu acide où de fortes rétentions sont obtenues.

A pH=3, des quantités de l'ordre de 160; 150; 40 et 20 mg/g sont obtenues, à la même concentration résiduelle de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivement pour COIMP-Fe, COIMP-Al, goethite et HFO.

Afin de mieux comprendre le phénomène mis en jeu, nous avons jugé utile de se référer à l'état de surface de chaque adsorbant ainsi que sur le comportement des AH en fonction de l'évolution du pH. En effet, à pH3 inférieur au pKa (le pKa des AH est égal à 5), les acides humiques existent majoritairement sous formes moléculaires alors que les quatre supports utilisés présentent des charges de surface positives. Pour des pH > pKa par contre, les AH s'ionisent en donnant des espèces anioniques.

Plus de détail et de discussions seront présentés ultérieurement avec ceux obtenus avec les autres adsorbats dans une section à part consacrée à l'exploitation des résultats.

❖ Cas du 4-nitrophenol

Les isothermes d'adsorption exprimant la quantité adsorbée de 4-NP Q (mg.g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg.L^{-1}) obtenues sur les mêmes adsorbants sont présentées dans la Figure 3.14. Mis à part la matrice COIMP-Fe où des rétentions de l'ordre de 30 mg.L^{-1} ont été enregistrées uniquement à pH9, l'examen de ces courbes montre que le 4-NP ($\text{pKa} = 7,15$) semble ne pas avoir de bonnes affinités vis-à-vis de ces quatre matrices adsorbantes surtout dans le cas de la goethite et HFO.

L'explication est due au fait qu'aux pH acides inférieurs au pKa (surtout à pH3), le 4-NP qui ne possède qu'un seul noyau aromatique, existe sous sa forme moléculaire et de ce fait, il est faiblement hydrophobe. A ces mêmes pH, les quatre adsorbants utilisés se caractérisent par des charges de surface positives contrairement aux pH7 et pH9 supérieurs au pKa ($\text{pKa} = 7,15$) où le 4-NP se trouve majoritairement sous forme anionique. Plus de détail sur les mécanismes seront données ultérieurement dans la partie discussion des résultats.

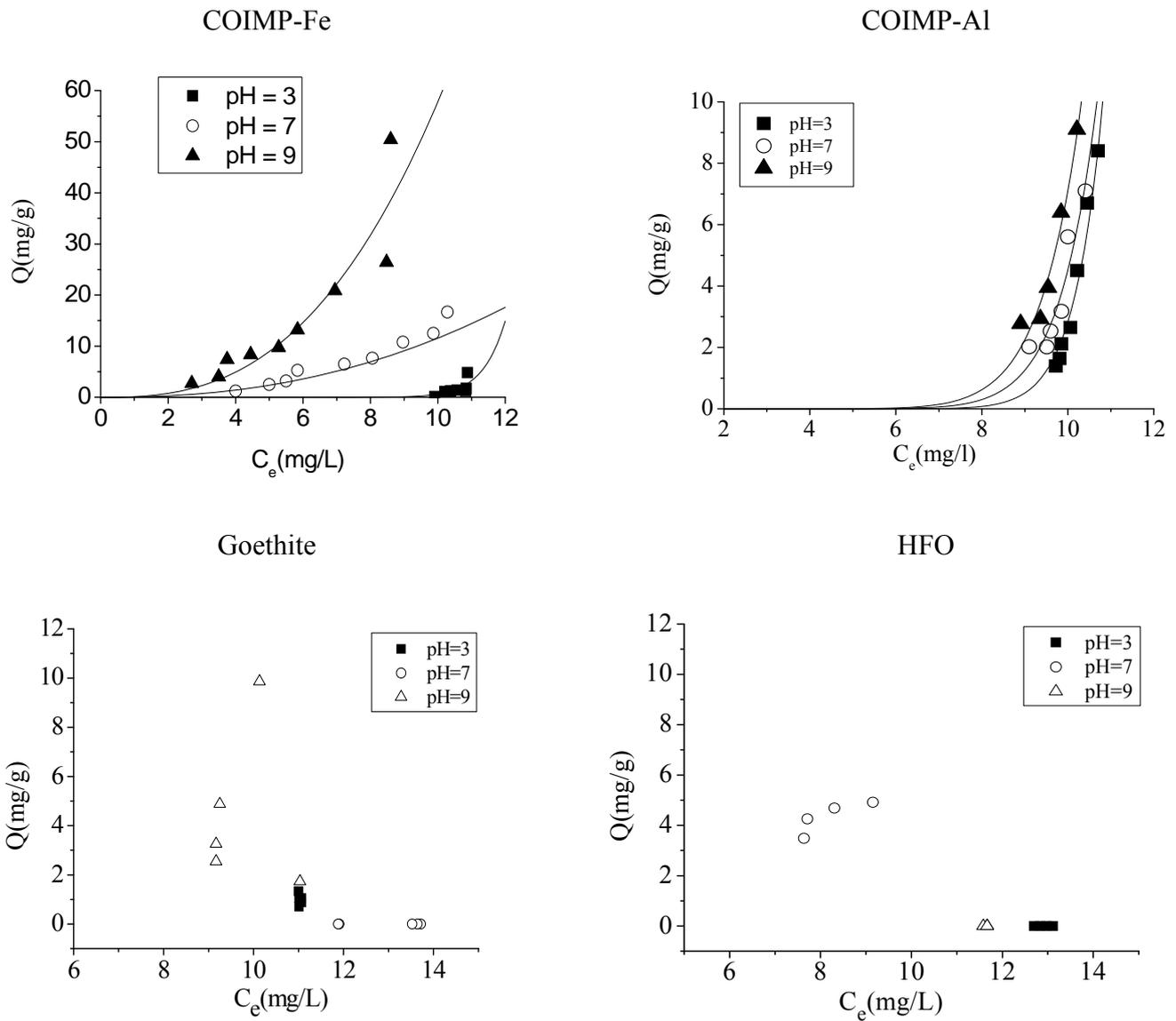


Figure 3.14: Isothermes d'adsorption du 4-NP obtenues à différents pH sur les quatre adsorbants préparés.

❖ Cas du Cadmium (polluant inorganique)

Afin d'examiner les comportements des COIMP, goethite et HFO envers les polluants inorganiques en général, nous avons travaillé avec le cadmium choisi volontairement comme représentant modèle de la famille des polluants inorganiques.

L'étude a été réalisée uniquement aux pH5 et pH7 afin d'éviter la précipitation du cadmium sous forme oxydes comme le montre le diagramme de spéciation présenté précédemment dans la Figure 2.3. Les résultats correspondants obtenus sont regroupés dans la Figure 3.15 suivante.

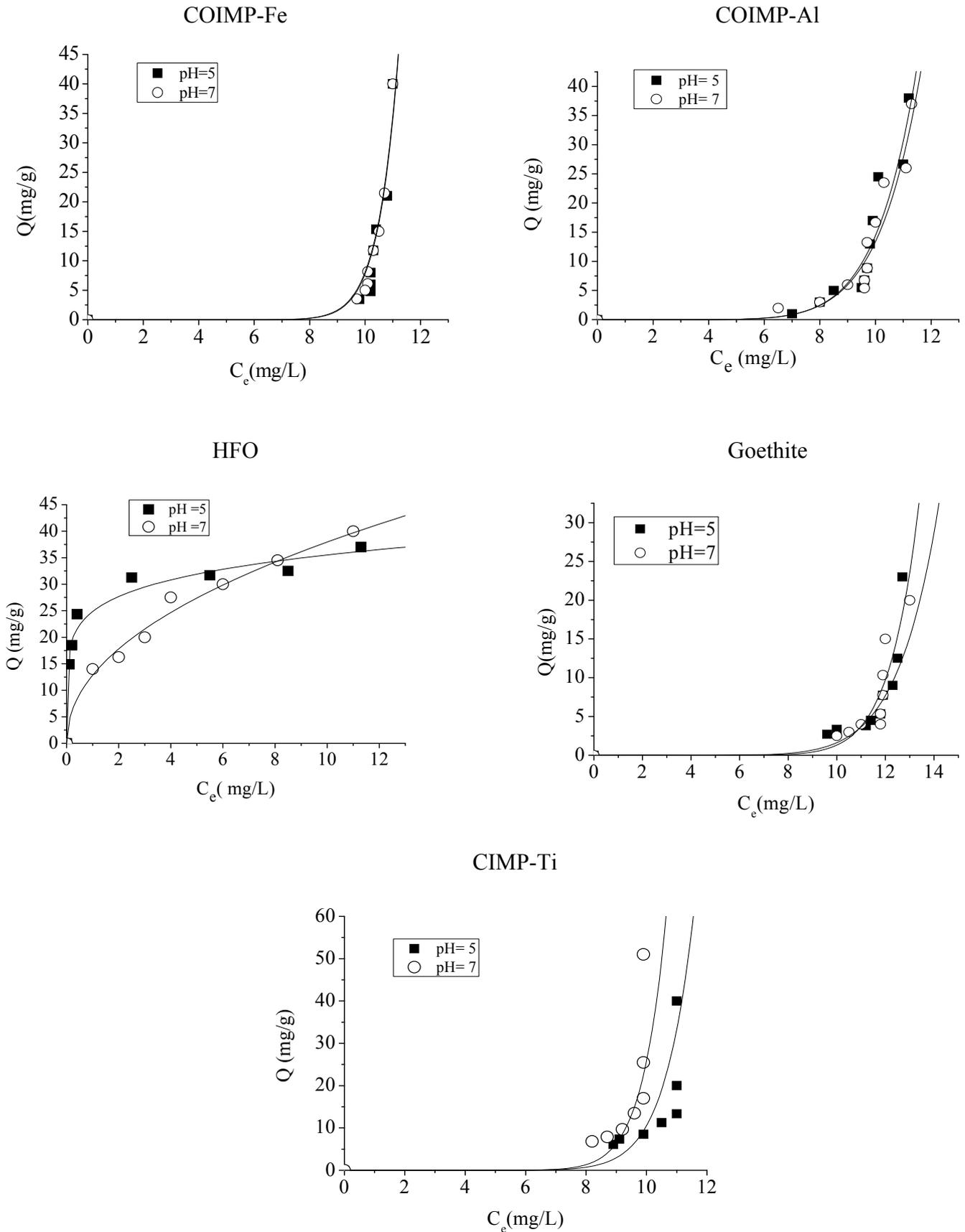


Figure 3.15 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur les cinq adsorbants préparés.

A la lumière de ces résultats, les quantités adsorbées du cadmium, aux deux valeurs de pH étudiés, sur les cinq matrices adsorbantes, semblent être comparables avec une légère supériorité à pH=7. L'étude comparative des efficacités d'adsorption du cadmium sur ces quatre supports nous a permis de faire le classement séquentiel suivant :

$$Q_{\max} \text{CIMP-Ti} > Q_{\max} \text{COIMP-Fe} > \text{COIMP-Al} > Q_{\max} \text{HFO} > Q_{\max} \text{goethite}.$$

Les mécanismes de rétention du cadmium sur ces différents adsorbants seront discutés ultérieurement dans la partie relative à la discussion des résultats:

3.2.1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé

La modélisation des isothermes d'adsorption de tous les micropolluants ciblés sur les différentes matrices adsorbantes préparées par les modèles exposés dans la partie bibliographique, a été ajustée par régression non linéaire. Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et sont consignés dans les Tableaux 3.6-3.9 suivants :

Tableau 3.6. Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des quatre micropolluants sur COIMP-Fe.

	<i>Modèle de Freundlich</i>				<i>Modèle de Sips</i>				<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>			
		K mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g	1/n	R ²	Q (mg.g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹) ⁿ	n	R ²	A (L/mg)	K (L/g)	n	R ²
AH	pH=3	4,66	4,51	0,99	924,26	0,004	4,96	0,97	3,1 . 10 ⁺¹⁶	2,4 . 10 ⁺¹⁵	n.d	0,81
	pH=7	3,07	3,3	0,96	114,08	0,007	6,17	0,84	6,64	nd	1,85	-
	pH=9	2,65	2,72	0,99	112,72	0,0001	8,00	0,94	8,36	0,0007	2	-
4-NP	pH=3	1,8.10 ⁻¹⁸	17,65	0,8	10,38	0,0002	2,83	-	0,074	2,18	0,1	-
	pH=7	0,04	2,45	0,93	95,53	0,0004	2,57	0,92	11,59	85,4	n.d	0,89
	pH=9	0,11	2,65	0,90	102,35	0,003	2,15	0,99	2,18	0,0017	1,4	0,98
JB₂₈	pH=3	0,06	2,92	0,97	147,29	2.04.10 ⁻⁴	3,39	0,98	1,15	0,099	0,8	0,93
	pH=7	0,67	2,96	0,98	122,35	1.37.10 ⁻⁴	7,34	0,94	4,16	n.d	0,8	0,80
	pH=9	1,17	3,25	0,96	539,02	5.7.10 ⁻⁴	3,58	0,98	7,23	n.d	1,1	0,94
Cd	pH=5	3,28.10 ⁻⁸	8,19	0,99	105,9	0,0001	3,2	-	19,96	8,91	n.d	0,44
	pH=7	1,66.10 ⁻¹²	12,15	0,89	58,39	0,0039	1,80	-	50419	3659	n.d	-

(-) : valeur très faible

(n.d) : non déterminé

Tableau 3.7. Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des quatre micropolluants sur COIMP-Al.

	<i>Modèle de Freundlich</i>				<i>Modèle de Sips</i>				<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>			
		K $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$	1/n	R²	Q $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k $(\text{L mg}^{-1})^n$	n	R²	A (L/mg)	K (L/g)	n	R²
AH	pH=3	0,067	8,62	0,94	1269	$62 \cdot 10^{-6}$	8,56	0,93	4,60	nd	1,72	0,96
	pH=7	1,37	4,19	0,98	1980	0,0006	4,31	0,98	12,82	1	nd	-
	pH=9	0,00126	8,145	0,88	489,41	0,0001	5,05	0,82	1,1	nd	1,06	0,96
4-NP	pH=3	$3,198 \cdot 10^{-12}$	12,15	0,97	27,9	0,0001	2,79	-	3,76	308,03	nd	0,82
	pH=7	$7,98 \cdot 10^{-11}$	10,95	0,98	202,51	0,0003	1,72	0,99	4,26	0,078	4,55	0,99
	pH=9	$2,05 \cdot 10^{-16}$	16,14	0,98	1098,1	0,0012	5,01	0,94	7,13	nd	2,90	0,97
JB₂₈	pH=3	$7 \cdot 10^{-6}$	8,16	0,91	687,60	$7 \cdot 10^{-5}$	3,8	0,73	1,26	nd	0,93	0,92
	pH=7	1,85	2,56	0,97	293,45	0,0014	3,91	0,98	37,04	165,85	nd	0,98
	pH=9	0,74	4,09	0,98	1047,6	0,0004	4,55	0,98	0,103	nd	0,01	0,97
Cd	pH=5	$2,44 \cdot 10^{-15}$	15,49	0,88	140,64	0,00008	3,25	0,61	578,55	1011,6	nd	-
	pH=7	$5,10 \cdot 10^{-15}$	15,20	0,94	150	0,00013	2,96	0,40	5502	1849	nd	-

(-) : valeur très faible

(n.d) : non déterminé

Tableau 3.8 Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des quatre micropolluants sur la goethite.

	<i>Modèle de Freundlich</i>				<i>Modèle de Sips</i>				<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>			
		K $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$	1/n	R²	Q (mg/g)	K $(\text{L mg}^{-1})^n$	n	R²	A (L/mg)	K (L/g)	n	R²
AH	pH=3	7,06	1,88	0,99	102,21	0,0051	5,19	0,96	84,68	0,95	-	0,56
	pH=7	0,103	3,39	0,99	267,5	0,0004	3,48	0,98	7,73	-	-	-
	pH=9	0,823	2,59	0,98	102,56	0,0006	4,74	0,97	43,58	0,80	-	0,59
4-NP	pH=3	0,0075	2,058	0,99	200,35	0,0015	1,4	0,98	1,16	nd	-	0,98
	pH=7	nd	nd	-	nd	nd	nd	-	nd	nd	-	-
	pH=9	2,578	0,24	-	5,27	0,0004	4,18	-	3,718	0,862	-	-
JB₂₈	pH=3	0,0135	3,4	0,97	239,36	$9 \cdot 10^{-5}$	3,29	0,94	4,21	nd	-	-
	pH=7	0,0918	2,972	0,95	283,51	0,0001	3,53	0,94	8,01	nd	-	0,7
	pH=9	4,08	2,32	0,99	1048,9	0,0031	2,56	0,99	32,9	-	-	0,81
Cd	pH=5	$4,80 \cdot 10^{-9}$	8,53	0,86	51,13	0,0014	2,05	-	1,06	-	-	-
	pH=7	$1,25 \cdot 10^{-11}$	11,02	0,56	63,46	0,0003	2,61	-	1,197	-	-	-

(-) : valeur très faible

(n.d) : non déterminé

Tableau 3.9. Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des quatre micropolluants sur HFO.

	<i>Modèle de Freundlich</i>			<i>Modèle de Sips</i>				<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>				
		K ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$)	1/n	R²	Q (mg/g)	k (L mg^{-1-n}) ⁿ	n	R²	A (L/mg)	K (L/g)	n	R²
AH	pH=3	0,375	3,92	0,98	290,14	0,0005	4,83	0,97	0,193	-	0,03	0,9
	pH=7	0,0404	5,14	0,98	535,34	0,0001	4,84	0,97	3,31	-	0,56	0,86
	pH=9	0,010	5,71	0,98	354,80	0,0001	4,99	0,94	0,207	-	0,09	0,99
4-NP	pH=3	-	nd	-	nd	nd	nd	-	-	-	-	-
	pH=7	6,91	0,58	0,56	101,14	0,0001	3,5	0,68	3,58	0,045	0,87	0,58
	pH=9	0,00061	2,51	0,54	3,72	-	0,94	0,94	0,172	-	1,20	0,54
JB₂₈	pH=3	0,037	2,64	0,94	126,2	0,0002	2,77	0,94	2060,3	1546	-	0,93
	pH=7	0,94	2,54	0,98	982,20	0,0008	2,64	0,98	1,12	-	0,20	0,99
	pH=9	1,89	2,30	0,97	1746,2	0,001	2,35	0,97	5,2	-	1,2	0,99
Cd	pH=5	24,86	0,155	0,93	988,07	0,026	0,20	0,79	0,09	-	-	-
	pH=7	12,88	0,47	0,97	266,2	0,043	0,63	0,94	0,204	-	-	0,96

Vu le nombre important des résultats relatifs à la modélisation des différentes isothermes d'adsorption des quatre adsorbats ciblés sur les cinq supports adsorbants préparés, nous avons sélectionné seulement ceux qui nous semblent les plus représentatifs. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur ceux qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélations (R^2) et possédant des paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

A l'exception des résultats du 4-NP, tous les autres résultats de ces tableaux montrent de façon plus claire que seuls les modèles de Freundlich et de Sips paraissent les plus représentatifs pour l'ensemble des adsorbats avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants ($R^2 > 0,93$).

Globalement, les isothermes sont de type S avec des valeurs de $1/n > 1$ (paramètre de Freundlich) qui indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ces conditions, l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie. C'est ainsi que les premières molécules de l'adsorbat fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à travers l'attraction latérale en donnant une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Ceci suggère aussi que les matrices argileuses COIMP deviennent encore plus hydrophobes lorsque les concentrations deviennent plus élevées.

Dans ce même contexte, certains auteurs (Weber et al [174]) ont montré que l'adsorption de la fluridone, par exemple, était correctement décrite par une isotherme S dans des sols contenant de fortes teneurs en montmorillonites.

3.2.1.4. Discussion générale

Afin d'éviter de tomber dans la répétition et de pouvoir discuter tous les résultats obtenus de façon plus globale, nous avons jugé utile de regrouper toutes les interprétations relatives aux isothermes d'adsorption des quatre solutés sur les différents supports utilisés.

➤ **Cas du JB28**

Dans toute la gamme de pH étudié, le JB28 possède un pKa de l'ordre de 10 et existe, en milieu aqueux, majoritairement sous forme cationiques.

Pour le support COIMP-Fe, qui est chargé positivement dans toute la gamme de pH étudié, des interactions de type donneur-accepteur entre les doublets libres du colorant JB28 et la charge positive de l'adsorbant pourraient vaincre les forces répulsives adsorbant-adsorbat.

De plus, d'autres interactions hydrophobes pourraient exister entre les chaînes hydrocarbonées et les molécules de JB28 elles-mêmes hydrophobes. La supériorité des quantités adsorbées remarquée à pH basique est justifiée par le fait qu'à pH3 l'ion d'hydronium (H_3O^+) pourrait jouer un rôle compétiteur plus ou moins important avec le soluté JB28. De plus, la présence des ions OH^- en milieu basique peut diminuer les forces de répulsion en neutralisant les charges positives de JB28.

Le support COIMP-Al possède une valeur de PIE de 5,33 ainsi donc pour des valeurs de pH égales à 7 et 9 ($pH > PIE$), de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives du colorant JB28 et les charges de surface négatives de COIMP-Al.

En revanche à pH3 ($pH < PIE$) où l'adsorbant et l'adsorbat sont tous les deux chargés positivement, nous assistons, à la fois, à des interactions répulsives qui s'ajoutent aux autres interactions hydrophobes entre la matrice COIMP-Al hydrophobe et organophile et les molécules du colorant qui sont, elles-mêmes, hydrophobes. Ceci, justifie les faibles quantités adsorbées observées à pH =3 par rapport à celles obtenues en milieu basique à pH= 9.

Les (oxy)hydroxydes (goethite et HFO) ont des valeurs de PIE égales respectivement à 6,7 et 5 et seront chargés positivement aux pH étudiés (pH = 3 pour HFO et pH = 3 et 5 pour la goethite). Dans ces conditions, ils induiraient des interactions de type donneurs-accepteurs contrairement aux pH neutre (pH7) ou basique (pH9) (pH > PIE) où ils seront plutôt chargés négativement et entraîneraient donc des interactions de type électrostatiques.

➤ **Cas des AH**

De façon globale, nous concluons que l'adsorption des acides humiques est beaucoup plus importante aux pH très acides inférieurs aux PIE (pH3 < PIE) où tous les supports adsorbants sont chargés positivement. Donc à pH =3, (PIE = 5,33 dans le cas de COIMP-Al), nous assistons à des interactions hydrophobes entre les formes moléculaires des acides humiques et celles des différentes matrices argileuses COIMP utilisées elles mêmes organophiles et hydrophobes (le support COIMP-Fe est chargé positivement dans toute la gamme de pH choisie).

Aux pH neutre (pH = 7) et basique (pH = 9) (pH supérieurs au PIE), par contre, des forces répulsives pourraient intervenir entre les charges négatives des acides humiques avec celles du complexe COIMP-Al entraînent ainsi une diminution des interactions hydrophobiques observées à pH acide.

Pour le support COIMP-Fe qui reste chargé positivement dans toute la gamme de pH, des interactions de type électrostatiques auront lieu avec les anions des acides humiques.

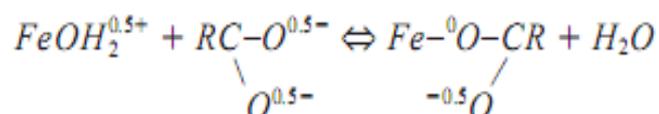
En définitive, il a été démontré, dans les différentes études sur l'adsorption des molécules aromatiques non dissociées, que les interactions dispersives restent les plus favorisées lorsque la valeur du pH du milieu réactionnel est proche de la valeur de pH_{PZC} (voir page 86). Ceci, limite donc les interactions répulsives entre les groupements de surfaces chargées et les molécules non chargées du milieu.

Quant aux molécules aromatiques dissociées, deux mécanismes d'adsorption pourraient intervenir parallèlement [9] :

- les interactions dispersives entre la forme non dissociée de la molécule et celle de la surface de l'adsorbant,
- les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre les charges de la forme ionique de la molécule et celles des groupements de surface. A ce titre, il a été montré, à plusieurs reprises, que les composés aromatiques en général s'adsorbent toujours avec des forces physiques par l'intermédiaire des interactions dispersives de type Van der Waals.

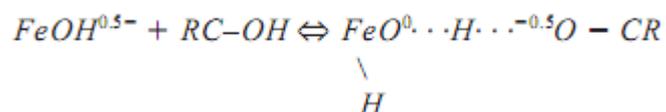
En ce qui concerne les (oxy)hydroxydes ferriques (goethite et HFO), les efficacités d'adsorption envers les AH sont pratiquement les mêmes et dans toute la gamme du pH étudié avec une légère supériorité à pH=3. Pour expliquer la rétention des acides humiques par la goethite et HFO, nous avons opté pour l'approche de CD-MUSIC (Charge Distributed Multi Site Complexation) donnée par Jeroen et al. [175].

Ainsi donc à pH acide (pH = 3), ce sont les groupements fonctionnels carboxyliques qui semblent être responsables de la fixation des acides humiques sur ces oxyhydroxydes. Par contre aux pH basiques (pH9), ce sont plutôt les groupements fonctionnels phénoliques qui réagiraient selon les mécanismes suivants proposés par Jeroen et al [175]:



En effet, cette réaction entraîne une co-adsorption de proton (ou d'ions OH⁻) en raison du comportement quasi-Nernstien de la surface.

Aux pH basiques, le proton de la fonction phénol pourrait s'engager en donnant un pont d'hydrogène (liaison d'hydrogène commune) avec la surface de l'adsorbant selon le mécanisme suivant :



➤ **Cas de 4-NP**

Les quantités adsorbées de 4-NP sur la matrice COIMP-Al dans toute la gamme de pH est quasi identique. Les mécanismes mis en jeu pour expliquer ces faibles quantités adsorbées obtenues sont surtout de types hydrophobes entre la molécule de 4-NP (faiblement hydrophobe) et la matrice COIMP-Al très hydrophobe. De plus, l'existence du noyau aromatique dans la structure pourrait induire la formation de complexe donneur-accepteur d'électron π entre le noyau aromatique et les groupements oxygénés de la matrice COIMP- Al.

La faible hydrophobie du 4-NP justifie donc les faibles capacités obtenues ($Q \leq 10 \text{ mg.g}^{-1}$). Ce mécanisme reste valable même à pH=9 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$) où le 4-NP existe majoritairement sous forme phénolate. Dans de telles conditions, les deux mécanismes précités pourraient vaincre les éventuelles forces de répulsions entre les charges négatives de l'anion phénolate et celle du support COIMP-Al et entraînerait la rétention des molécules du 4-NP.

Pour la matrice COIMP-Fe, les quantités adsorbées obtenues aux pH acides semblent être faibles ($\leq 10 \text{ mg.g}^{-1}$) et identiques à celles obtenues par la matrice COIMP-Al et s'expliquent par le même mécanisme proposé ci-dessus.

Par contre en milieu légèrement basique ($\text{pH} = 9$), l'augmentation de l'adsorption ($Q > 30 \text{ mg.g}^{-1}$) s'explique par le fait que d'autres interactions de types électrostatiques entre la charge positive du support et la charge négative de l'anion phénolate viendront s'ajouter aux autres interactions précitées.

Pour la goethite ($pH_{PIE} = 6,7$) et HFO ($pH_{PIE} = 5$), nous argumentons les phénomènes obtenus par les mécanismes suivants :

Pour des $pH < PIE$, il n'y aura pas d'interactions puisque ces (oxy)hydroxydes sont chargés positivement alors que le 4-NP se trouve sous forme moléculaire. En revanche, pour des $pH > PIE$, les surfaces de ces deux supports deviennent chargées négativement de même le 4-NP existe majoritairement sous forme anionique. Il se produit alors des interactions répulsives ce qui explique les faibles affinités constatées entre les (oxy)hydroxydes ferriques et la molécule de 4-NP.

➤ Cas du Cd

De nos jours, il est connu que les espèces du cadmium présentes dans une solution aqueuse existent sous les formes suivantes : Cd^{2+} , $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2^0$ et $Cd(OH)_2(s)$ [176]. Selon le diagramme de spéciation (Figure 3.2), la forme Cd^{2+} sera majoritaire lorsque le $pH < 6$. Aux pH basiques par contre, le cadmium se précipite sous forme de $Cd(OH)_2(s)$. Dans la gamme $6 < pH < 8$, le Cd se trouve principalement sous forme de Cd^{2+} et $Cd(OH)^+$.

A pH neutre $pH = 7$ ($pH > pH_{PIE}$, voir page 86), le cadmium qui existe plutôt sous deux formes cationiques Cd^{2+} et $Cd(OH)^+$ [175] s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et les charges de surface négatives de chaque (oxy)hydroxyde (goethite ou HFO). Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus antérieurement par Naidu et al [177].

Selon Randal et al [179], ces interactions électrostatiques se réalisent selon les mécanismes suivants : formations de complexes de coordination de type boîte à œufs (complexes octaédriques) et de complexes de coordination en limite de motifs (complexe de bords) comme le montre la Figure 3.16.

Par contre à $pH = 5$, des interactions répulsives se développent entre les charges positives des ions Cd avec celles de la goethite qui devient, elle aussi chargée positivement alors que le support HFO présente autant de charges positives que négatives ($pH_{PIE} = 5$, voir page 86). Ceci, se traduit par des rétentions de l'ordre de 35 et de 5 $mg.g^{-1}$ pour une concentration résiduelle de 10 $mg.L^{-1}$ obtenues respectivement par HFO et goethite.

Dans ces conditions, le cadmium s'adsorbe sur la goéthite par des interactions chimiques (formation de complexes de surface) avec des énergies suffisantes pour vaincre les forces de répulsions entre les ions Cd^{2+} et la surface de la goéthite chargée positivement. Le mécanisme proposé par Naidu et al [177] et Chin et al [178] est donné comme suit:

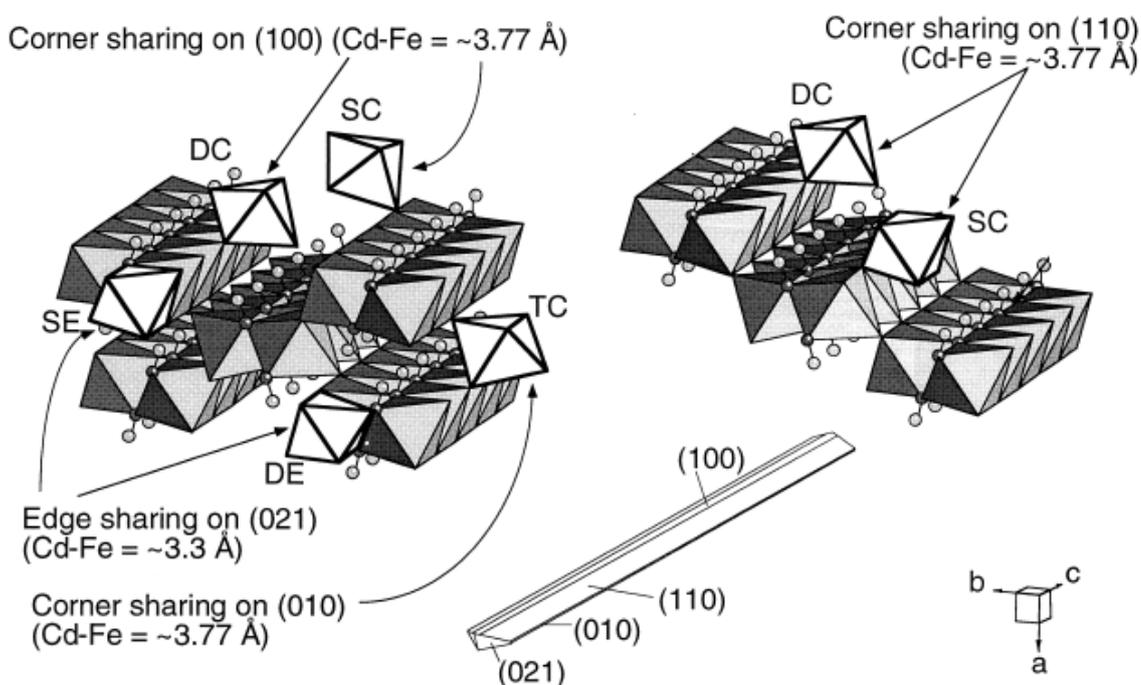
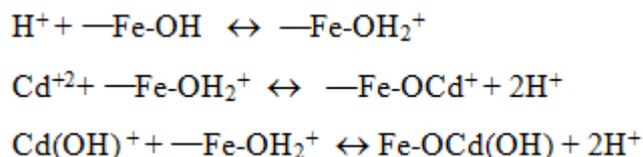
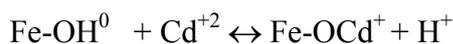


Figure 3.16. Schéma de mécanisme d'adsorption du cadmium sur la goéthite [179].

Dans le cas de la matrice HFO, le mécanisme de rétention du Cd à pH=5 est le suivant comme proposé par Randall, S. R. et al. [179].



De façon globale, les quantités adsorbées du cadmium obtenues sur les matrices COIMP-Fe et COIMP-Al sont comparables. Elles sont respectivement de l'ordre de 40 et 38 mg.g^{-1} .

Le mécanisme de rétention des espèces de Cd sur ces deux supports n'est pas contrôlé uniquement par des interactions de types électrostatiques mais aussi probablement par des phénomènes de pénétration des cations Cd^{2+} (rayon ionique = 0,95 Å) dans les pores de la matrice ($r = 4$ Å) puis diffusion à l'intérieur des pores [180].

A titre comparatif, il apparaît clairement que le complexe CIMP-Ti chargé négativement dans la gamme étudiée du pH et possédant une surface spécifique de $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [78], semble le plus efficace avec des rétentions de l'ordre de $51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour une concentration résiduelle de l'ordre de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette rétention pourrait se faire à l'aide des deux mécanismes cités précédemment.

L'étude comparative des isothermes d'adsorption de chacun des polluants étudiés (JB28, AH, 4-NP) sur les matrices COIMP et les deux oxyhydroxydes montre, de façon générale, que ces courbes sont de mêmes allures dans toute la gamme de pH.

De plus, les quantités adsorbées relatives à chaque soluté étudié sur la matrice COIMP-Fe sont toujours supérieures à celles obtenues avec les (oxy)hydroxydes de fer à titre d'exemple, les quantités adsorbées de JB28 sur la goethite et HFO sont respectivement de l'ordre 200 et $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, nettement inférieures à celles obtenues sur le support COIMP-Fe ou les quantités adsorbées dépassent les $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci, pourrait expliquer en partie l'hétérogénéité du support COIMP-Fe et appuyer davantage notre supposition de départ sur la nature de géocomposite du support COIMP-Fe. Les mêmes constatations ont été soulevées avec les deux autres solutés organiques (AH et le 4-NP).

3.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

Dans cette partie essentielle de notre étude, nous nous sommes proposées d'étudier, non seulement, l'effet de l'ajout d'un co-adsorbat sur l'adsorption d'un autre soluté, mais aussi, le comportement de chaque support adsorbant vis-à-vis de plusieurs couples d'adsorbats de natures différentes. Les adsorbats sont choisis en termes de tailles, polarités, solubilités, ..., etc.

Dans ces différents couples d'adsorbats, nous avons jugé utile et nécessaire de maintenir le colorant JB28 comme soluté de référence. Ainsi donc, les mélanges retenus sont les couples suivants: (JB28/4-NP); (JB28/AH) ; (JB28/Cd) et (AH/4-NP).

Cette partie sera subdivisée en deux sous parties :

- ✓ La première qui sera consacrée à l'étude cinétique des différents mélanges binaires, au pH du milieu seulement, a pour objectif principal la détermination des temps de pseudo-équilibre dans les différents mélanges.
- ✓ Dans la deuxième sous partie, relative au tracé des isothermes d'adsorption, nous avons examiné les effets de la nature du support adsorbant, du pH et du rapport massique adsorbat/co-adsorbat. Ce dernier est varié selon la gamme suivante : [0/100 ; 10/90 ; 25/75 ; 50/50 ; 75/25 ; 90/10 ; 100/0].

3.2.2.1. Cinétiques d'adsorption

Tous les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués sur quelques couples d'adsorbats en mélanges binaires en utilisant uniquement le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat} = 1$. quoique ce choix est aléatoire, il nous permet, néanmoins, d'examiner les éventuels effets de chaque co-adsorbat sur le temps d'équilibre. Les résultats correspondants obtenus sont donnés sur la Figure 3.17.

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

L'ajout d'un co-adsorbat dans le système monocomposé simple (adsorbant-adsorbat) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide. 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 binaires.

En mélanges binaires à deux solutés, il pourrait y avoir encore d'autres éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat qui viendraient s'ajouter aux interactions initiales adsorbat-adsorbant. Ainsi donc, pour les différents tests d'adsorption ultérieurs, nous opterons pour un temps de contact de 8 heures que nous jugeons suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre relatif à chaque système (adsorbant-adsorbat/co-adsorbat).

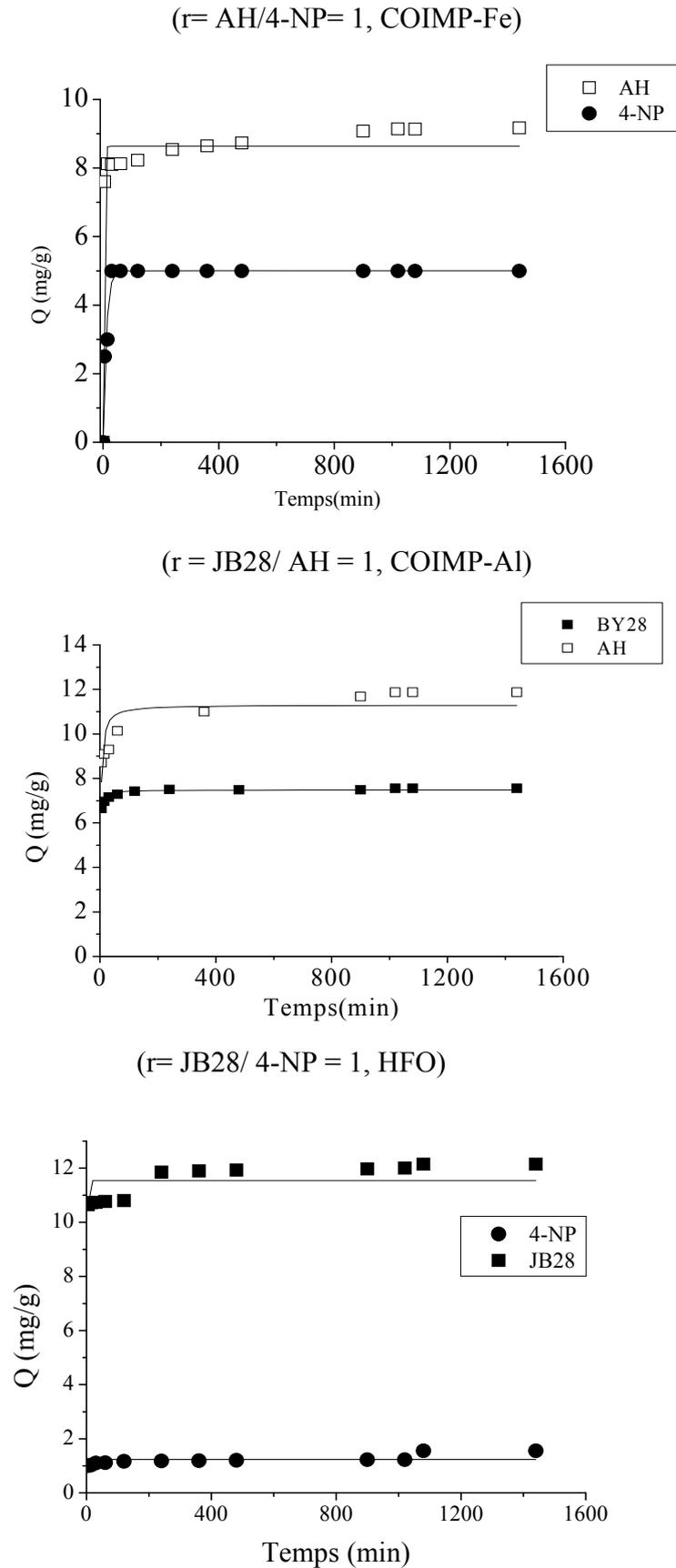


Figure 3.17. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact à différents rapports massiques adsorbat/co-adsorbat.

3.2.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat sur les quatre matrices adsorbantes en présence d'un autre co-adsorbat ont été tracées en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ variant de 1/9 jusqu'à 9. Les isothermes correspondantes obtenues seront comparées à chaque fois à celles obtenues lorsque l'adsorbat est utilisé en système monocomposé simple.

Vu le nombre important des expérimentations que nous avons effectuées et les différents résultats qui en découlent, nous nous limiterons à présenter uniquement ceux relatifs aux trois rapports $r = 1/3, 1$ et 3 .

3.2.2.2.1. Couple (JB28/4-NP)

L'étude de l'influence du 4-NP comme co-adsorbat en mélange avec le colorant JB28 sur le support adsorbant COIMP-Fe a été effectuée à trois valeurs de pH. Ce dernier est considéré, en effet, comme étant un facteur limitant qui pourrait modifier les propriétés adsorptives de chaque support adsorbant. Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 3.18.

Les isothermes d'adsorption de JB28 en mélange avec le 4-NP sur le support COIMP-Fe réalisées aux trois valeurs de pH (pH3, pH7 et pH9) sont comparées à celles obtenues lorsque le JB28 est utilisé seul en systèmes monocomposés simples.

L'examen de ces courbes montre que la présence de 4-NP comme co-adsorbat dans le mélange binaire semble améliorer la rétention des molécules JB28 quelque soient le pH et le rapport massique utilisés. Ainsi donc, il apparaît que la rétention du colorant JB28 augmente dans le même sens que le pH et en sens inverse du rapport massique $r = \text{JB28/4-NP}$.

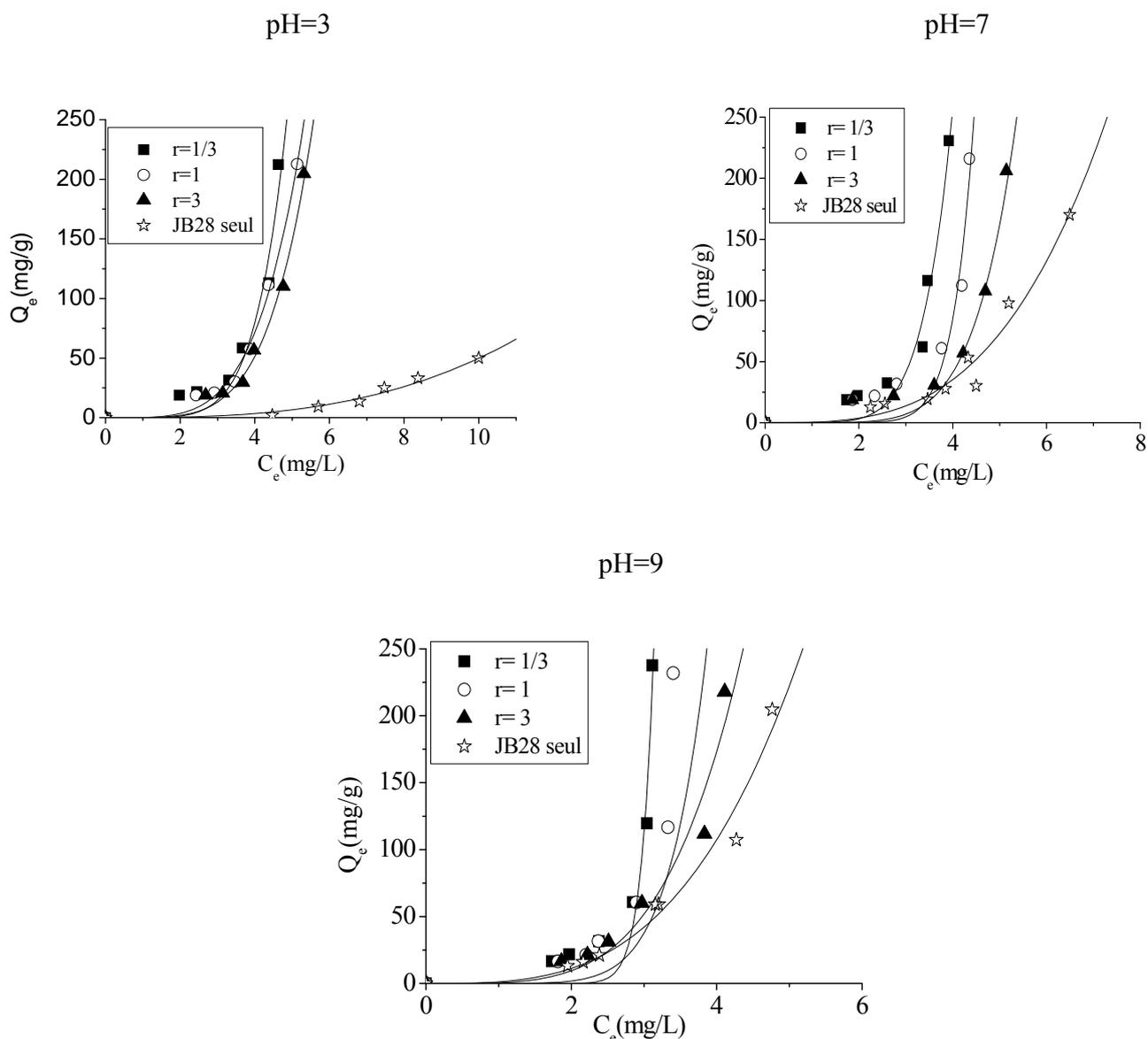


Figure 3.18 : Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption du JB28 sur le support COIMP-Fe à différents pH et rapport r .

Dans un but purement comparatif, les isothermes du 4-NP obtenues dans le système (JB28/4-NP) sont comparées avec celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Les résultats correspondants sont regroupés dans la Figure 3.19.

De façon générale, ces courbes montrent que la présence du JB28 dans le mélange binaire entraîne une augmentation considérable dans les capacités d'adsorption du 4-NP. Celles-ci, évoluent, en effet, de 5 mg/g (en système monocomposé simple) jusqu'à 60 mg/g (en mélange binaire) à pH7 et pour un rapport $r = 3$.

De plus, il a été remarqué que la rétention du 4-NP ($pK_a = 7,15$) dans le mélange augmente dans les mêmes sens que le pH et le rapport massique r . Ainsi donc pour un rapport $r = 3$ et à pH9, les quantités maximales obtenues atteignent les $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette forte amélioration est due principalement aux forces d'interactions électrostatiques. En effet, à pH9 ($\text{pH} > pK_a$), le 4-NP existe majoritairement sous forme nitrophénolate (forme anionique) alors que le colorant JB28 ($pK_a = 10$) reste sous forme cationique dans toute la gamme étudiée du pH.

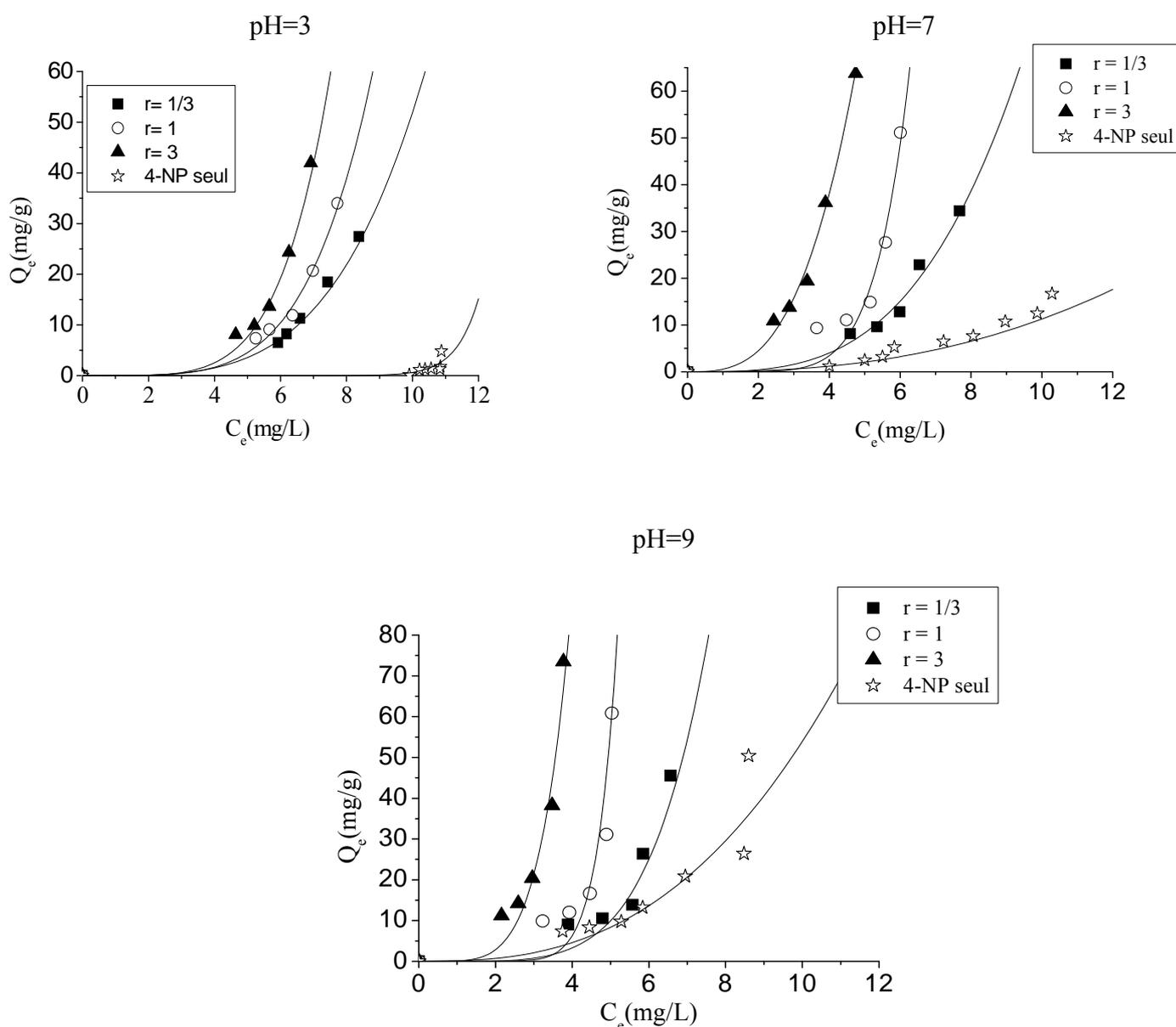


Figure 3.19: Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/4-NP) montrant l'influence du JB28 sur la rétention de 4-NP sur le support COIMP-Fe à différentes valeurs de pH et rapport massique r .

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques ($r = \text{JB28}/4\text{-NP}$) utilisés, les quantités adsorbées dans les systèmes binaires sont nettement supérieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont étudiés séparément en systèmes monocomposés simples. De plus amples détails seront donnés dans la partie réservée à la discussion des résultats.

3.2.2.2.2. Couple (JB28/AH)

Nous présentons par les Figures 3.20-3.23, ci-dessous, les différentes isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur la rétention du JB28 obtenues à différents pH, sur les matrices COMP-Fe, COIMP-Al, goethite et HFO.

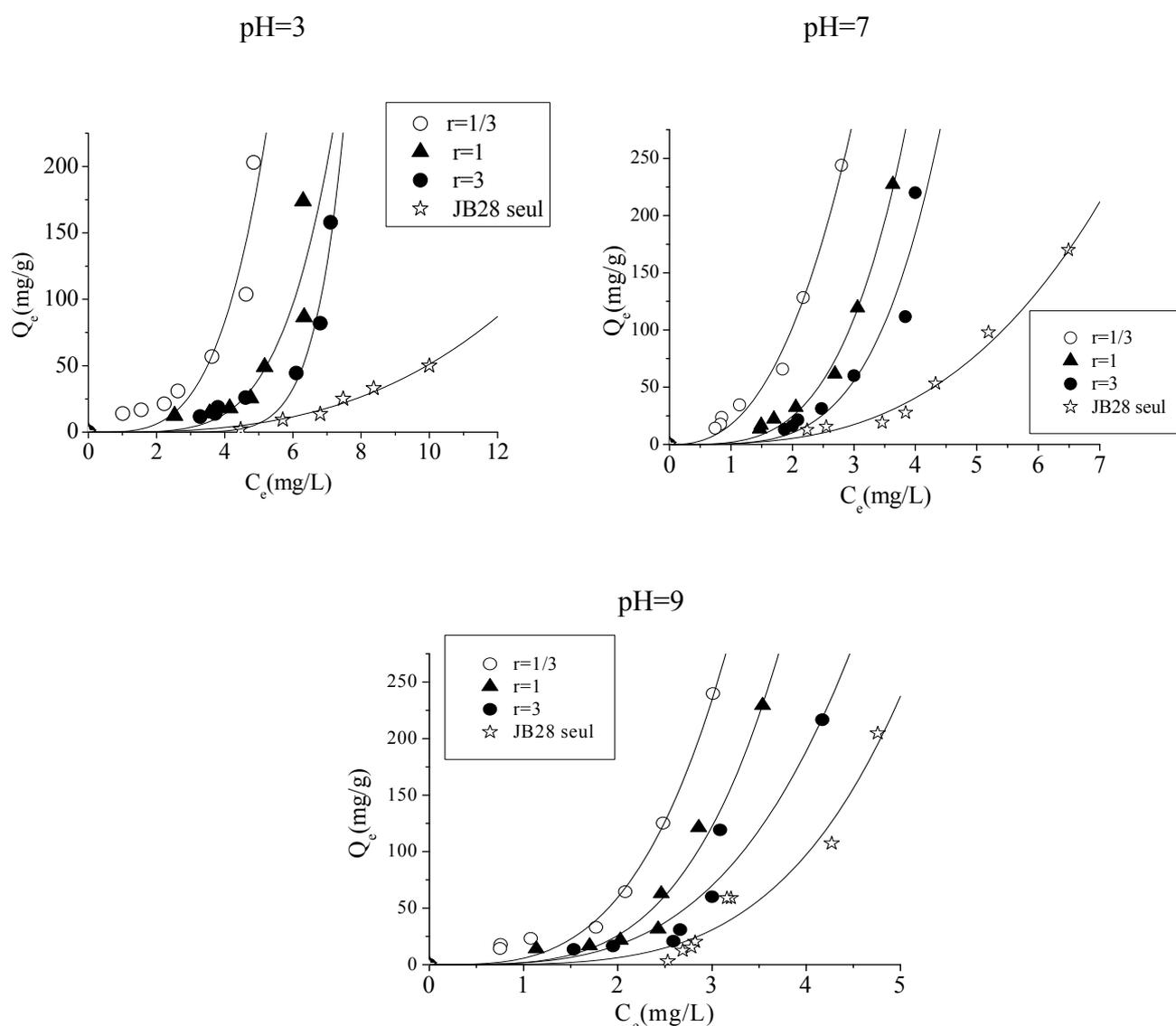


Figure 3.20. Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption du JB28 sur COMP-Fe à différents pH et rapports massiques r .

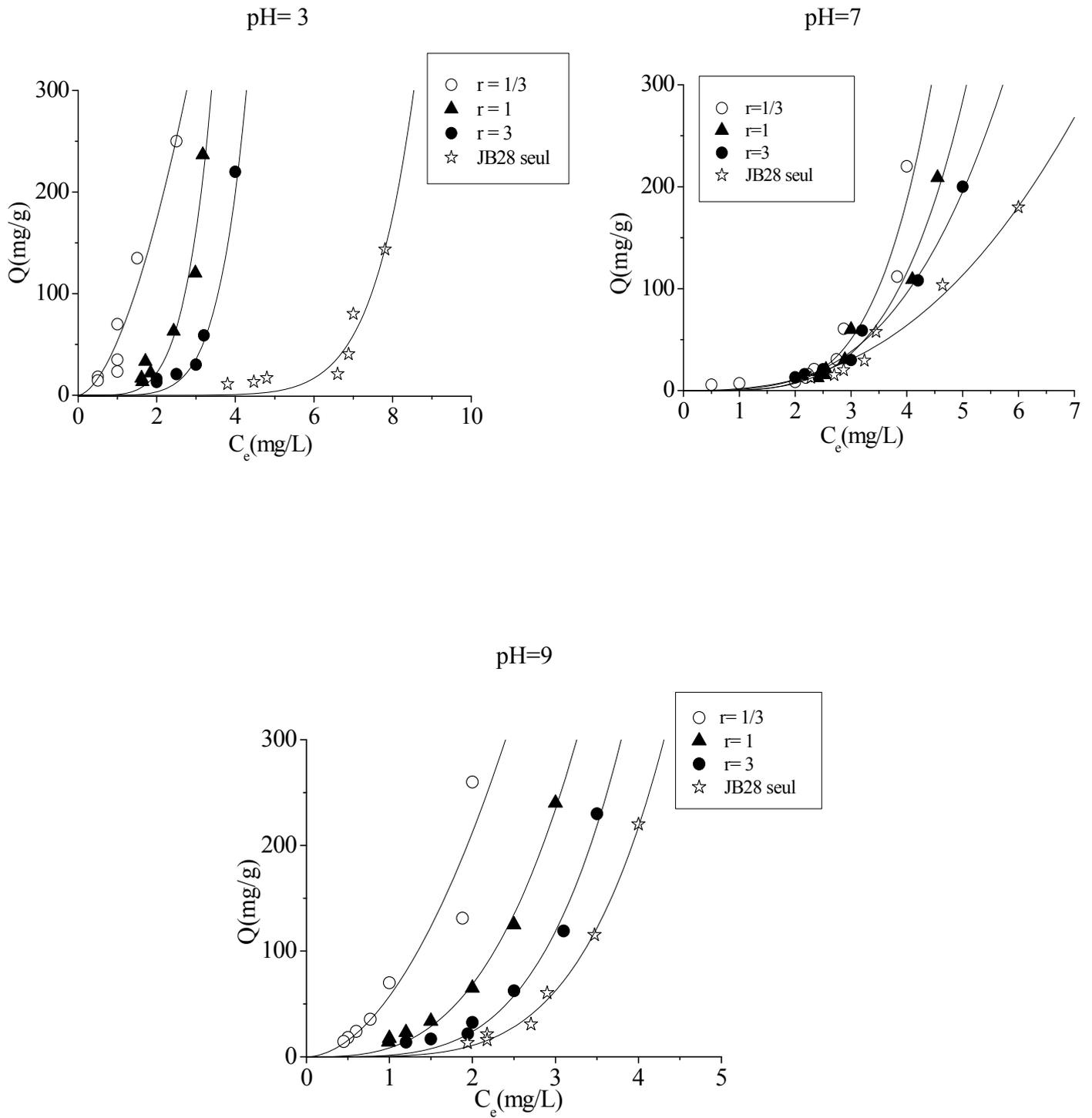


Figure 3.21. Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption du JB28 sur COIMP-Al à différents pH et rapports massiques r .

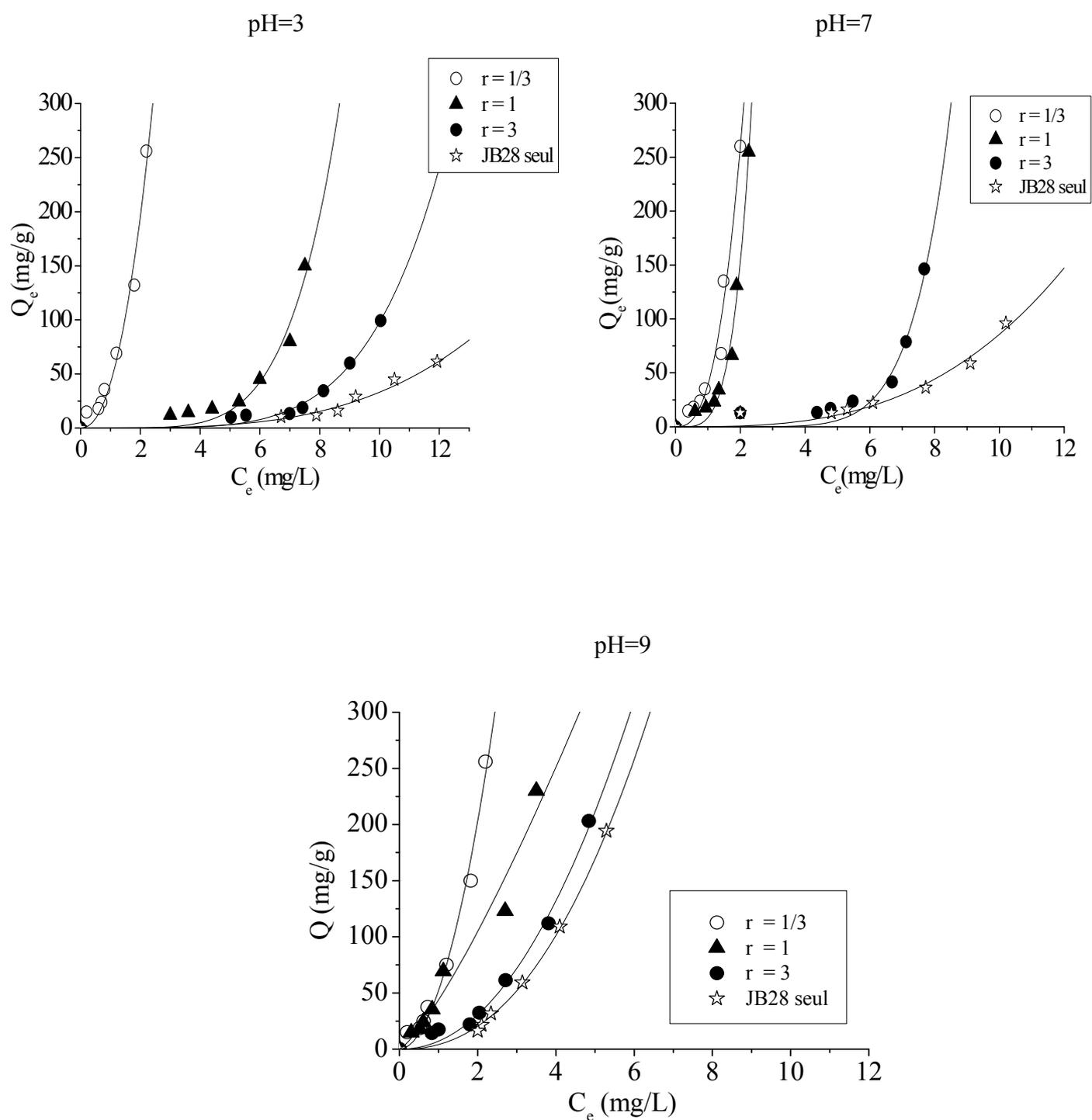


Figure 3.22: Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption du JB28 sur goethite à différents pH et rapports massiques r .

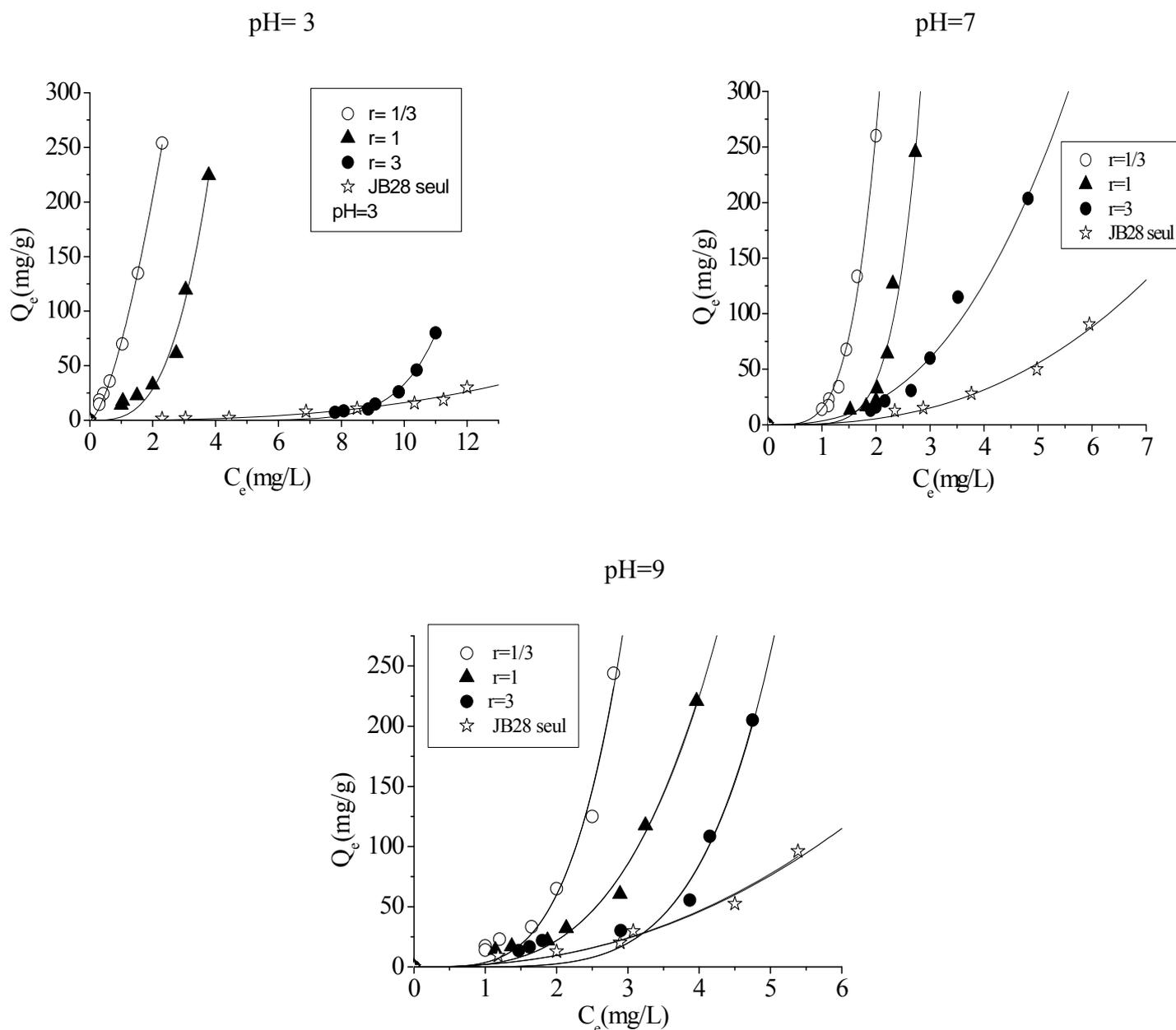


Figure 3.23: Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence des AH sur l'adsorption de JB28 sur HFO à différents pH et rapports massiques r .

A la lumière de ces résultats, il apparaît que la présence des acides humiques comme co-adsorbats dans les systèmes en mélange semblent intensifier davantage l'adsorption du JB28 dans toute la gamme de pH avec des supériorités remarquées aux pH7 et pH9. Toutefois, cette adsorption augmente dans le sens inverse du rapport massique ($r = \text{JB28/AH}$). C'est ainsi qu'à pH9 par exemple, elle peut provoquer des améliorations dans les rétentions allant de 50 jusqu'à 250 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ selon la nature du support adsorbant utilisé.

Vu le nombre important des résultats obtenus, nous nous limiterons à présenter, dans ce qui suit, uniquement les isothermes montrant l'influence du JB28 sur la rétention des AH sur toutes les matrices adsorbantes mais uniquement à pH=3 (Figure 3.24). Les autres isothermes sont données dans la partie Annexe B (Figures B.1-B.4).

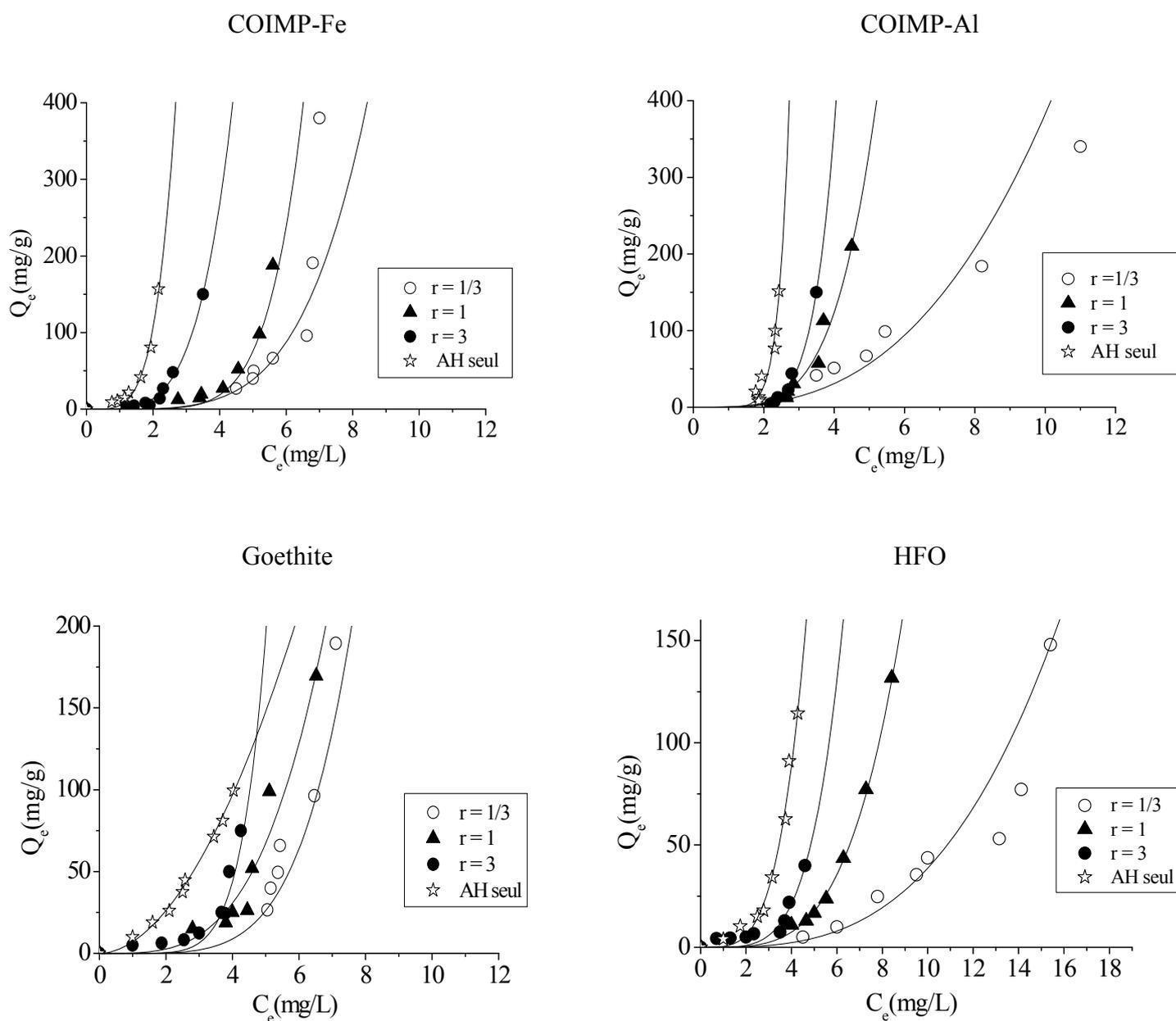


Figure 3.24: Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/AH) montrant l'influence du JB28 sur l'adsorption des AH sur deux supports COIMP, goethite et HFO à pH=3 et à différents rapports massiques r .

Au regard de ces résultats, la présence du colorant JB28 dans le même mélange entraîne une augmentation de l'adsorption des AH dans le sens inverse du rapport massique $r = \text{JB28}/\text{AH}$ (le sens d'augmentation de la concentration des AH). En effet, les quantités retenues des AH augmentent en comparaison avec celles enregistrées dans les systèmes monocomposés simples.

Ce constat permet d'appuyer davantage les données disponibles de la littérature scientifique. Celle-ci, stipule en effet, que lorsque deux solutés JB28 et AH entrent en compétition dans un mélange binaire, des effets synergétiques pourraient être envisagés et qui entraînerait l'augmentation de la rétention du JB28 ainsi que celle des AH sur la matrice adsorbante.

Plus d'interprétations et de discussions seront données dans la partie consacrée à la discussion globale des résultats.

3.2.2.2.3. Couple (AH/4-NP)

Dans le but d'examiner l'effet de molécules de petites tailles sur l'adsorption des macromolécules dans un même mélange, nous avons choisi d'étudier l'adsorption en mélange binaire du couple (AH/4-NP).

Les résultats obtenus montrant les effets du 4-NP, considéré ici comme co-adsorbat, sur l'adsorption des AH sur les quatre adsorbants sont donnés dans les Figures 3.25- 3.28 suivantes.

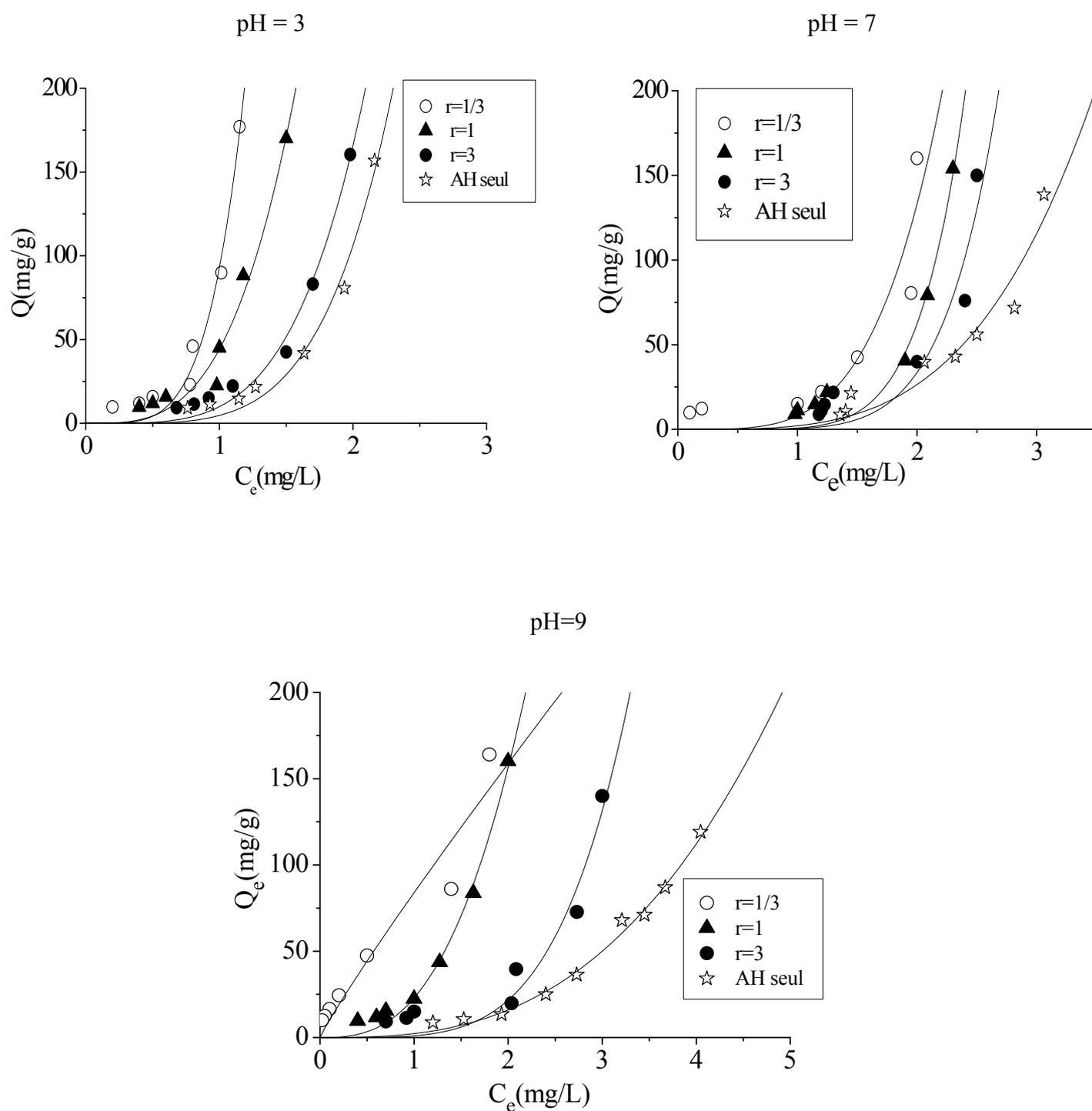


Figure 3.25 : Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur COIMP-Fe à différents pH et rapports massiques r .

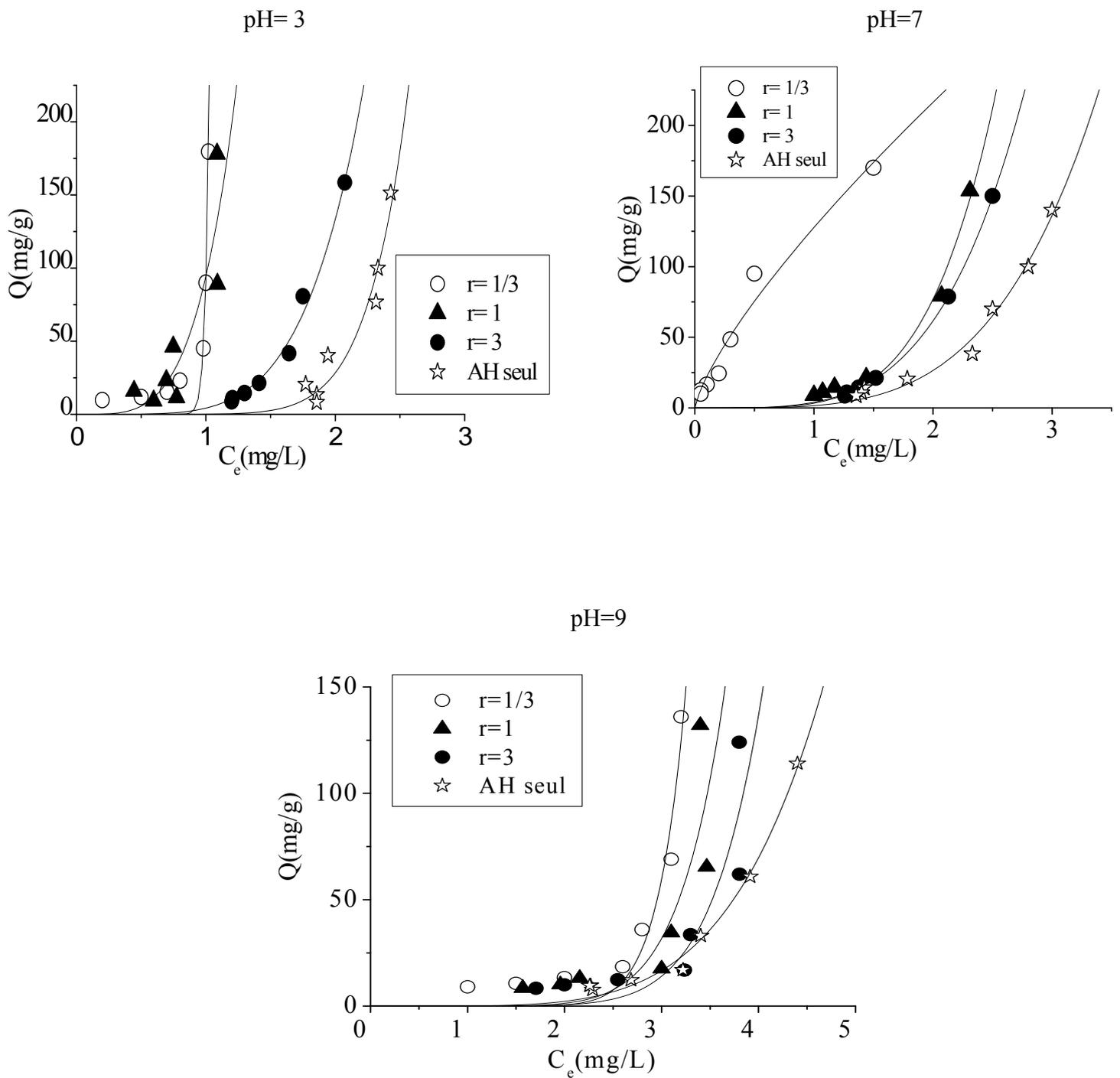


Figure 3.26 : Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur COIMP-Al à différents pH et rapports massiques r .

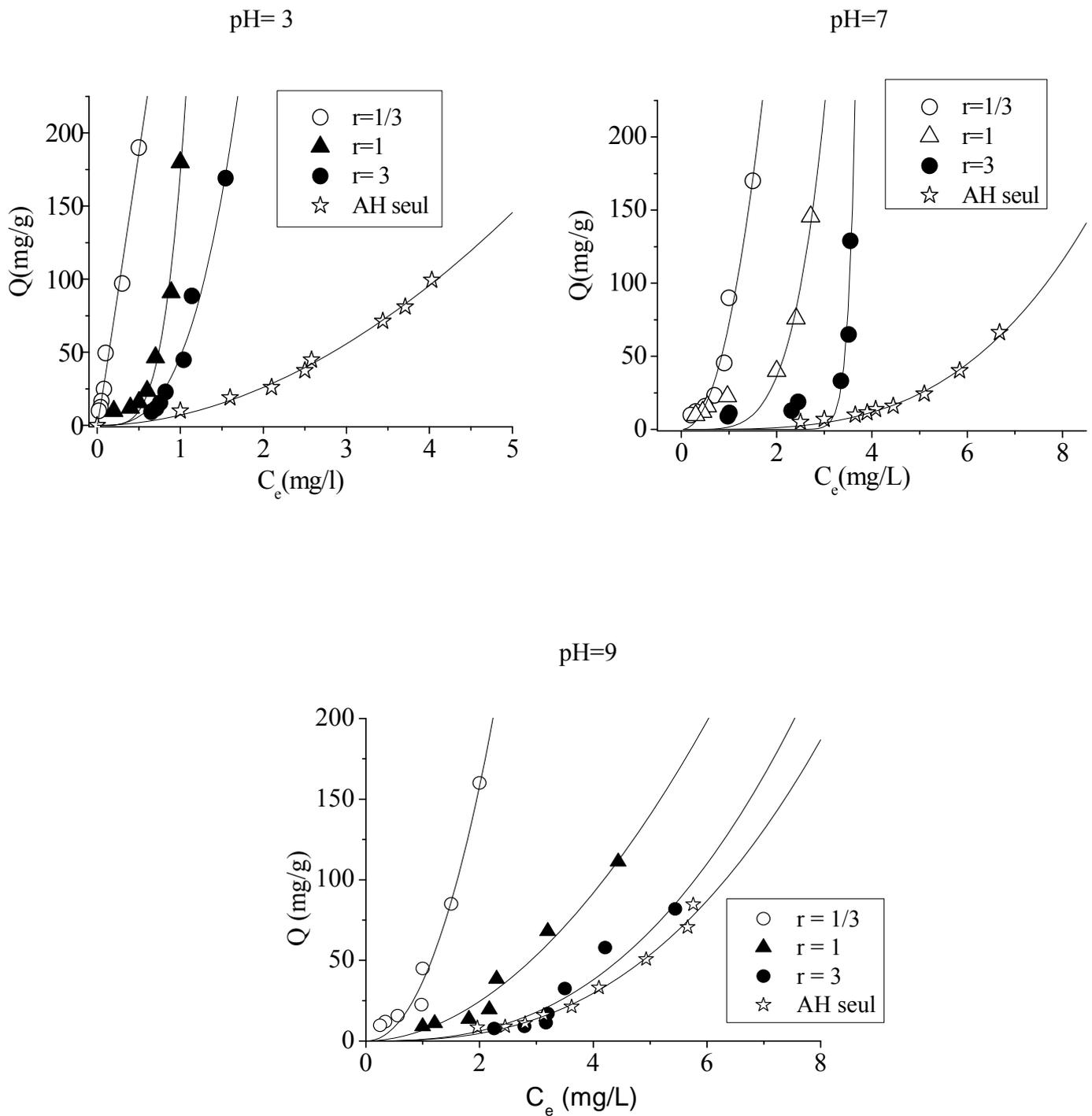


Figure 3.27 : Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur goethite à différents pH et rapports massiques r .

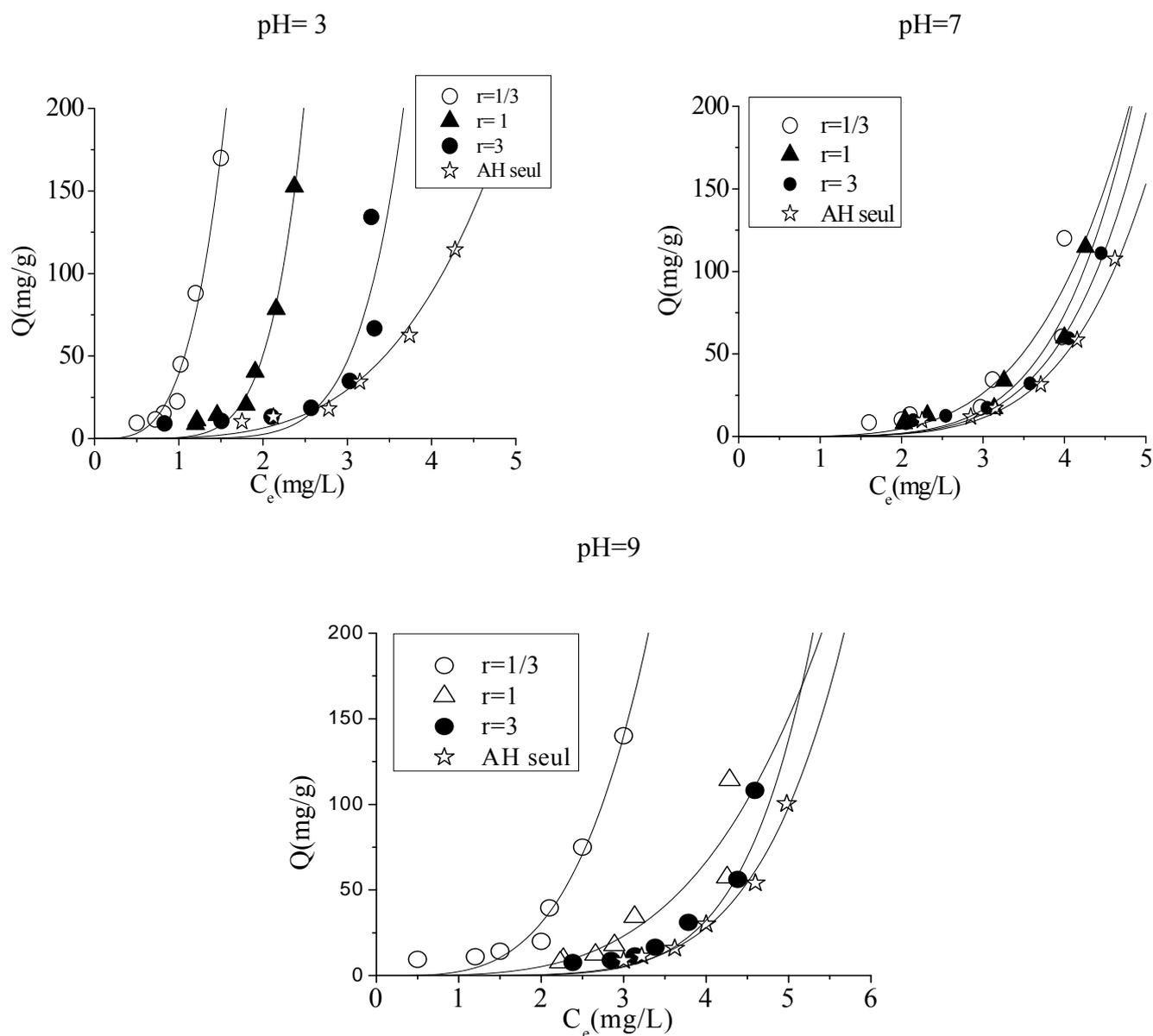


Figure 3.28 : Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence du 4-NP sur l'adsorption des AH sur HFO à différents pH et rapports massiques r .

Au vu de toutes ces figures, il apparaît de façon claire et évidente que la présence du 4-NP comme co-adsorbant avec les acides humiques dans les mêmes mélanges binaires affecte considérablement leurs adsorptions. Dans de tels systèmes, les quantités adsorbées des AH augmentent fortement par rapport à celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Dans toute la gamme étudiée du pH, elles augmentent de 50 jusqu'à $150 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'ensemble des adsorbats ciblés avec des différences plus ou moins faibles selon la nature du support adsorbant. Dans ce même mélange, nous avons jugé utile d'examiner l'influence des AH (considéré ici comme adsorbant principal) sur l'adsorption du 4-NP.

Vu le nombre important des résultats enregistrés, nous nous limiterons à présenter uniquement les isothermes montrant l'influence des AH sur la rétention de 4-NP au pH=9 sur l'ensemble des matrices adsorbantes (Figure 3.29). Toutes les autres isothermes ainsi que leurs résultats correspondants sont données dans la partie Annexe B (B.5-B.8).

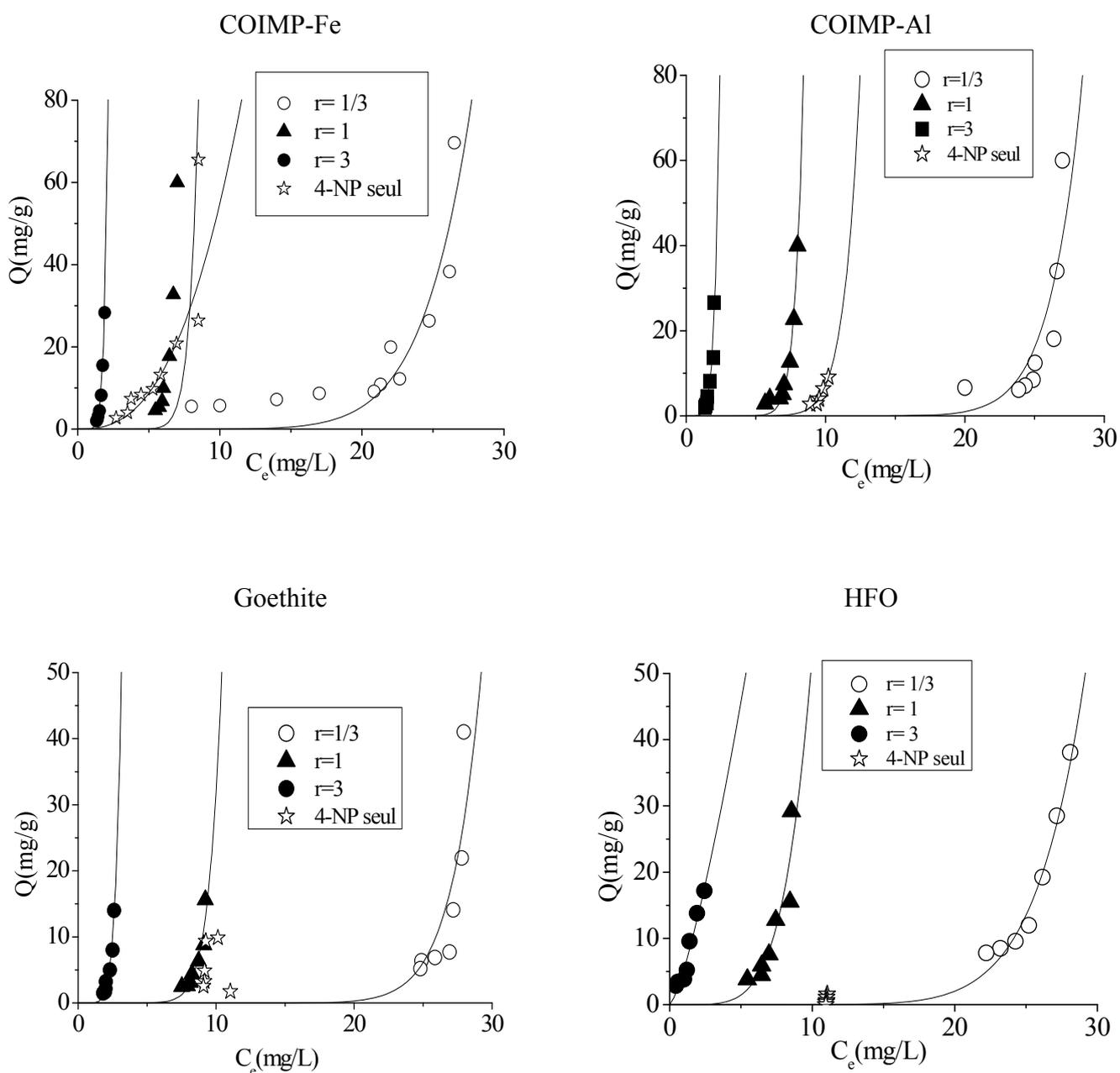


Figure 3.29. Isothermes d'adsorption en mélange (AH/4-NP) montrant l'influence des AH sur l'adsorption du 4-NP à pH= 9 sur COIMP-Fe, COIMP-Al, goethite et HFO.

A travers ces résultats, il a été montré de façon nette que la présence des AH dans le mélange entrainerait une intensification de l'adsorption du 4-NP dans le sens inverse que le rapport massique $r = \text{AH}/4\text{-NP}$.

Pour les mêmes pH employés (pH3 et pH7), les quantités fixées passent de 10 mg.g^{-1} obtenues dans les systèmes monosolutés simples pour atteindre des valeurs de l'ordre de 80 mg.g^{-1} en mélange binaire (AH/4-NP). Ces résultats seront repris et discutés en détail dans la partie relative à la discussion générale des résultats.

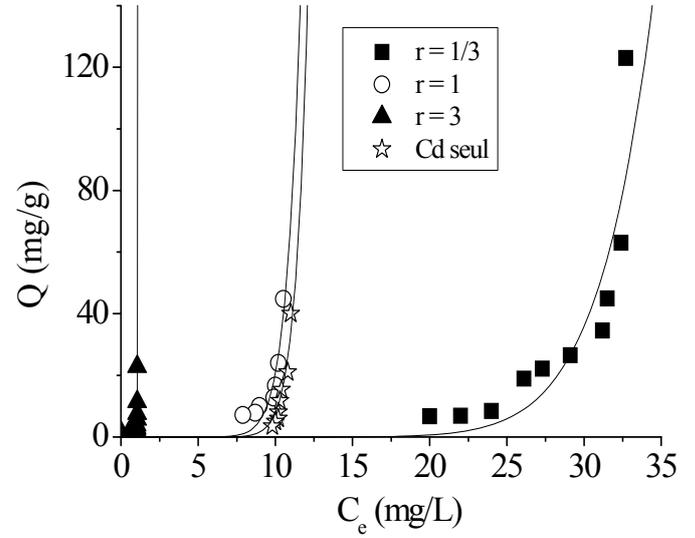
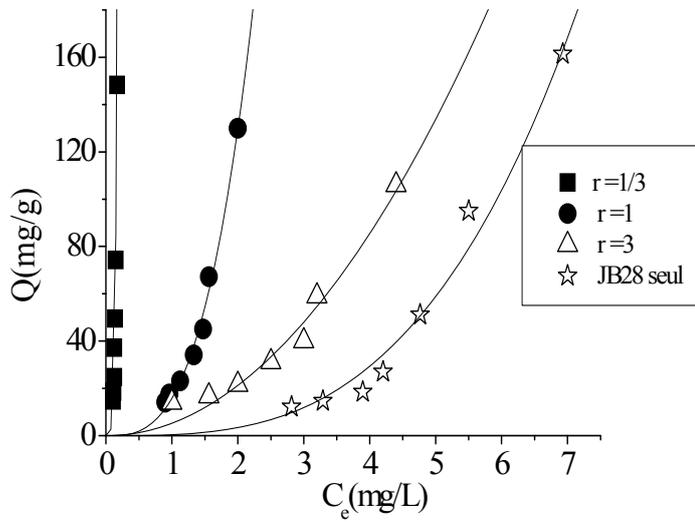
3.2.2.2.4. Influence du cadmium sur l'adsorption du JB28

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 (JB28/Cd).

Les essais d'adsorption ont été effectués sur les supports, COIMP-Fe, COIMP-Al, CIM-Ti, goethite et HFO mais uniquement à pH5 et pH7. 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 1/3 à 3.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le mélange (JB28/Cd) en fonction du pH sur les quatre matrices choisies sont données dans les Figures 3. 30 - 3. 33. suivantes.

A



B

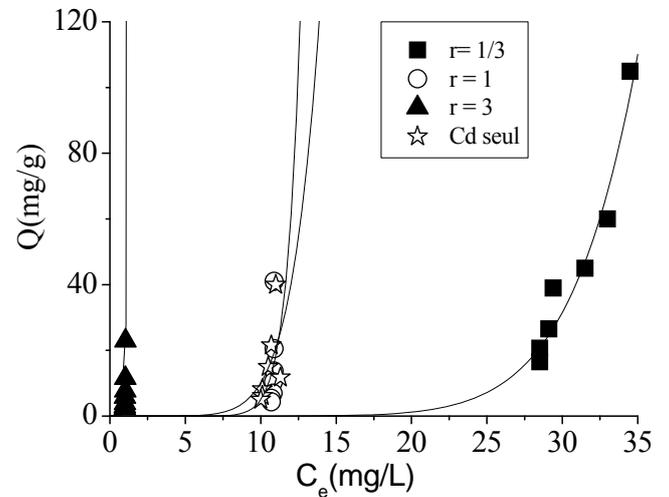
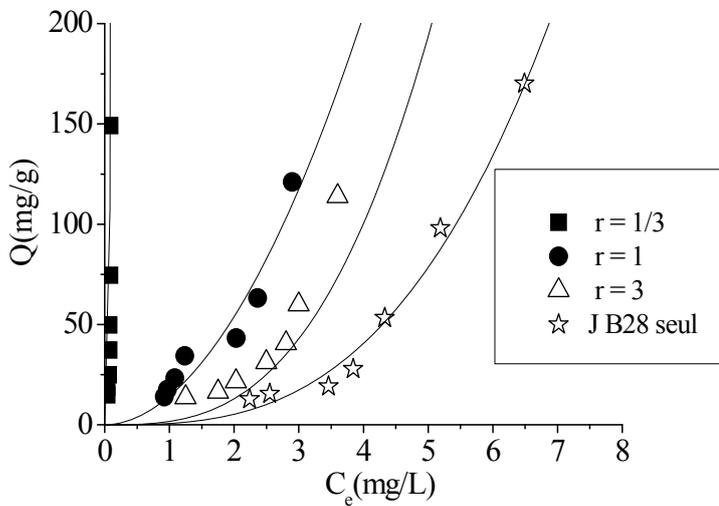
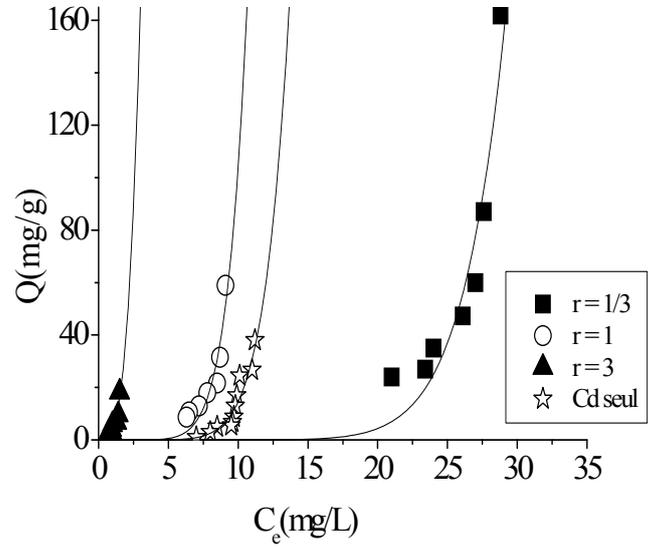
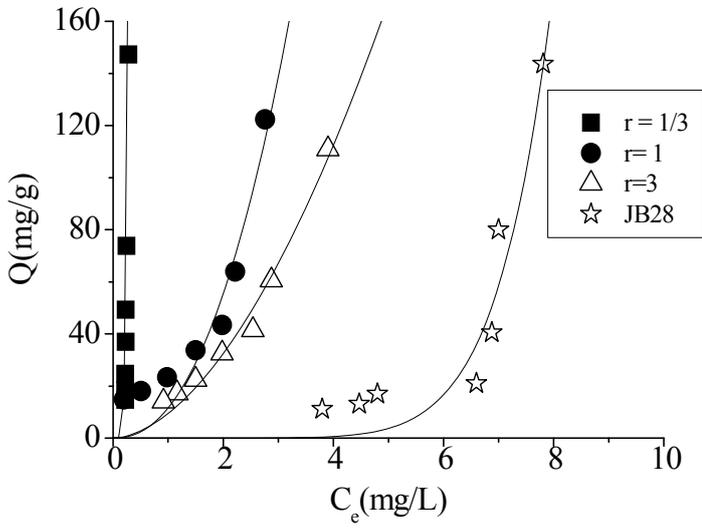


Figure 3.30: Isothermes d'adsorption en mélange (JB28/Cd) montrant l'influence de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur COIMP-Fe aux deux pH étudiés

A : pH5 ; B : pH7.

A



B

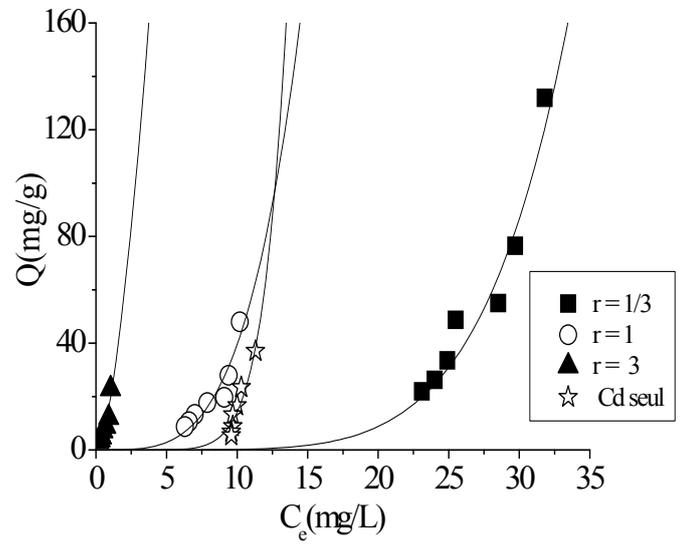
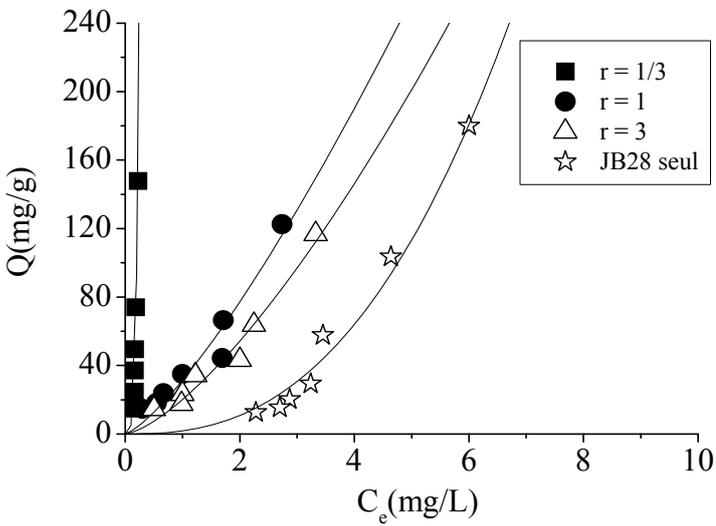
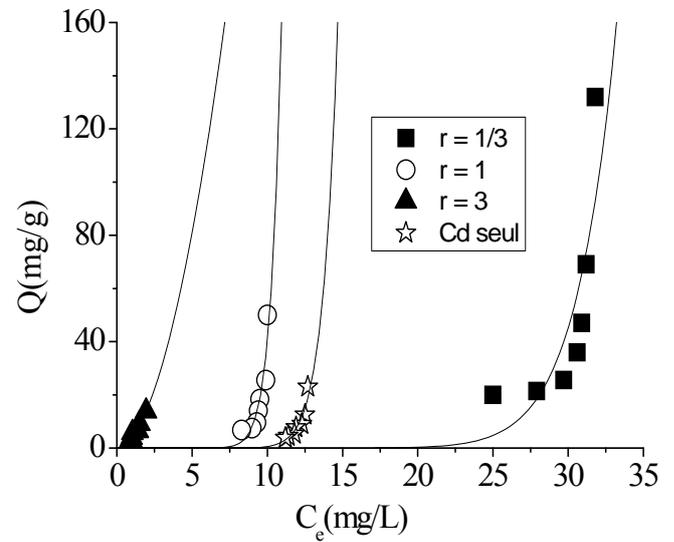
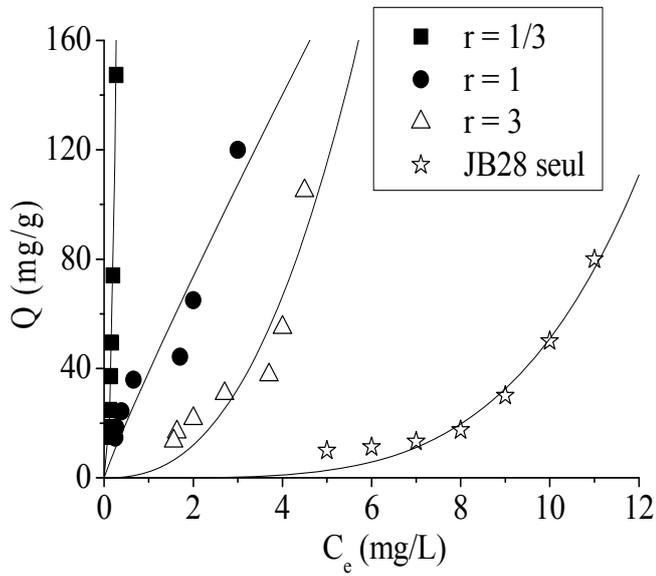


Figure 3.31 : Isothermes d'adsorption des deux solutés du couple (JB28/Cd) en mélange binaire sur COIMP-Al aux deux pH étudiés

A : pH5 ; B : pH7.

A



B

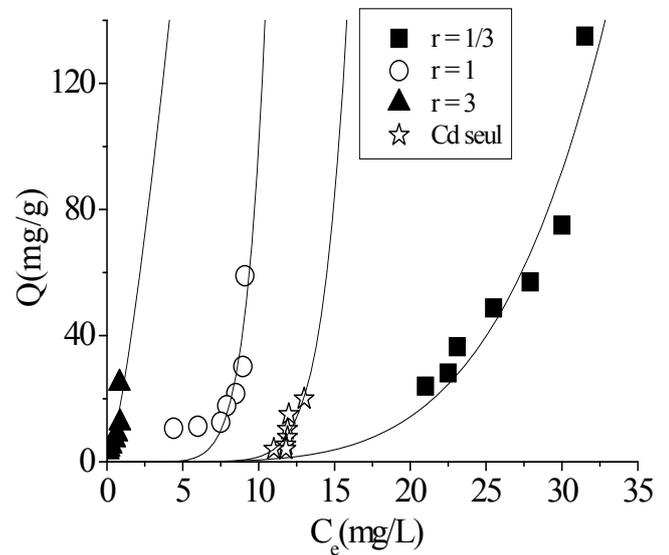
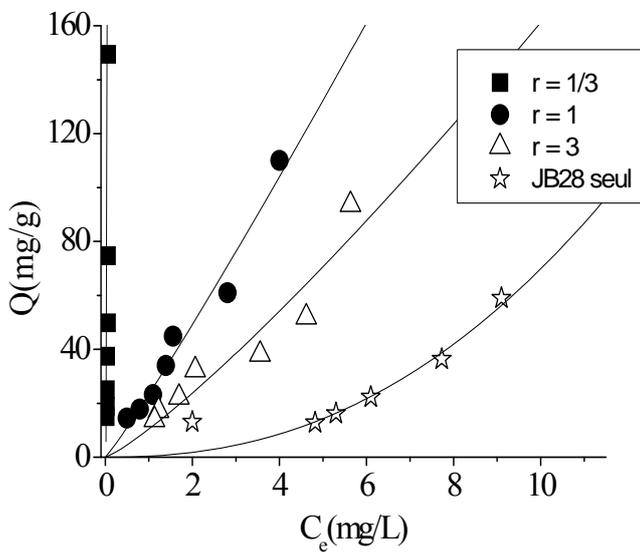
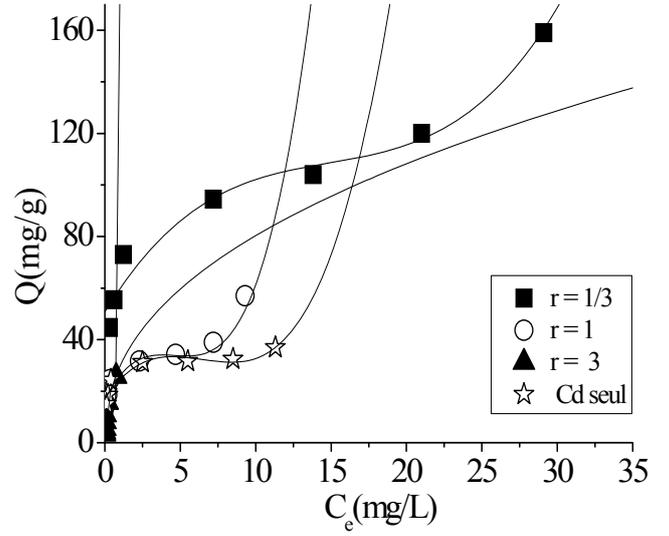
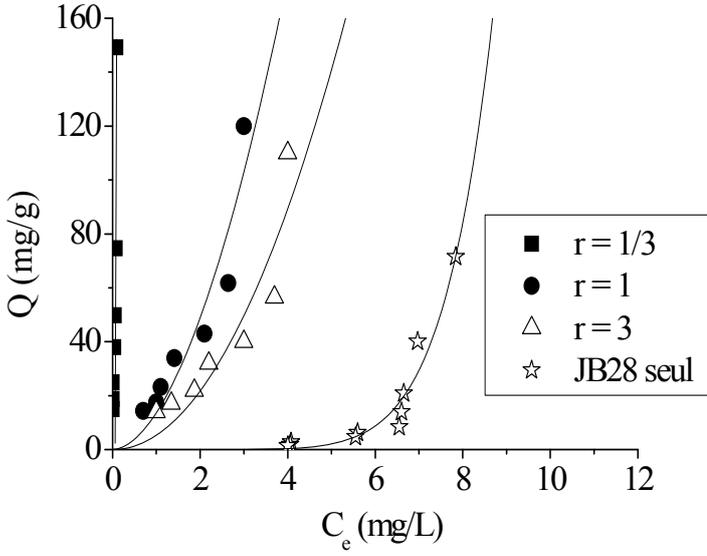


Figure 3.32 : Isothermes d'adsorption des deux solutés du couple (JB28/Cd) en mélange binaire sur goethite aux deux pH étudiés

A : pH5 ; B : pH7.

A



B

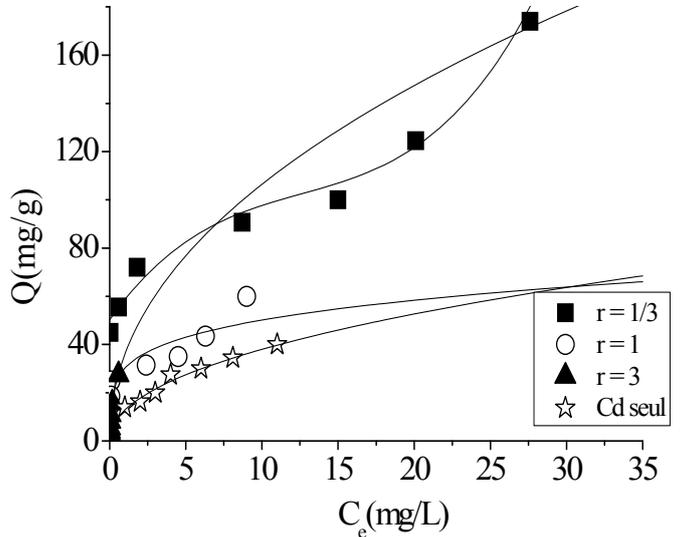
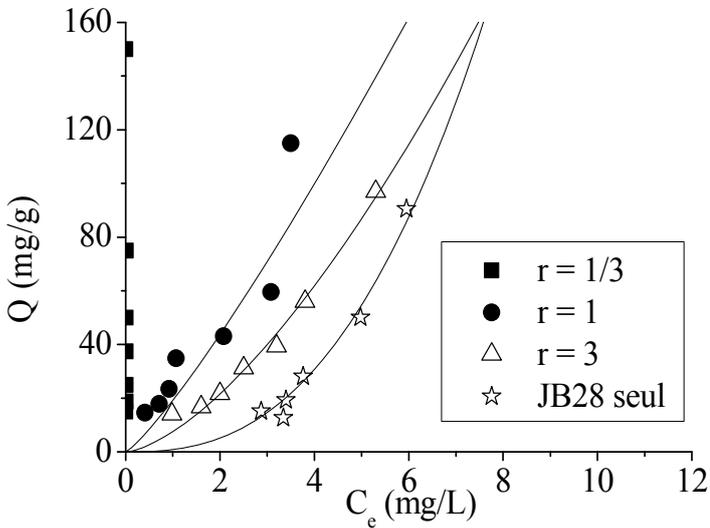


Figure 3.33: Isothermes d'adsorption des deux solutés du couple (JB28/Cd) en mélange binaire sur HFO aux deux pH étudiés

A : pH5 ; B : pH7.

Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent comparables aussi bien à pH5 qu'à pH7. Ainsi, pour l'ensemble des supports adsorbants et les rapports massiques r choisis du système binaire (JB28/Cd), les molécules du JB28 s'adsorbent en quantité beaucoup plus que le cadmium. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux solutés ont été utilisés séparément en systèmes monocomposés simples.

En s'appuyant sur ces résultats (Figures 3.30- 3.33) et ceux obtenus dans les systèmes monocomposés simples (Figures 3.12 et 3.15), 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.

3.2.2.3. Discussion globale des résultats

3.2.2.3.1 Couple (JB28/4-NP)

Aux pH acides pH3 (les pKa du JB28 et 4-NP sont respectivement de 10 et 7,15), des interactions pourraient avoir lieu grâce à la formation de complexes entre les molécules du JB28 et de celles du 4-NP par effet donneur-accepteur des électrons π des noyaux de 4-NP et de JB28 comme nous le montrons dans la Figure 3.34 ci-dessous. Ces complexes très hydrophobes pourraient se fixer sur la matrice COIMP-Fe à travers des interactions hydrophobes.

En milieu basique (pH9) et neutre (pH7), des interactions électrostatiques entre les ions phénolates et les cations JB28 entraîneraient la formation de complexes (JB28-4-NP). Ceux-ci pourront s'adsorber par des interactions hydrophobes et/ou donneur-accepteur sur le support COIMP-Fe.

A noter tout de même que ce type d'adsorption sélective est appelé aussi adsorption compétitive par effet synergétique où chaque adsorbat dans le mélange intensifie la rétention de l'autre comme le propose Randall et al. [179].

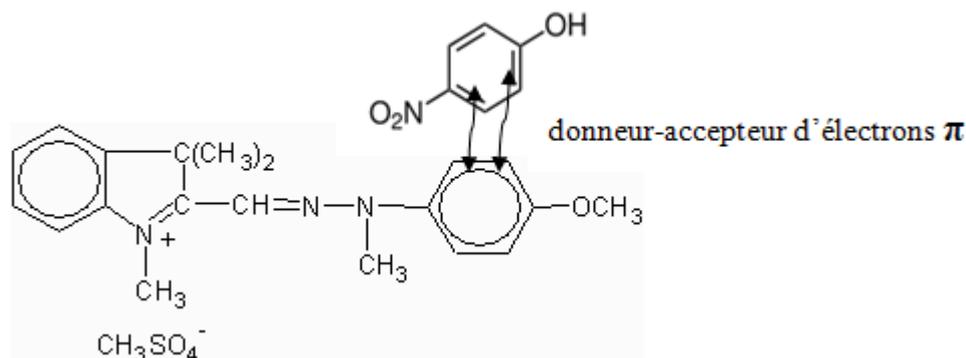


Figure 3.34. Schéma du complexe formé JB28-4-NP.

3.2.2.3.2. Couple (JB28/AH)

Dans le mélange binaire (JB28/AH) et à $\text{pH} = 3$ ($\text{pH} < \text{pKa}$), les AH se trouvent majoritairement sous formes moléculaires contrairement au colorant JB28 qui lui demeure chargé positivement. Dans de tels mélanges en compétition, les fortes rétentions du JB28 sont dues à la formation des complexes très hydrophobes à base de $(\text{JB28}_x\text{-AH}_y)$ comme l'indique le mécanisme présenté dans la Figure 3.35.

Du point de vue mécanisme, ces complexes pourraient se former par effet donneur-accepteur entre les électrons π des deux noyaux benzéniques, eux-mêmes très hydrophobes. Ces constatations sont en parfaite concordance avec les propositions formulées par certains auteurs [181, 182, 183]. De nombreuses autres études, relatives à la formation des complexes organo-organiques dans différents mélanges [33, 56, 60, 63, 66, 184], ont montré que ce type de complexes s'adsorbent sur les supports adsorbants, généralement, à travers des interactions de types hydrophobes.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la possibilité que possèdent les AH à s'associer avec certains micropolluants hydrosolubles [16, 63, 64]. En effet, les pesticides comme les triazines peuvent pénétrer dans la conformation des substances humiques via des liaisons covalentes [185].

Aux pH neutre (pH7) et basique (pH9) par contre ($\text{pH} > \text{pKa}$), les formes anioniques des AH majoritaires se comportent comme des polyélectrolytes alors que les molécules du JB28 sont toujours positives.

Deux hypothèses pourraient être avancées pour expliquer le mécanisme de fixation de ces deux types d'espèces :

- ✚ Formation de complexes par l'intermédiaire des interactions électrostatiques qui pourraient se fixer directement sur les surfaces de l'adsorbant [186].
- ✚ Des interactions hydrophobes induiraient l'adsorption des anions AH d'abord laissant ainsi les sites négatifs restants accessibles aux autres cations du JB28. Ceci explique les améliorations constatées dans les rétentions du JB28 dans les mélanges binaires par rapport à celles obtenues aux systèmes monocomposés simples.

Arrivés à ce stade de notre étude, nous pouvons déjà avancer la conclusion suivante :

La rétention des molécules de JB28 et celle des AH dans le mélange augmentent par effet synergétique. Ainsi donc, le complexe obtenu pourrait avoir une structure dans laquelle la molécule AH (les acides humiques sont très riches en oléfines, noyaux aromatiques, groupements carboxyliques et hydroxyliques, ..., etc.) sera entourée par plusieurs molécules de JB28 comme le montre la Figure 3.34 ci-dessous. Cette structure dont la géométrie est très complexe pourrait améliorer la rétention des molécules JB28 et AH.

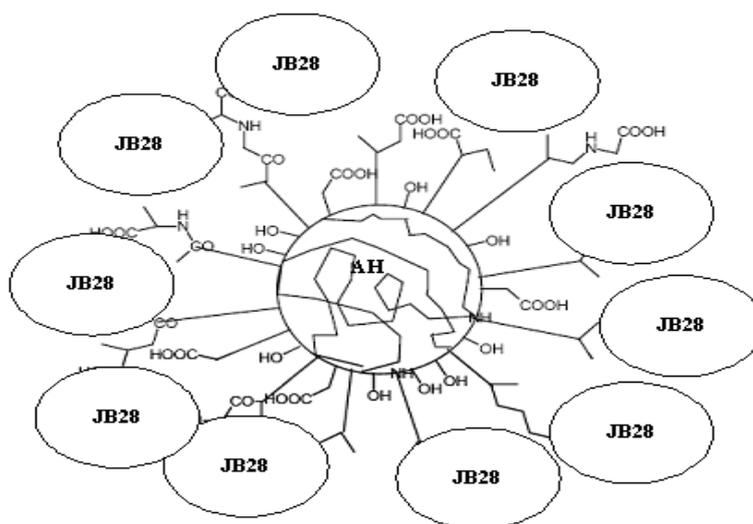


Figure 3.35 : Structure proposée du complexe AH_x-JB28_y .

3.2.2.3.3. Couple (AH/4-NP)

Nous pouvons expliquer le phénomène d'adsorption en mélange binaire du couple (AH/4-NP) en fonction de pH de la manière suivante :

Aux pH acide (pH3) et neutre (pH7), le 4-NP ($pK_a = 7,15$) existe sous forme moléculaire et comporte un seul noyau aromatique. Dans ces mêmes conditions, les macromolécules AH ($pK_a = 5$) très hydrophobes peuvent entraîner (lors de leurs adsorptions sur les différents supports, eux-mêmes, très hydrophobes, des quantités considérables de 4-NP (Figure 3.36). Cet entrainement est dû grâce à la pénétration des molécules de 4-NP dans la conformation des AH par l'intermédiaire de leurs noyaux aromatiques en établissant des interactions de type donneur-accepteur en parfait accord avec la littérature scientifique [16, 63, 64, 66, 186].

Par contre à $pH = 9$, les faibles adsorptions des adsorbats sont dues essentiellement aux forces de répulsion entre les anions des AH et ceux de 4-NP qui existent majoritairement sous formes $AH-COO^-$ et 4-nitrophénolate.

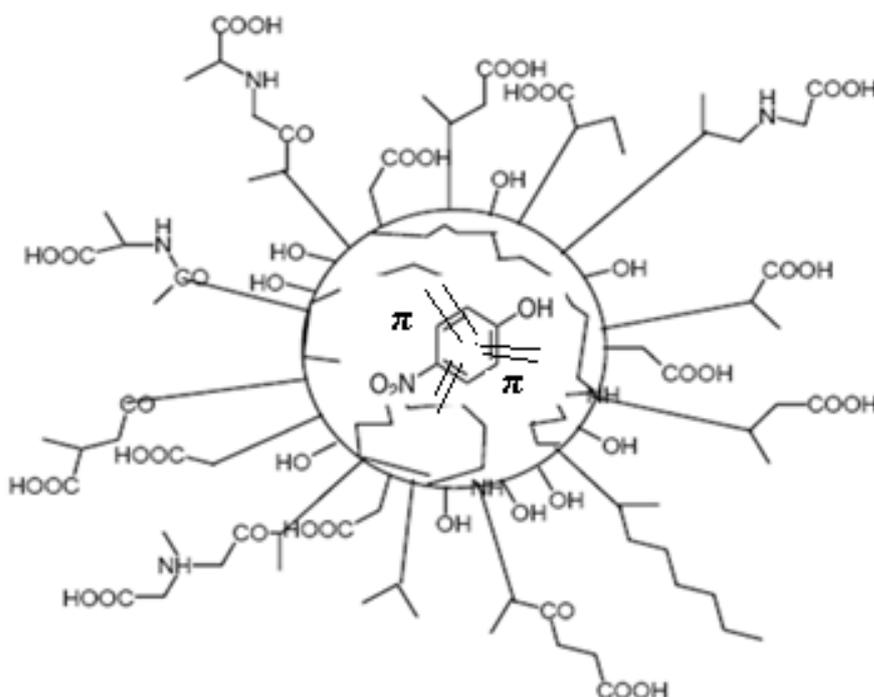


Figure 3.36 : Structure proposée du complexe $AH_x(4-NP)_y$.

3.2.2.3.4. Couple (JB28/Cd)

De façon globale, l'étude de l'effet du pH, dans le couple (JB28/Cd), a montré que ce dernier n'a pas une influence considérable sur l'adsorption de chaque adsorbat.

Aux deux pH étudiés (pH5 et pH7), les améliorations constatées dans les rétentions des deux adsorbats en mélange binaire (JB28/Cd), par rapport aux systèmes monocomposés simples, pourraient s'expliquer de la manière suivante :

Les doublets libres de l'azote du JB28 pourraient s'associer avec les charges positives des ions Cd^{++} et/ou $\text{Cd}(\text{OH})^+$ (ces ions sont prédominants dans la gamme étudiée du pH) par effet donneur-accepteur des électrons. Il en résulte alors la formation d'un complexe (JBCd^{++}) qui pourrait se fixer sur les différentes matrices adsorbantes par l'intermédiaire des interactions électrostatiques et/ou hydrophobiques comme nous le montrons dans le mécanisme ci-dessous (Figure 3.37).

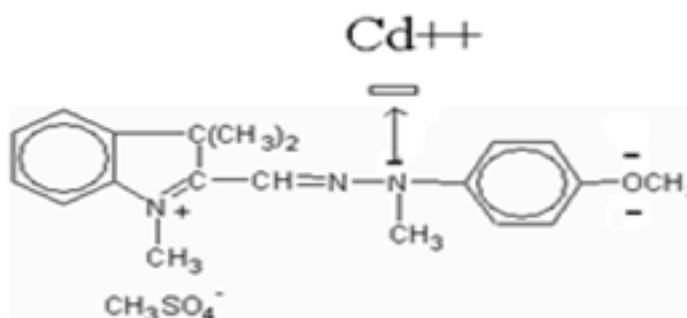


Figure 3.37 : Structure proposée du complexe $\text{JB28}_x(\text{Cd})_y$.

3.2.2.4. Modélisation de l'adsorption compétitive

Dans cette partie liée à la modélisation de nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé deux modèles pour d'écrire les différentes isothermes d'adsorption compétitive en mélanges binaires. Ces modèles sont ceux de Freundlich modifié et de Freundlich étendu.

3.2.2.4.1. Modèle de Freundlich modifié

Ce modèle est une extension empirique de l'isotherme de Freundlich (Sheindorf et al, [157]) qui associe les constantes des isothermes obtenues en systèmes monocomposés simples avec des constantes corrélatives dérivées des données de la compétition des mélanges multicomposés.

Ce modèle, simple et efficace au niveau de calcul, est particulièrement adapté dans le cas des systèmes (adsorbants contenant des surfaces hétérogènes/de mélanges d'adsorbats organiques) dont le cas où les adsorbats en mélange présentent des caractéristiques physico-chimiques voisines [184]. Ce modèle s'avère donc parfaitement adapté à notre présente étude.

Dans cette présente étude, toutes les constantes de la compétition ont été estimées à partir des résultats de la modélisation en utilisant la méthode de la régression non-linéaire. Ces constantes qui donnent des informations sur le comportement relatif à chaque espèce dans le système binaire sont regroupées dans les Tableaux 3.10-3.13 ci-dessous.

Tableau 3.10. Paramètres du modèle (SRS) relatifs au couple (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe

(JB28/4-NP)		r = 1/3		r=1		r=3	
		$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2
COIMP-Fe	pH=3	2,77	0,90	2,86	0,90	2,93	0,90
	pH=7	0,64	0,87	0,64	0,81	0,46	0,90
	pH=9	0,36	0,75	0,36	0,80	0,25	0,92

Tableau 3.11. Paramètres du modèle Sheindorf (SRS) relatifs au couple (JB28/AH) sur les quatre matrices utilisées.

(JB28/AH)		r=1/3		r=1		r=3	
		$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2
COIMP-Fe	pH=3	2,78	0,83	2,46	0,78	4,44	0,83
	pH=7	0,91	0,98	0,78	0,96	1,08	0,90
	pH=9	0,34	0,99	0,37	0,97	0,30	0,94
COIMP-Al	pH=3	0,68	0,80	1,44	0,90	1,83	0,98
	pH=7	0,10	0,86	0,36	0,88	0,46	0,94
	pH=9	0,08	0,92	0,20	0,99	0,17	0,98
HFO	pH=3	7,77	0,98	9,52	0,94	2,33	0,72
	pH=7	1,49	0,86	1,19	0,80	1,38	0,92
	pH=9	0,50	0,82	0,54	0,87	1,03	0,86
Goethite	pH=3	5,66	0,97	1,95	0,96	1,11	0,93
	pH=7	2,05	0,95	3,5	0,88	1,09	0,74
	pH=9	0,44	0,96	0,46	0,94	0,18	0,99

Tableau 3.12. Paramètres du modèle Sheindorf (SRS) du couple (AH/4-NP) sur les quatre matrices utilisées.

(AH/4-NP)		r=1/3		r=1		r=3	
		$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2
COIMP-Fe	pH=3	0,04	0,96	0,10	0,97	0,10	0,98
	pH=7	0,06	0,88	0,16	0,92	0,01	0,92
	pH=9	0,21	0,92	0,64	0,91	0,89	0,88
COIMP-Al	pH=3	0,06	0,83	0,20	0,78	0,15	0,92
	pH=7	0,07	0,64	0,07	0,97	0,16	0,99
	pH=9	0,03	0,89	0,08	0,8	0,09	0,80
HFO	pH=3	0,17	0,76	0,30	0,76	0,35	0,71
	pH=7	0,03	0,85	0,06	0,93	0,08	0,97
	pH=9	0,10	0,98	0,10	0,80	0,21	0,95
Goethite	pH=3	3,15	0,98	2,75	0,76	5,11	0,71
	pH=7	0,56	0,90	1,06	0,89	2,46	0,71
	pH=9	0,49	0,88	0,44	0,97	0,41	0,93

Tableau 3.13. Paramètres du modèle Sheindorf du couple (JB28/Cd) sur les quatre matrices utilisées.

(JB28/Cd)		r=1/3		r=1		r=3	
		$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2	$\mu_{1,2}$	R^2
COIMP-Fe	pH=5	3,38	0,55	2,84	0,76	15,36	0,89
	pH=7	1,29	0,68	0,43	0,92	2,68	0,88
COIMP-Al	pH=5	0,42	0,93	0,69	0,80	3,81	0,75
	pH=7	0,09	0,98	0,50	0,92	3,46	0,84
HFO	pH=5	25,89	0,80	7,28	0,74	2,08	0,26
	pH=7	20,88	0,86	0,74	0,69	3,09	0,62
Goethite	pH=5	2,31	0,80	2,47	0,89	9,25	0,9
	pH=7	4,80	0,75	1,58	0,89	9,60	0,64

Pour l'ensemble des supports adsorbants (COIMP-Fe, COIMP-Al, goethite et HFO) et aux trois pH étudiés (pH3 ; pH7 et pH9), les valeurs du coefficient d'interaction ($\mu_{1,2}$) correspondant à l'interaction du co-adsorbat 2 sur l'adsorbat1 sont généralement élevées et diminuent lorsque le pH du milieu augmente. Ces valeurs indiquent clairement l'influence que possède le co-adsorbat sur la rétention de l'adsorbat principal avec possibilité de formation de complexe mixte (adsorbat/co-adsorbat).

Par la Figure 3.38, nous donnons les courbes de parité, relatives à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28/4-NP) sur la matrice COIMP-Fe, obtenues en utilisant le modèle de Sheindorf. Les autres courbes de parité relatives à chaque adsorbat et pour chaque support adsorbant sont regroupées dans la partie Annexe C.

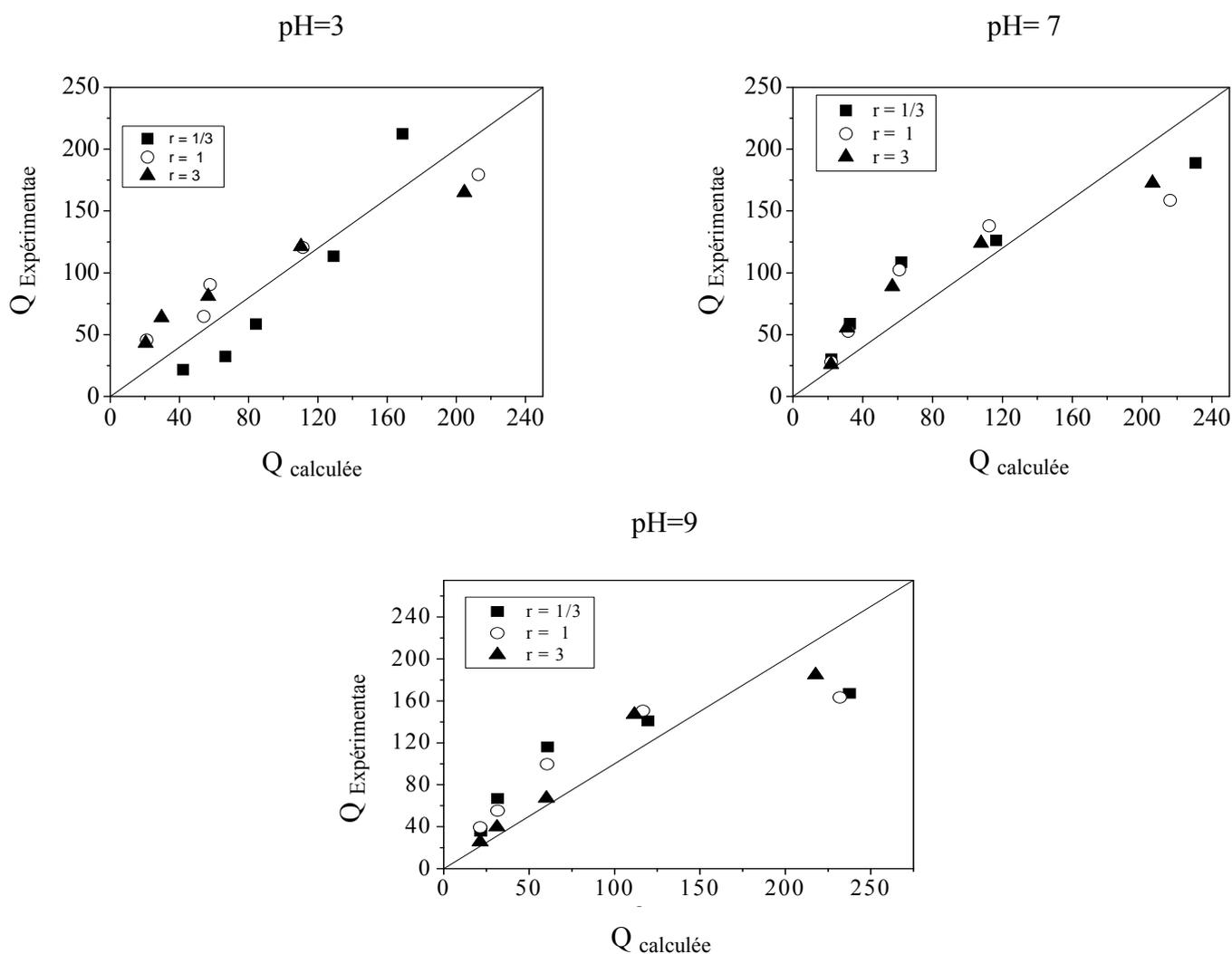


Figure 3.38: Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle Sheindorf relatif à l'adsorption de JB28 en mélange binaire (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe.

L'examen de ces courbes montre que les valeurs des quantités adsorbées relatives à chaque adsorbat, en mélanges binaires, sont comparées avec celles calculées par le modèle de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (modèle SRS). Celui-ci, permet de décrire d'une manière satisfaisante l'adsorption de chaque soluté (JB28, AH, Cd et 4-NP) en mélange vis-à-vis de chaque matrice adsorbante.

3.2.2.4.2. Modèle de Freundlich étendu

C'est un modèle empirique qui est étendu à partir du modèle de Freundlich. Il combine les constantes des isothermes, obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec celles appelées corrélatives issues des résultats obtenues dans les systèmes multicomposés. Le modèle a pour équation la relation suivante [185] :

$$q_{e1} = \frac{K_{fi} C_{e1}^{1/(n_1+x_1)}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 C_{e2}^{z_1}} \quad \text{Eq.3.4}$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_{ei} : la concentration en phase liquide du composé i (mg.L⁻¹)

Q_{ei} : la concentration en phase solide du composé i (mg/g)

$K_{Li,ni}$: les constantes de Freundlich du composé i en solution monocomposé simple.

Les six autres constantes $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ sont les constantes de Freundlich étendu pour le premier et le deuxième composé.

Pour un système multi-composé, ce modèle simple permet de représenter les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat dans le mélange à partir des coefficients du modèle de Freundlich issus des systèmes monocomposés simples. Pour les systèmes binaires, ce modèle descriptif s'est avéré particulièrement adaptable lorsque la surface de l'adsorbant est hétérogène.

L'application de ce modèle (appelé aussi modèle version 1) à nos résultats expérimentaux nécessite la détermination, en solutions monocomposés simples, des paramètres de l'isotherme de Freundlich (K_i, n_i) relatifs à chaque adsorbat appartenant à chaque couple dans le mélange.

Afin de généralisé le modèle Freundlich, une autre version (dite modèle de Freundlich étendu version 2) a été proposée où les coefficients K_i et n_i en mélange, sont considérés différemment de ceux calculés en systèmes monocomposés simples. Ces paramètres doivent être alors identifiés à partir des résultats expérimentaux sur l'ensemble des données aussi bien pour les systèmes à un seul constituant que pour les systèmes binaires.

Le système d'équation adopté est un système non linéaire qui se base sur le choix de la minimisation de la fonction racine carrée de l'erreur moyenne (F) comme critère de convergence en utilisant l'équation suivante :

$$F = \sum_{j=1}^k (q_{e,i} - q_{e,i}^*) \quad \text{Eq.3.5}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_{e,i}$: la quantité expérimentale de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;

$q_{e,i}^*$: la quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) prévue par le modèle.

Les résultats correspondants sont dressés dans les Tableaux 3.14- 3.17 ci-après.

Tableau 3.14. Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatifs à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe.

(JB28/4-NP)		r=1/3		r=1		r=3	
		R^2		R^2		R^2	
		Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>
COIMP-Fe	pH=3	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	pH=7	0,90	0,99	0,81	0,94	0,99	0,99
	pH=9	0,96	0,97	0,86	0,90	0,92	0,98

Tableau 3.15. Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatifs à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28, AH) sur les quatre supports adsorbants.

JB28/AH		r=1/3		r=1		r=3	
		R ²		R ²		R ²	
		Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>
COIMP-Fe	pH=3	0,92	0,96	0,97	0,9	0,97	0,90
	pH=7	0,95	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99
	pH=9	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99	0,99
COIMP-Al	pH=3	0,99	0,99	0,99	0,93	0,84	0,99
	pH=7	0,87	0,93	0,94	0,99	0,98	0,99
	pH=9	0,97	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99
goethite	pH=3	0,98	0,98	0,99	0,94	0,94	0,97
	pH=7	0,96	0,98	0,98	0,99	0,90	0,93
	pH=9	0,99	0,99	0,98	0,99	0,71	0,99
HFO	pH=3	0,97	0,99	0,99	0,99	0,86	0,91
	pH=7	0,99	0,99	0,96	0,98	0,96	0,98
	pH=9	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99

Tableau 3.16. Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatifs à l'adsorption des AH dans le couple (AH, 4-NP) sur les quatre supports adsorbants.

(AH/4-NP)		r=1/3		r=1		r=3	
		R ²		R ²		R ²	
		Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>
COIMP-Fe	pH=3	0,73	0,97	0,93	0,97	0,99	0,99
	pH=7	0,9	0,9	0,97	0,99	0,97	0,90
	pH=9	0,95	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
COIMP-Al	pH=3	0,7	0,99	0,80	0,85	0,96	0,99
	pH=7	0,87	0,90	0,99	0,99	0,99	0,99
	pH=9	0,94	0,90	0,80	0,72	0,90	0,80
goethite	pH=3	0,43	0,98	0,98	0,99	0,97	0,98
	pH=7	0,87	0,97	0,99	0,99	0,96	0,95
	pH=9	0,9	0,98	0,97	0,97	0,98	0,99
HFO	pH=3	0,83	0,98	0,99	0,99	0,98	0,98
	pH=7	0,93	0,93	0,94	0,97	0,98	0,99
	pH=9	0,94	0,98	0,86	0,84	0,98	0,99

Tableau 3.17. Paramètres du modèle Freundlich étendu version 1 et 2 relatifs à l'adsorption du JB28 dans le couple (JB28, Cd) sur les quatre supports adsorbants

JB28/Cd		r=1/3		r=1		r=3	
		R ²		R ²		R ²	
		Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>	Version 1	<i>Version 2</i>
COIMP-Fe	pH=5	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98
	pH=7	0,90	0,90	0,92	0,92	0,96	0,97
COIMP-Al	pH=5	0,42	0,94	0,73	0,99	0,98	0,98
	pH=7	0,72	0,90	0,98	0,98	0,99	0,99
goethite	pH=5	0,73	0,98	0,88	0,98	0,97	0,97
	pH=7	0,75	0,79	0,75	0,98	0,7	0,93
HFO	pH=5	0,87	0,87	0,64	0,75	0,7	0,99
	pH=7	0,88	0,89	0,74	0,77	0,89	0,99

L'examen de ces Tableaux montre de façon claire que les valeurs élevées du coefficient de régression (R²) obtenues mettent en évidence la concordance entre les valeurs calculées et celles prédites obtenues par les deux versions appliquées.

Au même titre que les courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Scheindorf, nous avons tracé les courbes de parité relatives au modèle de Freundlich étendu (version 1 et 2). Les résultats correspondants sont donnés dans les Figures 3.39 et qui correspondent à l'adsorption de JB28 en mélange avec le 4-NP sur COIMP-Fe comme exemple, les autres courbes de parités sont données en annexe C.

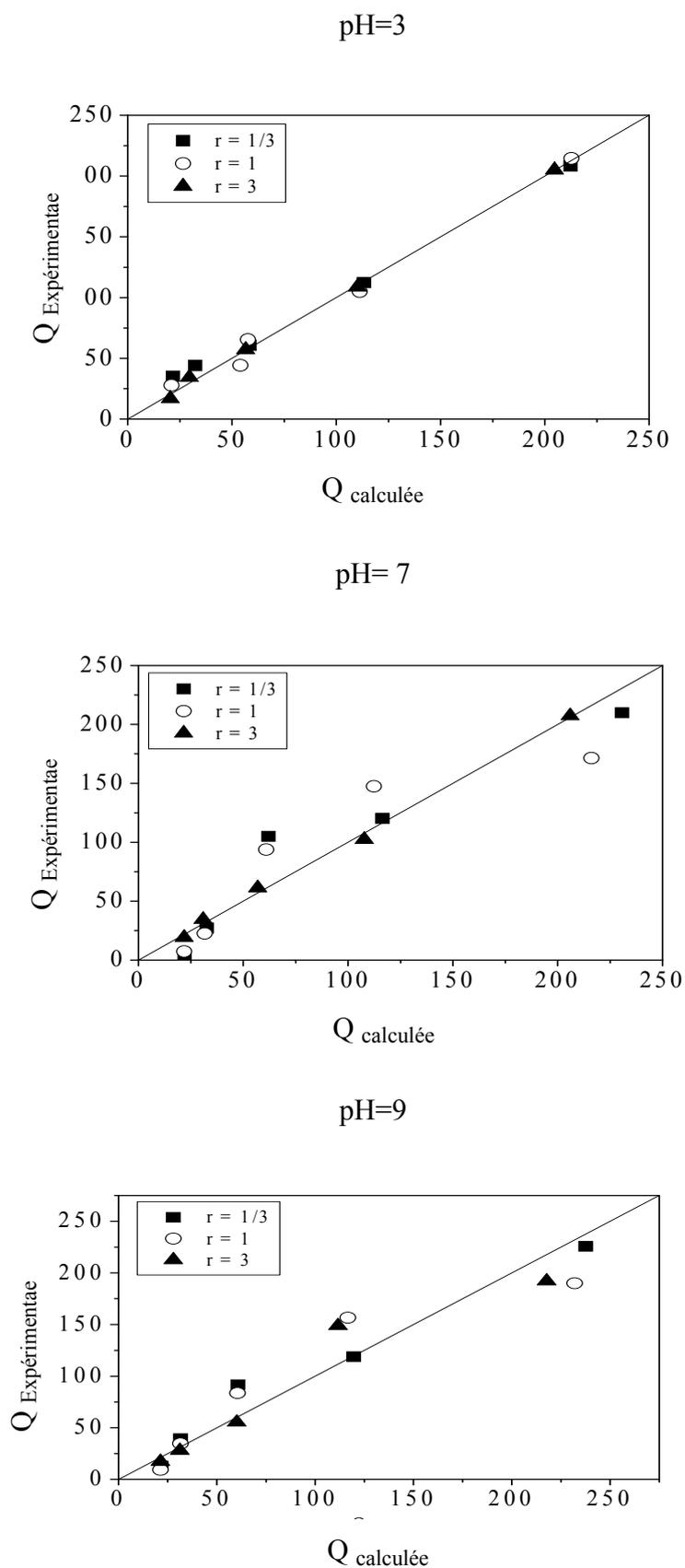


Figure 3.39. Courbes de parités obtenues en utilisant le modèle de Freundlich étendu (version 1) pour l'adsorption du JB28 en mélange binaire (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe.

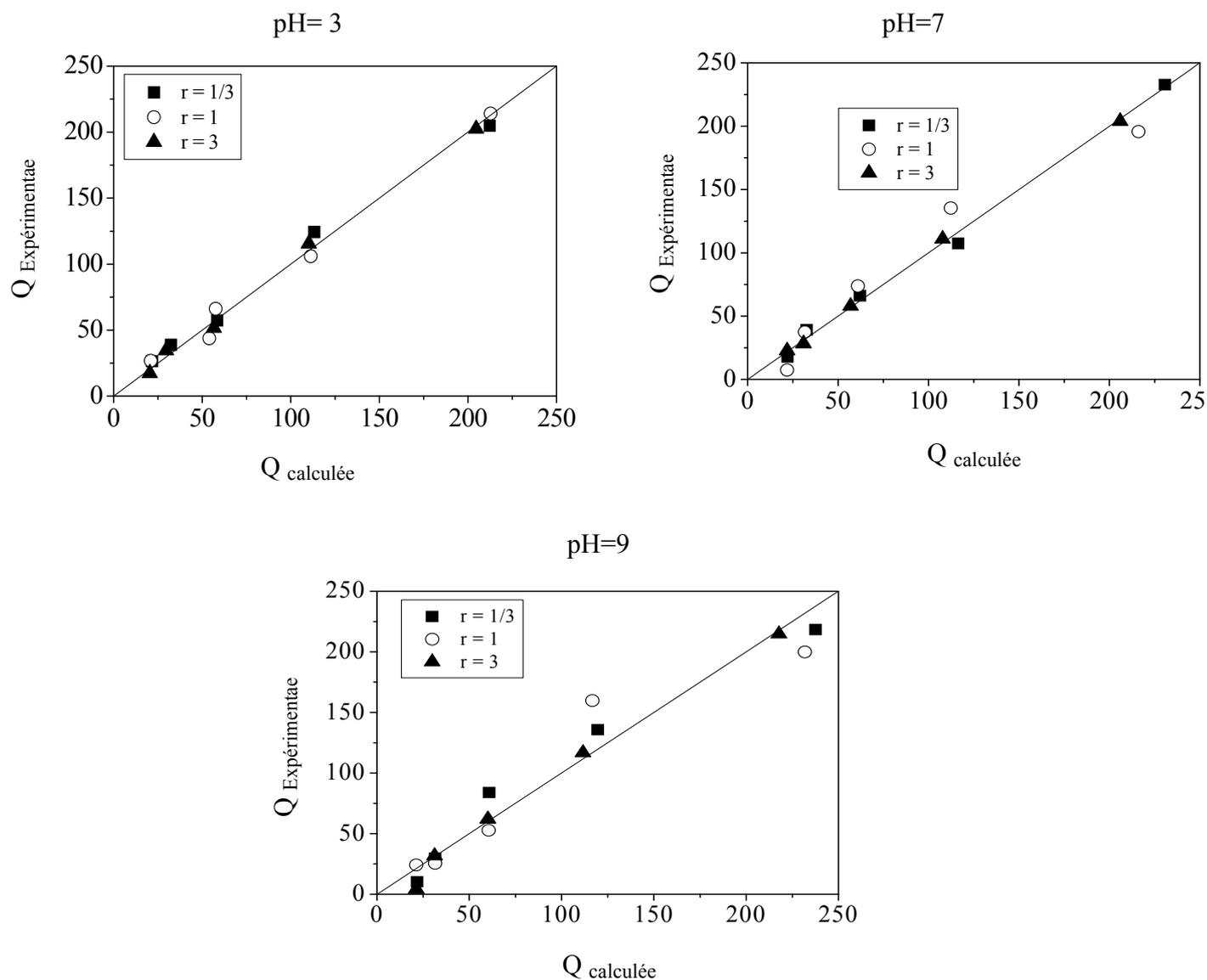


Figure 3.40. Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Freundlich étendu (version 2) pour l'adsorption du JB28 en mélange binaire (JB28/4-NP) sur COIMP-Fe.

Au regard de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que les quantités adsorbées expérimentales maximales relatives à chaque micropolluant dans le mélange sont comparables à celles prédites par les deux versions du modèle de Freundlich étendu.

Pour l'ensemble des rapports massiques et pH employés, ces courbes de parité indiquent que la description du modèle de Freundlich étendu par les deux versions est assez précise comparée au modèle de Scheindorf (SRS). Cette différence s'explique par le fait que l'utilisation des coefficients obtenus dans les systèmes monocomposés simples présentent eux même déjà une source d'erreur dans le calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre.

Conclusion

L'objectif majeur de ce travail de recherche était d'aborder une étude sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires de plusieurs couples d'adsorbats organo-organiques et /ou organo/inorganiques en utilisant les trois complexes organo-inorgano-montmorillonites sous forme de poudre (COIMP ainsi que des (oxy)hydroxyde ferrique) de type goethite et hydroxyde de fer amorphe HFO.

Au cours de cette étude, les supports préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes (DRX, IR/TF, MEB, ATG/ATD et zétamétrie). A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les trois complexes COIMP se caractérisent par des propriétés hydrophobiques et organophiliques très intéressantes dont les efficacités pourraient concurrencer celles des charbons actifs.
- ✓ La néoformation des (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) dans la composition des argiles pontées au fer est confirmée, elle aussi, à travers les différentes méthodes suscitées.

L'étude du comportement des cinq adsorbants préparés dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires (adsorption compétitive) nous a permis de dégager aussi les renseignements suivants :

- ✓ les résultats des cinétiques d'adsorption en mélange monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 3 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre alors qu'il est de l'ordre de 1 heures pour le système binaire. De façon globale, les vitesses d'adsorption des quatre micropolluants évoluent selon la séquence suivante : Cd > JB28 > AH. Les cinétiques d'adsorption relatives aux différents polluants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre avec des coefficients de corrélation jugés suffisants ($R^2 > 0,92$).

- ✓ Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant aux pH basiques montrent clairement que le jaune basique 28 reste le plus adsorbé sur l'ensemble des matrices adsorbantes suivie par les AH. Ces derniers s'adsorbent néanmoins plus fortement en milieu acide suivi de cadmium selon la séquence suivante $AH > Cd > 4-NP$. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des cinq adsorbats obtenues dans les quatre systèmes binaires montrent globalement que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre du système monocomposé simple. Dans ces conditions les deux solutés en mélange rentrent en compétition vis-à-vis des sites actifs d'adsorbant ou ils peuvent exister encore d'autres éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat.
- ✓ Pour les trois mélanges (JB28/4-NP), (JB28/AH), (JB28/Cd) sur les cinq adsorbants utilisés, l'étude de l'influence de certains paramètres tels que le pH, rapport massique, nature de l'adsorbant et nature de co-adsorbat révèlent que les quantités adsorbées du JB28 comme adsorbat principal semblent être améliorées par la présence des co-solutés AH, 4-NP et Cd. En revanche, l'ajout de JB28 et ou/AH augmentent fortement la rétention du 4-NP par effet synergétique.
- ✓ En raison des effets compétiteurs entre (adsorbat / co-adsorbat) dans les quatre mélanges ciblés, la modélisation des résultats expérimentaux souligne la complexité du sujet. En effet, l'application du modèle de Freundlich étendu (version 1) a révélée qu'il sous-estime l'effet de la compétition. De plus l'approche Freundlich étendu (version 2) basée exclusivement sur l'emploi des résultats expérimentaux obtenus en mélanges binaire, donne une représentation assez précise comparée à la version 1. En revanche, l'application du modèle de Freundlich modifié par Sheindorf (SRS), montre globalement qu'il ajuste de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être poursuivie sur des systèmes plus complexes afin de se rapprocher des conditions naturelles. Nous pensons tout de même qu'il n'est pas dénué d'intérêt de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivants :

1. En mode discontinu :

- ✓ Adsorption en systèmes binaires d'autres couples d'adsorbats plus représentatifs du milieu naturel.
- ✓ Adsorption en systèmes ternaires de plusieurs mélanges d'adsorbats organiques et/ou inorganiques.

2. En mode continu :

- ✓ Adsorption en mélange binaire, ternaire et multicomposé de plusieurs couples d'adsorbats.
- ✓ Adsorption compétitive sur des argiles modifiées enrobées de type, géocomposites à base d'(oxy)hydroxydes métalliques et de billes de verre,....

REFERENCES

1. Qing-Song. Liu, T. Zheng, P. Wang, J-P. Jiang. Li, N., «Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers », Chem.Eng Journal., 157, (2010), 348–356.
2. Wang. S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., «Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash »,Separation and Purification Technology., 58, (2008), 353-358.
3. 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., 366, (2010), 88–94.
4. Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., Cherguielaine, A, « Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions», Chem. En Journal., 158, (2010), 528–534.
5. Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Ducouraut, B., Mascherpa, G., Gueguen, D., Bousquet, J., «Sintering of montomorillonites pillared by hydroxy-aluminum species», Clays Clay Miner., 36, (1988), 369-375.
- 6 Noll, K.E., Gouranis V., Hou W.S., «Adsorption technology for air and water pollution control», Lewis publishers, New York (1992).
7. Abiven, D., « Adsorption de pesticides sur charbon actif: acquisition et étude des paramètres d'équilibre et cinétique mise œuvre du lit fluidisé en continu », thèse de doctorat, Université de RENNES 1, 2002, France.
8. Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G., « Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption of dissolved aromatics on activated carbon », carbon., 38, (2000), 1807-1819.
- 9 Radovic, L.R., «surface chemistry of activated carbon materials: state of the art and implications for adsorption», surfactant Science Ser., 78, (1990), 529-566.
10. Pirbazari, M., Weber, W.J.J., «Reprinted for chemistry in water Reuse», edited by W.J.Cooper, by Ann.ARBOR Sc. Publishers, Michigan., 2, (1981), 285-307.
11. Pirbazari, M., Weber, W.J.Jr., «Adsorption of paradichlorobenzen from water», J.Am. Water .Work Assoc., 76, (1984), 82-84.
12. Layard, M., Dusart, O., Mazet, M., « Adsorption d'un tensioactif cationique en quantité équimolaire sur charbon actif. Influence des sels et du 2-naphtol », J.Ch. Phys., 82, (1985), 415-419.
13. Souabi, S., « Etude de l'adsorption de tensioactifs cationiques sur charbon actif, influence de coadsorbats », thèse de doctorat l'Université de poitiers, n° d'ordre 146, (1988).
14. Mazet, M., Yaacoubi, A., Lafrance, P., «Influence of metal ions released by an activated carbon on the adsorption of organics : The role of calcium ions», Wat.Res., 22, (1988), 1321-1329.

15. Allali-Hassani, M., « Etude de l'adsorption de tensioactifs non ioniques sur charbon actif, influence de coadsorbats, essai de modélisation », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 145, (1988).
16. Fabre, B., « Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 381, (1990).
17. Yaccoubi, A., Mazet, M., Dusart, O., « Competitive effect in bi-solute adsorption onto activated carbon: DSS, Alcohols and phenols as solute ». *Wat. Res.* 25, (1991), 929-937.
18. Mahi, A. Ayele, J., Mazet, M., « Etude de l'adsorption d'acides humique sur charbon actif en poudre en présence d'un tensioactif cationique », *Environ. Technol.*, 13, (1992), 55-46.
19. Cathalifaud, G., Ayel, J., Mazet, M., « Adsorption de molécules organiques sur charbon actif en poudre: influence des ions aluminium », *Environ. Technol.*, 14, (1993), 443-451.
20. Costarramone, N., Hazourli, S., Bonnacaze, G., Asrtuc, M., “Competitive adsorption and electrosorption of organic compound (chloroform, benzoic acid and phenol) on granular activated carbon”, *Environ. Technol.*, 15, (1994), 199-218.
21. Sorial, G.A., Cerminara, P., Suidan, M.T., Speth, T., “Competitive adsorption of VOCS and BOM: The role of molecular oxygen”, *J. Am. Water. works Assoc.*, (1994), 80-90.
22. Polaert, I., Fortuny, A., Stuber, F., Fabregat, A., Delmas, H., “Competitive adsorption of some phenolic compounds in water on activated carbon”, 14th International Congress of Chemical and Process Engineering, Chisa Prague, Czech Republic 27–31 Separation processes and equipment . 2,(2000). 3.124.
23. Paras, Trivedi, Lisa, Axe, James, Dyer., “Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems”, *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspect* 191,(2001), 107-121.
24. Jorgen, J., Staffan, S., Lars, L., “Adsorption of Cu(II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter”, *Journal of water research* 40,(2006), 969-974.
25. Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P., « Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data”, *Langmuir*, 18, (2002), 5163-5169.
26. Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., “Activated carbon adsorption of some phenolic compounds”, *Adsorption*, 9, (2003), 107-115.
27. Lu, Q., Sorial, G.A., « Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen”, *Chemosphere*, 55, (2004), 671-679.
28. Singh, S., Yenkie, M.K.N., “Scavenging of priority organic pollutants from aqueous wast using granular activated carbon”, *J. Chinese Chem. Soc.*, 53, (2006), 325-334.
29. Vimal-Chandra, S., Indra-Deo, M., Indra-Mani, M., “Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash”, *Chem-Eng Journal.*, 117, (2006), 79-91.

30. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., "Adsorption of binary mixtures of cationic dyes", *Journal of Dyes and pigments*; 76, (2008), 784-791.
31. Shaobin.W et Eko A., « Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite »; *Journal of Colloid and Interface Science*, 314,(2007), 25-31.
32. Abe, I., Hayashi, K., Kitagawa, M., Urahata, T., "Relationship between the physical constants of organic compounds and their adsorbabilities on activated carbon from an aqueous solution", *Bull. Chem.Soc.Jpn*; 53, (1980), 1199-1205.
33. Ayele, J., Lavavasseur, P., Mazet, M., « Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, *Journal of Water SRT-Aqua.*, 45, (1996), 28-34.
34. Daifullah, A.A .M., Girgis, B.S., "Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste", *Water. Research.*, 32, (1998), 1169-1177.
35. Solision, C., Lodi, A., Del-Borghì, M., « Treatment of effluent containing micropollutants by means of activated carbon », *Waste Management.*, 21, (2001), 33-40.
36. Crittenden, J.C., Luft, P., Hand, D.W., Oravitz, J.L., Loper, S.W., Ari, M., "Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory", *Environmental.Science.Technology.*, 19, (1985), 1037-1043.
37. Zhou, M.L., « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1. (1992), France.
38. Mollah, A.H., Robinson, C.W., "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon I. Isotherms", *Water.Research*, 30, (1996b), 2901-2906.
39. Brasquet,, C., « Procédé d'adsorption sur tissus de carbone activé-application au traitement des eaux »- Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines de Nantes, France, (1998).
40. Cooney, D.C., « Adsorption design for wastewater treatment », Ed. by Lewis Publishers, 190 (1999).
41. Summers, R.S and Roberts, P.V., "Activated carbon adsorption of humic substances-I. Hetrodisperse mixtures and desorption", *J. of Colloid and Interface Science*, 122, (1988), 367-381.
42. Hu, J.H., Aizawa, T., Ookubo Y., Morita T. and Magara Y., "Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon", *Water Research.*, 32, (1998), 2593-2600.
43. Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M., « Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre », *Science de l'eau*, 6, (1993), 381-394.
44. Jossens, L., Prausnitz, J.M., Fritz, W., Schlunder, E.U. and Myers, A.L., « Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solution », *Chem.Eng Science.*, 33, (1978), 1097-1106.
45. Newcombe, G. and Drikas, M., "Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plants", *Water Research.*, 27, (1993), 161-165.
46. Le Bec, R., Mandon, F., Sorrento, L.J., Labouyrie, L.,MERLET, N., « Comparaison de l'activité biologique de différents charbon actifs en grains », *Gruttee, Poitiers*, 2, (1994), n° 62, 1-13.

47. Gicquel L., « Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude de la compétition avec des matières organiques et minérales dissoutes et modélisation »-Thèse de l'Université de Rennes, n° d'ordre 1641(1996).
48. Weber, W.J and Liang, S., «A dual Particle-diffusion model for porous adsorbents in fixed beds », *Environmental Progress.*, 2, (1983), 167-175.
49. McCreary, J.J and Snoeyink, V.L., « Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances », *Water Research*, 14, n° 2, (1980), 151-160.
50. Koechling, M.T and Summers, R.S., «Evaluation of ultrafiltration and hydrophobic separation for characterization natural organic matter», In proc. AWWA Ann. Conf. American Water Works Association, New Orleans, LA., (1995), 1913-1924.
51. Fettig J., « Removal of humic substances by adsorption/ion exchange », *Water Science et Technology.*, 40, (1999), 173-182.
52. Newcombe, G., « Charge vs porosity-some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon », *Water Science et Technology.*, 40, (1999), 191-198.
53. Kilduff, J.E. Karanfeil, T. and Weber, W.J.J., «Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon-Adsorption systems: effects of solution chemistry», *Environmental Science et Technology.*, 30, (1996b), 1344-1351.
54. Kakanfil, T. et Kilduff, J.E, «Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1 Priority pollutants », *Environmental Science and Technology.*, 33, (1999), 3217-3224.
55. Pelekani, C., Snoeyink, V.L., «Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution», *Carbon*, 38, (2000), 1423-1436.
56. Hu, J.Y., Aizawa, T., Magary, Y., «Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-Water partition coefficient», *Water Science Technology.*, 24,(1997), 1795-1803.
57. Bharat, G.J., Yenkie, M.K.N., Natarajan, G.S., «Influence of physico-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics», 5th International Conference of Fundamental Adsorption., (1995), 91-99.
58. Randtke, C.J., et Jepsen, C., «Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids», *Journal of American Water Works Association.*, 74,(1982), 84-92.
59. Yaacoubi, A., et Ayele, J., « Sorption de l'atrazine et du durion sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate-Essais de modélisation », *Revue des Sciences de l'Eau.*, 12, (1999), 389-406.
60. Gicquel, L., Wolbert, D., Laplanche, A., «Adsorption de l'atrazine par le charbon actif en poudre : influence des matières organiques et minérales dissoutes des eaux naturelles», *Environmental Technology.*, 18, (1997), 467-478.
61. Leclerc, V., « Etude de la coadsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actifs », Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, France, (1995),
62. Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., «Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol», *Water Research.*, 31, (1997), 1065-1073.

63. L'hopitault, J-C., Pommery, J., « Le pouvoir complexant de différentes fractions de matières humiques vis-à-vis des pesticides et des métaux », *Revue des Sciences de l'eau*, 1,(1982), 85-93.
64. Carter, M.C., Weber, W.J., Olmstead, K.P., «Effect of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC», *Journal of American Water Works Association*, 84, (1992), 81-91.
65. Ziechmann, W., « Evolution of structural models from consideration of physical and chemical properties, *Humic Substances and their role in the Environment*», Wiley and Sons., New York.1988.
66. Muller-Wegener, U., « Interaction of humic substances in water, humic substances and their role in the Environment», Wiley and Sons., New York, (1981), 79-192.
67. Pelekani, C., Snoeyink, V.L., «Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size», *Water Research.*, 31 n°5, (1999), 1065-1073.
68. Ebie, K., Li F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T., «Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water», *Water Research.*, 35, (2001), 167-179.
69. Morris, G., Newcombe, G., «Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances», *Journal of Colloid Interface Science.*, 159, (1993), 413-420.
70. Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., «Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent», *Water Research.*, 34, (2000), 927-935.
71. Gaombalet, J., « Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau 2004.
72. Grunberger, D., « Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction », thèse de l'Université de Montpellier II, Science et Techniques du Languedoc, 20 Décembre 1995.
73. Krishna, G.B., Susmita, S.G., « Adsorption of few heavy metals on natural and modified Kaolinite and montmorillonite: Review», *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, (2008), 114-131.
74. Vaughan, D. E.W. and Lussier, R., «Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC) », in *Proc, 5th Inter. Conf, Zeolites*, L. V. Rees, ed., Heyden, London, (1980), 94-101.
75. Vaughan, D. E. W., Lussier, R., and Magee, J., «Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents», *U.S. Patent 4*, (1979), 176,090, 7 pp.
76. Ocelli, M. L. and Tindwa, R. M., « Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars», *Clays and Clay Minerals.*, 31, (1983), 22-28.
77. Lahodny –Sarc O. and Khalaf H., «Some Considerations of Influence Of Source Clay Material and Synthesis Conditions on The Properties of Al- pillared Clays»; *Applied Clay Science.*, 8, (1994), 405-415.
78. Bouras, O., « Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).

79. Matsuda, T., Nagashima, H., Kikuchi, E., « Physical and catalytic properties of smectite clays pillared by alumina in disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene », *Applied Catalysis*, 45, (1988), 171-182.
80. Figueras, F., « Pillared clays as catalysts » *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
81. Barrault, J.J., Bouchoule, C., Echachoui, N., Erini-Srasra, M., Trabelsi, F., Bergaya, F., « Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed Al-Cu », *Applied catalysis B: Environmental*, 15, (1998), 269-274.
82. Morfis, S., Philippopoulos, C., Papayannakos, N., « Application of Al-pillared clay minerals as catalytic carriers for the reaction of NO with CO »; *Applied Clay Science*, 13, (1998) 202-212.
83. Issaadi, R., Garin, F., « Catalytic behaviour of acid catalysts supported palladium: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports: Part II: kinetic study », *Applied Catalysis A: General*, 243, (2003), 367-377.
84. Pankaj, D., Iwona, K-B., Ana, R, Silva, A, , Carvalho, P, João, P, Cristina, F., « Encapsulation of chiral Mn(III) salen complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, (2006), 135-143.
85. Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Chesalov, Yu.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N., Dashinamzhilova, E.Ts., « Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties », *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, (2009), 127-134.
86. Catrinescu, C., Arsene, D., Teodosiu, C., « Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays », *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, (2011), 451-460.
87. Lakshmi Kantam, M., Lakshmi Santhi, P., Ram Prasad, K. V., Figueras, F., « Iron pillared clay an efficient catalyst for ring opening of oxiranes », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 156, (2000), 289-292.
88. Sadok, L., Blanca, C., Pilar, A., Maria A., Martín, L., Eduardo R-H., « Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation », *Applied Clay Science*, 22, (2003), 263-277.
89. Mishra, T., Parida, K.M., « Effect of sulfate on the surface and catalytic properties of iron-chromium mixed oxide pillared clay », *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, (2006), 554-559.
90. Khalfallah, B. L., Ghorbel, A., Amri, H ; Figueras, F., « Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol », *C. R. Acad. Sci. Chem.*, 4, (2001), 67-72.
91. Chihiro, O., Hisao, Y., Masakasu, H., Kenzi S; Tadashi H., « Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity », *Appl. Catal. B: Environ.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, (2003), 313-321.
92. Martínez-Ortiz, M. J., Fetter, G., Domínguez, J. M., Melo-Banda, J. A., Ramos-Gómez, R., « Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods », *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, (2003), 73-8.

93. Belaroui, L.S., Millet, J.M.M., Bengueddach, A., « Characterization of latithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation », *Catalysis Today.*, 89,(2004), 279-286.
94. Jagtap, N et Ramaswamy, V., « Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays », *Applied Clay Science.*, 33, (2006), 89-98.
95. Kanattukara, V. B., Sang-Yun, K, Balasamy, R.J., Dae-Won, P., «Catalytic performance of vanadia-doped titania-pillared clay for the selective catalytic oxidation of H₂S» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, (2009), 207-211.
96. Qinqin, H., Shufeng, Z., Renxian, Z., «Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported Cr Ce catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs», *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, (2010), 327-334.
97. Tzou, M. S., Pinnavaia, T. J. «Chromia-pillared clays», *Catal. Tod.*, 2, (1988), 243-259.
98. Bodman, S.D., McWhinnie, W.R., Begon, V., Suelves, I., Lazaro, M.J., Morgan, T.J., Herod, A.A., Kandiyoti, R., «Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times», *Fuel* 81, (2002), 449-459.
99. Tomul, F., Balci, S., «Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation», *Applied Clay Science*, 43, (2009), 13-20.
100. Moreno,S., Sun., R, Kou., Molina, R., Poncelet, G., «Al-, Al,Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion» *Journal of Catalysis*, 182, (1999), 174-185.
101. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C. E., Maire, G., «Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports», *Appl. Catal. A: general*, 207, (2001), 323-332.
102. Singh, V., Sapehiya,V., Lal-Kad, G., «Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranlation of different symmetrical 1,*n*-diols and various alcohols using ZrO₂ pillared clay», *Catalysis Communications*, 5,(2004), 463-468.
103. Singh, V., Sapehiya, V., Srivastava,V., Kaur, S., «ZrO₂-pillared clay: An efficient catalyst for solventless synthesis of biologically active multifunctional dihydropyrimidinones», *Catalysis Communications*, 7,(2006), 571-578.
104. Kanattukara, V. B., Dong-Kyu, K., Han-Jun, C., Dae-Won, P., «Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 593–597.
105. Yilmaz, N., Yapar, S., « Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites », *Applied Clay Science.*, (2004), 223-228.
106. Li, W., Ai Qin, W., « Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite », *Journal of Hazardous Materials*, 160, (2008), 173-180.
107. Lee, S. Y., Cho, W.J., Kim, K.J., Ahn, J.H., Lee, M., «Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium conditions», *Journal of Colloid Interface Science.*, 284, (2005), 667-673.

108. Sanchez- Matin, M.J.M., Rodriguez-Cruz, S., Andrades, M.S., Sanchez-Camazano, M., «Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity», *Applied Clay Science.*, 31, (2006), 216-228.
109. Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J.X, Shen, W., Frost, R. L., Yuan, P., «Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite Implications for water purification», *J. Hazard. Mater.*, 154, (2008), 1025–1032.
110. Akçay. M., «Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations», *Journal of Colloid and Interface Science.*, 296, (2006), 16–21.
111. Zhu, R., Wang, T., Ge, F. Chen, W., You, Z., «Intercalation of both CTAB and Al₁₃ into montmorillonite» *J. Colloid and Interface Sci.*, 335, (2009), 77–83.
112. Zhu, L., Tian, S., Zhu, J., Shi, Y., “Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation” *J Colloid and Interface Sci.*, 315, (2007), 191–199.
113. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption” *Chemosphere.*, 47, (2002), 711–716.
114. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., “Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite”. *Microporous Mater.*, 8, (1997), 141–150.
115. Zielke, R.C., pinnavia, J.J., “Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxyl-interlayered smectite”, *Clays Clay Miner.*, 36, (1998), 403-408.
116. Michot, L.J., Pinnavaia, J.J., “Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays”, *Clays clay Miner.*, 39, (1991), 634-641.
117. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption” *Chemosphere.*, 47, (2002), 711–716.
118. Montarges, E., Moreau, A., Michot, L. J., “Removing of organic toxicants from water by Al₁₃-pluronic modified clay”, *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
119. 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.
120. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”, *Toxico. Envi. Chem.*, 70, (1999), 221-227.
121. Zeng, X.Q., “Sorption of wastewater containing reactive red X-3B on inorgano-organo pillared bentonite”, *J. Zhejiang Univ SCIENCE B*, 7., (2006), 314-319.
122. Zermane, F., Naceur, M.W., Cheknane, B., Ait Messaoudene, N., “Adsorption of Humic Acids by a Modified Algerian Montmorillonite in Synthesized Seawater” *Desalination.*, 179, (2005), 375-380.

123. Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu, M., « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites», *Applied Clay Science.*, 50, (2010), 58-63.
124. 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.
125. Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J-P., Bouras, O., " Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays", *Environmental Technology.*, 31, (2010), 815-823.
126. Sillen, L. G., « Quantitative studies of hydrolytic equilibriums », *Quart. Revs.*, 13, (1959), 146-148.
127. Baes, C. F. & Mesmer, R. E., “The hydrolysis of cations”, Wiley, New York, (1976), 496 p.
128. Jolivet, J. P., « De la solution à l'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie des surfaces des solides », Inter Editions/CNRS Editions, Paris, (1994), 387 p.
129. Spiro, T. G., Allerton, S. E., Renner, J., Terzis, A., Bils, R., Saltman, P., “The hydrolytic polymerization of iron(III)”. *J. Amer. Chem. Soc.* 88, (1966), 2721-2726.
130. Murphy, P. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., “Characterization of hydrolyzed ferric ion solutions: A comparison of the effects of various anions on the solutions”. *J. Colloid Interface Sci.* 56, (1976) 312-319.
131. Lmartin, R., “Metal interaction in paramagnetic chutes”, *New Path Ways in inorganic chemistry Cambridge.*, University Press, (1968).
132. Lenoble, V., “Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, thèse de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).
133. Duchaufour, P., « Introduction à la Science du Sol », 6^{ième} édition, (2001), Dunod, Paris.
134. Van Der Zee, C., Roberts, D., Rancourt, D.G., Slomp, C.P., « Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments », *Geology.*, 31, (2003), 993-996.
135. Schwertmann, U., Cornell, R.M., “Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization”, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).
136. Zachara, J. M., Steven, C., Smith., James, K. F., “The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA²⁻ to goethite and a subsurface sediment” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64,(2000), 1345-1362.
137. Driehaus, W., Seith, R.J., “Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment”, *Water Res.*, 29, (1995), 297-305.
138. Phillips, D. H., Phillips, B., Gu, Watson, D. B., Roh, Y., Liang, L., Lee. S. Y.. “Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mir characteristics”, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000), 4169 – 4176.
139. Cornell, R.M., Schwertman, U., “The iron oxides, Structure properties”, reactions, occurrences and use” 2003, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGAA, Weinheim.

140. Craig-Cooper, D., Picardal, F., Rivera, J., Talbot, C., "Zinc Immobilization and Magnetite Formation via Ferric Oxide Reduction by *Shewanella putrefaciens* 200", *Environ. Sci. Technol.*, 34, (2000), 100–106.
141. Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., "Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate", *Geoderma*, 138, (2007), 12–19.
142. Perrin-Delhumeau, V., "Élimination de pesticides sur charbon actifs en grains (CAG) adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG, thèse de doctorat, Université de Poitiers, France (1992).
143. Ferrandon, D., Bouabane, H., Mazet, M., « Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, (1995), 183-200.
144. Giles, C.H.; Smith, D; Easton, A., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical", *J. Colloid. Int. Sci*, 47, (1974), 755-765.
145. Hinz C., "Description of sorption data with isotherm equations", *Geoderma*, 99, (2001), 25-243.
146. Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", *Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
147. Freundlich, H., *Kapillarchemie*, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909),
148. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007a), 381-394.
149. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. American Chemical Society*, 40, (1918), 1361-1403.
150. Choy, K.H.H., Porter, J.F., McKay, G., "Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents", *Langmuir*, 20, (2004), 9646- 9656.
151. Özkaya, B., "Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a Comparison of isotherm models", *Hazardous Materials*, 129, (2006), 158–163.
152. Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., Mishra, I.M., "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, (2006), 89-104.
153. Karagag, D., "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis", *Dyes and Pigments*, 74, (2007), 659-664.
154. Ncibi, M.C., "Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Hazardous Materials*, 153, (2008), 207-212.
155. Redlich, O., Peterson, D.L., "A useful adsorption isotherm", *Journal of Physical Chemistry*, 63, (1959), 1024-1026.

156. Jin, Y., Row, K.H., "Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer", *Korean J. Chem. Eng.*, 22, (2), (2005), 264-267.
157. Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., « A Freundlich-type multicomponent isotherm » . *J. Colloid and Interface Sci.*, 79, (1981), 136-142.
158. Fritz, W., et Schluender, E.U., " Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon". *Chemical Engineering Science.*, 29, (1974), 1279-1282.
159. Aksu, Z., Aıkel, U., Kabasakal, E., Tezer, S., "Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge", *Water Research.*, 36, (2002), 3063-3073.
160. Yesuf, J.N., DeVantier, B.A., Chevalier, L.R., "Bisolute equilibrium studies for the sorption of basic dyes on a GAC from Almond Shells: A nonlinear approach" *Water Air Soil Pollut.*, 8, (2008), 387-393.
161. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environ. Technol.*, 22, (2000), 69-74.
162. Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C., Baudu, M., "Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, 23, (2002), 405-411.
163. Bouras, O., « Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite Algériennes, thèse de magistère, Institut de chimie Industrielle, Université de Blida, (1992).
164. Ohshima, H., Henry's., "function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.*, 180, (1994), 299-301.
165. Barka, N., « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, Université IBN ZOHR, AGADIR, 2008.
166. Thurman, E.M., Malcolm, R.L., "Preparative isolation of aquatic humic substances". *Environ. Sci. Technol.*, 15, (1981), 463-466.
167. Martin-Mousset, B., Croue, J., Lefebvre, P. E., Legube, B., « Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters », *Water Research*, 31, (1997), 541-553.
168. Stevenson, F.J., "Humus chemistry - genesis, composition, reactions", John Wiley & Sons, New York., (1982), 443 p.
169. Arrêté du 20/02/90 relatif aux méthodes de référence pour l'analyse des eaux destinées à la consommation humaine J0° 50 du 28 Février 1990. *Journal officiel de la République française*.
170. Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". *Appl. Clay Sci.*, 15, (1999), 431-445.
171. Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption geöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*", *Handlingar.*, 24, (1898), 1-39.
172. Ho, Y.S., McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat", *Can. J. Chemical. Eng.*, 76, (1998), 822-826.

173. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T., "Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite". *J. Colloid Interface. Sci.*, 294, (2006), 255–264.
174. Weber, J. B., Shea, P. H., Weed, S. B., "Fluridone retention and release in soils" *Soil Sci.* 50, (1986), 582-588.
175. Jeroen, D., Filius, D., Lumsdon, G., Johannes, C. L., Tjisse-Hiemstra, M., VAN-Riemsdijk, H.W., "Adsorption of fulvic acid on goethite *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, (2000), 51–60.
176. Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., "Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash" *Chemical Engineering Journal*, 117, (2006), 79-91.
177. 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.
178. Chin-Hsing, L., Chih-Yu, C, Bai-Luh, W, Shu-Hsing, Y., "Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid", *Water Research.*, 36, (2002), 4943–4950.
179. Randall, S. R., Sherman, D. M., Ragnarsdottir, K. V., Collin, C.R., "The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 63, (1999), 2971–2987.
180. Hayes, KF., Leckie, J-O., "Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces", *Colloid Interface Sci.*, 115 (1987), 564–72.
181. 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. Hazardous Material*, 158, (2008), 52-64.
182. Sparks, D., "Environmental Soil Chemistry, second ed. Academic Press, Elsevier Science, (2003), USA.
183. Zanini, G.P., Avena, M.J., Fiol, S., Arce, F., "Effect of pH and electrolyte concentration on the binding between a humic acid and an oxazine dye", *Chemosphere*, 63(2006), 430-439.
184. Sheng, G.P., Zhang, M.L., Yu, H.Q., "Quantification of the interactions between a cationic dye and humic substances in aqueous solutions", *J. Colloid and Interface Science*, 331,(2009), 15-20.
185. Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr., Philip., Steele, H., "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin a biosorbent", *Journal of Colloid and Interface Science*, 297 (2006) 489–504.
186. De Kock, F.P., Van Deventer, J.S.J., "An evaluation of isotherms in the description of competitive adsorption equilibria", *Chemical. Eng. Comm.*, 160, (1997), 35-58.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

a_{ij}	: Coefficient de compétition (modèle de Freundlich multicompos)	
C_i ou C_e	: Concentration en adsorbant (i) dans la phase liquide à l'équilibre.	$M.L^{-3}$
C_0	: Concentration initiale en adsorbant	$M.L^{-3}$
K_1	: Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	
K_2	: Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	
K_F	: Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(-1/n)}$
K_L	: Coefficient de l'isotherme de Langmuir	$L^3.M^{-1}$
m	: Masse d'adsorbant	M
Q_i ou Q_e	: quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant	$M.M^{-1}$
Q_m	: Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)	$M.M^{-1}$
V	: Volume de la solution	L^3

Lettres grecques

ξ	: Potentiel zéta.	$L^2.M.T^{-2}.Q^{-1}$
μ	: Facteur d'interaction de soluté i en compétition avec le soluté j.	-
λ	: Longueur d'onde.	L^{-1}

Liste des abréviations

CIA	: Complexe inorganico argileux.
COIAP	: Complexes organo-inorganico-argileux en poudre.
COIAG	: Complexes organo-inorganico-argileux en grains
JB28	: Jaune basique 28.
AH	: Acide humique.
4-NP	: 4 Nitrophénol

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

✓ **Cas du couple JB28/AH**

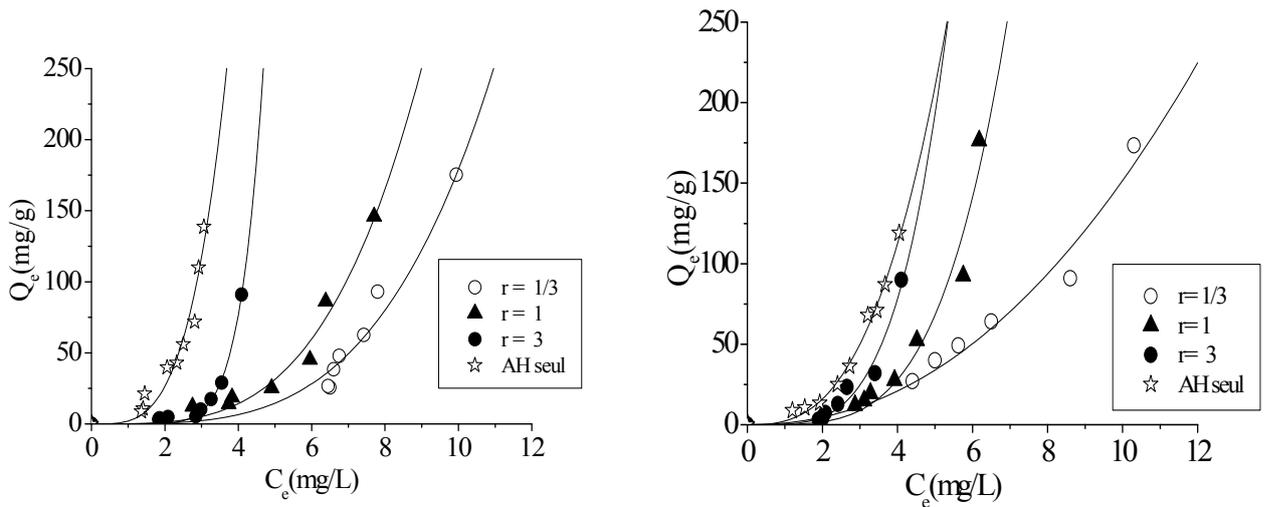


Figure B.1. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de JB28 sur l'adsorption des AH sur COIMP-Fe à pH7 et 9.

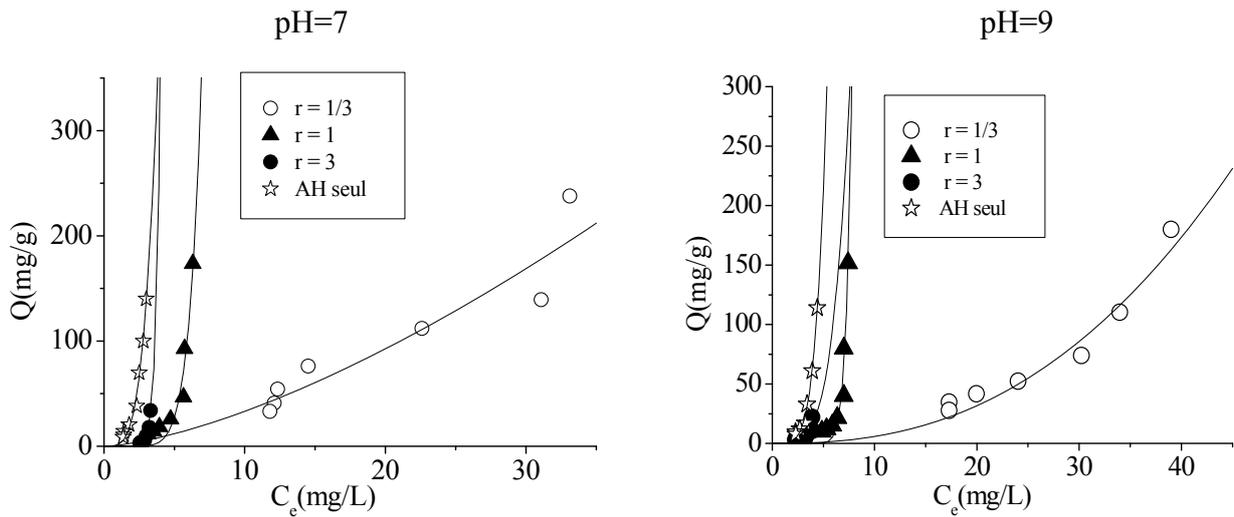


Figure B.2. Isothermes d'adsorption montrant l'influence de JB28 sur l'adsorption des AH sur COIMP-Al à pH7 et 9.

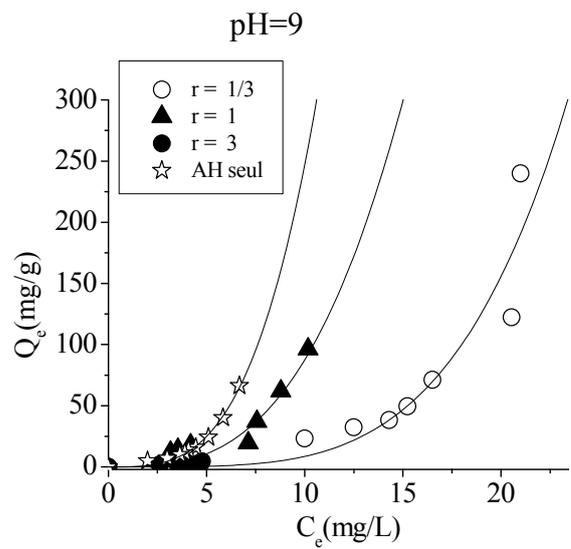
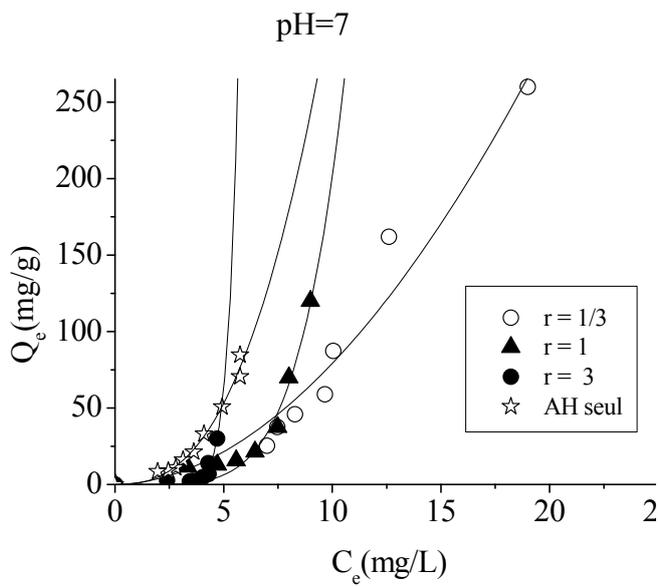


Figure B.3. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de JB28 sur l'adsorption des AH sur goethite à pH7 et 9.

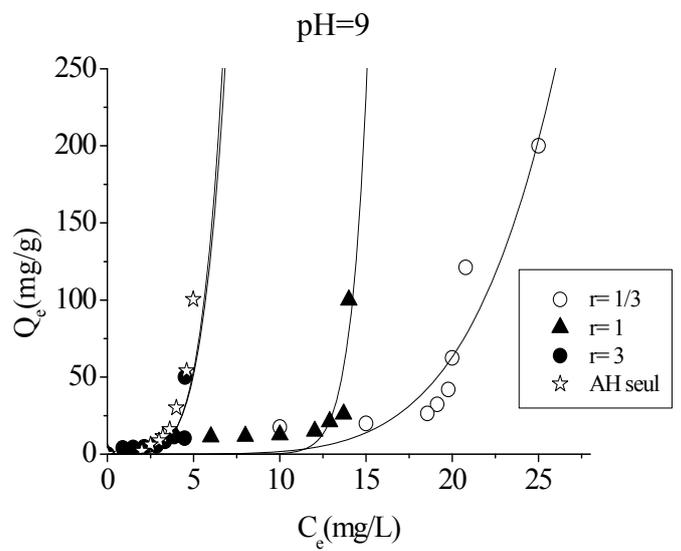
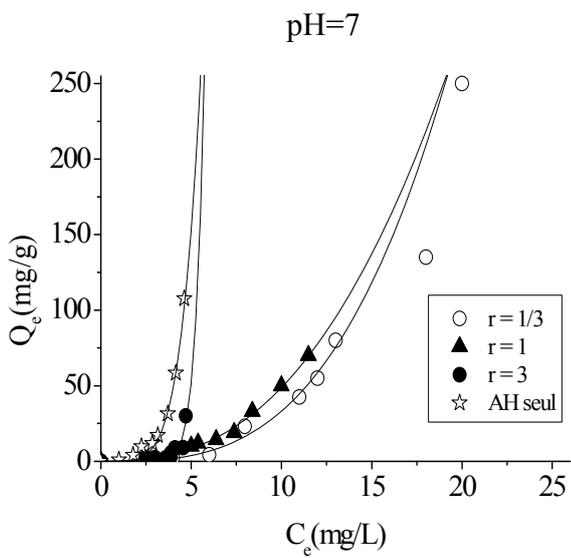


Figure B.4. Isothermes d'adsorption montrant l'influence de JB28 sur l'adsorption des AH sur HFO à pH7 et 9.

✓ **Cas de couple AH/4-NP**

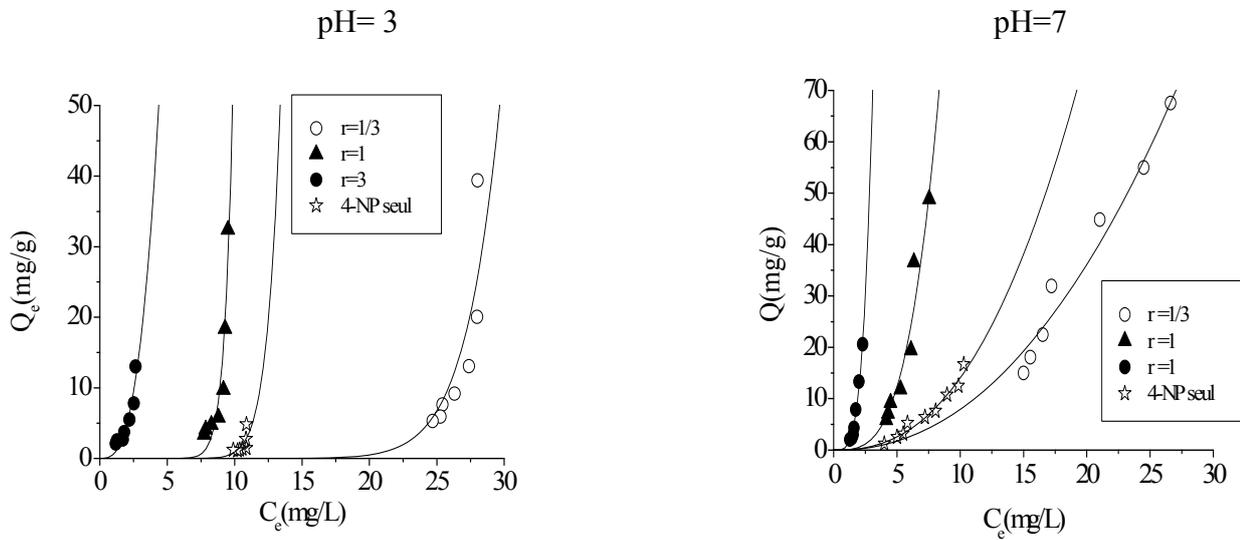


Figure B.5. Isotherme d'adsorption montrant l'influence d'AH sur l'adsorption de 4-NP sur COIMP-Fe à pH 3 et 7.

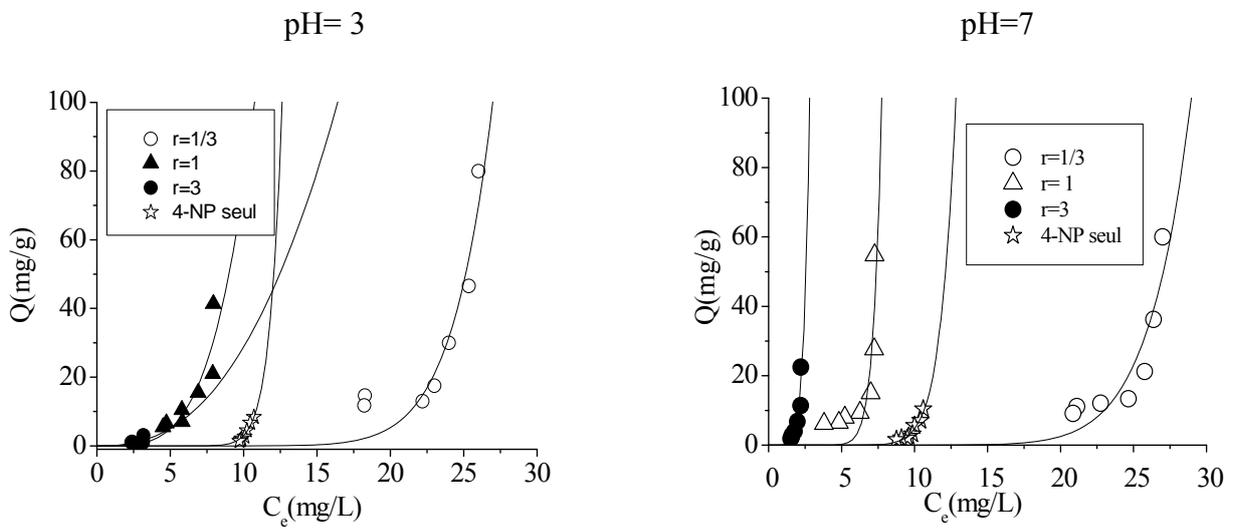


Figure B.6. Isotherme d'adsorption montrant l'influence des AH sur l'adsorption de 4-NP sur COIMP-Al à pH 3 et 7.

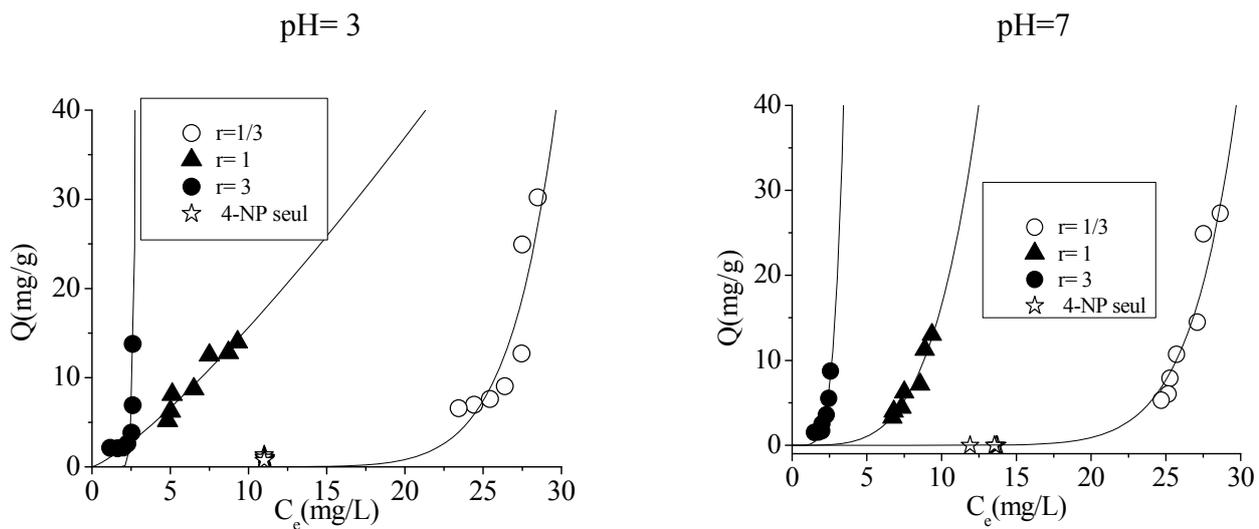


Figure B.7. Isotherme d'adsorption montrant l'influence de s AH sur l'adsorption de 4-NP sur goethite à pH3 et 7.

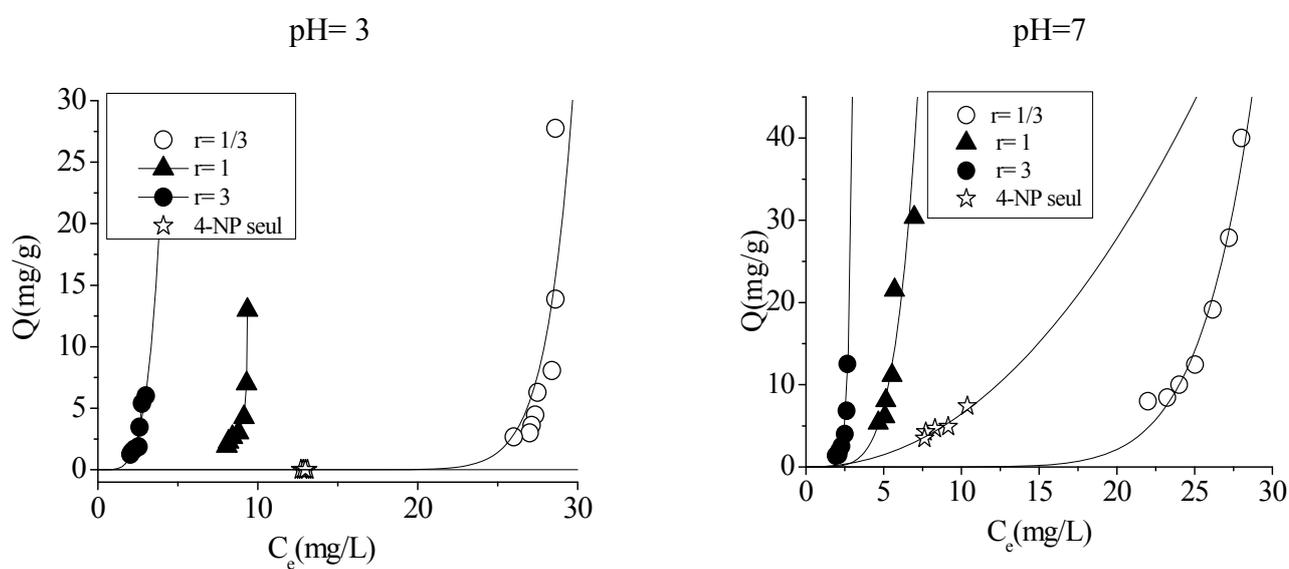


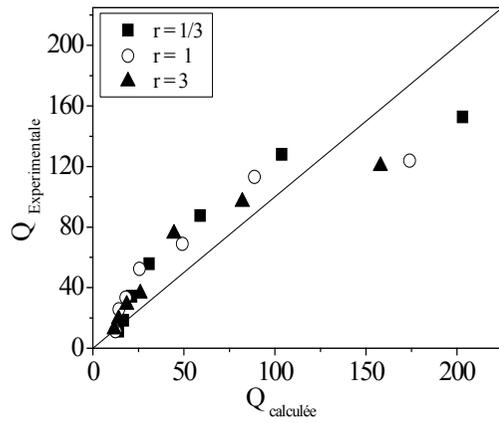
Figure B.8. Isotherme d'adsorption montrant l'influence des AH sur l'adsorption de 4-NP sur HFO à pH3 et 7.

APPENDICE C

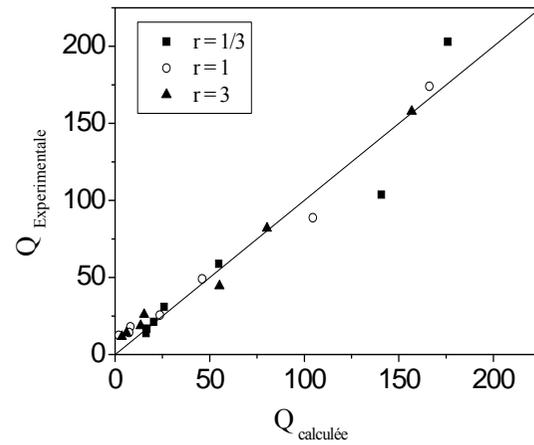
RESULTATS DE LA MODELISATION (COURBES DE PARITES)

1. Couple JB28/AH sur COIMP-Fe

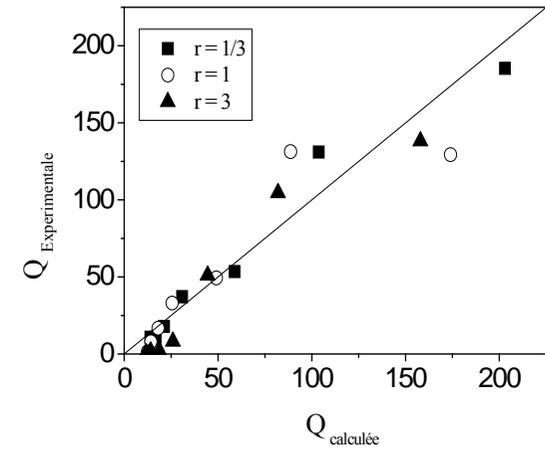
Modèle de Scheidorf
pH= 3



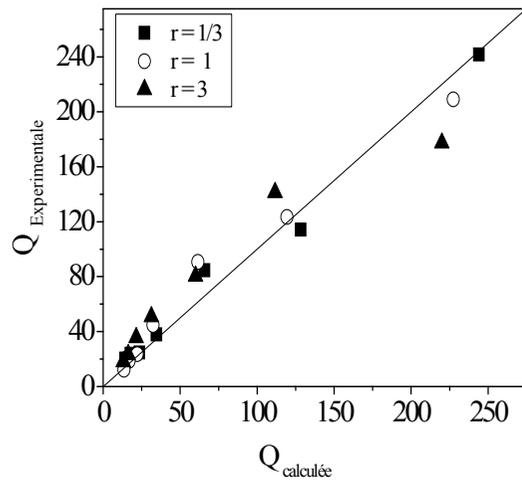
Freundlich étendu version 1
pH=3



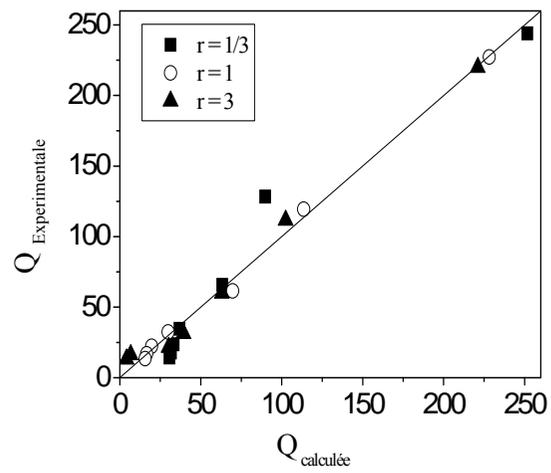
Freundlich étendu version 2
pH=3



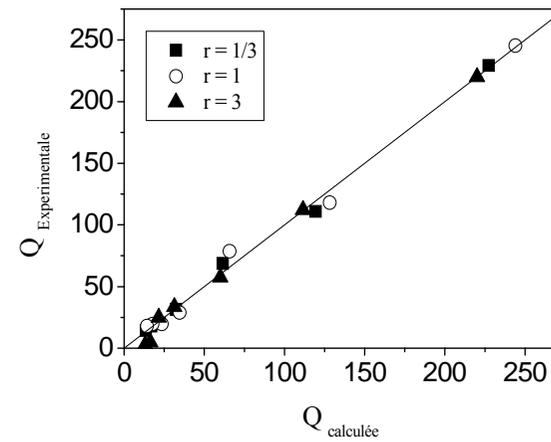
pH=7



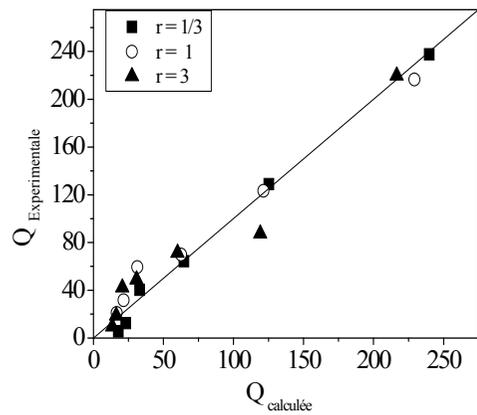
pH=7



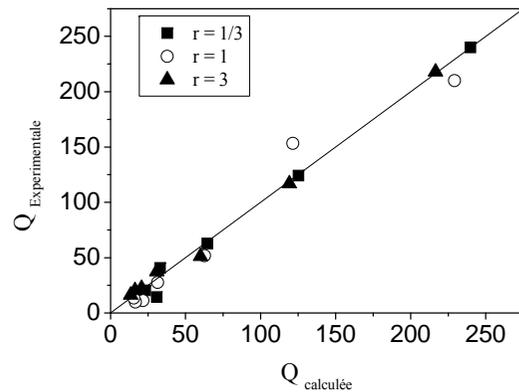
pH=7



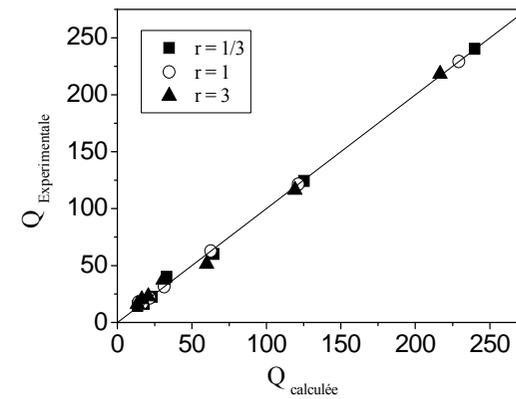
pH=9



pH=9

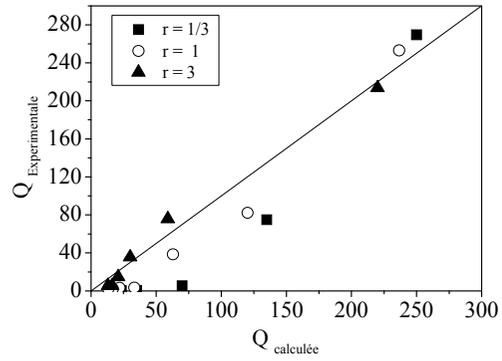


pH=9

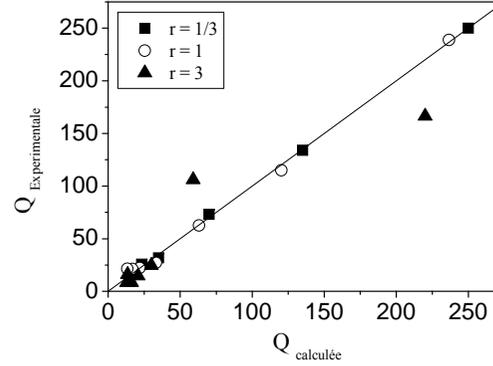


2. Couple JB28/AH sur COIMP-AI

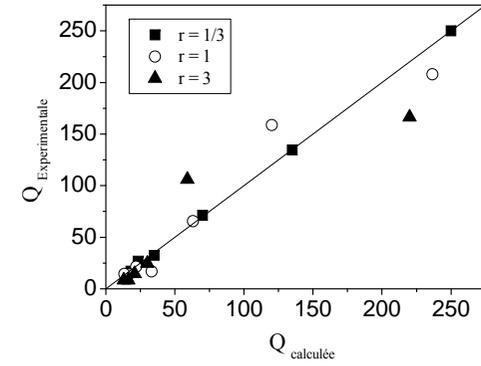
Modèle de Scheidorf
pH=3



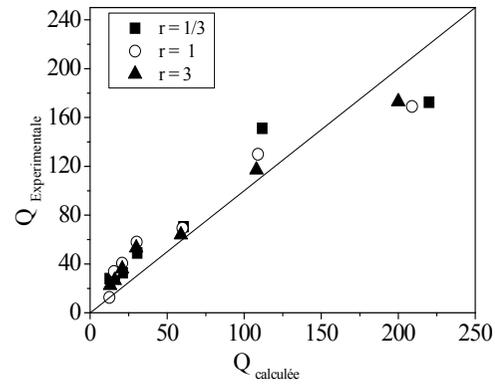
Freundlich étendu version 1
pH=3



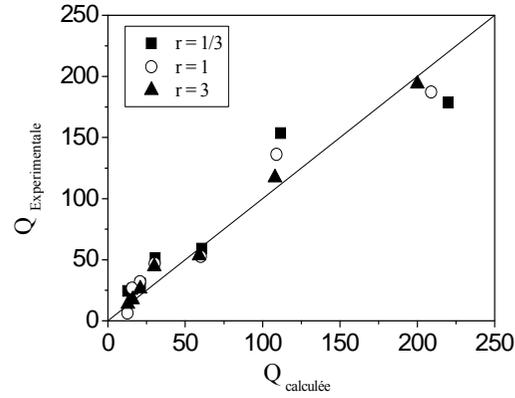
Freundlich étendu version 2
pH=3



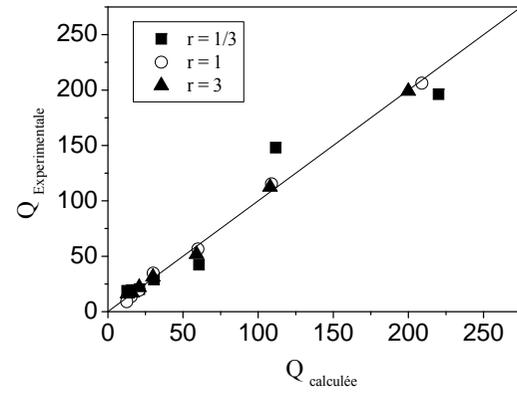
pH=7

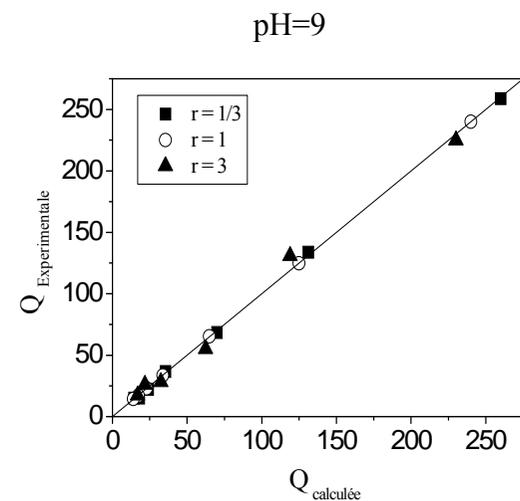
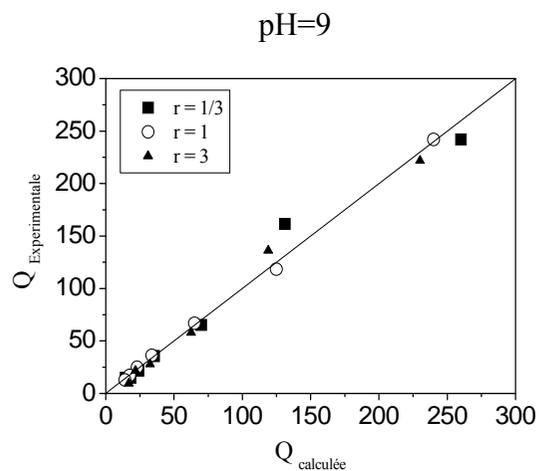
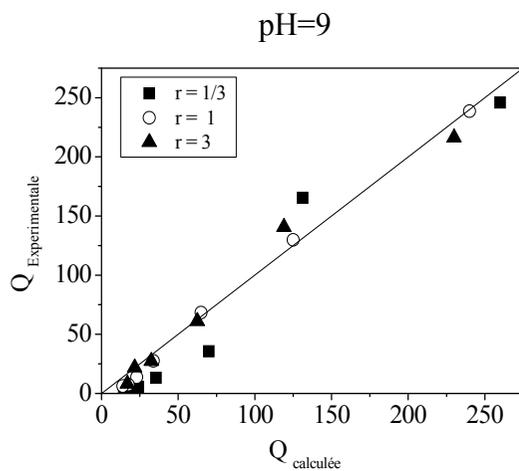


pH=7



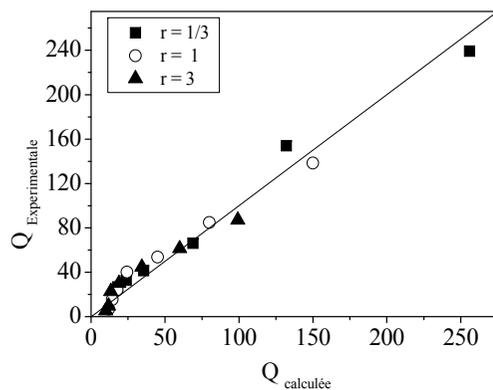
pH=7



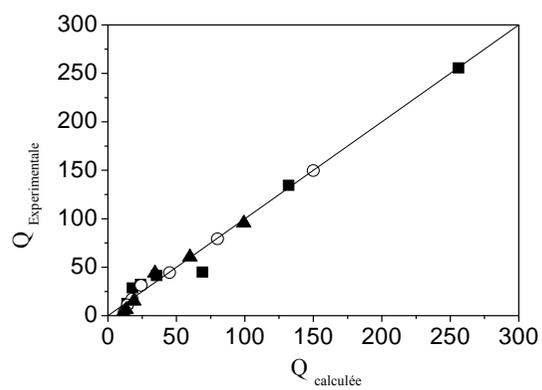


3. Couple JB28/AH sur Goethite

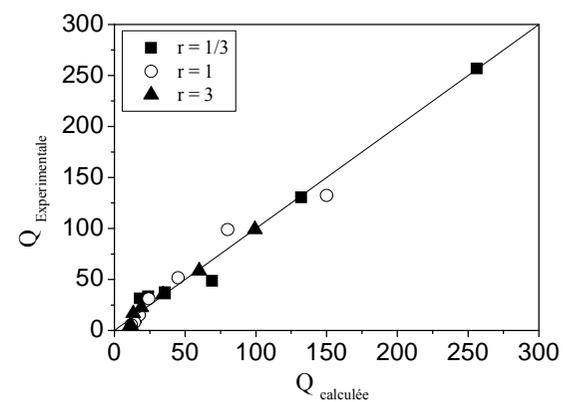
Modèle de Scheidorf
pH=3



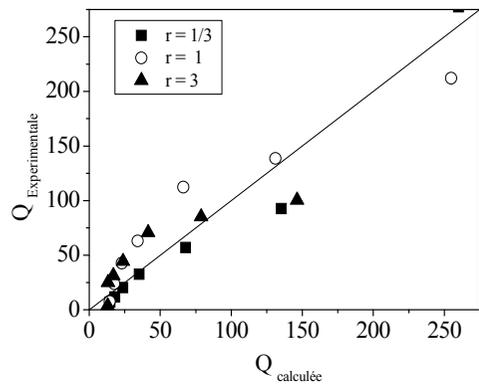
Freundlich étendu version 1
pH=3



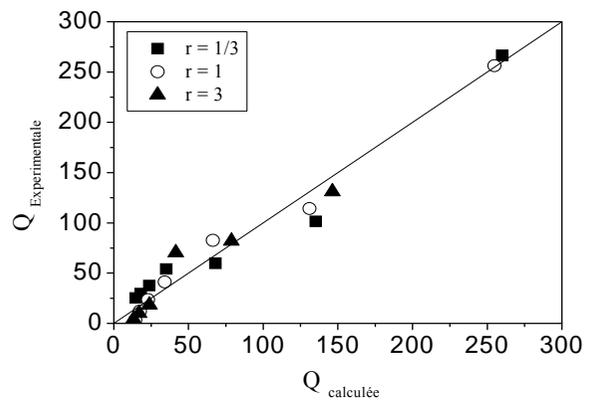
Freundlich étendu version 2
pH=3



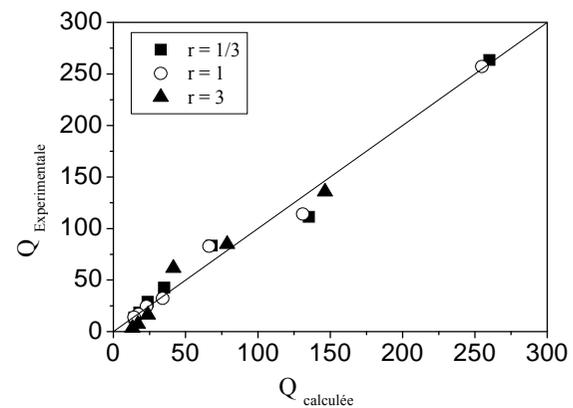
pH=7



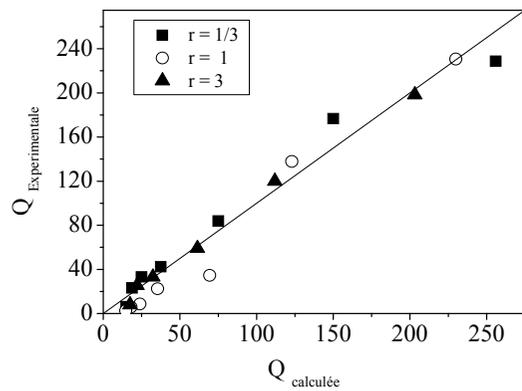
pH=7



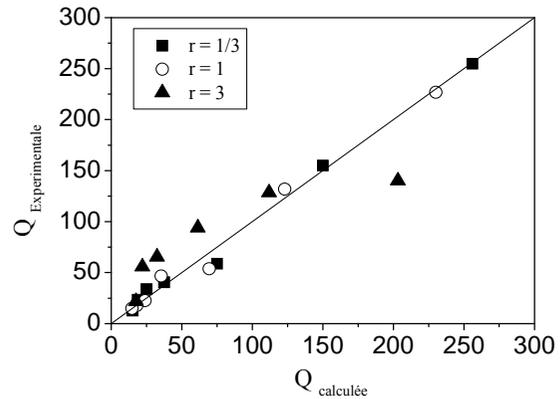
pH=7



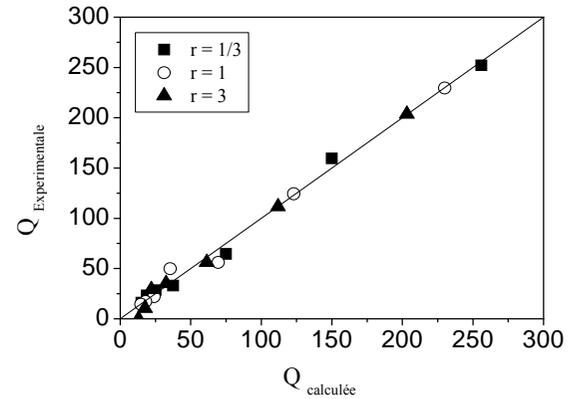
pH=9



pH=9

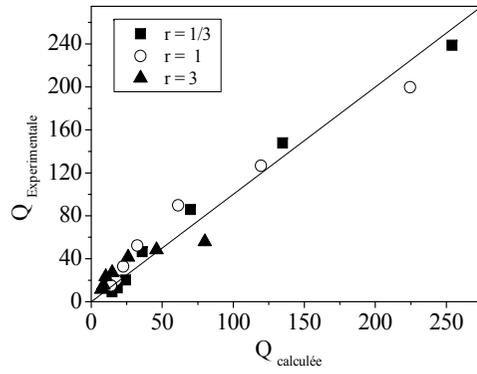


pH=9

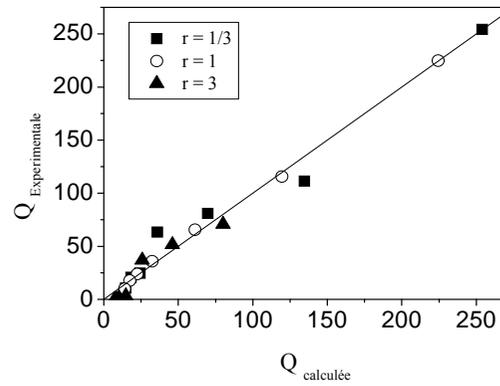


4. Couple JB28/AH sur HFO

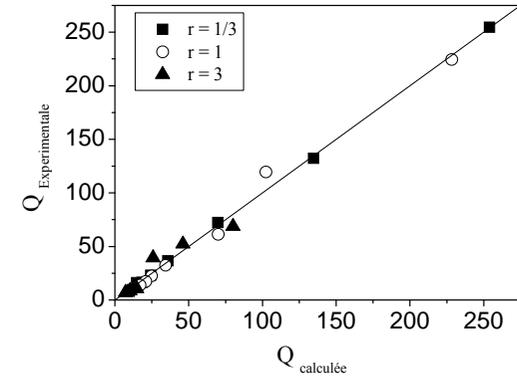
Modèle de Scheidorf
pH=3



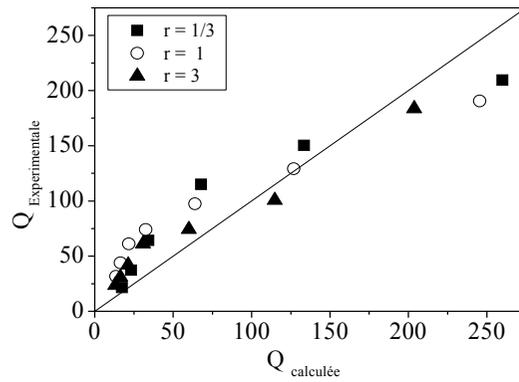
Freundlich étendu version 1
pH=3



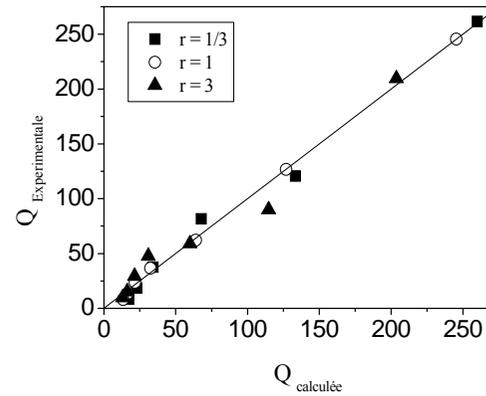
Freundlich étendu version 2
pH=3



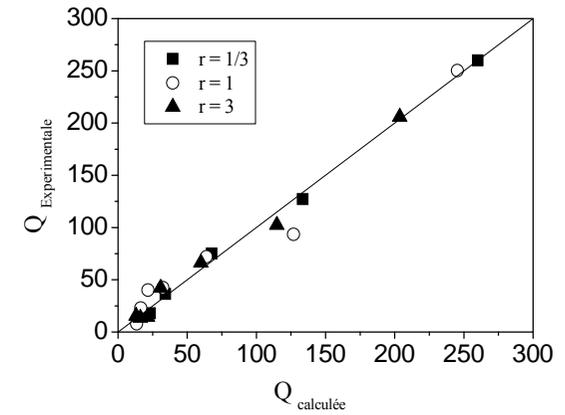
pH=7

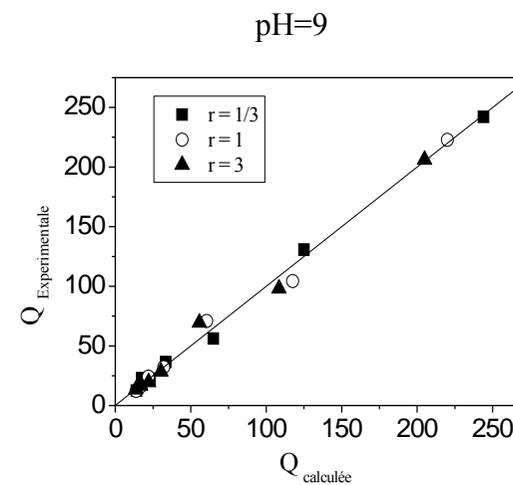
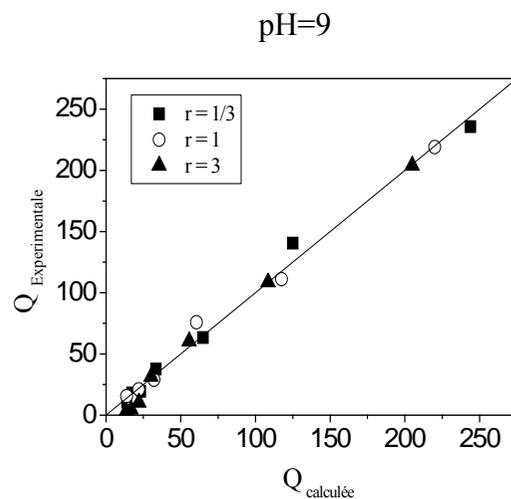
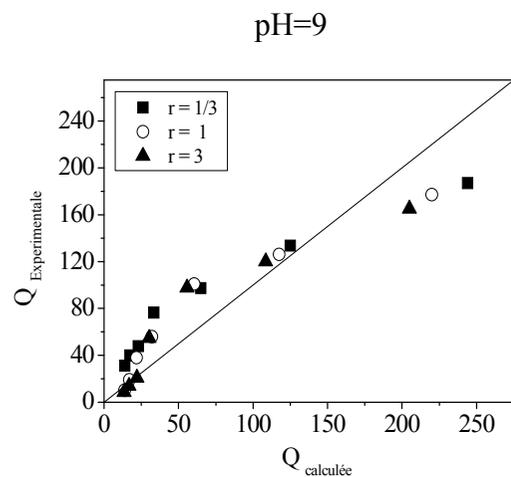


pH=7

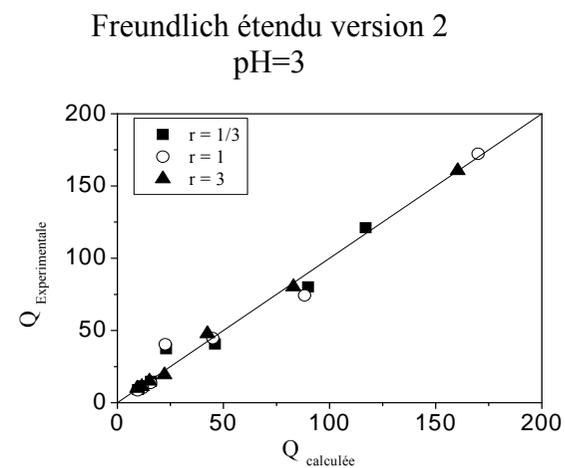
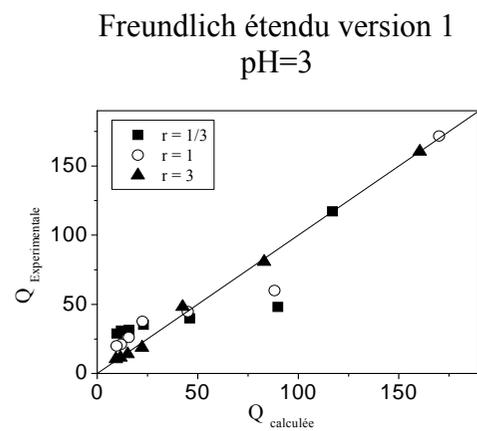
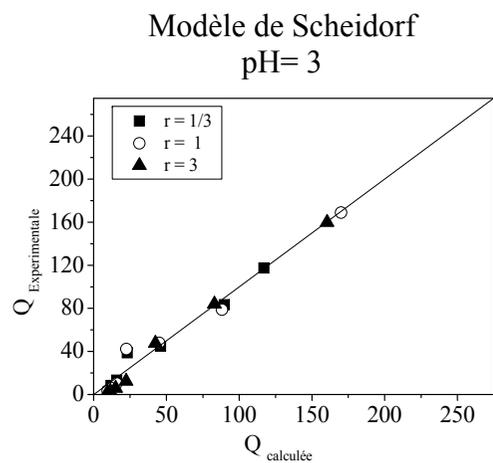


pH=7



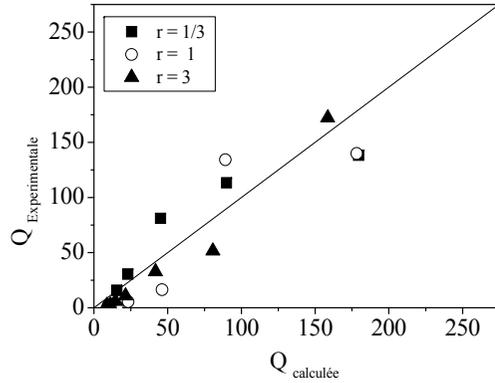


5. Couple AH/4-NP sur COIMP-Fe

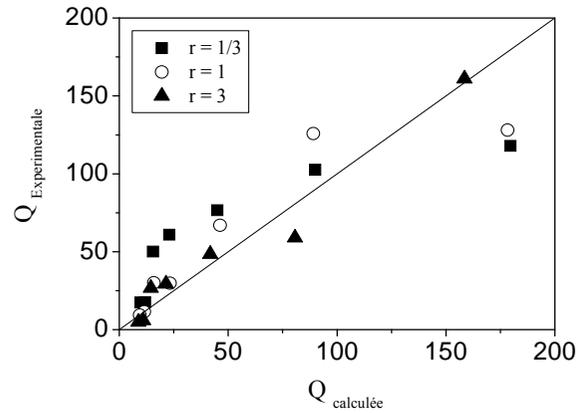


6. Couple AH/4-NP sur COIMP-Al

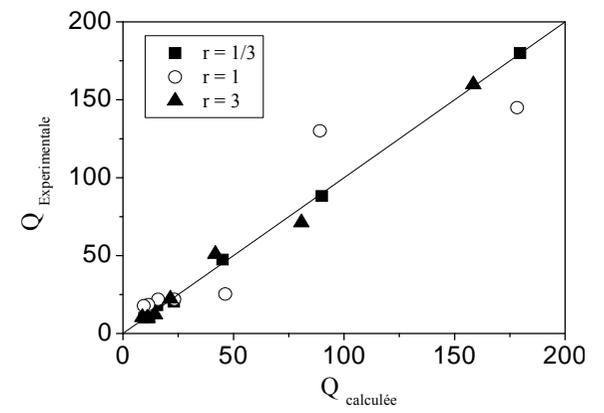
Modèle de Scheidorf
pH=3



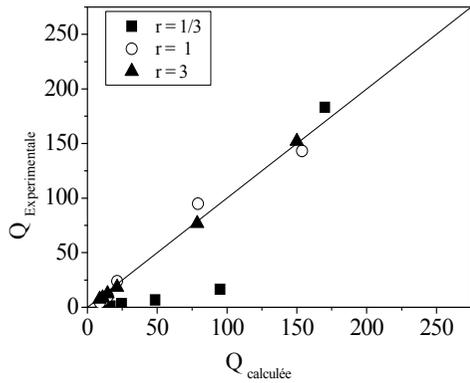
Freundlich étendu version 1
pH=3



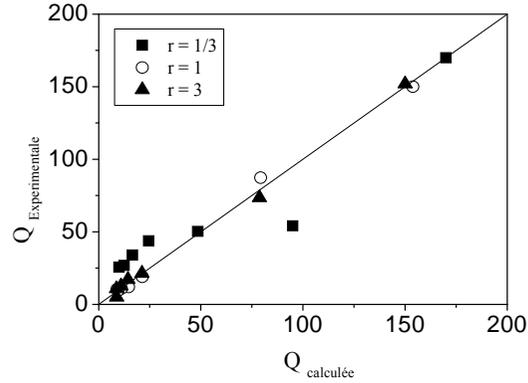
Freundlich étendu version 2
pH=3



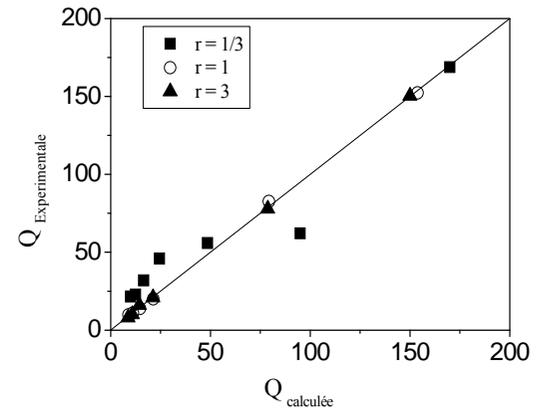
pH=7



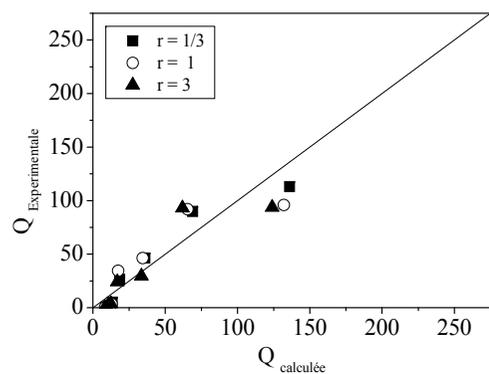
pH=7



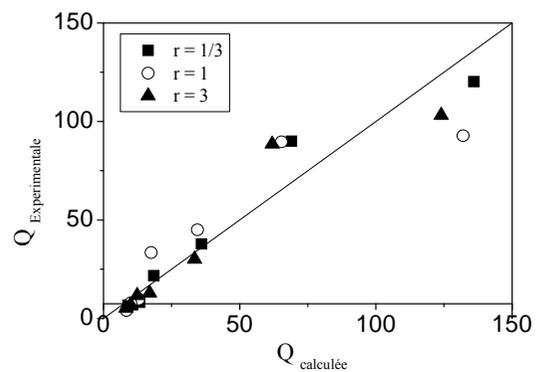
pH=7



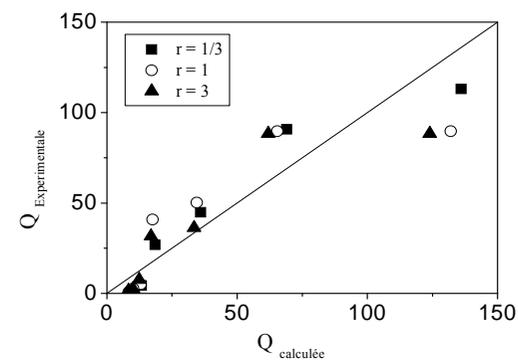
pH=9



pH=9

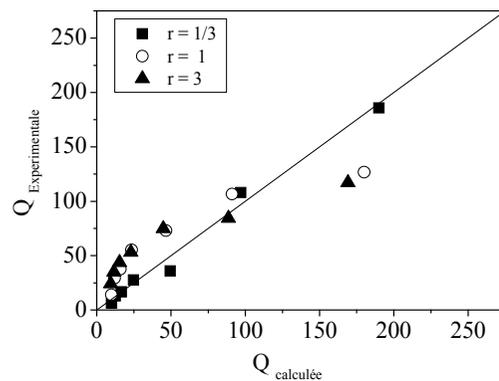


pH=9

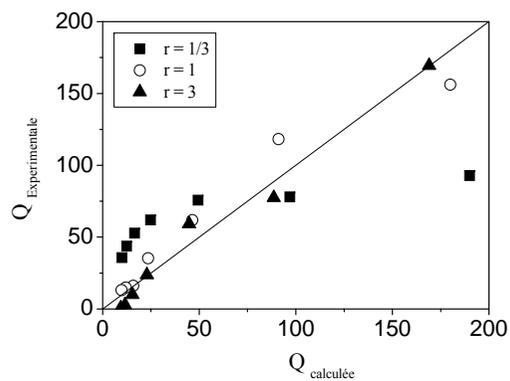


7. Couple AH/4-NP sur Goethite

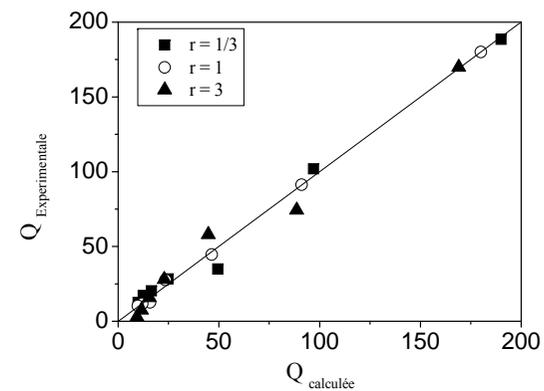
Modèle de Scheidorf
pH= 3



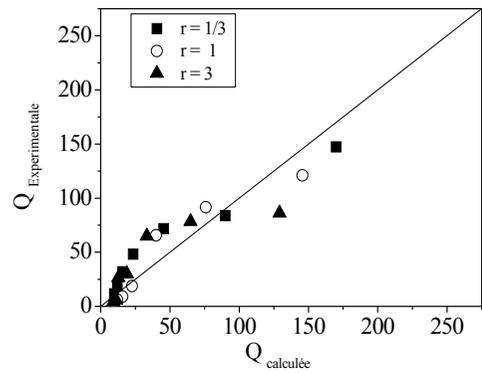
Freundlich étendu version 1
pH=3



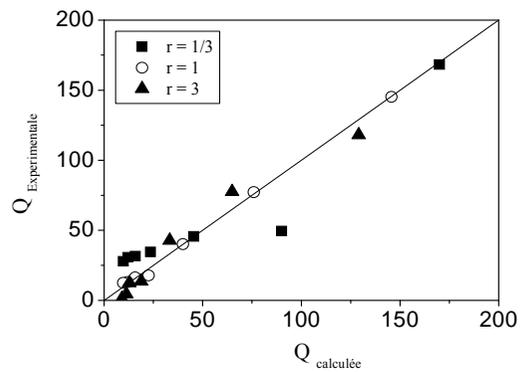
Freundlich étendu version 2
pH=3



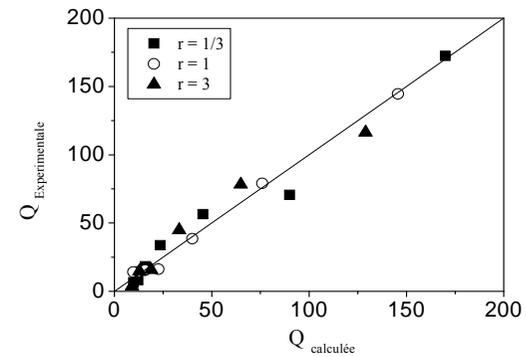
pH=7



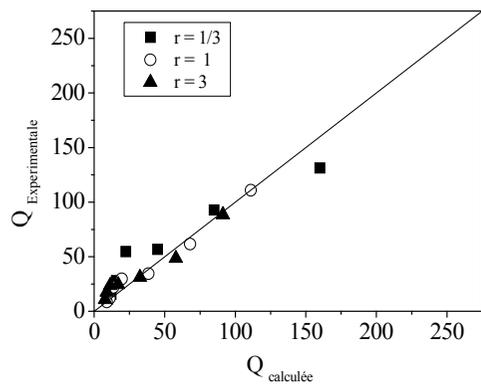
pH=7



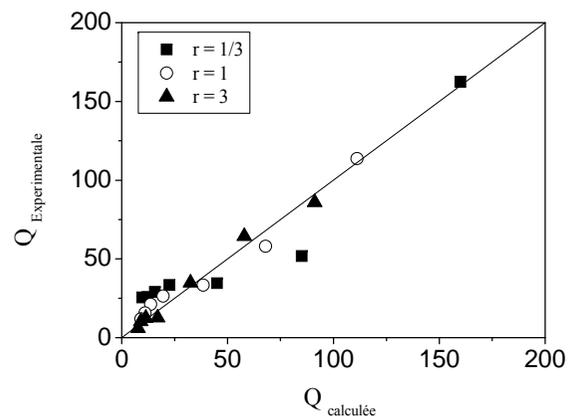
pH=7



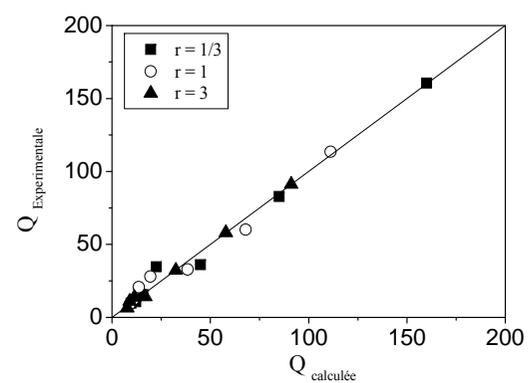
pH=9



pH=9

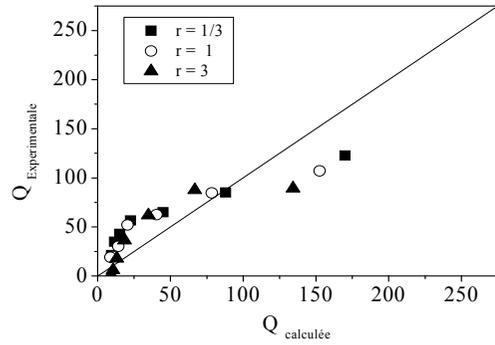


pH=9

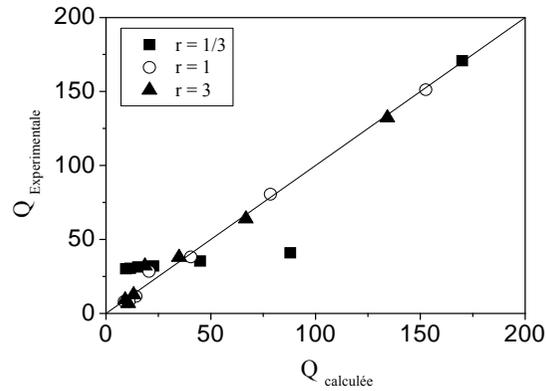


8. Couple AH/4-NP sur HFO

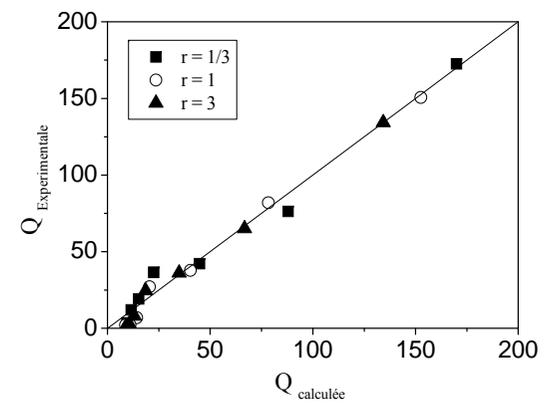
Modèle de Scheidorf
pH=3



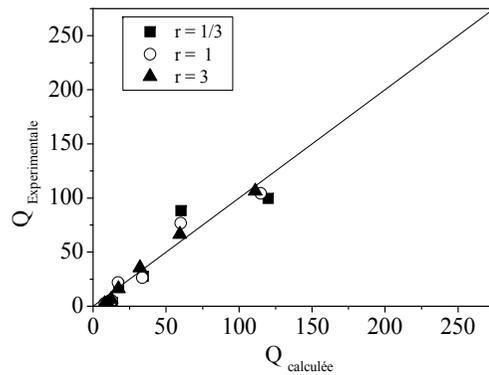
Freundlich étendu version 1
pH=3



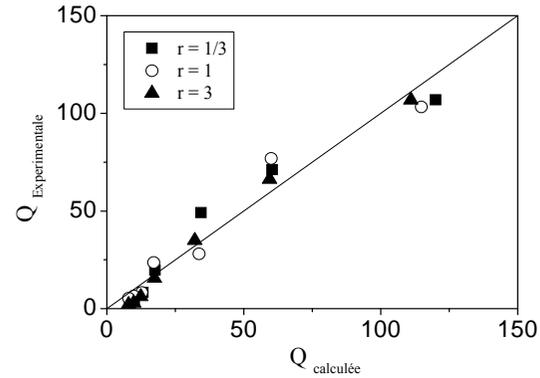
Freundlich étendu version 2
pH=3



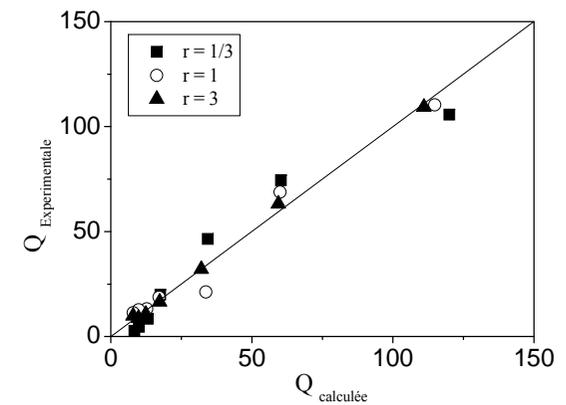
pH=7

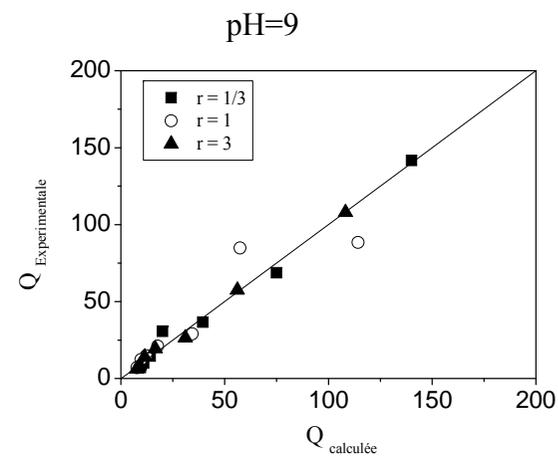
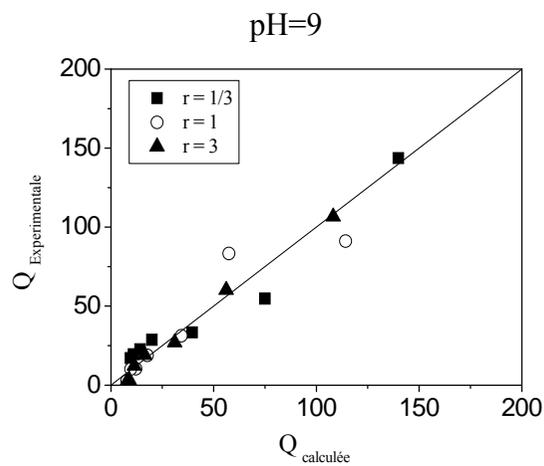
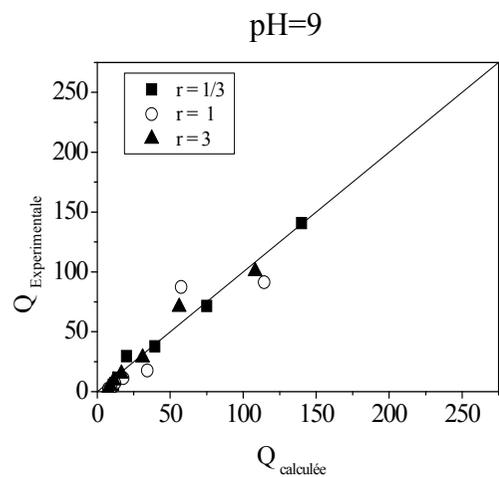


pH=7

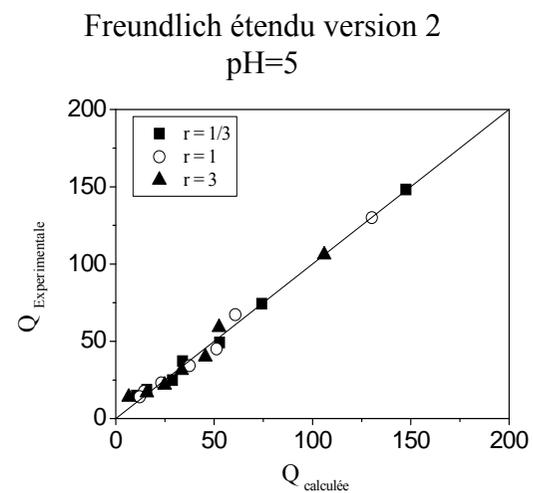
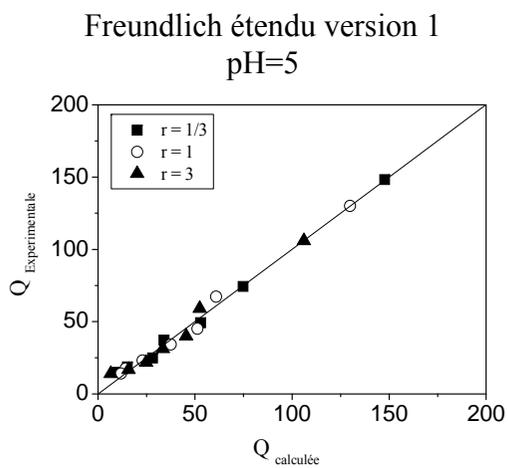
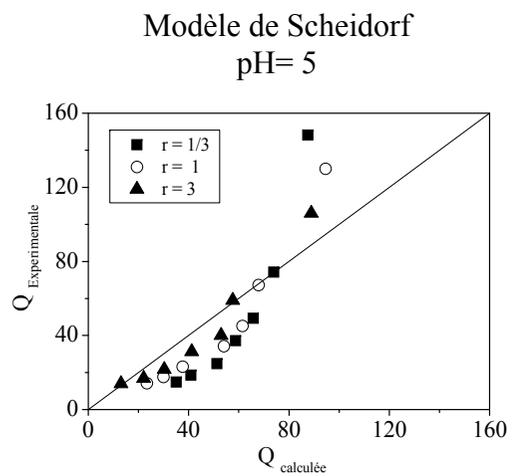


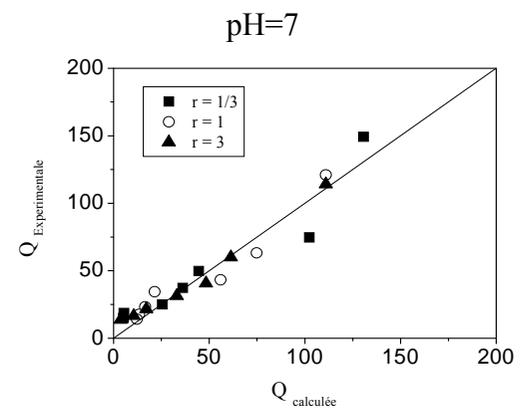
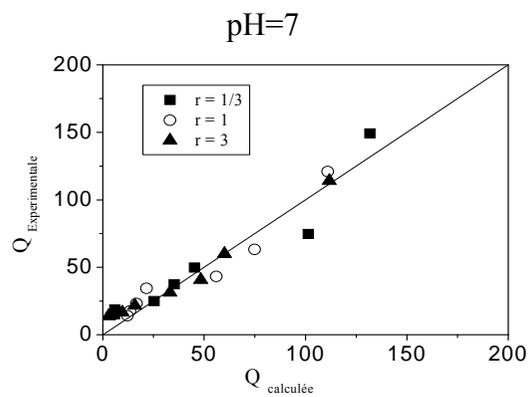
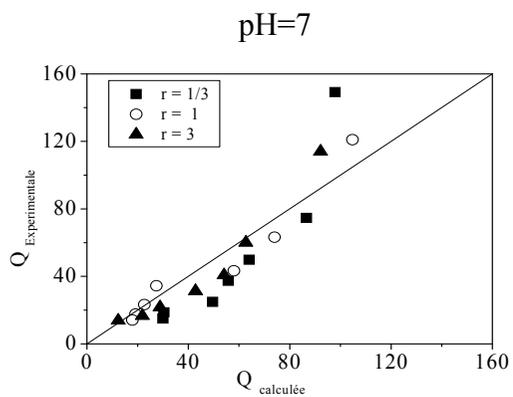
pH=7



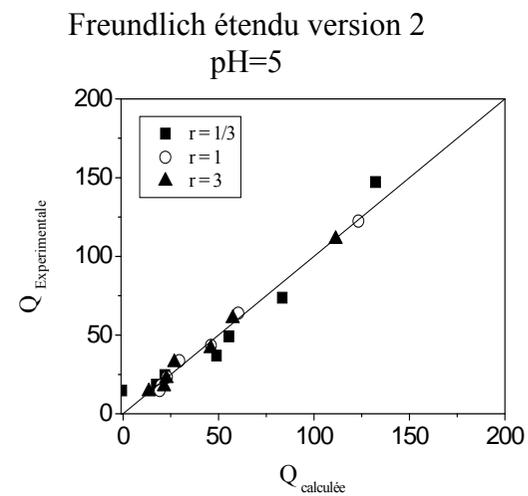
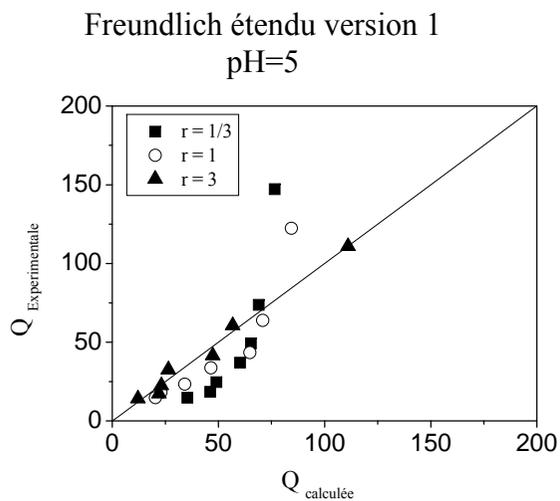
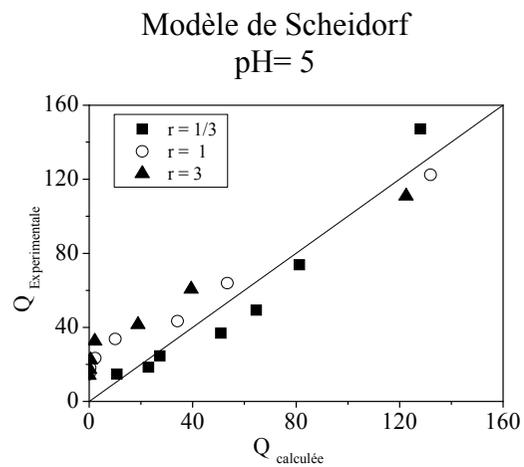


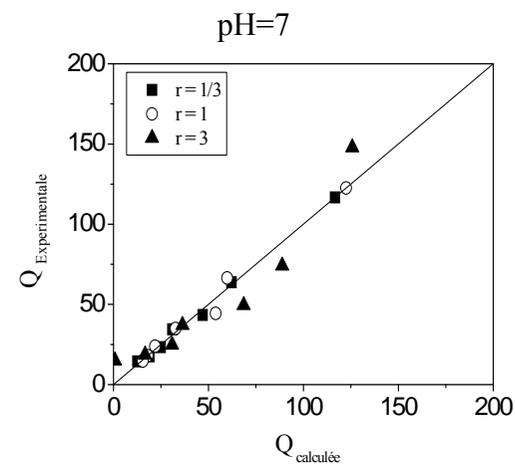
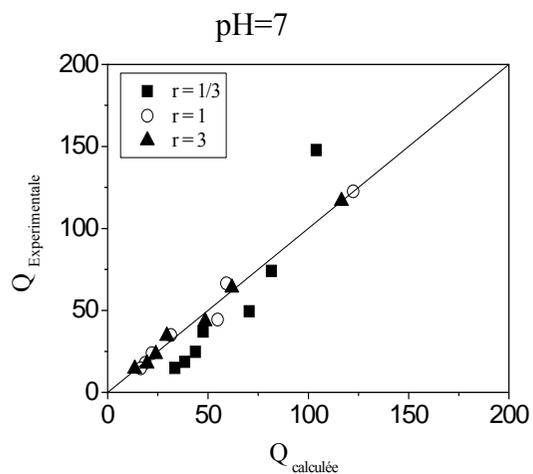
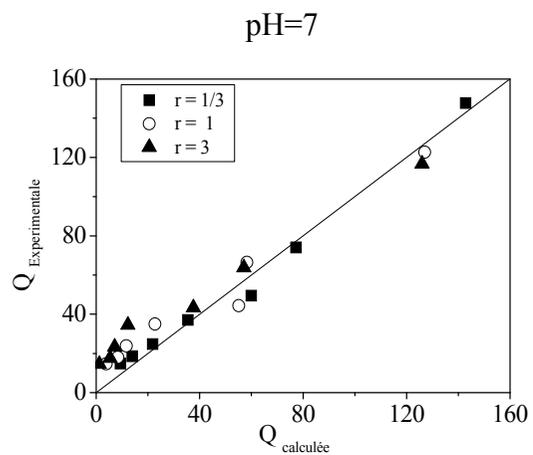
9. Couple JB28/Cd sur COIMP-Fe



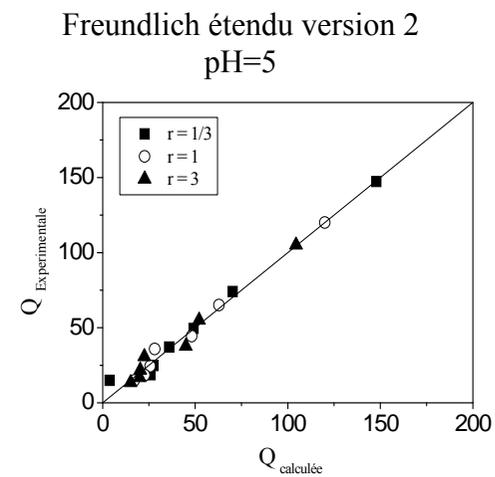
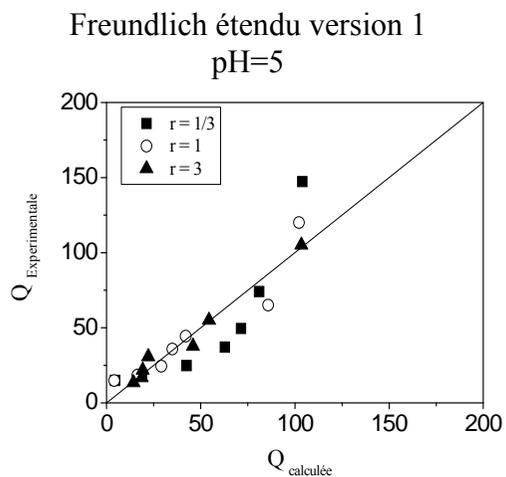
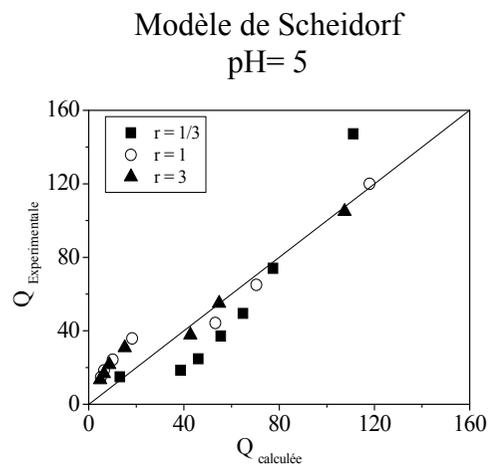


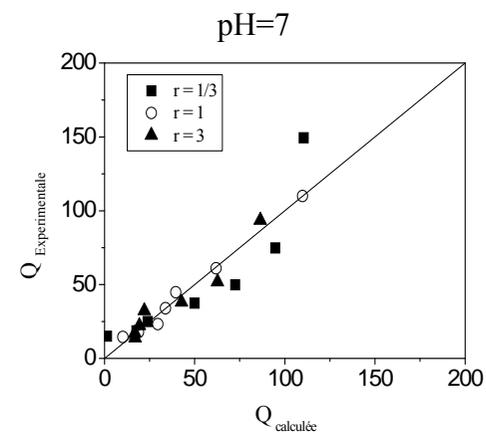
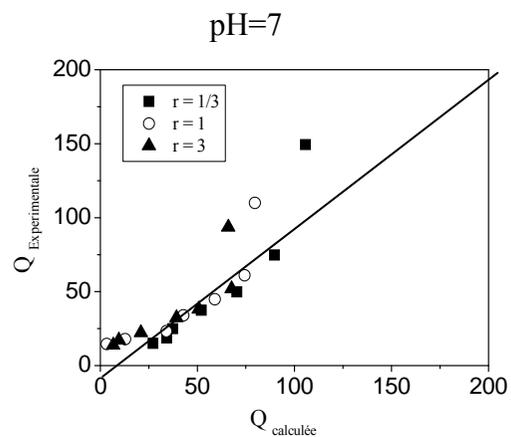
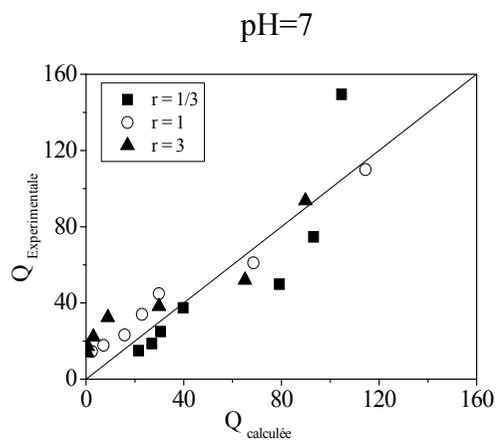
10. Couple JB28/Cd sur COIMP-Al



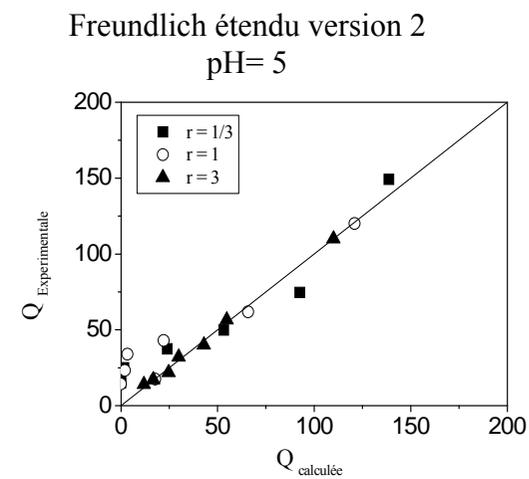
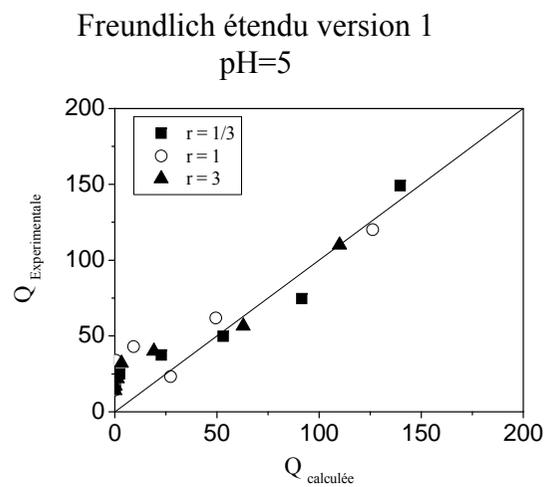
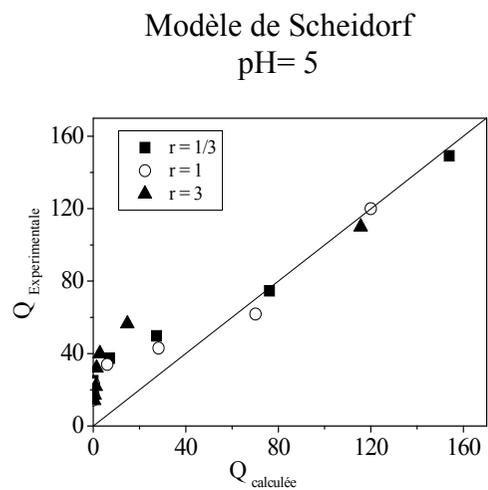


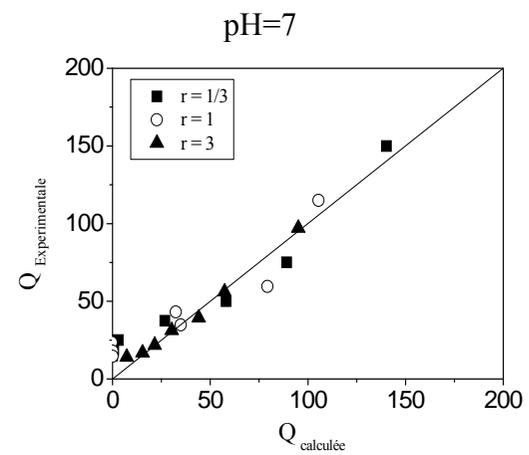
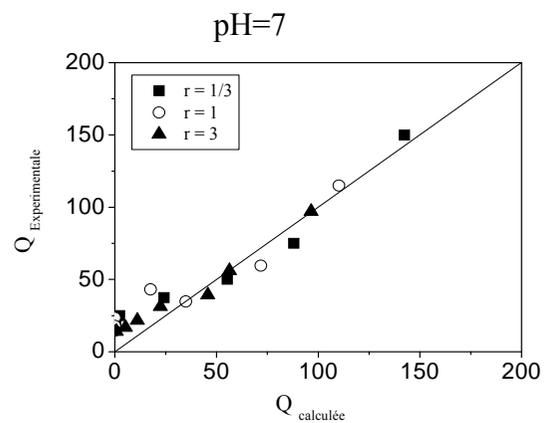
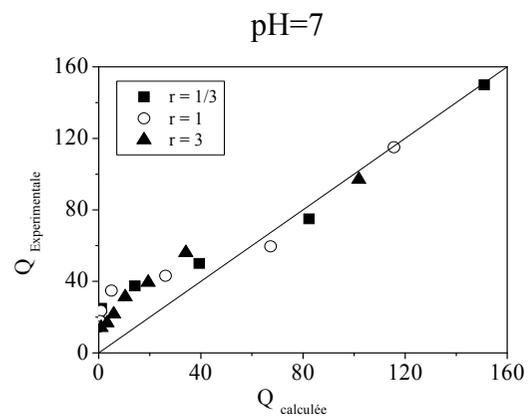
11. Couple JB28/Cd sur Goethite





12. Couple JB28/Cd sur HFO





APPENDICE D

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les résultats obtenus dans cette étude ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs publications internationales et nationales dans des revues avec comité de lecture et ont été communiqués dans diverses manifestations scientifiques internationales et nationales :

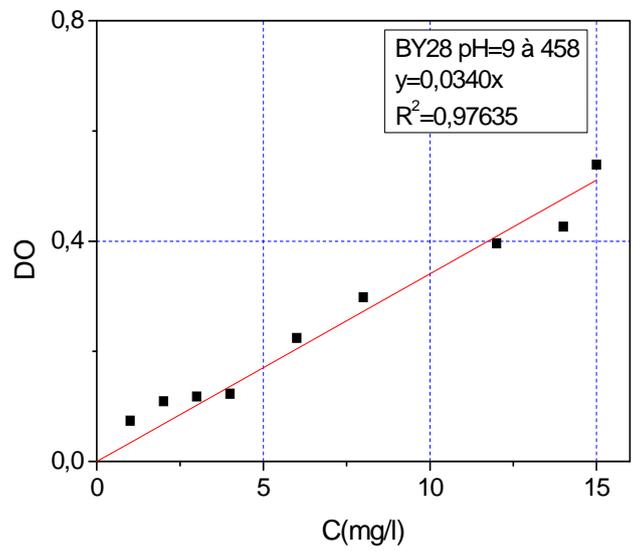
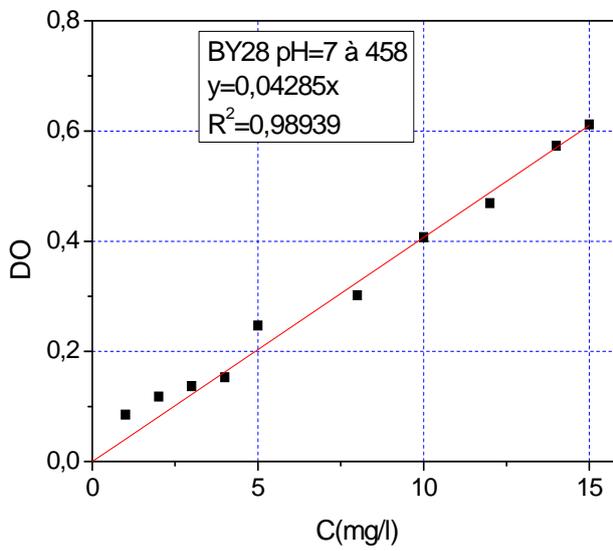
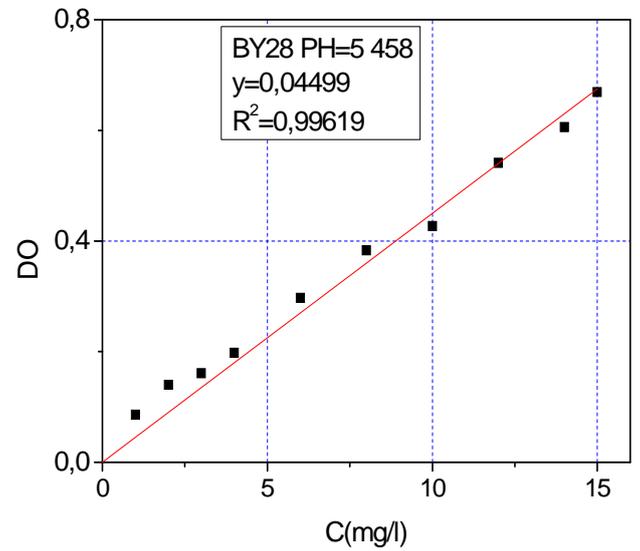
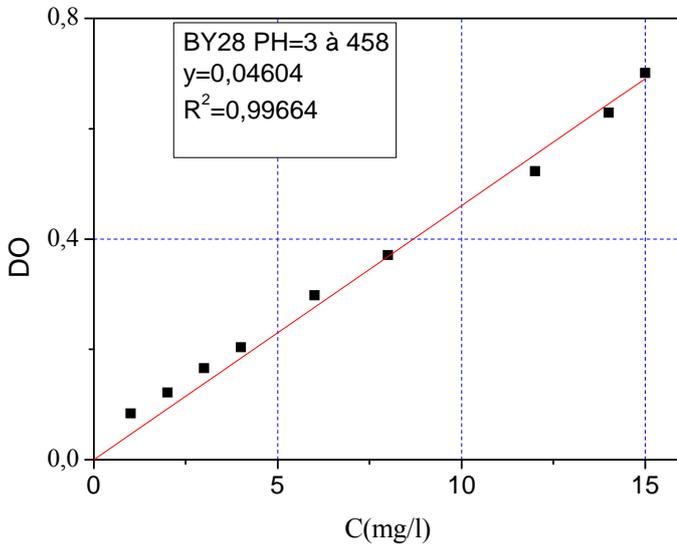
Liste des Publications

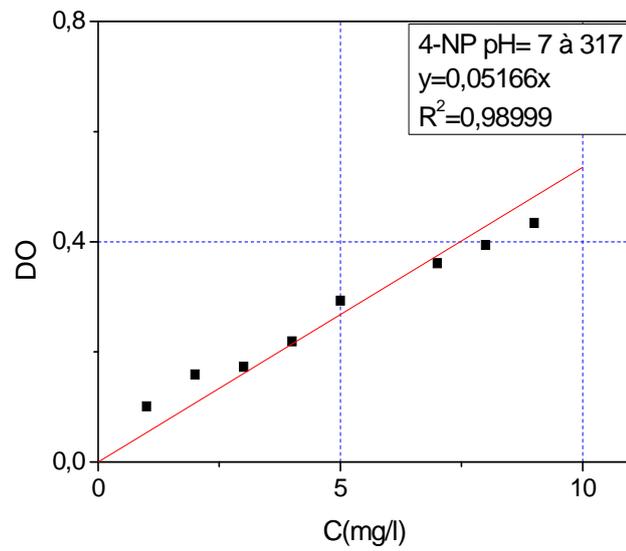
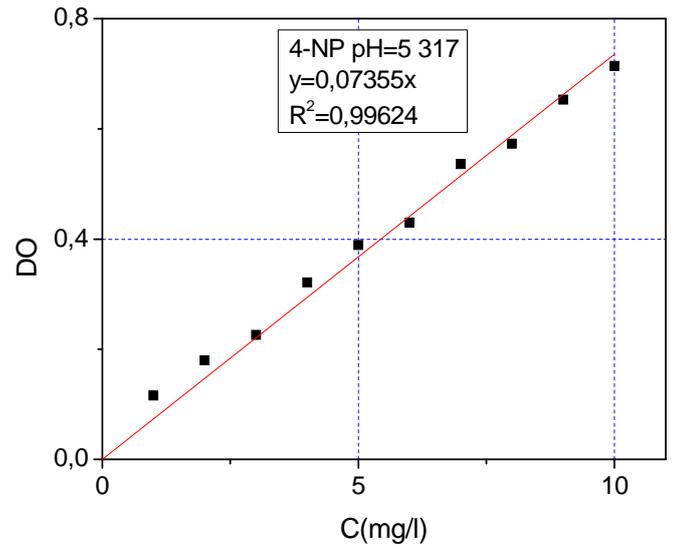
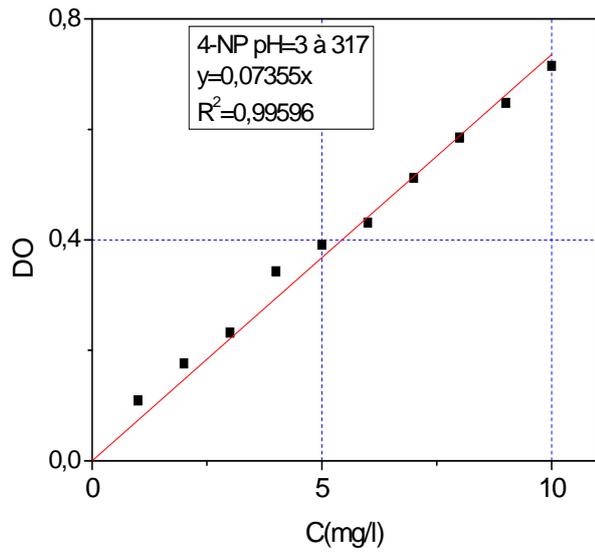
- **F.Zermane**, Omar Bouras, Michel Baudu, Jean-Philippe B Basly: «Binary co-adsorption of a basic yellow 28 dye and 4-nitrophenol onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay » Journal of Colloidal Interface Science 350 (2010) 315-319.

Communications Internationales et nationales

- **F. Zermane**, O. Bouras, N. Talbi « Etude de la sélectivité dans l'adsorption binaire des composés organiques sur argiles pontées au Fer », Journée scientifique sur le Génie des Procédés, 17 Novembre 2009, Blida.
- **F. Zermane**, O. Bouras, B. Cheknane « Etude de l'adsorption compétitive d'un mélange (colorant /Acides humiques sur argiles pontées organophiles à base d'aluminium », Journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 18 Mai 2010, Blida.
- **F. Zermane**, O.Bouras , B.Cheknane : « Binary adsorption of basic dye and humic acid on organic-inorganic pillared clays: Equilibrium isotherm studies in single and multicomponent system », V^{ème} Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.
- **F.Zermane**, B.Cheknane, M.W.Naceur, D.Bouchereb, «Prétraitement de l'eau de mer par adsorption sur une bentonite algérienne modifiée », 1^{er} Colloque international sur l'eau et l'environnement; (ICWE) Alger, 7-8 décembre 2004.

APPENDICE E
Courbes d'étalonnage et constantes de diffusivité





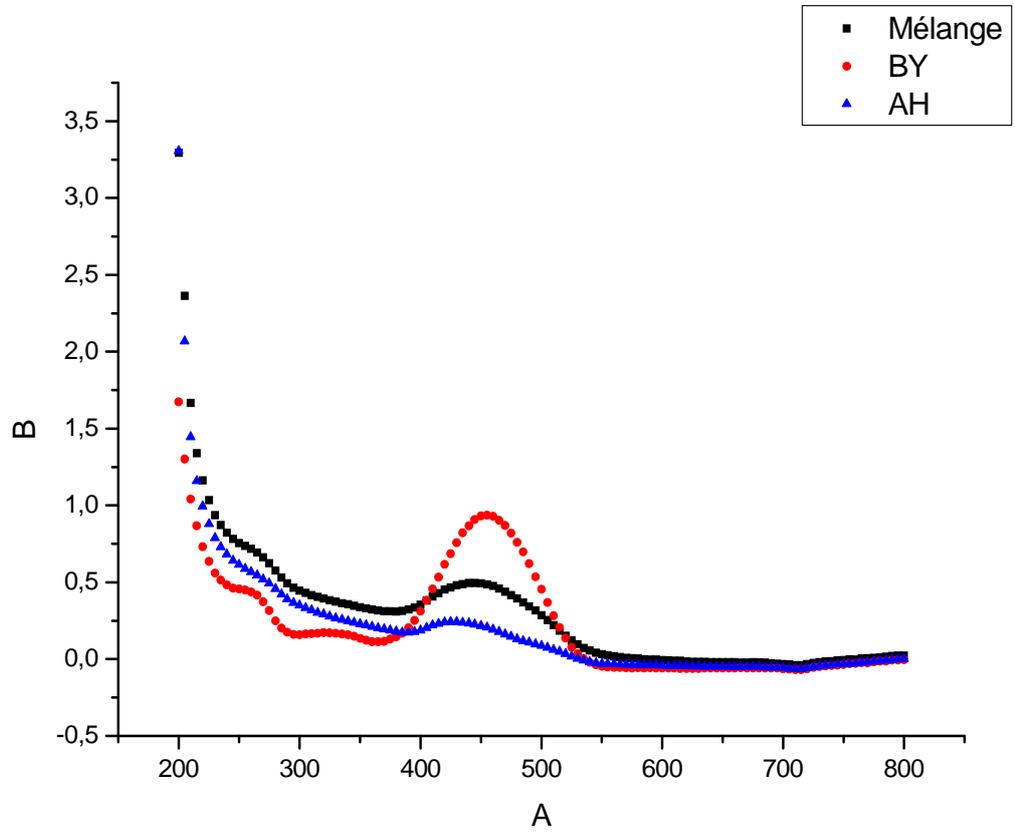
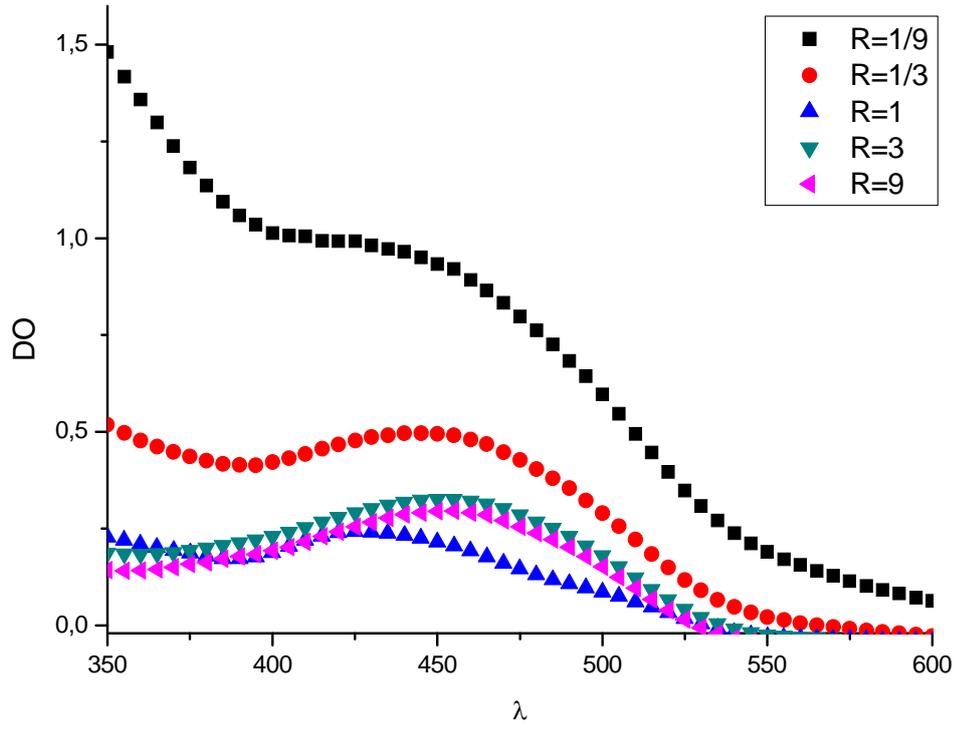


Tableau E.1. Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

micropolluants	pH	Valeurs de ϵ		
		$\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$	$\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$	$\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$
Jaune Basique 28 (JB28)	3	0,046	0,007	0,024
	5	0,0535	0,011	0,018
	7	0,043	0,011	0,018
	9	0,04	0,011	0,0170
4-NP (4-nitrophenol)	3	0,00015	0,0344	0,015
	5	0,003	0,07	0,019
	7	0,019	0,051	0,03
	9	0,019	0,12	0,03
AH (acides humiques)	3	0,013	0,0163	0,035
	5	0,0081	0,020	0,04
	7	0,0086	0,024	0,044
	9	0,0088	0,024	0,043