

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : Chimie Moléculaire

Option : Chimie Organique

Par : ETTOUIL Cherif

SUJET

*Synthèse et caractérisation de matériaux
microstructurés de composition SiO_2 et Al_2O_3
Application dans l'adsorption de métaux lourds*

Soutenu le 01 / 10 / 2013, devant le jury composé de:

Mme. N.SALHI	Professeur	USDB	Présidente
Mme. F.ZERMANE	Maitre de conférences	USDB	Examinatrice
Mme. O .MOHAMMEDI	Professeur	USDB	Directrice de mémoire
Mr. L. BENATALLAH	Attaché de recherche	CRNB	Co-promoteur

Blida, 2013

Je remercie S.ABBAS, ingénieur au laboratoire, pour avoir effectué les analyses IR et son aide précieuse.

Un grand merci aussi à tous mes amis surtout : SELMAN, MEROUANE et AMINE.

Je remercie tous mes collègues pour les bons souvenirs durant les cinq années d'étude.

Mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire ainsi qu'à ma réussite durant les années d'études.

A tous mes enseignants.

Remerciement



Avant tout, je rends grâce à Dieu le tout Puissant et son prophète (PSL) de m'avoir donné la force, le foie, la santé, le courage et la volonté tout au long de notre travail pour qu'il soit une réussite méritée.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, département de chimie faculté des sciences ; sous la direction de Monsieur **R. BELAL**, professeur à l'université de Blida.*

*Je remercie profondément ma promotrice Madame **O. MOHAMMEDI** professeur à l'Université de Blida pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations, ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*J'adresse également ma profonde reconnaissance à Monsieur **L. BENATALAH**, mon co-promoteur, qui a largement contribué au bon déroulement de cette étude en m'apportant toute l'aide dont j'avais besoin (notamment sur le plan technique). Je le remercie vivement pour sa grande ouverture d'esprit, son écoute, sa disponibilité, son extrême bienveillance.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Madame **N. SALHI** professeur à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **F. ZERMANE** maître de Conférences à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.*

*Un grand merci pour l'équipe du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, pour leur soutien. Particulièrement à : **S. SABOUR**, **M. BIDAOU**, **K. ELACHEACHE***

Dédicaces

A mes très chers parents Noureddine et Lila qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A tous ceux qui me sont chers :

Mes deux frères Mohammed et Reda.

Ma sœur Lamia, ainsi que son époux Billel, et sa deux filles Hidayet et Imene.

Très particulièrement à ma femme Khadidja.

A tous mes amis et mes collègues.

المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير ممتزجين باستعمال مركب المونتوريونيت المتحصل عليه بعد تنقية البنتونيت المستخرجة من مناجم الغرب الجزائري (منطقة مزيلة بمستغانم).

تم تعميم المونتوريونيت بواسطة متعدد الايونات الموجبة للحديد و الحديد-المنيوم بمختلف النسب المولية Fe\غضار (2, 5, و 10 ميلمول\غ)، Al\Fe (0,2, 1,0, و 5 ميلمول\ ميلمول).

تم دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية بواسطة الأشعة السينية (DRX)، الأشعة تحت الحمراء و الامتزاز الفيزيائي للأزوت.

بينت النتائج المتحصل عليها أن المركبات المعمدة بالحديد (Fe-غضار) أعطت مسافة بينية قاربت Å15 ومساحة نوعية تعادل 155 م².غ⁻¹، بينما أظهرت المركبات المعمدة بالحديد-المنيوم (Fe/Al-غضار) نتائج أحسن (مسافة بينية تتراوح بين 16 و Å18 ومساحة نوعية بحدود 163 م².غ⁻¹).

تم وصف المواد التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، ويوضح التغييرات المختلفة التي أدخلت على هيكل الغضار.

لقد قمنا بدراسة امتزاز الكوبالت مع تغيير مختلف العوامل المؤثرة، كوقت الاتصال، درجة الحموضة، تقرير مكثف / كثف وقوة الأيونية بالنسبة للمركب المعمد بالحديد يتم التوصل إلى التوازن بعد 20 دقيقة مع تحقيق نشاطية وصلت إلى 64.2٪ في درجة الحموضة 6.4 مع نسبة مكثف / كثف تبلغ 2 غرام / لتر. في الظروف نفسها، المركب المعمد بالحديد والألومنيوم (MMP-Fe/Al) يتم بلوغ التوازن بعد 15 دقيقة فقط مع نشاطية متقاربة (65.4٪).

قمنا بنمذجة حركية و أيسوترم الامتزاز.

كلمات البحث: الغضار، المعادن الثقيلة، الامتزاز.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des supports adsorbants à base d'une montmorillonite obtenu par purification d'une argile Algérienne (région de M'zila Mostaganem). La montmorillonite est pontée au fer et au fer-aluminium avec différents rapports Fe/argile (2, 5, 10 mmol/g) et Fe/Al (0.2, 1, 5 mmol/mmol). Ces matériaux sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et adsorption-désorption d'azote à 77 K (BET).

L'examen par DRX des différents échantillons a montré des distances basales proches de 15Å pour les échantillons simples (MMP-Fe) et entre 16 et 18 Å pour les échantillons mixtes (MMP-Fe/Al).

La caractérisation des matériaux obtenus par la spectroscopie Infrarouge a montré la présence du fer en quelques sites de la structure Keggin par l'apparition de deux bandes situées à 769 cm⁻¹ et l'autre à 533cm⁻¹.

L'analyse par BET a donné des surfaces spécifiques d'ordre généralement supérieures à 100 m²/g.

Pour l'adsorbant à base de fer l'équilibre est atteint après 20 min avec un rendement de 64,2% à pH égal 6,4 avec un rapport adsorbant/ adsorbat de 2 g/l. dans ces même conditions l'adsorbant à base de fer-aluminium (MMP-Fe/Al) atteint l'équilibre, après seulement 15min, un rendement similaire (65,4%).

La modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption est réalisée.

Mots clés : matériaux microporeux, aluminosilicates, métaux lourds, adsorption.

Abstract

In our work, we have prepared two adsorbents based on montmorillonite which is obtained by the purification of Algerian clay (region of M'zila Mostaghanem). The montmorillonite was pillared by the iron and iron-aluminum with different ratios Fe/clay (2, 5, 10 mmol/g) and Fe/Al (0.2, 1, 5mmol/mmol). This adsorbents have been characterized by X ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy and Nitrogen adsorption-desorption (BET).

The iron pillared montmorillonite (MMP-Fe) show the basal spacing approximately of 15,68Å. However, pillared montmorillonite with iron-aluminum (MMP-Fe/Al) give a better basal spacing ranging from 16 to 18Å.

The characterization of the materials obtained by infrared spectroscopy showed the presence of iron in a few places of the Keggin structure by the appearance of two bands located at 769 cm⁻¹ and the other at about 533cm⁻¹.

BET analysis gave specific surfaces generally greater than 100 m²/g.

For MMP-Fe equilibrium is reached after 20 minutes with a yield of 64.2% at pH 6.4 with an adsorbent / adsorbate ratio of 2 g / l. In these same conditions, the adsorbent iron-aluminum (MMP-Fe/Al) reached equilibrium after only 15 min, with a similar yield (65,4%).

Modeling the kinetics and isotherms adsorption is performed.

Keywords : microporous materials, aluminosilicates, heavy metals, adsorption.

Sommaire

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre 01 : Concept des argiles

I. Généralités sur les argiles..... 3

I.1. Introduction..... 3

I.2. Structure des argiles..... 3

II. Montmorillonite..... 4

II.1. Présentation..... 4

II.2. Structure 4

II.3. Propriétés..... 6

III. Argiles pontées ou à piliers..... 6

III.1. Généralités..... 6

III.2. Caractéristiques..... 8

Chapitre 02 : Adsorption du cobalt

I Adsorption :

I.1. Présentation..... 9

I.2. Nature de l'adsorption..... 9

I.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)..... 9

I.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)..... 10

I.3. Description du mécanisme d'adsorption 10

I.4. Facteurs influençant sur l'adsorption 11

I.4.1. Surface spécifique 11

I.4.2. Nature de l'adsorbat 11

I.4.3. Nature de l'adsorbant 11

Sommaire

I.4.4. Porosité	12
I.4.5. Température.....	12
I.4.6. Polarité	12
I.4.7. Présence d'ions compétitifs	12
I.5. Isothermes d'adsorption	12
I.5.2. Classification.....	13
II. Cobalt	14
II.1. Rappels et définition.....	14
II.3. Toxicité du Cobalt.....	14
II.2. Impact du cobalt sur l'Environnement	14
<u>Chapitre 03 : Partie expérimentale</u>	
I. Préparation et caractérisation des adsorbants.....	16
I.1. Introduction.....	16
I.2. Préparation des adsorbants.....	16
I.2.1. Purification et homoionisation de la bentonite.....	16
I.2.2. Préparation des solutions intercalantes.....	19
a. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique.....	19
b. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique-aluminique.....	19
I.2.3. Préparation de l'argile à piliers.....	20
a. Préparation de l'argile à pilier au fer (MMP-Fe).....	20
b. Préparation de l'argile à pilier au fer-aluminium (MMP-Fe-Al).....	20
I.3. Traitement thermique.....	20
II. Application à l'adsorption.....	24
II.2. Protocoles expérimentaux.....	24
II.2.1. Effet et temps de contact.....	25
II.2.2. Effet de pH	25
II.2.3. Effet la force ionique.....	25

Sommaire

II.2.4. Effet de rapport adsorbant/adsorbat.....	25
II.2.5. Isotherme d'adsorption.....	25
Chapitre 04 : Résultats et interprétations	
I. Résultats de caractérisation des adsorbants.....	26
I.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	26
I.1.1. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer.....	27
I.1.2. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer –aluminium.....	28
I.2. Spectroscopie infrarouge.....	30
II. Résultats d'adsorption du cobalt.....	33
II.1. Résultats d'adsorption du cobalt par le support MMP-Fe.....	34
II.1.1. Effet de temps de contact.....	34
II.1.2. Effet de pH.....	35
II.1.3. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat.....	36
II.1.4. Effet de la force ionique.....	37
II.1.5. Isotherme d'adsorption.....	37
II.1.6. Modélisation d'isotherme.....	38
* Modèle de Freundlich.....	38
* Modèle d'adsorption de Langmuir.....	39
* Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R).....	41
* Modèle de Temkin.....	43
II.1.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	46
* Modèle du pseudo-second ordre.....	46
* Le modèle de diffusion intraparticulaire.....	47
II.2. Résultats d'adsorption du cobalt pour le support adsorbant MMP-Fe/Al.....	49
II.2.1. Effet de temps de contact.....	49
II.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du cobalt.....	50

Sommaire

II.2.3. Effet de rapport adsorbant/adsorbat.....	52
II.2.4. Effet de la force ionique.....	53
II.2.5. Isotherme d'adsorption.....	53
II.2.6. Modélisation d'isotherme.....	54
* Modèle de Freundlich.....	54
* Modèle d'adsorption de Langmuir.....	55
* Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R).....	56
* Modèle de Temkin.....	57
CONCLUSION GENERALE.....	60
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction
Générale

Introduction générale

L'eau est un élément majeur du monde minéral et biologique et aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Elle recouvre plus de 71% de surface de la terre. Ses sources sont diverses et de qualité variable, mais le choix d'une source particulière dépend de l'utilisation que l'on veut faire de l'eau. Les eaux destinées à être traitées puis distribuées dans les réseaux publics d'eau potable peuvent être prélevées soit dans les vastes nappes d'eaux souterraines, soit dans les rivières, les lacs ou les retenues.

La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles).

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal.

Plusieurs méthodes et techniques de traitement des ces eaux sont utilisés pour la débarrasser de ces polluants: la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des polluants minéraux, en mettant en jeu des interactions solide- liquide.

Divers chercheurs [1-2-3-4] ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solutions.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites et appelé communément argiles modifiés, est très largement étudiée. De nombreux travaux sur l'adsorption rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi, une grande variété d'argiles modifiées par des espèces polymériques cationiques a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques.

Pour valoriser l'argile de Mostaganem, très abondante, nous l'avons utilisée comme support afin de préparer un matériau microporeux, stable thermiquement avec des propriétés physico-chimiques importantes, destinée à l'adsorption.

La modification de la structure de la montmorillonite, en intercalant des polycations hydroxy-métalliques, permet: i) de créer de nouveaux pores, ii) d'élargir la distance basale, iii) d'augmenter la surface spécifique.

✚ En plus de l'introduction et de la conclusion générale. Ce manuscrit est présenté en quatre chapitres :

- ✚ **Chapitre 01** : Généralités sur les argiles, la montmorillonite, et préparation des argiles pontées.
- ✚ **Chapitre 02** : Concerne d'une part, l'adsorption (présentation, nature, classement... etc.), et d'autre part, les généralités sur le cobalt.
- ✚ **Chapitre 03** : traite le volet expérimental de cette présente étude et porte sur la préparation des adsorbants, leurs caractérisation par DRX et IRTF et l'application à l'adsorption d'une solution du cobalt (paramètres étudiés sont : la cinétique, le pH, le rapport adsorbant/adsorbat, la force ionique, l'isotherme et leurs modèles).
- ✚ **Chapitre 04** : Comprend les résultats et discussions de différents supports adsorbants et les résultats et discussion de notre application (adsorption du cobalt).

Chapitre I

Concept des

argiles

I. Généralités sur les argiles:

I.1. Introduction :

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [5].

I.2. Structure des argiles :

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [6]. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalino-terreux anhydres ou hydratés. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [7].

Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. Voir figures 1-a et 1-b.

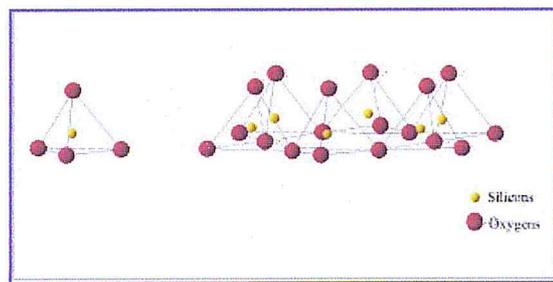


Figure 1-a : Eléments structuraux : les tétraèdres. [8]

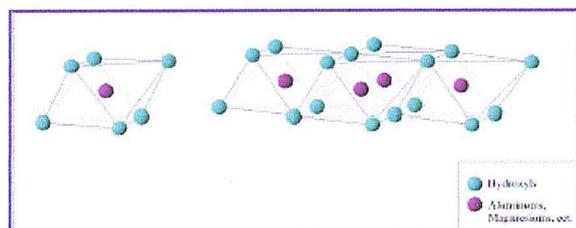


Figure 1-b: Eléments structuraux : les octaèdres. [8]

Chapitre 01 : Concept des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [9]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 2.

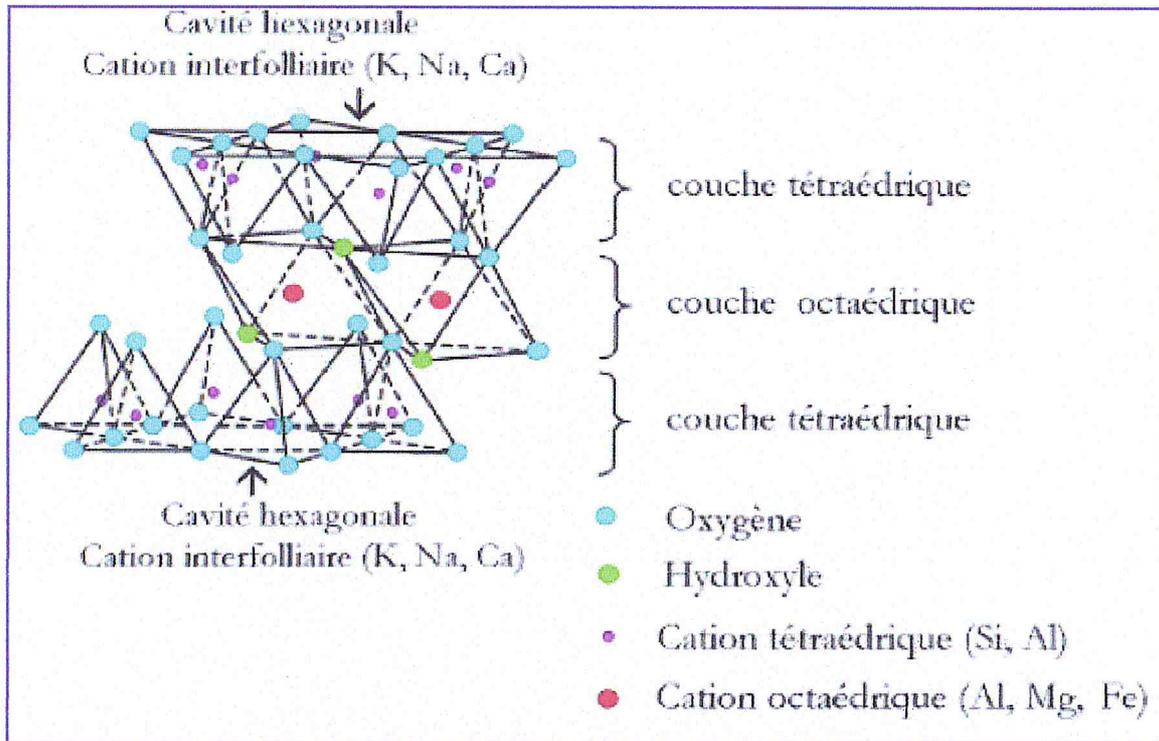


Figure 2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1. [6]

- **La couche tétraédrique :** est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .
- **La couche octaédrique :** est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions d' Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

II. Montmorillonite :

II.1. Présentation :

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphique dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans les espaces interfoliaires (principalement Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+). [10]

II.2. Structure :

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Où :

M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$a = 5,2 \text{ \AA}$$

$$8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA}$$

$$95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

La Montmorillonite est un aluminosilicate phyliteux, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau (voir Figure 3). [11]

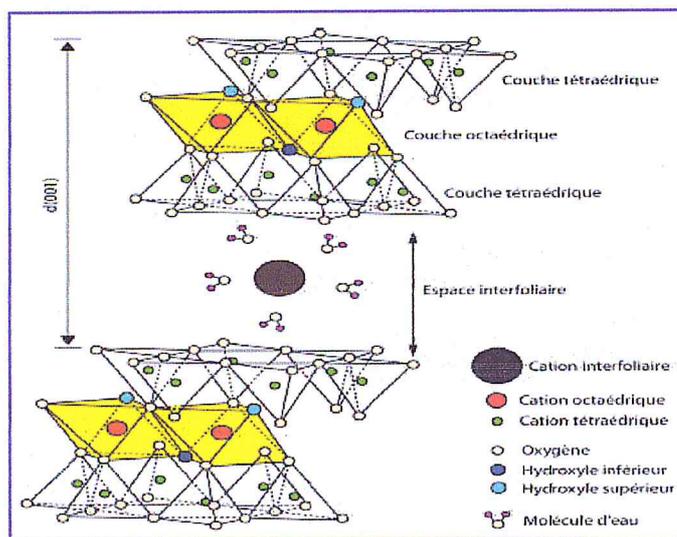


Figure 3: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [12]

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygène:

Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles.

II.3. Propriétés :

La montmorillonite fait partie des phyllosilicates à 10 Å et possède deux propriétés remarquables :

- ✓ Une capacité d'échange cationique importante.
- ✓ Une aptitude à l'expansion du domaine interfoliaire appelée capacité de gonflement.

Ces deux propriétés résultent des caractéristiques structurales de cette catégorie de minéraux. *La capacité d'échange cationique* est due au fait des substitutions isomorphiques des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de magnésium entraînant une charge négative globale du feuillet. Elle est compensée par la présence de cations échangeable localisés dans l'espace interfoliaire. La quantité des cations échangeables, qui dépend de la charge du feuillet est appelée la capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en meq/g.

Quant au *gonflement*, il résulte de la pénétration dans le domaine interfoliaire de l'eau ou d'un autre liquide polaire pouvant vaincre les forces de type Van der Wals existant entre les feuillets de l'argile. [13]

III. Argiles pontées ou à piliers :

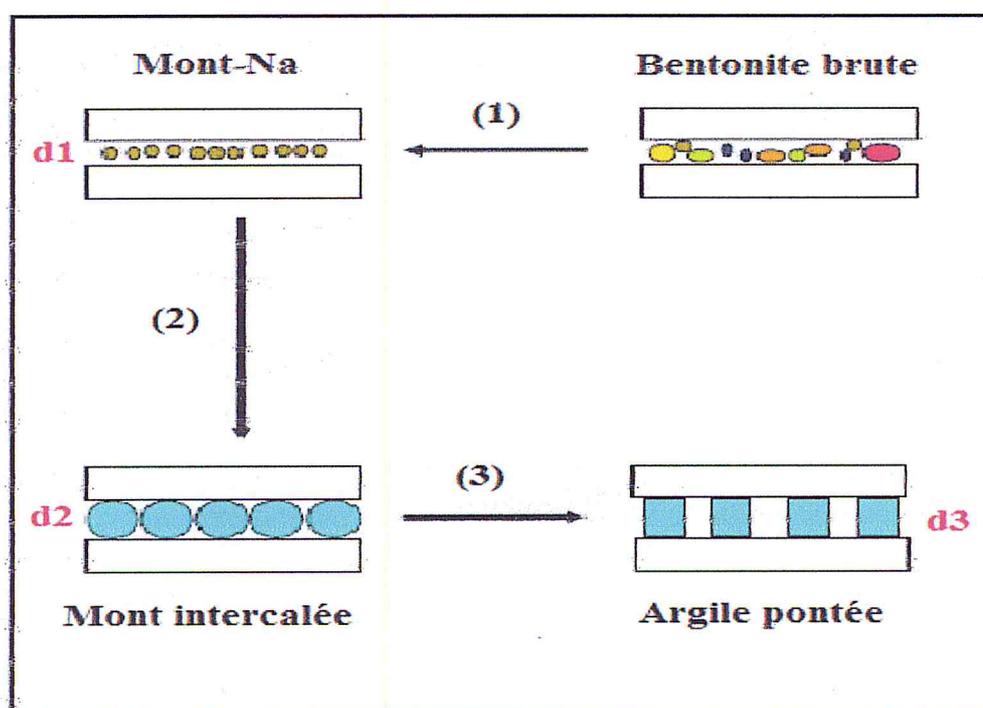
III.1. Généralités :

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de *pontage* (pillaring en anglais) [14]. Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [15]. La distance basale interlamellaire d_{001} de la MMT intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2)

augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. [16]

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, influent sur la distance basale obtenue. [17]

Le pontage se fait selon le protocole général présent dans la figure 5.



- (1) purification de l'argile ; homoionisation sodique.
- (2) : intercalation de l'argile purifiée.
- (3) : calcination.

Figure 4 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Le pontage de la montmorillonite avec les polycations d'aluminium est la plus employée, parce que la chimie de l'aluminium est très bien connue et sa polymérisation mieux comprise que celle des autres cations. En effet, l'intercalation de l'argile avec des polymères d'aluminium a été étudiée par l'analyse DRX [18] et des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et après calcination à 500°C sont obtenus.

L'analyse RMN, montre que le polymère Al_{13} inséré dans les argiles est bien défini avant pontage, dans lequel l'ion Keggin de formule chimique brute $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ est identifié. [19]

Dans le travail mené par Heylen [20] où le carbonate de sodium anhydre a été ajouté lentement comme poudre à une solution de nitrate de fer, l'argile est intercalée et calcinée à 400°C durant 3h. Le solide préparé par ce procédé a une surface spécifique de 95m²/g et une distance interfoliaire de 25.6°A.

Une montmorillonite pontée au Fe-Al à différents rapports Al/Fe de 0,1 à 2 étudiée et caractérisée, par Zhao et coll. [21], présente les distances basales 15,5 à 19,8 Å et des surfaces spécifiques de 170-237m².g.

III.2. Caractéristiques :

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes [22-23] :

- Un écartement Δd entre les feuillets suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier.
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle.
- Une porosité importante.

Chapitre II

Adsorption du cobalt

I. Adsorption :

I.1. Présentation :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé **adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

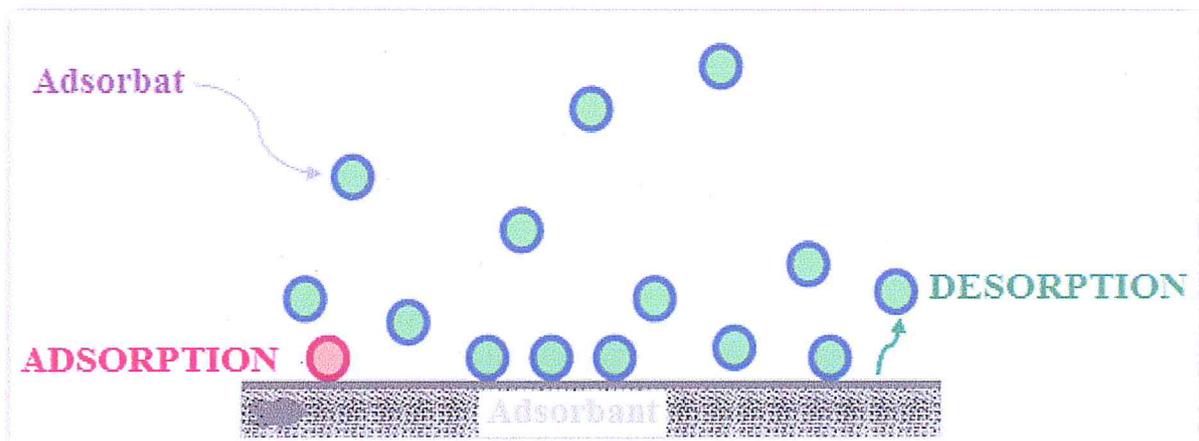


Figure 5 : Schéma général de phénomène d'adsorption.

I.2. Nature de l'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

I.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est supérieure à 20 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [24].

I.2.2. Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [24]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

I.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

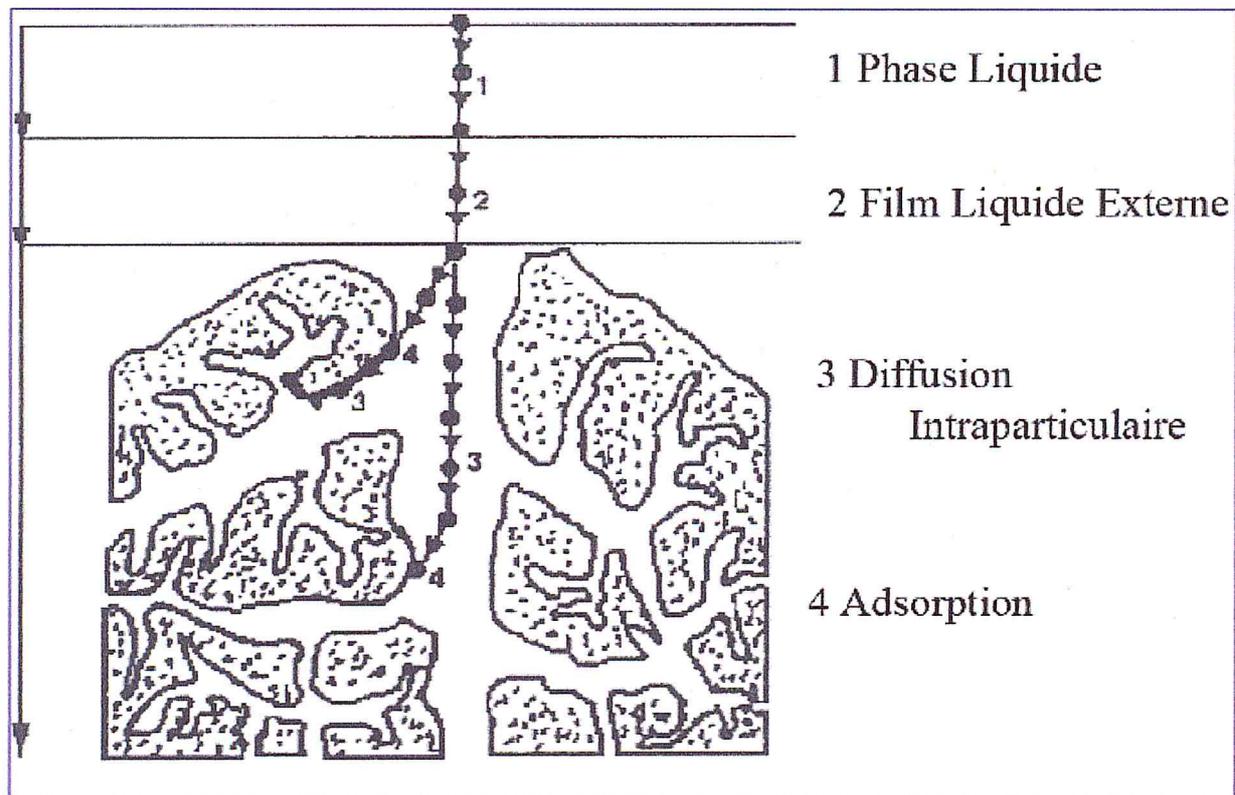


Figure 6: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. [25]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule considérée comme immobile.

I.4. Facteurs influençant sur l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant dépend de nombreux facteurs qui sont présentés dans les points suivants: la surface spécifique, la nature de l'adsorbât et l'adsorbant, la porosité, la polarité et enfin la température.

I.4.1. Surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [24].

I.4.2. Nature de l'adsorbât :

La règle de **Lundelinus** dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant.

I.4.3. Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait qu'en surface externe.

I.4.4. Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].

I.4.5. Température :

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

I.4.6. Polarité :

L'adsorption des corps (adsorbats) polaires est préférentiellement par les solides (adsorbants) polaires, et vis-vers-ça pour les solides apolaires qui adsorbent les corps apolaires.

I.4.7. Présence d'ions compétitifs :

En général, la présence de la compétition diminue la capacité d'adsorption.

I.5. Isothermes d'adsorption :

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale C du soluté. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [26] :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât en (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre du l'adsorbât (mg/l).

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (l).

I.6. Classification des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption en **phase liquide** (figure 7) ont été classifiées en 4 types selon Giles et al. (1960) [27] :

- **Classe L :** les isothermes de classe L présentent, à faibles concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **Classe S :** les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentration, une concavité vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.
- **Classe H :** la partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C :** les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

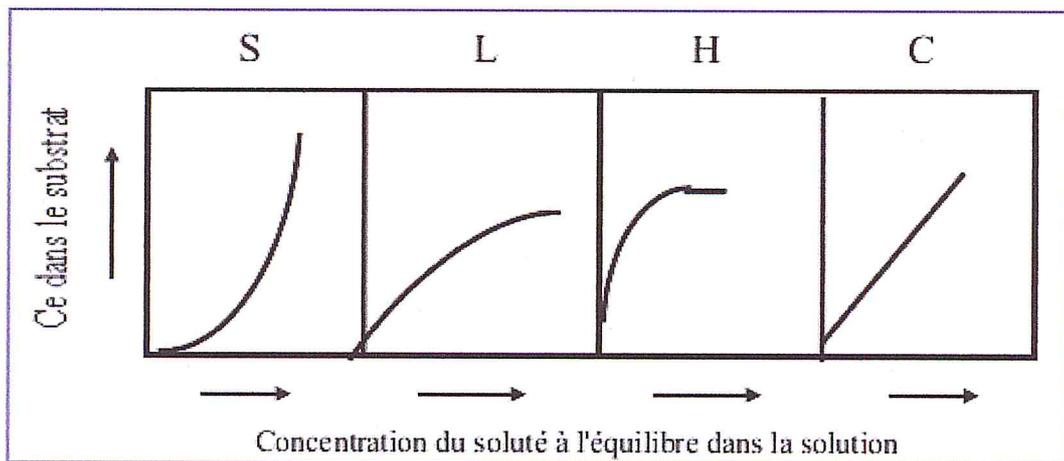


Figure 7: Classes des isothermes d'après Giles et al [27].

II. Cobalt :

II.1. Rappels et définition :

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de $3d^74s^2$. Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B₁₂. L'absence totale du cobalt dans le corps humain conduit entre autres à l'anémie.... [28].

II.2. Impact du cobalt sur l'Environnement :

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter du cobalt dans les eaux de surface.

L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt. Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement court, ils ne sont pas à première vue particulièrement dangereux. Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau.

II.3. Toxicité du Cobalt :

Étant donné que le cobalt est largement dispersé dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Le contact de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peut aussi augmenter l'exposition.

Chapitre 02 : Adsorption du cobalt

La valeur toxicologique de référence pour le cobalt est estimée pour un adulte de 60 kg à 600 microgrammes par personne et par jour.

Chez l'homme, l'effet le plus connu est celui des gros buveurs de bière atteints de cardiomyopathie létale pour une consommation de 8-30 pintes par jour correspondant à 0,04 à 0,14 mg de cobalt par kg de poids corporel par jour (dans les années 1960, des sels de cobalt étaient ajoutés à la bière pour améliorer la qualité du panaché moussant des bières sous pression).

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des saignements, des diarrhées, etc.

Chapitre III

Partie expérimentale

I. Préparation et caractérisation des adsorbants :

I.1. Introduction :

L'objectif de cette partie est de traiter une argile de type Bentonite. Différents polycations hydroxy-métalyques simples (à base de fer) et mixtes (à base d'aluminium et de fer) sont utilisés pour modifier sa structure par intercalation. L'insertion de ces polycations dans l'espace interlamellaire engendre une augmentation de la distance basale entre les feuillets de l'argile, de la surface spécifique et permet de créer une structure microporeuse pour son utilisation comme support adsorbant.

I.2. Préparation des adsorbants :

La préparation de l'argile à piliers de fer et de fer-aluminium demande :

- 1- La purification de la bentonite.
- 2- La préparation des solutions intercalantes.
- 3- L'intercalation et le pontage de l'argile par le fer et le fer-aluminium.

I.2.1. Purification et homoionisation de la bentonite :

L'argile utilisée est une bentonite provenant de gisement de M'zila (Mostaganem).

La montmorillonite obtenue, après l'élimination la phase cristalline provient de la bentonite (quartz, feldspath,.....etc.). Elle sera rendue homoionique sodique par échange cationique entre le sodium et les ions échangeables de l'argile. La montmorillonite de diamètre inférieur ou égal à $2\mu\text{m}$ sera l'objet de cette étude.

± Mode opératoire :

- 1- Dispersion de 400g de bentonite dans un récipient contenant dix litres d'eau distillée, avec agitation pendant 8 heures (avec un rapport de 70 g/l).
- 2- Homoionisation sodique grâce à une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est répétée 5 fois, pour assurer l'échange maximal des cations par l'ion de sodium (Na^+).

- 3- L'élimination de l'excès d'ions de chlorure par lavage de la suspension argileuse avec de l'eau distillée, de façon à remplacer le volume de surnageant par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.
- 4- La suspension argileuse est mise dans des cylindres gradués (éprouvette). On procède à la récupération de la fraction de particules ayant le diamètre ($< 2 \mu\text{m}$), par siphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn. Le temps et la profondeur du prélèvement se fait par calcul simple, basé sur la loi de Stokes. (les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10cm de profondeur).
- 5- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation (3000 trs/min).
- 6- Traitement de la suspension argileuse par dialyse, afin d'éliminer les sels résiduels. Ce procédé consiste à mettre la suspension argileuse dans des sacs en cellophane qui sont plongés ensuite dans des béciers remplis d'eau distillée. Celle-ci est échangée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 7- Séchage dans une étuve à 40°C pendant quatre jours.

Le mode opératoire de purification est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous (figure 8).

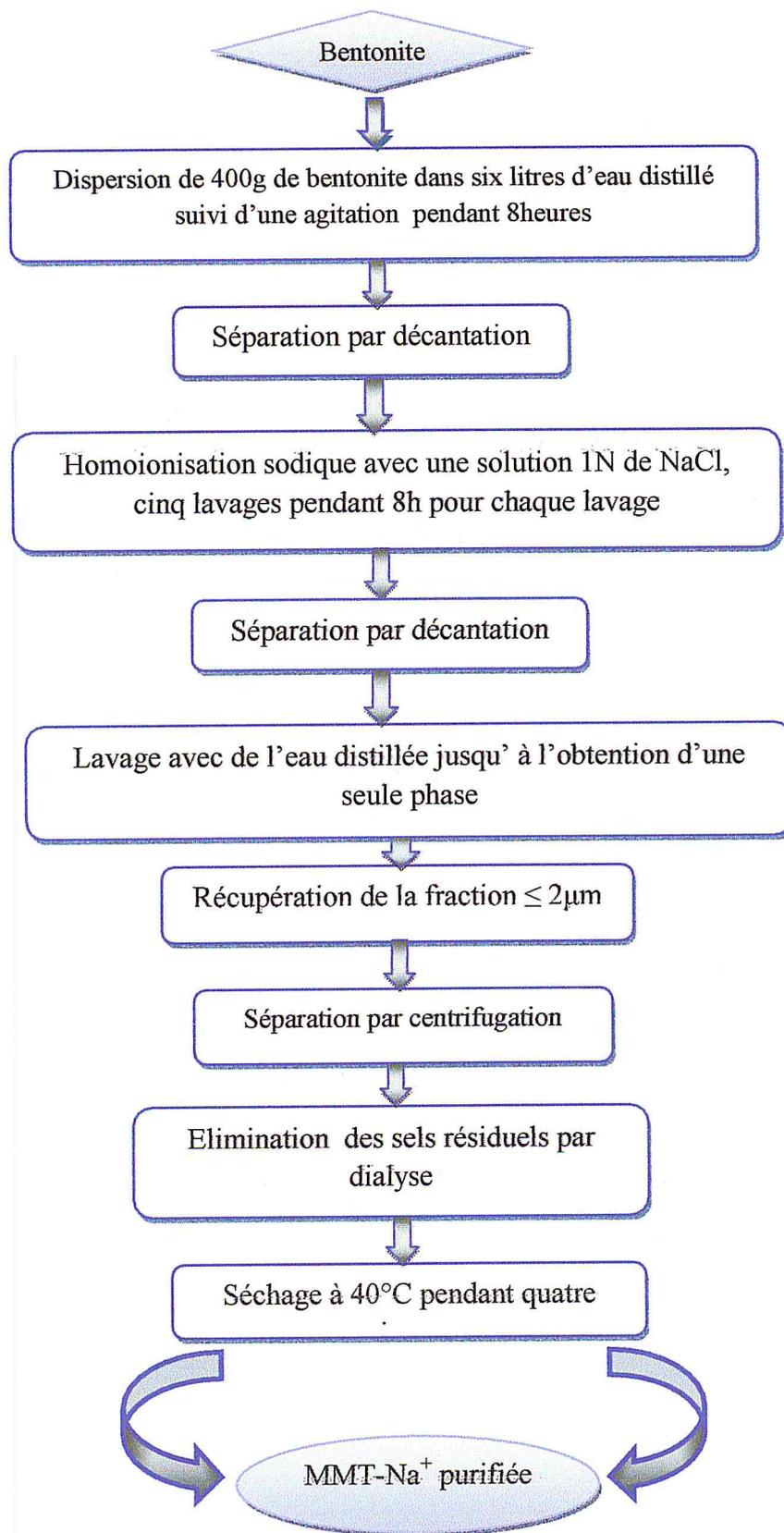


Figure 8 : Organigramme de la purification de la bentonite.

I.2.2. Préparation des solutions intercalantes :

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions intercalantes : polyhydroxy-ferrique et polyhydroxy-ferrique-aluminique.

a. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique :

La préparation de la solution polyhydroxy-ferrique se fait par mélange de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) d'une concentration 0.43M, et d'une solution basique de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration 0.75M, avec un rapport $[\text{OH}]/[\text{Fe}]=2$. [29]

La solution de Na_2CO_3 est ajoutée goutte à goutte à faible débit (0,2ml/min). Avec une agitation violente, afin d'assurer l'homogénéisation du mélange et d'éviter la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les solutions avec les rapports Fe/argile 2,5 et 10 mmol/g, sont préparées à une température ambiante, pendant 10 jours.

b. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique-aluminique :

La préparation de la solution polyhydroxy-ferrique-aluminique est réalisée selon les conditions optimisées par Zhao [30] et qui sont :

- Un rapport molaire $[\text{OH}]/[\text{Fe}+\text{Al}] = 2$.
- $([\text{Fe}] + [\text{Al}]) / \text{argile} = 10 \text{mmole} / \text{g}$.
- Un temps de vieillissement de la solution de deux semaines suivi d'un mûrissement à 120°C pendant 4 heures avant utilisation dans l'opération d'intercalation.

Le mélange de la solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) à 0.43M et la solution de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) à 0.1M avec différents rapports ($[\text{Fe}]/[\text{Al}] = 0,2, 1$ et 5 mmol/mmol), est dosée goutte à goutte, par une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 0.75M, avec un débit de (0,2ml/min), et une forte agitation, suivi d'un mûrissement à 120°C pendant 4 heures.

I.2.3. Préparation de l'argile à piliers :

a. Préparation de l'argile à pilier au fer (MMP-Fe) :

Cette préparation doit assurer un bon échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique. 4g de montmorillonite sodique dispersé dans l'eau (1 % d'argile), sont laissés sous agitation magnétique pendant 24 heures pour hydrater les feuillets d'argile.

On envoie ensuite la solution polymérique dans la suspension argileuse avec un débit de 3ml/min. On laisse le mélange sous agitation pendant 4 heures, afin d'assurer un bon échange cationique. Ensuite, l'argile est séparée par filtration sous vide. Puis soumise à plusieurs lavages pour enlever l'excès de sels.

La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 40°C pendant 4 jours. La calcination se déroule à 300°C pendant 2 heures avec une montée en température de 5°C /min.

b. Préparation de l'argile à pilier au fer-aluminium (MMP-Fe/Al) :

Les conditions opératoires utilisées sont:

- Une concentration de la suspension de montmorillonite sodique égale à 1 %.
- Un rapport $[Al+Fe] / [MMT-Na^+]$ égal à 10 mmoles /g.

4g de montmorillonite sodique dispersées dans l'eau distillée est agitée pendant 24 heures. La suspension argileuse est dosée ensuite avec la solution polymérique goutte à goutte. Le mélange est laissée sous agitation pendant 4 heures, afin d'assurer un bon échange cationique. Le mélange ainsi obtenu est séparé par filtration sous vide, puis lavé avec l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des chlorures.

La montmorillonite intercalée est séchée dans l'étuve à 40°C pendant 4 jours, puis calcinée à 300°C avec une montée en température de 5°C /min pendant 2 heures.

I.3. Traitement thermique :

Le traitement thermique, réalisé au four de type NABERTHERM, consiste à calciner la montmorillonite intercalée sous air à une température de 300°C avec une faible montée de température (5°C /min).

Cette calcination permet d'éliminer l'eau de constitution de l'argile, et une grande des groupements OH restants pour obtenir des piliers rigides et d'éliminer certains impuretés (carbonates, nitrates).

Les différents protocoles expérimentaux de préparation sont présentés sous forme d'organigramme (figures 9 et 10).

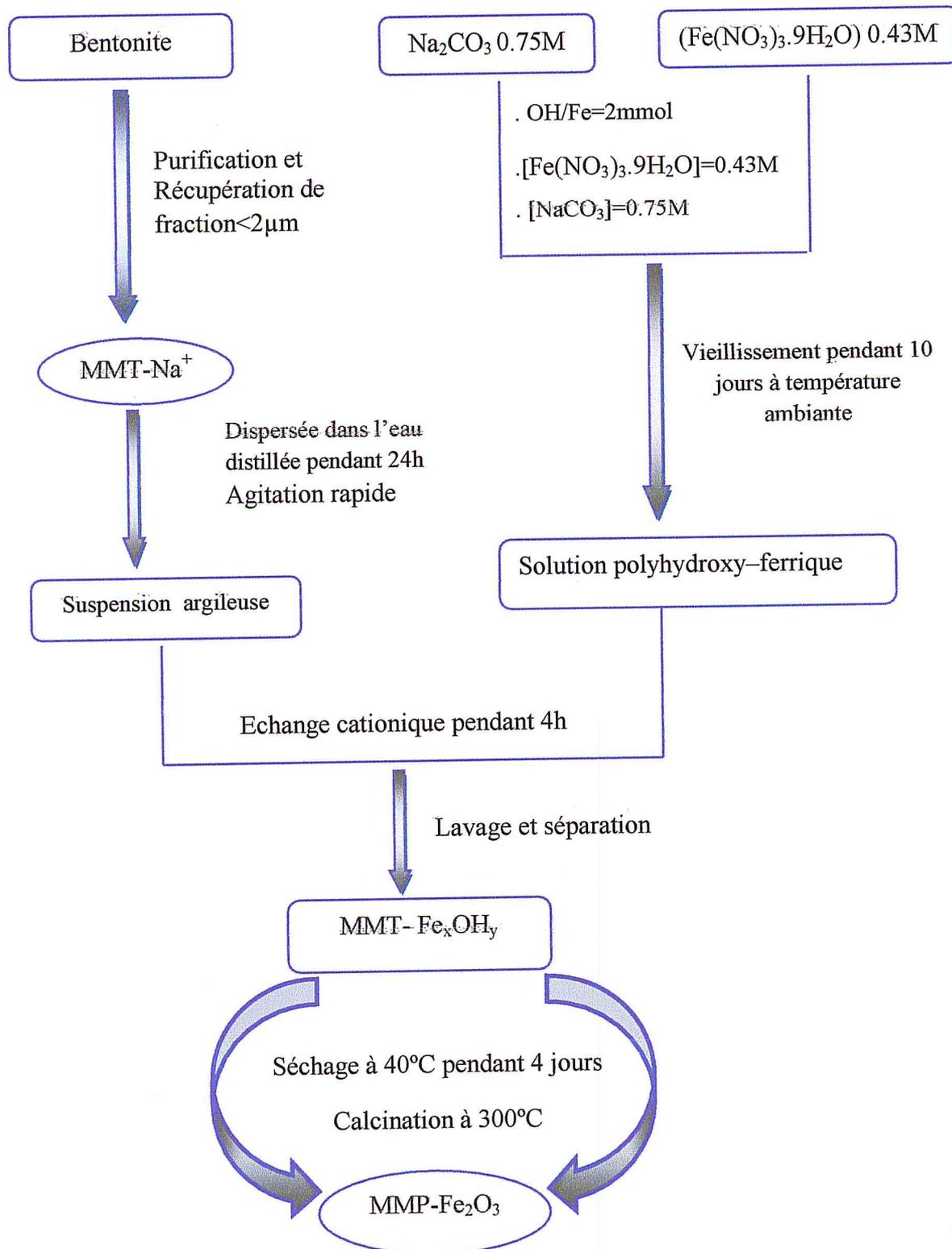


Figure 9 : Procédure expérimentale de préparation une argile pontée au fer.

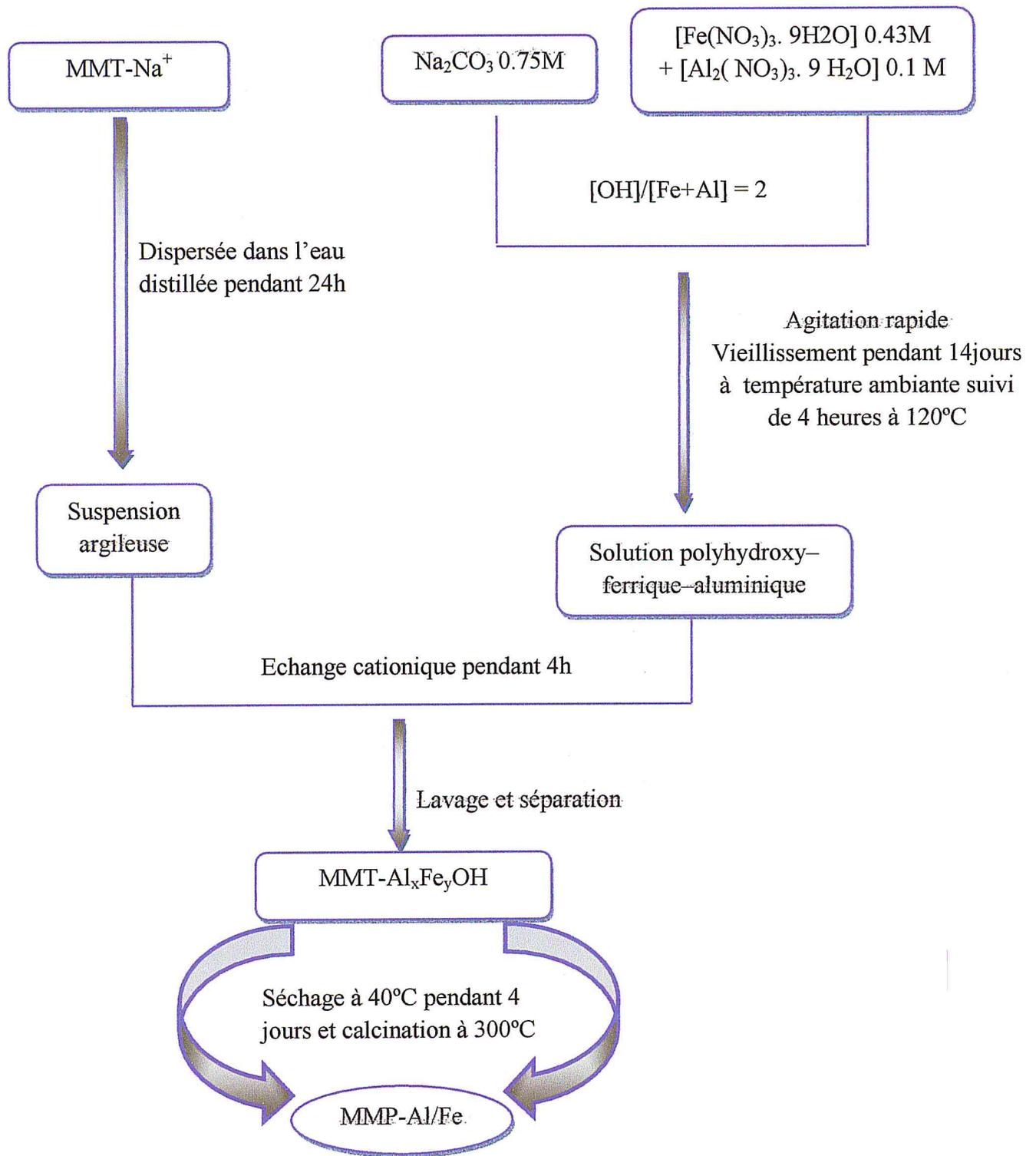


Figure 10 : Procédure expérimentale de préparation une argile pontée au fer-aluminique.

II. Application à l'adsorption :

Cette partie concerne l'application des différents adsorbants à base d'argiles modifiées au fer et au fer-aluminium dans l'adsorption du cobalt espèce toxique à l'environnement et à l'être humain.

L'étude portera sur : l'effet de temps de contact, le pH, la force ionique, le rapport adsorbant/adsorbat, les isothermes ainsi que la modélisation de cette dernière et la modélisation de cinétique (modèle de pseudo-second ordre, modèle de diffusion intraparticulaire).

II.1. Protocoles expérimentaux :

II.1.1. Effet de temps de contact :

L'étude de l'adsorption du cobalt sur les différents adsorbants, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre a été étudié pour chaque type d'adsorbant ; MMP-Fe et MMP-Al/Fe. La concentration en cobalt résiduelle est déterminée par absorption atomique.

Dans une série de flacons, munis de bouchons et protégés contre les rayons lumineux, nous introduisons une masse de 30 mg d'adsorbant à laquelle nous ajoutons 10 ml de solution du cobalt de concentration 30 mg/l. Ils sont placés sous agitation à 250 tours/min et à température de 22 °C dans un secoueur de type Bioblock scientific. L'ajustement du pH se fait par une solution d'hydroxyde de sodium.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués. Pour chaque échantillon prélevé, une filtration sur papier filtre est réalisée, et la concentration résiduelle de matière est déterminée par absorption atomique [31].

Pour le calcul de rendement d'adsorption on utilise la formule suivante :

$$R (\%) = (C_0 - C_r) * 100/C_0$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/l).

C_r : concentration restante de l'adsorbât (mg/l).

II.2.2. Effet de pH :

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du cobalt est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 7,5. L'ajustement du pH est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium.

Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C_0 du Co^{2+} = 30 mg/l.
- Masse d'adsorbant = 20 mg.
- Volume de solution Co^{2+} = 10 ml.
- Rapport solide/liquide = 2 g /l.
- Temps de contact = 20 min.
- T^0 = 22°C.

II.2.3. Effet la force ionique:

L'étude de l'effet de la force ionique a été effectuée en utilisant différentes concentrations de chlorure de sodium NaCl allant de 10^{-4} à 10^{-1} ppm selon les conditions opératoires précédentes.

II.2.4. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat :

L'influence de paramètre sur l'adsorption du cobalt a été réalisé en utilisant différentes masses de support adsorbant (MMP-Fe ou bien MMP-Fe/Al) en maintenant les conditions opératoires sus-citées.

II.2.5. Isotherme d'adsorption :

L'opération consiste à mettre dans une série de flacons en verre de 250 ml des masses d'adsorbant variant de 0 à 100 mg. Les autres paramètres expérimentaux à savoir le temps d'agitation, le pH et la température demeurent inchangés. La quantité de métal retenu par le solide est calculée selon la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât en (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre du l'adsorbât (mg/l).

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (l).

I. Résultats de caractérisation des adsorbants :

I.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme d'argile brute, et celui de l'argile purifiée (MMT- Na^+) sont présentés sur la figure 11. Concernant l'argile brute, ils révèlent la présence de minéraux argileux et de phases cristallines (quartz, feldspath,...) avec une distance basale de 15,21 Å.

Après purification, l'examen de ces spectres confirme une bonne purification de la bentonite traduite par les phénomènes suivants:

- ✦ La disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,5^\circ$
- ✦ La diminution de la distance basale jusqu'à 12,10 Å, cette dernière est expliquée par l'élimination de grande partie d'impuretés essentiellement le quartz et la bonne homoionisation sodique.

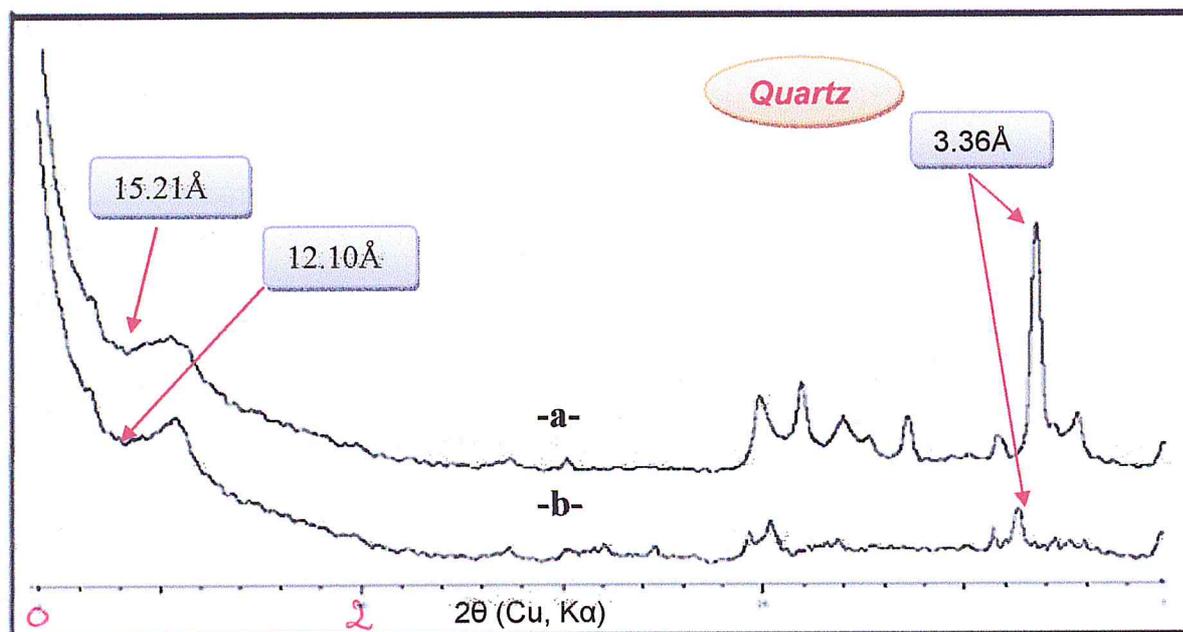


Figure 11 : Spectre DRX de la bentonite a- argile brute.

b- argile purifiée.

I.1.1. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer :

Les échantillons montmorillonites intercalées au fer préparés selon les conditions :

- ✚ Rapport molaire OH/Fe = 2.
- ✚ Rapport Fe/ MMT-Na⁺ = 2,5, et 10 mmol/g.
- ✚ Temps de vieillissement des solutions = 10 jours.
- ✚ Concentration de la suspension argileuse (MMT-Na⁺) = 1 %.

Sont analysées par DRX (figure 12) après calcination à 300 °C avec une montée de température de 5°C/min.

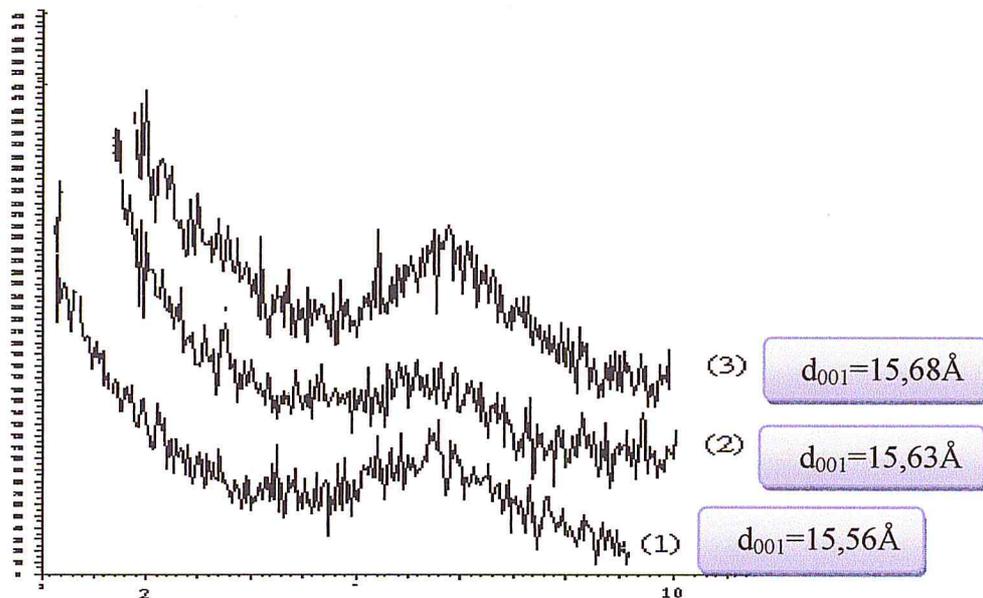


Figure 12: Spectres DRX des échantillons pontés au fer.

(1): Fe/MMT-Na⁺ = 2mmol/g; (2): Fe/MMT-Na⁺ = 5mmol/g; (3): Fe/MMT-Na⁺ = 10mmol/g.

Nous avons regroupé dans le tableau 1 ci-dessous les résultats, obtenus par DRX, représentant l'espace interlamellaire d₀₀₁ de différentes matrices.

Tableau 1: Espaces interlamellaires d₀₀₁ des argiles étudiées calcinées à 300°.

Fe/ MMT-Na ⁺ (mmol/g)	d ₀₀₁ (Å)
2	15,56
5	15,63
10	15,68

Les analyses DRX montrent que l'intercalation du fer seul, à différents rapports, conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile de 12 à 15Å environ. Ceci confirme le phénomène d'intercalation.

Du point de vue mécanisme, le phénomène d'intercalation des polycations hydroxy-métalliques entre les feuillets de la montmorillonite sodique, est dû à un échange cationique entre les ions Na^+ initialement logés dans l'espace interlamellaire et les espèces polycationiques plus volumineux.

I.1.2. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer -aluminium:

Les échantillons d'argiles intercalées au fer-aluminium sont préparés selon les conductions optimisées par Zhao et col [30] :

- ✚ Rapport molaire OH/Fe = 2.
- ✚ Rapport Fe/Al = 0.2, 1 et 5 mmol/mmol
- ✚ Temps de vieillissement des solutions = 14 jours.
- ✚ Concentration de la suspension argileuse (MMT- Na^+) = 1 %.

Ils sont ensuite calcinés à 300°C avec une montée de température de 5°C/min. Les spectres DRX de ces matériaux sont présentés dans la figure 13.

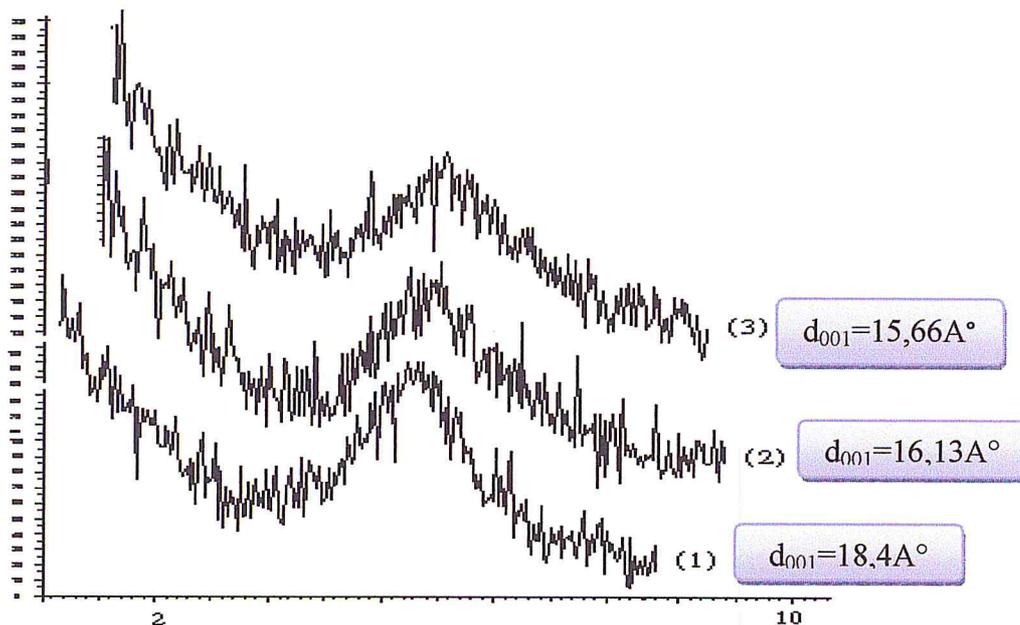


Figure 13: Spectres DRX des échantillons pontés au fer-aluminium.

(1): Fe/Al = 0.2mmol/mmol; (2): Fe/Al = 1mmol/mmol; (3): Fe-Al = 5mmol/mmol

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

Les distances basales des différents échantillons, préparés après la calcination, sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Espaces interlamellaires d_{001} des argiles étudiées calcinées à 300C°.

Fe/Al (mmol/mmol)	d_{001} (Å)
0.2	18,4
1	16,13
5	15,66

Les valeurs de la distance interlamellaire d_{001} des supports MMP-Fe-Al sont dans la gamme 18.4 à 15,66Å. Ces résultats confirment qu'un bon pontage est fait. Il conduit à l'augmentation de l'espace interfoliaire, comparé au pontage simple. Cette augmentation suggère que les polymères mixtes sont de plus grande taille, que ceux formés par le fer seul [30].

La distance basale de support préparé à l'aide d'une solution pontante de rapports (Fe/Al=0.2mmole/mmmole) est de 18,4Å. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Yamanaka et coll [32] qui ont conclu que l'espèce formée est un polymère d'une taille comparable à celle de Keggin et est produite par la substitution des ions Fe^{3+} avec les ions Keggin dans les solutions d'oligocation hydroxy-Al. Les ions de fer présents décorent les piliers d'aluminium par une réaction de remplacement d'Al dans quelques sites dans la structure keggin. La structure keggin de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, normalement formée, reste d'une même taille mais de formule générale $[Al_{IV}(Al_{12-x}Fe_x)_{VI}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ avec ($x = 1, 2, 3$). Ce même résultat à été observé par Benatallah et coll [33] en intercalant la montmorillonite par du chrome.

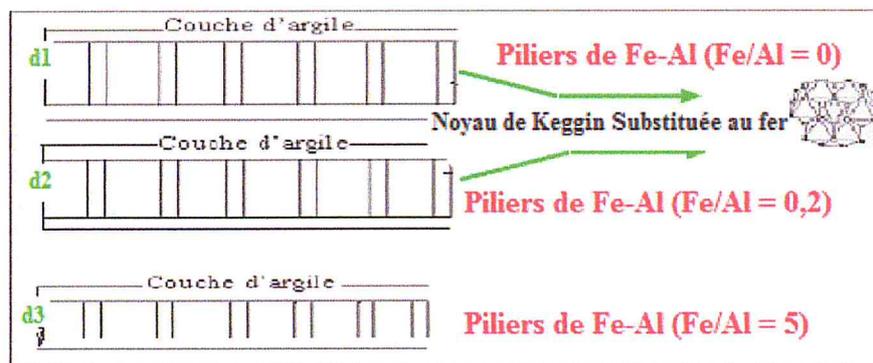


Figure 14 : Description schématique de l'effet du rapport Fe/Al sur la distance basale.

La distance basale de support préparé à l'aide d'une solution pontante de rapports (Fe/Al > 1 et 5 mmole/mmmole) est de 15,66 à 16,13 Å. Ces résultats montrent que la structure de l'espèce à piliers au fer-aluminium est similaire à celle de l'oligomère hydroxy-Fe³⁺. D'autre part, la somme des atomes Fe et Al dans les piliers de Fe-Al avec Fe/Al >=1 est plus grande que le nombre des atomes Al dans les piliers d'aluminium. Ainsi, la structure Keggin est transformée en présence d'un excès de fer et des ponts mixtes sont formés [34].

I.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements sur les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile durant le processus de pontage. Le spectre IR de l'argile brute (bentonite) est représenté dans la figure 15 ci-dessous :

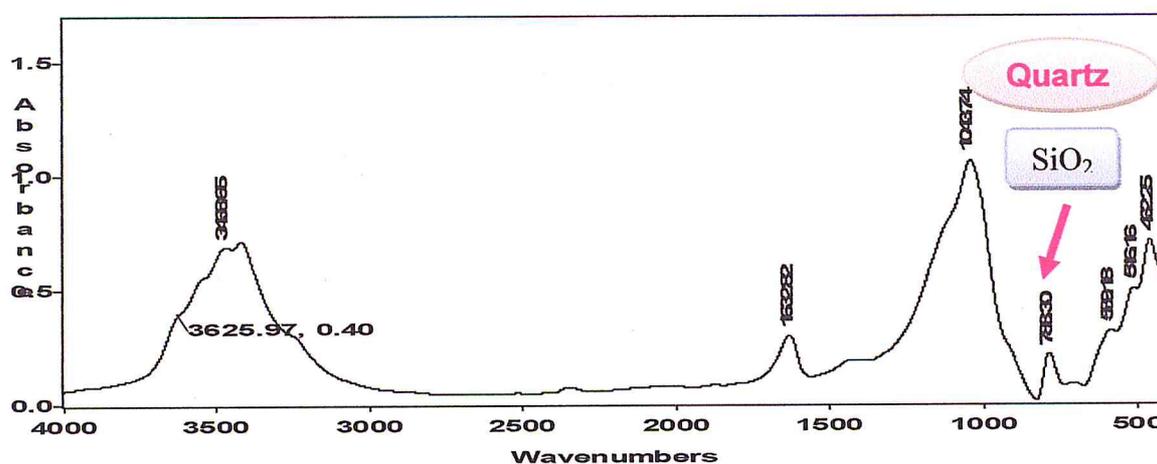


Figure 15 : Spectre IR-TF de l'argile brute.

L'analyse de ce spectre montre la présence d'une bande située à 788 cm⁻¹. Cette dernière caractérise les impuretés telles que le quartz (constituée essentiellement de SiO₂). Elle disparaît après purification.

Après purification de la bentonite, nous remarquons sur le spectre IR-TF de la montmorillonite (figure 16) l'absence de pics, principalement le pic de quartz.

Il nous a semblé intéressant d'agrandir la zone 1200 à 400 cm⁻¹.

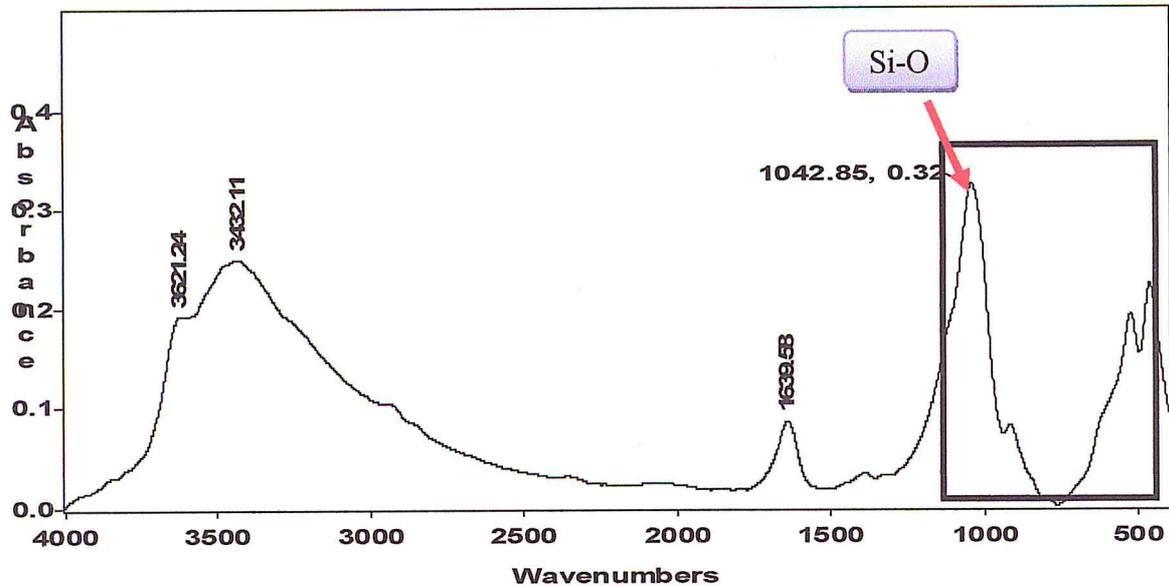
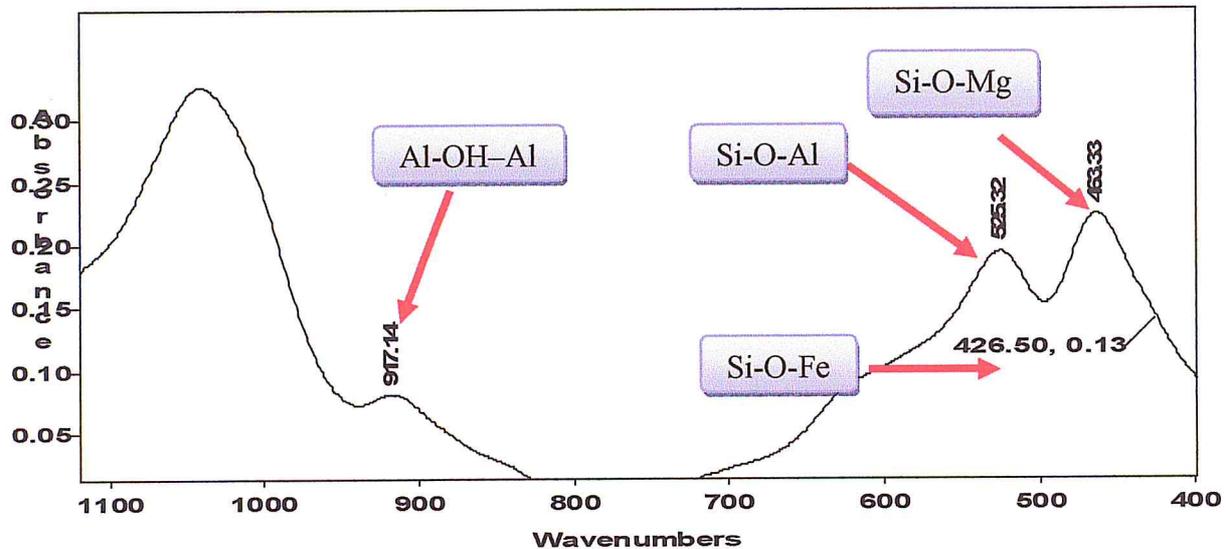


Figure 16: Spectre IR-TF de l'argile purifié.

Agrandissement



Différentes observations sont notées :

- La présence d'une bande située entre 900 à 1200 cm^{-1} centrée à 1042 cm^{-1} . Elle est attribuée au Si-O et correspond au silicium structural de montmorillonite.
- Les bandes situées à 525, 463 et 426 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe. [35]
- Deux bandes d'absorption caractérisent le groupement (OH), la première située entre 1600 et 1700 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

adsorbée entre les feuillets d'argile [36], la deuxième située entre 3200 et 3800 cm^{-1} , l'allure de cette bande fait apparaître un pic massif avec deux épaulements à 3447 et 3630 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite et correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de la couche octaédrique [36].

- ✿ Une bande présente à 917 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupement OH de l'unité octaédrique Al-OH-Al caractérisant les smectites octaédriques.

L'analyse IR-TF de l'Argile pontée simple est présentée par la figure 17.

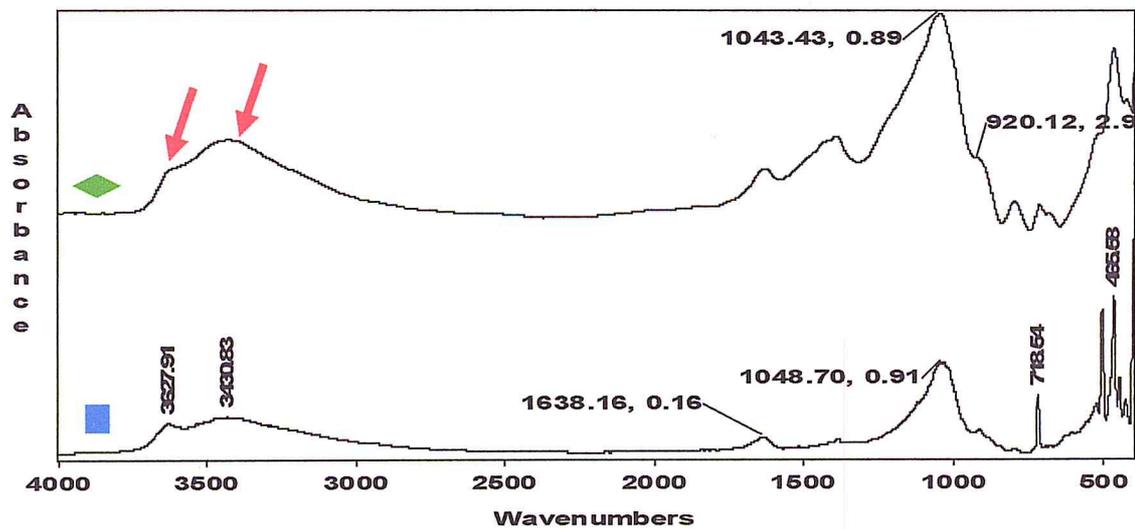


Figure 17: Spectre IR-TF de l'argile pontée au fer.

- ◆ Spectre avant la calcination
- Spectre après la calcination

Elle montre un important déplacement de bande de Si-O de 1043 cm^{-1} vers 1048 cm^{-1} après le pontage. Cette observation est justifiée par un grand contact entre les feuillets et les piliers.

La figure 18 présente le spectre IR-TF de l'Argile pontée mixte fer-aluminium.

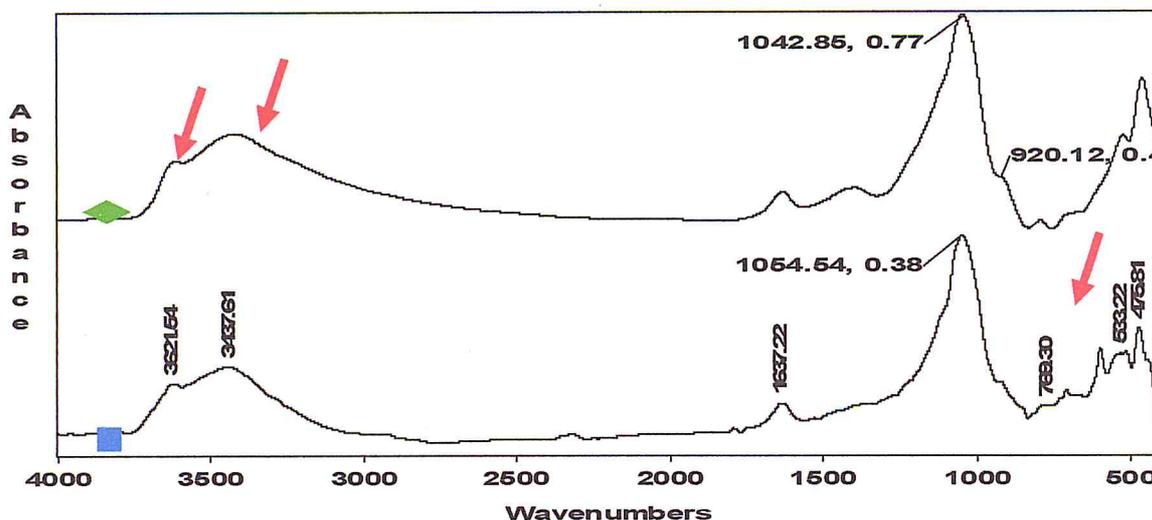


Figure 18 : Spectre IR-TF de l'argile ponté au fer-aluminium.

◆ Spectre avant la calcination

■ Spectre après la calcination

D'après la figure 18, on observe un développement de deux nouvelles bandes, l'une située à 769 cm^{-1} et l'autre à l'environ 533 cm^{-1} dans les échantillons du rapport inférieur à 1 mmol/mmol. L'apparition de ces dernières est due essentiellement à la présence du fer remplaçant l'aluminium dans la structure Keggin. Cette observation confirme les résultats obtenus par DRX.

La bande Si-O de 1043 cm^{-1} est déplacée après le pontage par l'aluminium simple ou mixte avec un autre métal vers 1054 cm^{-1} ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétra.

I.3. Surface spécifique BET :

La physisorption d'azote à 77K, nous renseigne sur la texture des différents échantillons préparés. L'interprétation des isothermes adsorption-désorption est riche en informations sur la texture de l'argile préparée.

Les caractéristiques (surface spécifique, surface microporeuse et volume poreux) des échantillons d'argile pontées (pontage simple et mixtes) sont résumées dans le tableau suivant :

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

Tableau 3 : Surface spécifique S_{BET} , surface externe S_{ext} et les volumes poreux des différents échantillons.

	Mont-Na ⁺	Echantillons simple		Echantillons mixtes	
		MMP-Fe		MMP-Fe-Al	
		5	10	0.2	1
S_{BET} (m ² /g)	51.2	147.8	168.4	163.9	147.3
$S_{\mu p}$ (m ² /g)	28.9	95.3	124.9	134.6	120.1
S_{ext} (m ² /g)	22.3	52.5	43.5	29.2	27.1
V_p (cm ³ /g)	0.075	0.165	0.162	0.130	0.130
$V_{\mu p}$ cm ³ /g	0.015	0.059	0.086	0.063	0.072
DM_p (Å)	59.3	44.6	38.5	32.2	35.4

La surface spécifique de la montmorillonite purifiée (51 m²/g), augmente après intercalation les poly-hydroxy-métalliques. Cette évolution suggère le développement d'un système poreux dans l'espace interfoliaire, justifiant l'introduction de polymères de grande taille entre les feuillets de la montmorillonite. Cela nous conduit à dire, que leur présence et la différence de taille sont parmi les variables les plus importantes qui affectent la surface et la porosité de l'argile.

La surface spécifique de l'argile pontée au fer seul est équivalente à celle de l'argile pontée mixte (environ de 150-170 m²/g).

Concernant l'argile pontée au fer la surface microporeuse présente (environ 65-75% de la surface totale). Le volume poreux total (V_t), est de l'ordre de 0.160 cm³/g environ, avec un taux de microporosité variant entre 35 et 50%. Le reste de volume est une fraction mésoporeuse (50% ou plus).

la présence d'aluminium conduit à une augmentation importante de la fraction microporeuse, la surface microporeuse, dans ce cas, constitue plus de 80% de la surface totale.

II. Résultats d'adsorption du cobalt :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui définit la propriété de certains matériaux à fixer, à leur surface, des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Notre travail consiste à l'adsorption du cobalt sur les différents échantillons argiles pontées au fer et au fer-aluminium. La quantité du cobalt accumulée est étudiée selon plusieurs paramètres, tels que le temps de contact, le pH, le rapport adsorbant/adsorbat et la force ionique du milieu par ajout de l'ion Na^+ .

Une étude cinétique est réalisée afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption, à savoir les constantes de vitesses d'adsorption et la participation de la diffusion intraparticulaire dans le mécanisme cinétique. Pour terminer une modélisation, par différentes méthodes (Langmuir, Freundlich, Dubbin-Radushkevich et Temkin), des isothermes d'adsorption est présentée.

II.1. Résultats d'adsorption du cobalt par le support MMP-Fe :

II.1.1. Effet de temps de contact :

Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont : la masse de MMP-Fe à 20 mg, le volume de la solution du cobalt à 10 ml, la vitesse d'agitation à 250 trs/min, le pH entre 6 et 6,5 et la température à 22 °C.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 19 sous forme de courbe rendement en fonction du temps.

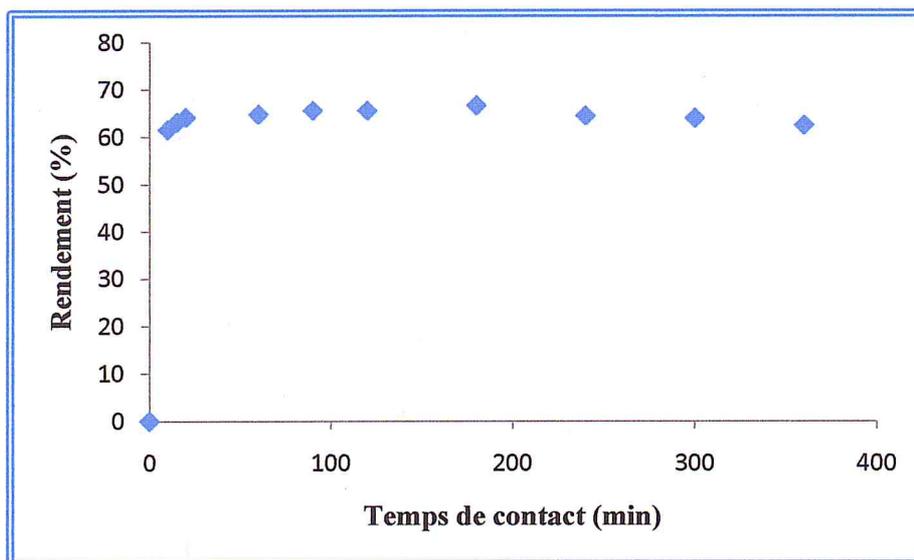


Figure 19 : Cinétique d'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe.

D'après la figure 19, le rendement de l'adsorption des ions du cobalt sur la MMP-Fe augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier. Le maximum du rendement d'adsorption (64,2%) est obtenu pour un temps de contact de 20 min. au-delà de cette durée, le rendement demeure constant.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption est caractérisée par trois principales étapes suivantes :

- 1- Adsorption importante et rapide.
- 2- Adsorption très lente
- 3- Adsorption nulle (équilibre), saturation de l'adsorbant.

II.1.2. Effet de pH :

L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du cobalt, est effectuée en maintenant constants le temps de contact à 20 min, la masse d'adsorbant à 20 mg, le volume de solution du Co^{2+} à 10 ml, la vitesse d'agitation à 250 trs/min et la température à 22°C. L'ajustement du pH est réalisé par l'addition d'une solution l'hydroxyde de sodium.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 20 :

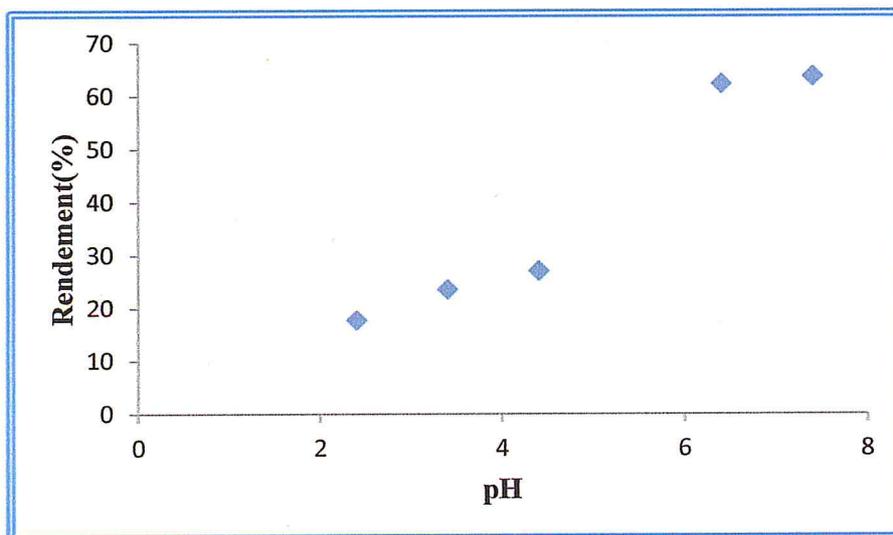


Figure 20 : Influence du pH sur l'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe.

D'après les résultats consignés dans la figure 20, nous constatons que le taux de rétention des ions du cobalt sur la MMP-Fe est beaucoup plus important aux pH neutres. Il augmente de manière notable avec l'augmentation du pH. Pour un rapport adsorbant/adsorbat

égal à 2 g/l, le rendement de l'adsorption passe de 17% à 62% lorsque le pH croit de 2 à 7. Cette variation de pH engendre une augmentation de 45%. Le rendement le plus important (62,3%) est obtenu à pH 6,4. Ce qui permet de conclure que le pH égal à 6,4 est le pH optimal qui donne une meilleure adsorption du cobalt.

En effet, à des pH acides les cations bivalents Co^{2+} tendent à s'échanger contre les cations tels que : Ca^{2+} et H^+ du réseau de l'argile. Il faut noter que les ions H^+ présents en grande concentration en solutions entrent en compétition avec les autres ions. Comme l'ion H^+ est de faible taille et très mobile, il occupe plus facilement les sites de surface du solide adsorbant.

II.1.3. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat :

Pour déterminer le rapport adsorbant/adsorbat optimal, nous avons maintenu les paramètres suivants constants : le temps de contact à 20 min, la vitesse d'agitation à 250 trs/min, le pH à 6,4, la température à 22 °C et faire varier la masse de l'adsorbant (MMP-Fe).

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 21 :

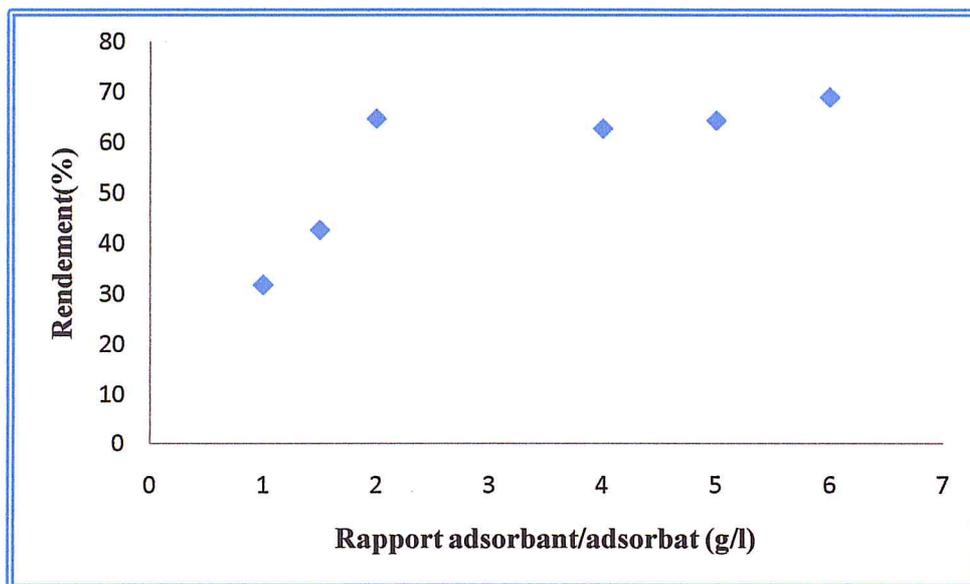


Figure 21 : Influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe.

D'après les résultats illustrés sur la figure 21, nous constatons que le rendement d'adsorption des ions du cobalt augmente avec le rapport solide/liquide. Comme le volume utilisé de la solution du cobalt au cours de chaque expérience est constant, le taux

d'élimination du cobalt croit avec la masse d'adsorbant, c'est-à-dire la quantité de la MMP-Fe.

Le rendement maximum obtenu est de 64,8%, celui-ci correspond à un rapport adsorbant/adsorbat = 2 g/l. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la masse de MMP-Fe augmente, plus la surface de contact offerte est grande.

H.1.4. Effet de la force ionique :

Dans la présente étude, nous fixons à chaque fois le pH de la solution à 6,4, le volume de la solution du cobalt (10 ml), la masse de MMP-Fe à 20 mg, la vitesse d'agitation à 250 trs/min et la température à 22°C tout en faisant varier la concentration de chlorure de sodium ajoutée à chaque fois.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 22 :

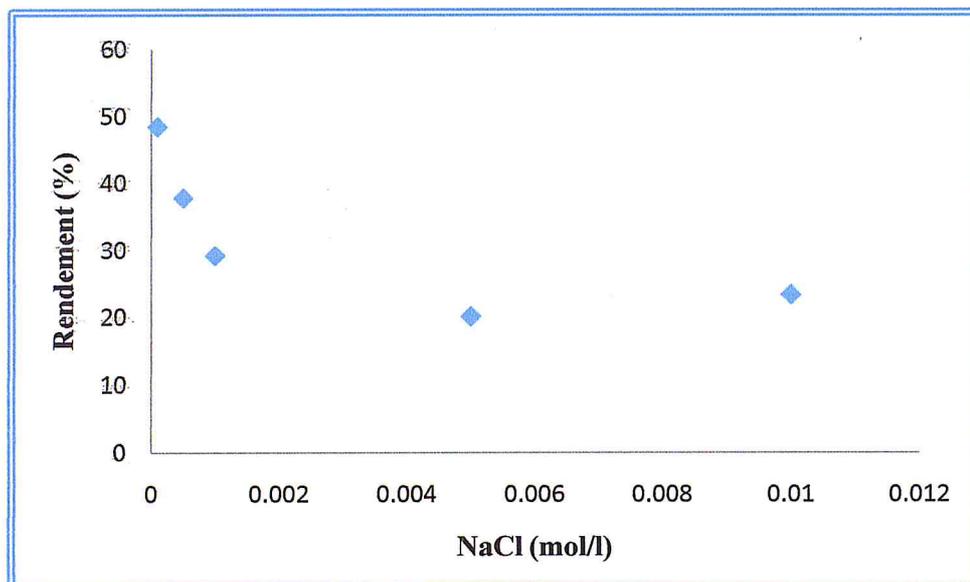


Figure 22 : Influence de la force ionique sur l'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe.

L'efficacité de l'adsorption du cobalt peut être considérablement affectée par la présence d'ions compétiteurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , ...). Selon la courbe présentée dans la figure 24, nous remarquons que lorsque la concentration de NaCl passe de 0 à 0,01 mol/l, le taux de rétention chute quand à lui de 48,5 à 23,4 %.

II.1.5. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en utilisant différentes masses en adsorbant pour une concentration constante en cobalt (30 mg/l) à pH 6,4 et à température de 22°C.

L'isotherme d'adsorption obtenue dans ce cas est représentée dans la figure 23 :

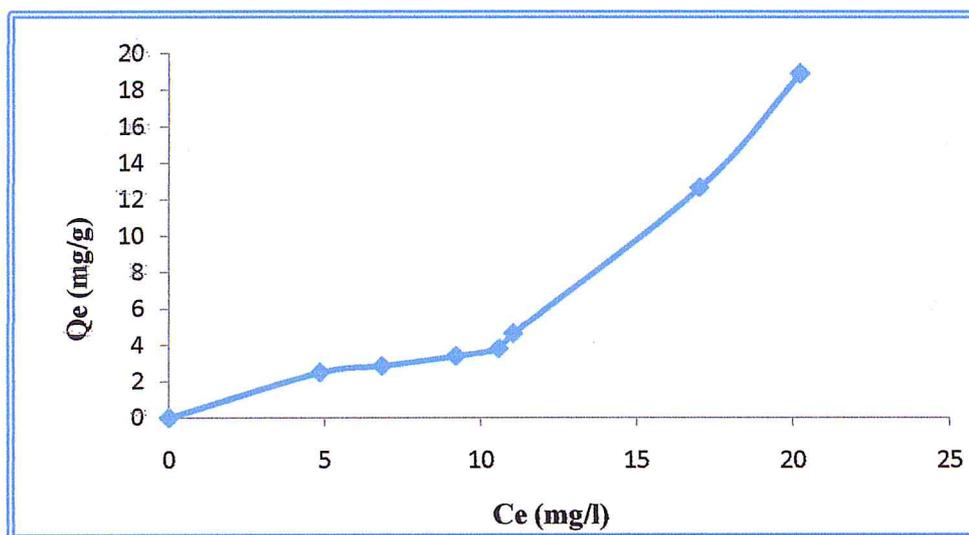


Figure 23: Isotherme d'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe.

En se référant à la classification de Giles et al (1960) [27], cette isotherme correspond à celui de type S. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative).

II.1.6. Modélisation d'isotherme :

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant quatre modèles qui sont : modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Dubinin-Radushkevich et celui de Temkin.

● Modèle de Freundlich :

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- ✓ La quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- ✓ Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

C'est le modèle d'adsorption non linéaire le plus utilisé. Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales. Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation [37-38] :

$$Q = K_F * C^{1/n}$$

K_F , n : représentent les constantes de Freundlich.

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln(Q) = \ln(K_F) + 1/n * \ln(C_e)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue [38] :

- $1/n = 1$; l'isotherme linéaire de type C.
- $1/n > 1$; l'isotherme concave de type S.
- $1/n < 1$; l'isotherme convexe de type L.
- $1/n \ll 1$; l'isotherme de type H.

La forme linéaire est représentée dans la figure 24.

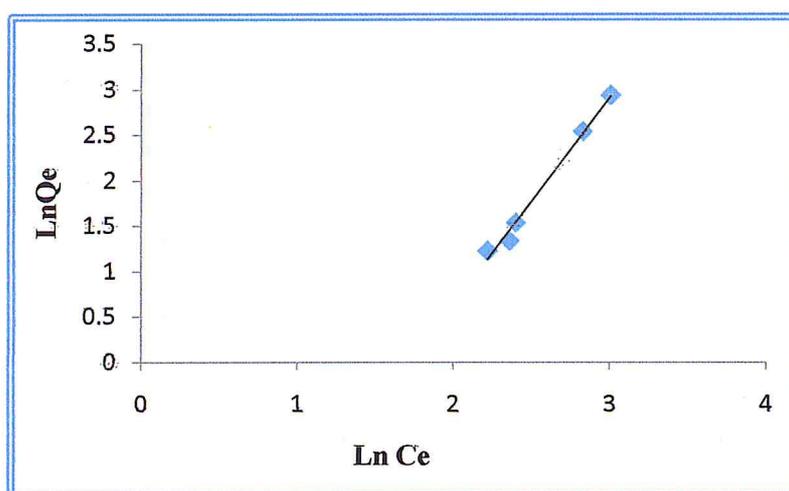


Figure 24 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMP-Fe.

La figure 24 représentant le modèle de Freundlich conduit à une valeur de la constante $1/n$ égale à 2,3. Cela suggère une adsorption moyenne du cobalt par la MMP-Fe.

• Modèle d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple représentant la formation d'une couche unique, il représente de façon satisfaisante les isothermes de type I dans le cas de l'adsorption des gaz.

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes [39] :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites localisés.
- ✓ Une seule molécule peut s'adsorber par site.
- ✓ Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées et leur voisines sont négligées.

Il peut être représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = (Q_{\max} * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e)$$

Avec :

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

Q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$1/Q_e = [(1/ Q_{\max} * K_L) * 1/C_e + (1/ Q_{\max})]$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $(1/Q_{\max} * K_L)$ et l'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre: K_L et Q_{\max} .

La viabilité de l'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = 1/(1+ K_L * C_0)$$

- Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

La forme linéaire est représentée dans la figure 25.

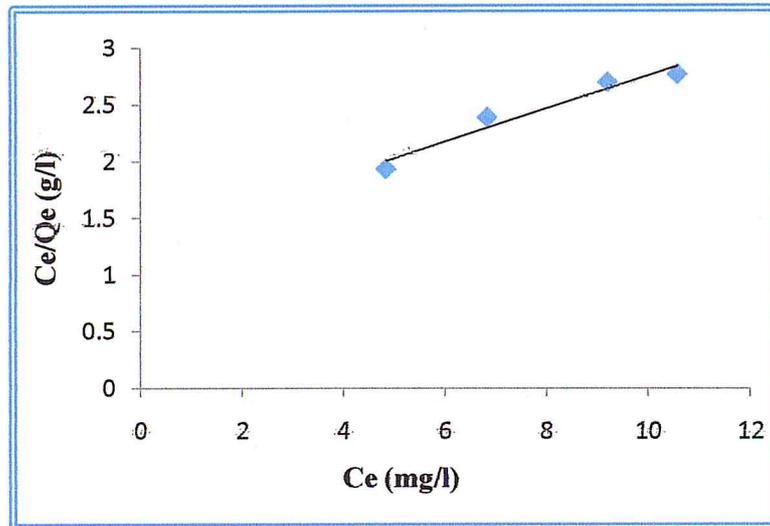


Figure 25 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMP-Fe.

La plupart des hypothèses émises par Langmuir ne sont pas valables pour l'adsorption d'un polluant depuis une solution, donc l'équation de Langmuir devient une équation empirique.

L'utilité de l'équation de Langmuir pour décrire les phénomènes d'adsorption liquide-solide ne signifie en aucune manière que les processus d'adsorption répondent aux critères physiques utilisés initialement pour la dérivation.

L'interprétation de la signification physique des paramètres des isothermes doit toujours être faite avec précaution.

● Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R) :

Ce modèle est plus général que celui de Langmuir, il ne tient pas compte de l'homogénéité de la surface et la constance du potentiel d'adsorption contrairement au modèle de Langmuir. Il représente ainsi un certain nombre d'avantages :

- ✓ Bonne prédiction des paramètres expérimentaux pour un large intervalle de concentration.
- ✓ Inclut l'effet de température.
- ✓ Application facile.

L'équation du modèle D-R est exprimée par la relation suivante (Dubinin and Radushkevich, 1947) [40] :

$$Q_e = Q_{\max} * \exp(-\beta \varepsilon^2)$$
$$\varepsilon = RT \text{Ln}(1 + 1/C_e)$$

Où :

Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide (mol/g)

Q_{max} : capacité d'adsorption du solide par unité de masse (mol/g)

β : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption (mol²/kJ²)

ε : potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mol)

R : constante des gaz parfaits (kJ/mol.K)

T : température (K)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mol/l)

La forme linéaire de l'équation de D-R s'écrit :

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(Q_{\max}) - (\beta \varepsilon^2)$$

La courbe $\text{Ln}(Q_e) = f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer Q_{\max} et β , l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) définie comme l'énergie libre quand une mole est transférée sur la surface du solide peut être calculée selon la relation :

$$E = (2 \beta)^{-1/2}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [41].

- ✿ **E < 8 kJ/mol** : la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ✿ **E est entre 8 et 16 kJ/mol** : l'échange ionique est le facteur dominant.
- ✿ **E > 16 kJ/mol** : la sorption est dominée par diffusion intra particule.

La forme linéaire est représentée dans la figure 26.

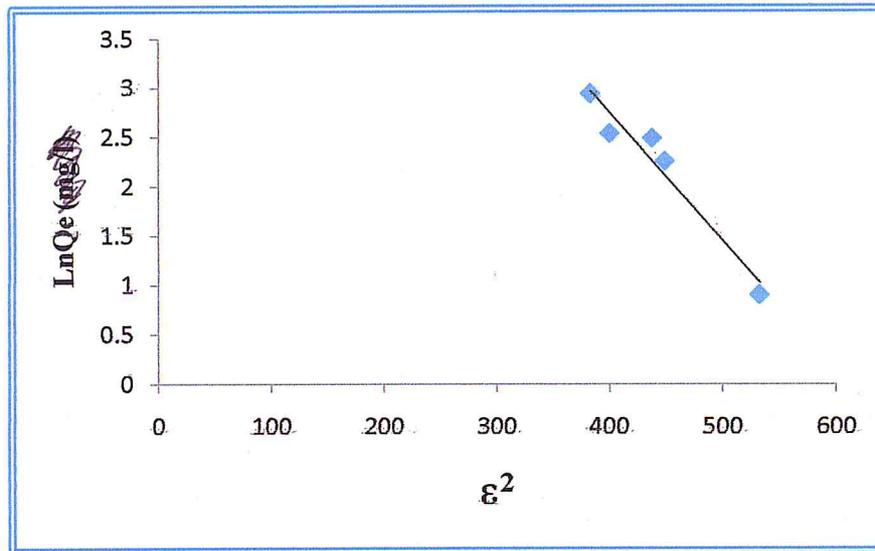


Figure 26 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubbin- Radushkevich de MMP-Fe.

La figure 26 a permis le calcul des différentes constantes de l'isotherme de Dubbin-Radushkevich et de déduire que l'adsorption est de nature physique ; vu que la valeur de l'énergie moyenne d'adsorption (E) est d'environ 6,2 kJ/mol.

● Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité [42] peut être due à :

- ✓ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- ✓ L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = Q_e/Q_{\max} = (RT)/(\Delta Q) * \text{Ln}K_T * C_e$$

Avec :

θ: Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

Q_{\max} : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

ΔQ : représente la variation d'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$),

K_T : Constante d'équilibre de Temkin.

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \ln C_e + [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \ln K_T$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_T .

La forme linéaire est représentée dans la figure 27.

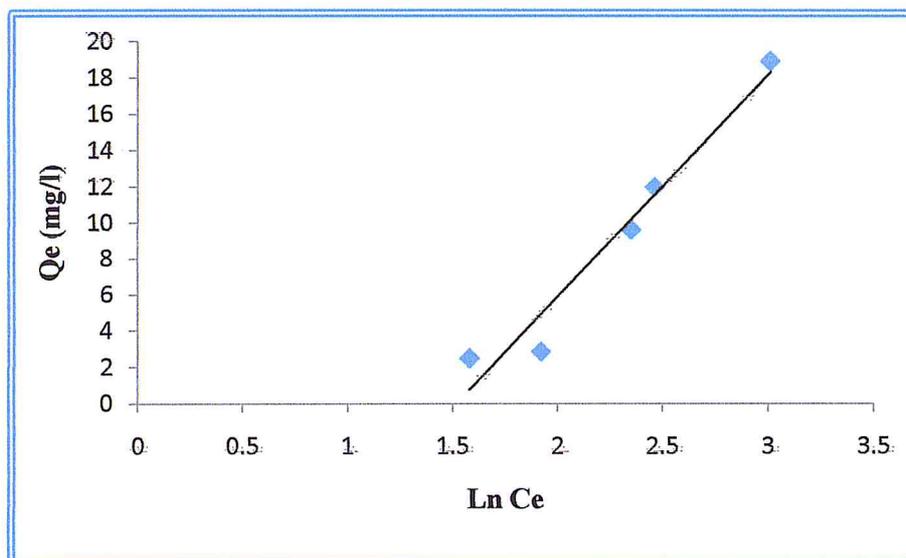


Figure 27: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMP-Fe.

D'après la figure 27 la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ est positive ce qui permet de déduire que l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe est endothermique.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir des modèles utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin des ions de Co^{2+} par la MMP-Fe.

Modèle	Paramètres du modèle	
Freundlich	$1/n$	2,273
	K_F	49,898
	R^2	0,990
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	6,896
	K_L (l/mg)	0,110
	R_L	0,232
	R^2	0,949
Dubbin-Radushkevich	Q_{\max} (mg/g)	2834,14
	β ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)	0,013
	E (kJ/mol)	6,20
	R^2	0,945
Temkin	ΔQ (J/mol)	1,375
	K_T (l/mg)	4,558
	R^2	0,956

Le modèle de Freundlich nous renseigne sur l'intensité d'adsorption des ions du cobalt sur la surface de l'adsorbant (MMP-Fe). En effet, la valeur de $1/n = 2,273 (>1)$ indique que les ions du cobalt sont favorablement adsorbés sur la MMP-Fe.,

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption Q_{\max} (6,896 mg/g). Le facteur K_L trouvé (0,110 l/mg) est relatif à l'énergie apparente d'adsorption. Selon la valeur du facteur de séparation adimensionnel R_L égale $0.232 < 1$. On déduit que l'adsorption du cobalt est favorable.

L'exploitation du modèle D-R nous a permis de calculer les paramètres β , Q_{\max} et E qui sont respectivement $0,013 (\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$, $2834,14 \text{ mg/g}$ et $6,20 (\text{kJ/mol})$, l'écart constaté entre les deux valeurs de Q_{\max} dans les deux modèles Langmuir et D-R est attribué à la définition que porte chacun des deux modèles à Q_{\max} [43]. En effet, dans le modèle de Langmuir, Q_{\max} représente le maximum d'adsorption sur la monocouche tandis que le modèle de D-R désigne par q_{\max} un maximum d'adsorption relatif au volume offert par la totalité des micropores de l'adsorbant comme l'ont confirmé Tan et al.2007 et Krishman et al. 2000 [44].

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption E (6,20 kJ/mol) trouvée, appartient au rang d'énergie inférieure à 8 kJ/mol où le mécanisme de rétention des ions du cobalt dominant est la physisorption [45].

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin a permis de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ (1,375 kJ/mol) et le facteur K_T (4,558 l/mg). L'adsorption du cobalt sur notre solide MMP-Fe est endothermique (ΔQ étant positive) La confirmation de ce résultat peut être obtenu par une étude de l'effet de la température.

II.1.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour bien décrire le processus d'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe, les deux modèles suivants ont été appliqués :

- modèle du pseudo-second ordre.
- modèle de diffusion intraparticulaire.

• **Modèle du pseudo-second ordre :**

Il est basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption de type chimisorption l'expression intégrée du modèle du pseudo-second ordre est la suivante :

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$$

où k_2 la constante de la vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/g.min). Les résultats sont représentés sur la figure 28 :

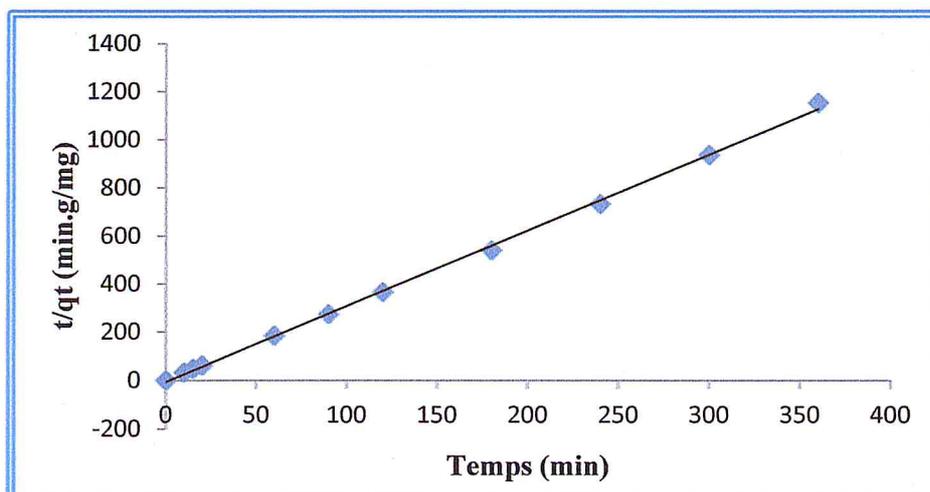


Figure 28: Courbe illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce de modèle sont regroupés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe.

Pseudo-second ordre		
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
1,786	0,317	0,999

On peut observer que le coefficient de corrélation R^2 issu du modèle cinétique de pseudo second ordre présente une valeur égale à 0,999. Ces résultats montrent que le modèle cinétique de pseudo second ordre est applicable à l'adsorption des composés du cobalt par le support adsorbant MMP-Fe.

- **Modèle de diffusion intraparticulaire :**

Il est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

L'expression de ce modèle est :

$$q_t = K_i * t^{0,5} + C$$

où K_i est la constante de diffusion intraparticulaire (g g⁻¹ min^{-0.5}) et C est une constante (g g⁻¹)

La modélisation obtenue peut présenter une multilinéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption. La première étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. La seconde étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. La troisième étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre la concentration en soluté devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion [46].

A cet effet, les valeurs de q_t ont été représentées en fonction de $t^{0,5}$ sur la figure 29 :

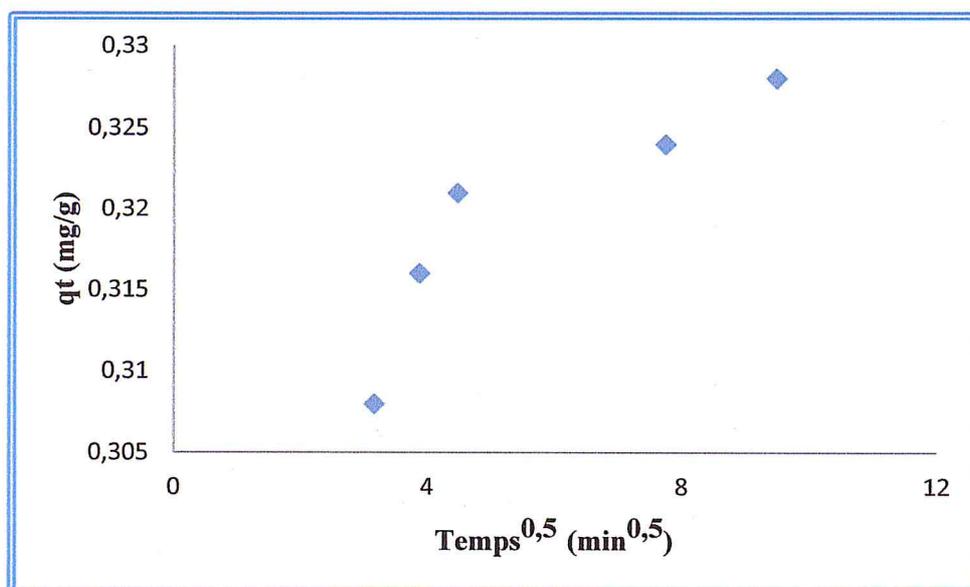


Figure 29 : Courbe illustrant le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans les tableaux 6 :

Tableau 6 : Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe.

diffusion intraparticulaire		
Ki (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	C (mg g ⁻¹)	R ²
0,01	0,276	0,993

Il ressort des résultats obtenus que l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe se fasse en trois étapes. Car après représentation, on observe trois segments de droites indiquant les trois phases (figure 31). Ce résultat suggère que l'adsorption des ions du cobalt par la MMP-Fe se fait par diffusion intraparticulaire, seulement, ce phénomène diffusion n'est pas le seul facteur qui contrôle la vitesse d'adsorption. Les propriétés superficielles et notamment le nombre de site d'adsorption ont également une influence sur l'adsorption.



Le mécanisme d'adsorption du cobalt se ferait selon l'hypothèse du modèle cinétique de pseudo second ordre en trois phases : la première est la diffusion des ions du cobalt vers la surface de l'adsorbant, la seconde est l'interaction entre les molécules d'adsorbats (ions du cobalt) et la surface de l'adsorbant (MMP-Fe) et la dernière, marqué par un ralentissement de q_t correspond à la phase d'équilibre due à l'appauvrissement de la solution en soluté.

II.2. Résultats d'adsorption du cobalt pour le support adsorbant MMP-Fe/Al :

II.2.1. Effet de temps de contact :

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption des ions cobalt, nous avons maintenu constants les paramètres suivants : la vitesse d'agitation à 250 trs/min, le pH de 6 à 6,5, volume de la solution du cobalt à 10 ml et la masse d'adsorbant à 20 mg.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 30 :

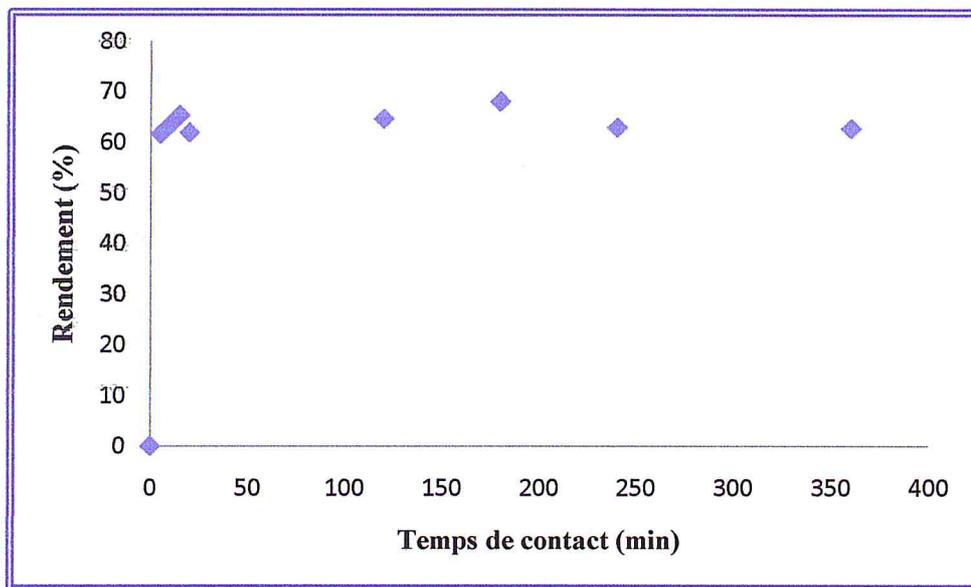


Figure 30 : Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Co^{2+} par MMP-Fe/Al.

D'après les résultats consignés dans la figure 30, nous remarquons une augmentation du rendement de l'adsorption en fonction de temps du temps de contact, le meilleur taux d'adsorption qui de 65,4% est obtenu pour un temps de contact de 15 min. au-delà de cette durée, le rendement reste constant.

II.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du cobalt :

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles de cinétique, à savoir le modèle du pseudo-second ordre :

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$$

Et celui de la diffusion intraparticulaire :

$$q_t = K_i * t^{0,5} + C$$

Les résultats de modèle cinétique pseudo second-ordre sont représentés sur la figure 31.

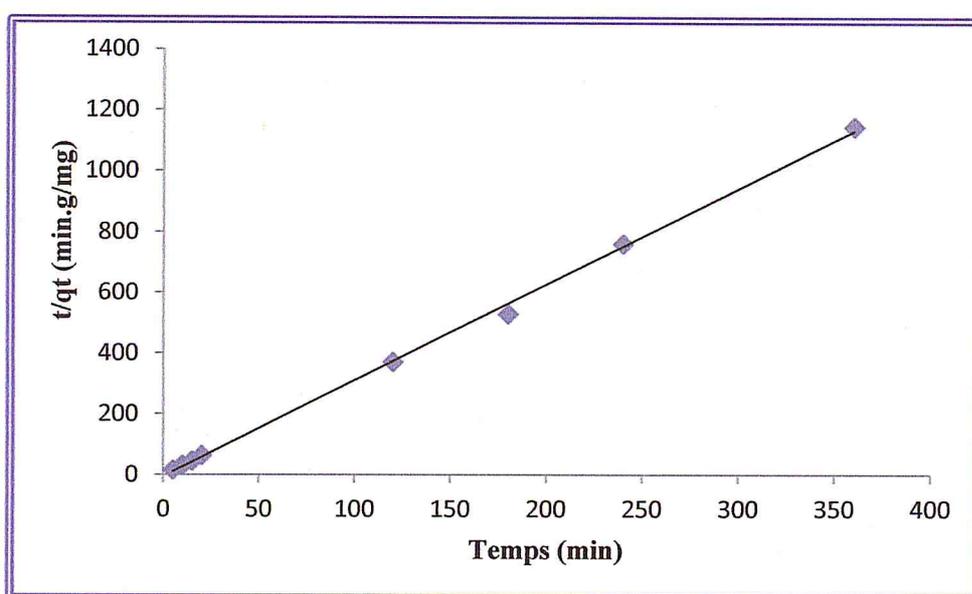


Figure 31: Courbe illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe/Al.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe/Al.

Pseudo-second ordre		
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
2,252	0,316	0,998

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau 7, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption des ions du Co^{2+} par la MMP-Fe/Al puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé R^2 égal à 0,998.

Les résultats de modèle de diffusion intraparticulaire sont représentés sur la figure 32.

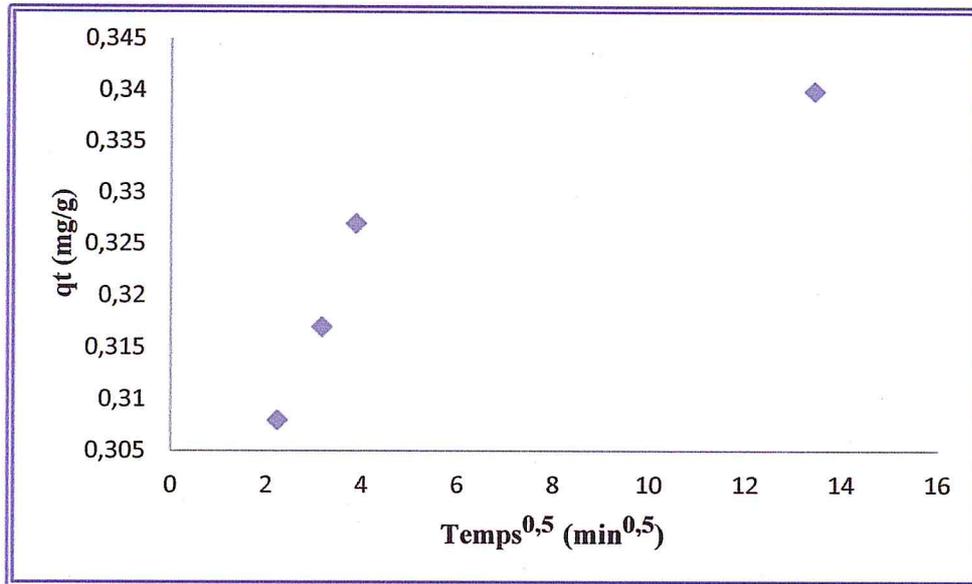


Figure 32 : Courbe illustrant le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe/Al.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cobalt par la MMP-Fe/Al.

diffusion intraparticulaire		
Ki ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	C (mg g^{-1})	R^2
0,011	0,281	0,988

Selon les résultats indiqués dans le tableau 8, la modélisation présente une multilinéarité, signifiant l'existence d'une évolution dans le processus d'adsorption (figure 33). D'après Kavitha et Namasivayam (2008) [47] la première étape correspond à une limitation par diffusion intraparticulaire. La seconde phase, marquée par un ralentissement de l'évolution de q_t correspond à la phase d'équilibre due à l'appauvrissement de la solution en soluté (en ions Co^{2+}).

II.2.3. Effet de rapport adsorbant/adsorbé :

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence du rapport adsorbant/adsorbé sur l'adsorption des ions Co^{2+} sur la MMP-Fe/Al sont : le volume de la solution du Co^{2+} à 10 ml, le temps de contact à 15 min, la vitesse d'agitation à 250 trs/min, le pH entre 6 et 6,5, la température à 22°C et on varie à la masse d'adsorbant.

Les résultats obtenus sont données dans la figure 33.

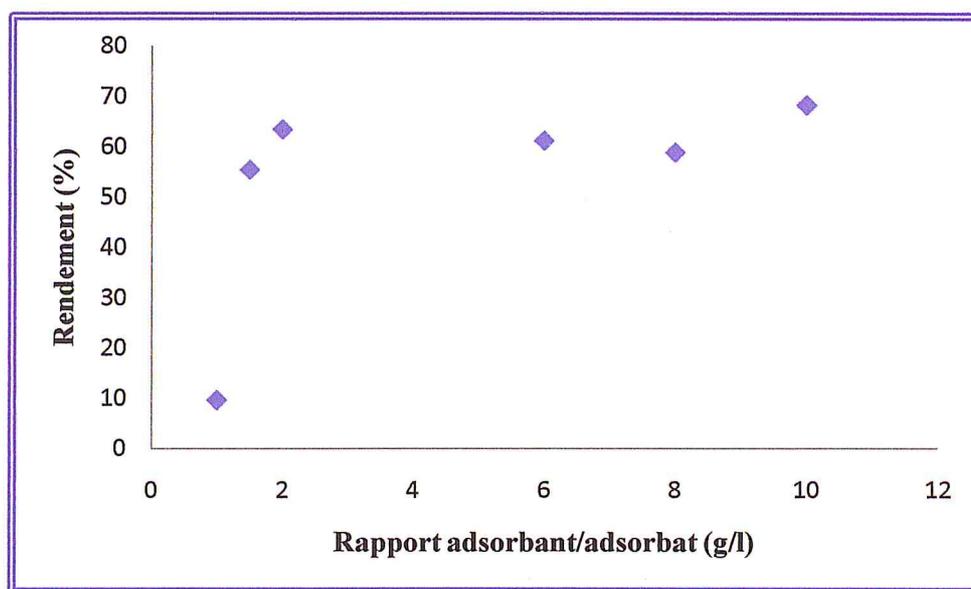


Figure 33 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption des ions Co^{2+} par MMP-Fe/Al.

Les résultats donnés dans la figure 33 montrent que le rendement de l'adsorption des ions du Co^{2+} augmente de manière significative avec les faibles rapports adsorbant/adsorbé jusqu'à atteindre une valeur de 63,5% pour un rapport adsorbant/adsorbé égal 2 g/l. Au-delà de cette valeur, cette augmentation devient très faible.

L'augmentation du rapport adsorbant/adsorbat influe positivement sur le rendement du processus d'adsorption, de par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs

II.2.4. Effet de la force ionique :

Dans cette étude, nous fixons à chaque fois le rapport adsorbant/adsorbat et le pH tout en faisant varier les concentrations initiales de NaCl à température (22°C) sous une agitation de 250 trs/min pendant 15 min.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 34.

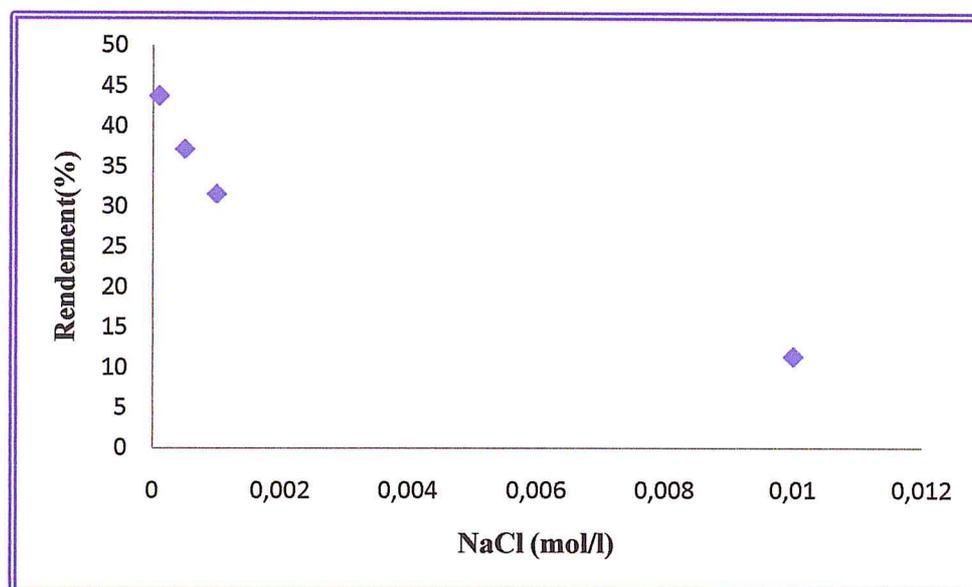


Figure 34 : Effet de la force ionique sur l'adsorption des ions Co^{+2} par MMP-Fe/Al.

Selon le graphe présenté dans la figure 34, nous remarquons que lorsque la masse initiale de NaCl passe de 0 à 0,01 mol/l, le taux d'élimination des ions Co^{2+} chute quand à lui de 43,8 à 11,4 %. Cette dernière est due à la présence des ions compétitifs (Na^+) ce qui affecte sur le rendement de l'adsorption des ions Co^{2+} .

II.2.5. Isotherme d'adsorption :

Nous avons établis l'isotherme d'adsorption en utilisant différentes masses en adsorbant pour une concentration constante en cobalt (30 mg/l) à pH entre 6 et 6,5 et à température ambiante (22°C).

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 35 :

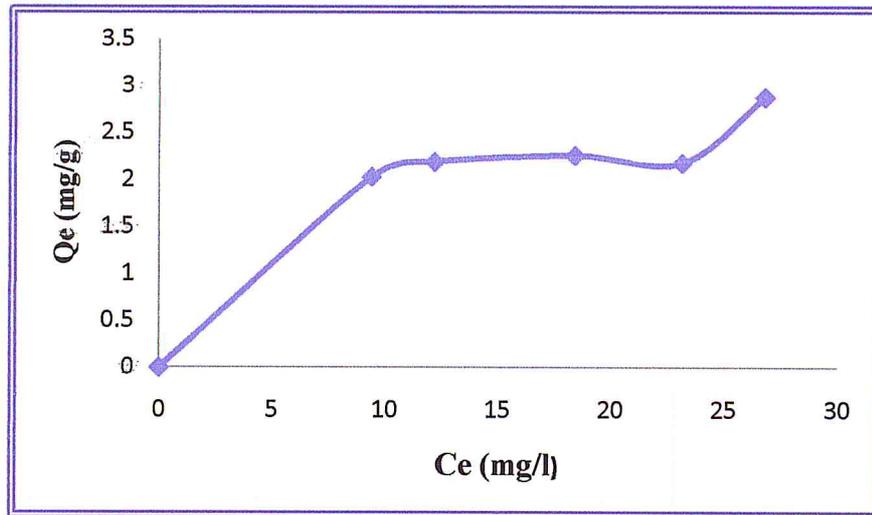


Figure 35: Isotherme d'adsorption des ions de Co^{2+} par MMP-Fe/Al.

Comme le montre la figure 35, l'isotherme d'adsorption des ions du Co^{2+} est du type S d'après la classification de Giles et al (1960) [27].

II.2.6. Modélisation d'isotherme :

La description d'adsorption a été réalisée en appliquant les transformées linéaires des modèles de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin. Ces modèles ont été décrits dans le paragraphe II.1.6.

● Modèle de Freundlich :

* Equation du modèle de Freundlich :

$$Q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (0 < 1/n < 1)$$

* La linéarisation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

La forme linéaire est représentée dans la figure 36.

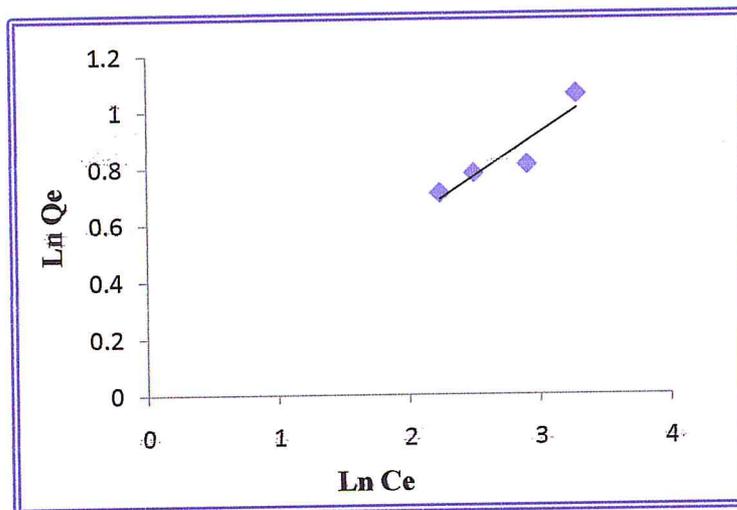


Figure 36 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich de MMP-Fe/Al.

On remarque que le facteur de corrélation calculé à partir de la forme linéaire de l'isotherme de Freundlich pour MMP-Fe/Al est égal R^2 à 0,88. Ce qui laisse supposer que ce modèle est moins applicable.

● Modèle d'adsorption de Langmuir :

* Equation du modèle de Langmuir:

$$Q_e = (Q_{\max} * K * C_e) / (1 + K * C_e)$$

* La linéarisation donne :

$$1/Q_e = 1/(Q_{\max} * K_L) * 1/C_e + 1/Q_{\max}$$

* Facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = 1/(1 + K_L * C_0)$$

La forme linéaire est représentée dans la figure 37.

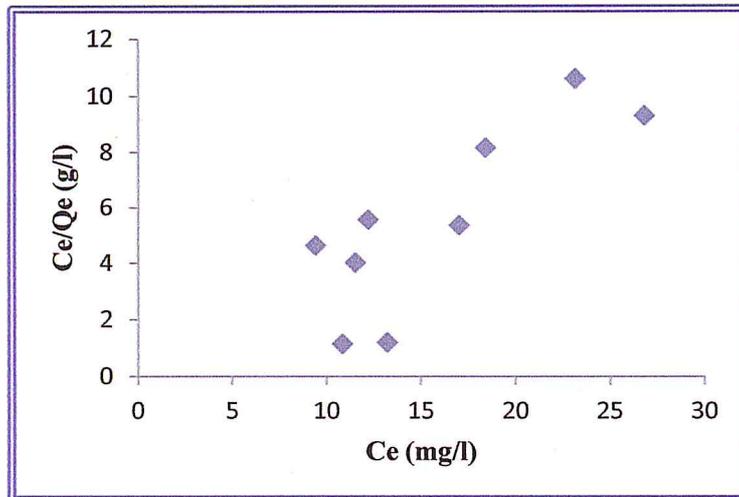


Figure 37 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir de MMP-Fe/Al.

Le modèle de Langmuir paraît n'est pas applicable dans le cas de l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe/Al. En effet, la figure 37 représente (C_e/Q_e) en fonction de (C_e) qui ne donne pas une forme linéaire.

● Modèle de Dubbin- Radushkevich (D-R) :

* Equation du modèle de D-R:

$$Q_e = Q_{\max} * \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

* La forme linéaire de l'équation de D-R s'écrit, elle est représentée dans la figure 38.

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_{\max}) - (\beta \varepsilon^2)$$

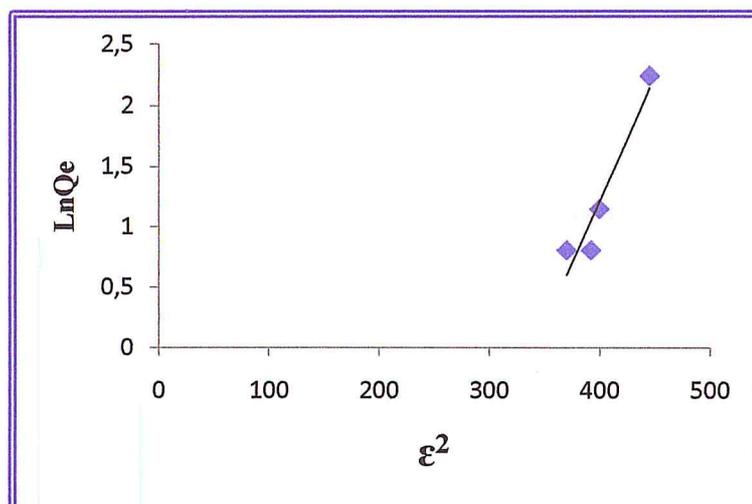


Figure 38 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin- Radushkevich de MMP-Fe/Al.

D'après le résultat obtenu pour le calcul de l'énergie moyenne d'adsorption E à partir de la figure 38. On déduit que le phénomène d'adsorption est de nature physique.

● Modèle de Temkin :

* Equation du modèle de Temkin:

$$\theta = Q_e/Q_{\max} = (RT)/(\Delta Q) * \ln K_T * C_e$$

* La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \ln C_e + [Q_{\max} (RT/ \Delta Q)] * \ln K_T$$

La forme linéaire est représentée dans la figure 39.

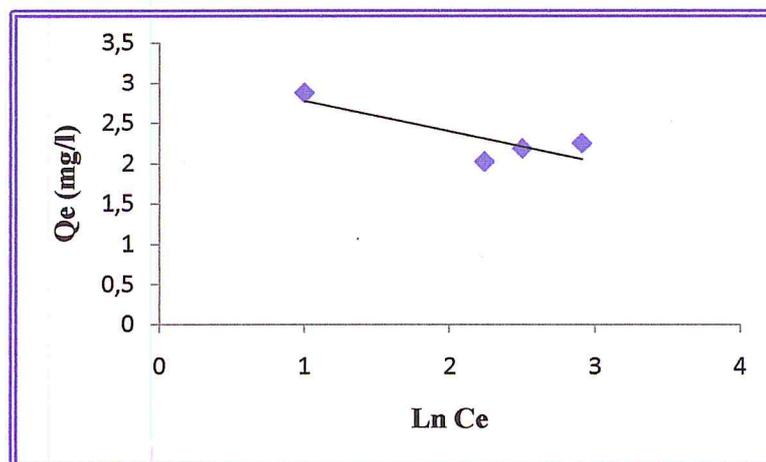


Figure 39: Forme linéaire de l'isotherme de Temkin de MMP-Fe/Al.

Chapitre 04 : Résultats et interprétations

Le facteur de corrélation R^2 est faible (0,8) ce qui laisse penser le modèle de Temkin est le moins applicable pour l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe/Al.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir des différents modèles utilisés sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau 9 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin pour le support adsorbant MMP-Fe/Al.

Modèle	Paramètres du modèle	
Freundlich	$1/n$	0,305
	K_F	1.004
	R^2	0,885
Dubbin-Radushkevich	Q_{max} (mg/g)	1090
	β (mol^2 / kJ^2)	0,20
	E (kJ/mol)	1,58
	R^2	0,916
Temkin	ΔQ (J/mol)	3,872
	K_T (l/mg)	1,520
	R^2	0,841

Le modèle de Freundlich nous informe sur l'intensité d'adsorption des ions du Co^{2+} sur la surface de l'adsorbant (MMP-Fe/Al). En effet, la valeur de $1/n = 0,345$ (<1) montré que l'adsorption des ions du Co^{2+} sur notre adsorbant est favorable.

Le modèle de Langmuir paraît ne pas être applicable dans le cas de l'adsorption du cobalt sur la MMP-Fe/Al.

D'après les valeurs des paramètres présentés dans le tableau 9, nous pouvons constater que le modèle de D-R décrit convenablement nos résultats d'adsorption avec un coefficient de corrélation R^2 égal 0,916. La caractéristique essentielle de ce modèle est de permettre le calcul de la valeur d'énergie d'adsorption. Dans notre cas, la valeur de cette énergie obtenue pour notre support adsorbant MMP-Fe/Al est 1,58 kJ/mol, inférieure à 8 kJ/mol, donc la physisorption domine le mécanisme de sorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin a permis de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ (3,872 kJ/mol) et le facteur K_T (1,52/mg). La valeur de ΔQ est positive ce qui signifie l'endothermicité de l'adsorption des ions du Co^{2+} par la MMP-Fe/Al.

*Conclusion
Générale*

Conclusion générale

Ce travail entre dans le cadre d'un mémoire de master, il nous a permis de maîtriser la synthèse des solides microporeux stable thermiquement. La Montmorillonite, préparée à base d'une terre brute appelée "Bentonite" provenant de gisement de M'zila région de Mostaganem, pontée au fer et au fer- aluminium présente des valeurs de distance basale et de surface spécifique remarquables.

Ces argiles pontées simples au fer (MMP-Fe) et mixtes fer-aluminium (MMP-Fe/Al). Sont utilisées dans l'adsorption du cobalt.

Pour caractériser les solides préparés, il est fait appel l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse par physisorption d'azote à 77 K.

L'analyse par DRX a montré que la distance basale de l'argile brute a diminuée de 15 à 12 Å environ, confirmant l'élimination de la phase cristalline. L'introduction du fer conduit à l'augmentation de la distance basale de 12 à 15Å. Cette augmentation montre la différence de taille entre le sodium et les polymères de fer intercalés. La présence mixte aluminium-fer permet l'augmentation de la distance basale de 16 à 18 Å. Pour les échantillons $Fe/Al < 1$ la distance basale est de 18,4 Å, elle correspond à la structure Keggin. Dans notre cas le fer se substitue à l'aluminium dans quelques sites de cette structure. Pour les échantillons ($Fe/Al \geq 1$) des ponts mixtes formés sont moins volumineux que ceux de Keggin, la distance basale est de 15 à 16Å.

Les résultats de l'analyse par IR-TF montrent :

- ✚ un déplacement de la bande Si-O de 1043 à 1054 cm^{-1} confirmant l'insertion des espèces pontantes.
- ✚ Les deux bandes situées à 769 cm^{-1} et l'autre à l'environ 533 cm^{-1} justifie la présence du fer en quelques sites de la structure Keggin résultat déjà trouvé par DRX.

Conclusion générale

La surface spécifique de la montmorillonite sodique d'environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$, augmente après son intercalation avec les polycations métalliques. Le pontage au fer permet d'obtenir des matériaux de grande surface spécifique (trois fois plus élevée que pour la MMT- Na^+).

La présence d'aluminium et de fer dans les piliers mixtes, avec des quantités moyennes à faibles, améliore sensiblement la surface spécifique ($163 \text{ m}^2/\text{g}$), et donne une distribution des piliers plus homogène que le fer seul.

Selon les résultats d'adsorption du cobalt sur nos deux supports synthétisés à base de fer (MMP-Fe) et fer-aluminium (MMP-Fe/Al), on remarque que :

Pour l'adsorbant à base de fer l'équilibre est atteint après 20 min avec un rendement de 64,2% à pH égal 6,4 avec un rapport adsorbant/ adsorbat de 2 g/l. dans ces même conditions l'adsorbant à base de fer-aluminium (MMP-Fe/Al) atteint l'équilibre, après seulement 15 min, avec un rendement similaire (65,4%).

La modélisation de la cinétique d'adsorption par les deux modèles tel que : pseudo-second-ordre et diffusion intraparticulaire sont fiables pour les deux matrices préparées (MMP-Fe et MMP-Fe/Al).

De plus, les deux adsorbants présentent une même allure d'isotherme de type S.

A la fin, les quatre modèles d'isotherme à savoir Freundlich, Langmuir, Dubbin-Radushkevich et Temkin sont appliqués. Il est constaté que le modèle de Freundlich et Temkin répondent mieux pour décrire le phénomène d'adsorption sur l'échantillon MMP-Fe (valeurs de facteur de corrélation plus élevées). Pour le solide MMP-Fe/Al le modèle de D-R décrit convenablement l'adsorption du cobalt.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : C Abdelouahab., H Ait Ammar, T.Z obretenov, A Gaid. (1987) « Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Ces du Cd et du Zn » Rev. Int. Sci. Eau, 3, 2, P 33 – 40.
- [2] : B Benguella, H Benaïssa « Cadmium removal from aqueous solutions by chitin » Wat. Res, (2002), P 36, P 2463 – 2474.
- [3] : Cousin S « Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation » thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France (1980).
- [4] : C Renaud, P Le Cloirec, G blanchard, G martin « Possibilité d'élimination de cations toxiques dans les eaux au moyen de clinoptilolite » TSM L'Eau, (1980), P 75, P 6, P 259 – 264.
- [5] : A.Chauvel, G.Monnier « Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes poses par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux ». C.R.Acad. Sci., 264, série D, (1967), P 1969-1972.
- [6] : S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1ère édition, Masson, Paris, (1963).
- [7] : R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950 (1945) 101.
- [8] : Elsinger et Peaver « Clay for petroleum and engineers », SEPM short course 22.Soc.Economic pateontologists and mineralogists, Tulsa. USA (1998).
- [9] : L. LE Pluart «Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).
- [10] : Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost « Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water » Spectrochimica Acta Part A (2007).
- [11] : F. Mokhtari-Belkhadem « Insertion des piliers mixtes Al-M (M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique : Alkylation du toluène par le chlorure de Benzyle », thèse doctorat, Université d'Oran (2006).
- [12] : M. Gautier « Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes » Thèse de doctorat, Université d'Orléans (1998).

Références bibliographiques

- [13] : S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, « Handbook of layered Materials », Marcel Dekker, Inc, New York, (2004), P 23.
- [14] : F. Bergaya, A. Aouad and T. Mandalia « Pillared Clays and Clay Minerals., in Handbook of Clay Science », F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Ed Elsevier, (2006), P 393- 422.
- [15] : F. Figueras « Pillared Clay as Catalysts ». Catal. Rev. Sci. Eng (1988), P 30, P 457.
- [16] : F. Bergaya « Matériaux argileux; structure, propriétés et applications » Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), P 511-537.
- [17] : Sarah Khirani « Procèdes hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).
- [18] : Lahav. N, Shani. U et Shabtai. J, « Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium montmorillonite», Clays Clay Miner, 26, (1978), P 107-115.
- [19] : Plee. D, Borg. F, Gatineau. L et J. J.Fripiat, « High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays», J. Am. Chem. Soc., 107, (1985), P 2362-2369.
- [20] : I.Heylen, C.Vanhoof « preadsorption of organic compounds on Iron oxid-pillared clays » Microporous Materials, vol.5, (1995), P 35-36.
- [21] : D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren «Preparation and characterization of hydroxy-Fe/Al pillared clays» Clays Clay Miner., vol.41, n°3, (1993), P 317-327.
- [22] : G. Kahr, F.T. Madsen., Appl. Clay. Sci, London, 2 (1995), P 327.
- [23] : G. Sposito, C.T. Jhonson., Clays and Clay Miner, 40 (1992), P 722.
- [24] : Bougdah Nabil « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite »mémoire de magister, Université 20 Août 55, Skikda (2007).
- [25] : W.J. Weber, B.M. Vanvliet, « In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase » Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [26] : Ubago-Perez R, Carrasco-Marin F, Fairen-Jiminez D, Moreno-Castilla « Granular C and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones. Microporous and Mesoporous materials » vol.92, (2006), P 64-70.

Références bibliographiques

- [27] : Giles C.H., MacEwan S.N., Nakhwa S.N. & Smith D « Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area solids », *Journal of Chemical Society*, (1960), P 3973-3993.
- [28] : Benbelkacem Nora « Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées » mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi ouzou (2012).
- [29] : Bouras Omar « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2003).
- [30] : D. Zhao « Synthesis and characterization of pillared clays containing mixed metal complexes » Ph.D.thesis. Jilin University. Chang Chung. P. R China (1990).
- [31] : Khouli Kheira « Préparation et caractérisation d'argile à piliers de chrome et de chrome-aluminium. Application à l'adsorption du cadmium » mémoire de magister, Université Saad Dahleb, Blida (2008).
- [32] : J. Madejova et P. Komadel, « Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods », *J. Clays and Clay minerals*, vol.49, (2001), P 410-432.
- [33] : L. Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saïb, O. Bekhti Mohammedi « Oxydation de l'hexanol-1 en présence du système montmorillonite-chrome ou chrome-aluminium/ TBHP », *J.Soc.Alger.Chim.* (2008), 18(2), P 193-208
- [34] : I. Pálinkó, A. Molnár, J. B. Nagy, J.-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, and I. Kiricsi, « Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors », *J.Chem. Soc Faraday Trans.*, vol.93, (1997), P.1591-1599.
- [35] : Karakassides. M.A, petridis. D et Gournis, « Infrared Reflectance Study of Thermally Treated Li- and Cs-Montmorillonites » *Clays Clay Miner*, vol.45, 5, (1997), P 649.
- [36] : Mingelgrin. U, Kliger. L, Gal. M et Saltzman. S « The effect of grinding on the structure and behavior of bentonite, clays and clay mineral », 26, (1978), P 299-307.
- [37] : A.L. Ahmad, S. Sumathi, B.H. Hameed « Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies » *Water Research* 39, (2005), P 2483-2494.
- [38] : B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary « Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies », *J. Hazardous Materials* 154, (2008), P 237-244.

Références bibliographiques

- [39] : Langmuir, I « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » Am. J. Chem. Soc. 38, P 2221-2295.
- [40] : Elvan Bascetin, Gulden Atun, « Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite » Applied Radiation and Isotopes 64, (2006), P 957–964.
- [41] : Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa, Jaime Romero-González, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey « Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) », J. Chem. Thermodynamics, 39, (2007), P 488–492.
- [42] : A. Slygin ; AA. Frumkin. Acta. Phys. Chim. URSS ; P 3, P 791.
- [43] : D. Xu, X.L. Tan, C.L. Chen and X.K. Wang « Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature » Applied Clay Science, (2007).
- [44] : Ararem Abderrahmane « étude de la rétention du radiocésium sur supports argileux modifiées à base d'une bentonite algérienne » mémoire de magister, Université Saad Dahleb, Blida (2008).
- [45] : S. Aksoyoglu « Sorption of U(VI) on granite ». Radioanal. Nucl. Chem. 134 2, (1989), P 393–403.
- [46] : Lei L., X. Li, X. Zhang « Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite » Separation and Purification Technology, (2008) P 58, P 359
- [47]: Kavitha D., C. Namasivayam « Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters » Chemical Engineering Journal, 2008, P 139, P 453.

Annexes

Annexe (1)

Techniques de caractérisation des adsorbants :

La caractérisation des échantillons préparés avec différentes méthodes et techniques (DRX, IRTF) permet de voir les transformations subites par la montmorillonite, avant et après pontage

1. Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter-distance réticulaire « d » d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau de rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

λ = Longueur d'onde de la source

d = Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ = Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n = Ordre de diffraction

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips, et de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'enregistrement des spectres est fait à une vitesse de (1 degré/ seconde), la plage 2θ balayée de 2° à 10° .

2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile.

Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage.

Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipée d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale 4000-400 cm^{-1} .

3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET)

La surface spécifique est calculée par la méthode de BET (Brunaur, Emmett, Teller) à partir de l'isotherme d'adsorption. Cette méthode repose sur le phénomène d'adsorption physique du gaz par le solide, et plus précisément sur la détermination du volume de gaz nécessaire pour couvrir une couche monomoléculaire, la totalité de la surface de l'échantillon.

Il existe plusieurs formes d'isotherme (elles mêmes fonctions de la texture du solide) et les lois les plus applicables pour calculer les différents paramètres texturales sont celles de Langmuir et BET.

Les mesures de surface ont été réalisées grâce à un appareil Micromeritics, automatisé et doté d'un logiciel ASAP 2010.

Annexe (2)

➤ Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire. Un apport d'énergie très important à l'aide d'une flamme conduit à une décomposition de l'échantillon à analyser.

La solution est pulvérisée dans une flamme où elle est transformée en vapeurs atomique. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée, en général la lampe à cathode creuse. La cathode est constituée par un échantillon de l'élément à doser (Cu, Zn, Mg, Pb ...); bombardée par des atomes d'un gaz (argon ou hélium). Émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.

Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

Pour des concentrations C faibles : $A = k C$

k est une constante de proportionnalité pour une température donnée et une longueur d'onde donnée.

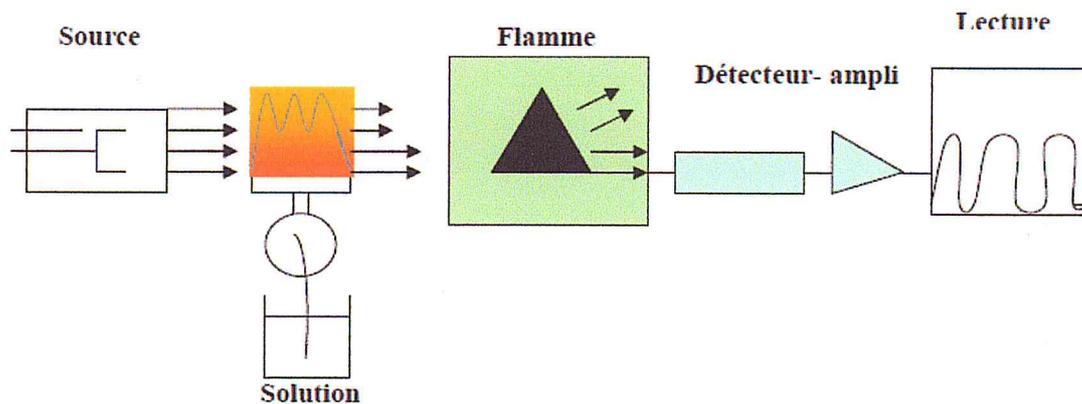


Figure 1 : Schéma du principe de la spectrométrie d'absorption atomique.

Annexes

Annexe (3)

3.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption :

Temps (min)	Rendement (%)	
	MMP-Fe	MMP-Fe/Al
0	0	0
5	-	-
10	61,6	63,5
15	63,2	65,4
20	64,2	62
60	64,8	-
90	65,6	-
120	65,6	64,7
180	66,7	68,1
240	64,5	62
300	64	62,8
360	62,5	-

3.2. Tableau récapitulatif de rapport adsorbant/adsorbat :

Rapport adsorbant/ adsorbat (g/l)	Rendement (%)	
	MMP-Fe	MMP-Fe/Al
1	31,9	9,7
1,5	42,7	55,5
2	64,8	63,5
4	62,4	-
5	64,4	-
6	69	61,2
8	-	58,9
10	-	68,3

3.3. Tableau récapitulatif de la force ionique :

[NaCl] (mol/l)	Rendement (%)	
	MMP-Fe	MMP-Fe/Al
0,0001	48,5	43,8
0,005	37,9	37,2
0,001	29,3	31,6
0,005	20,2	-
0,01	23,4	11,04

3.4. Tableaux récapitulatif de l'isotherme d'adsorption :

➤ MMP-Fe

C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
0	0
6,83	2,86
9,2	3,41
10,57	3,82
11,04	4,66
17,01	12,68
20,22	18,94

➤ MMP-Fe/Al

C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
0	0
9,41	2,03
12,2	2,19
18,41	2,256
23,16	2,18

3.5. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Freundlich :

➤ MMP-Fe

C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln Q_e$
9,20	3,41	2,22	1,23
10,59	3,82	2,36	1,34
11,04	4,66	2,4	1,54
17,01	12,68	2,83	2,54
20,22	18,94	3,01	2,94

Annexes

➤ MMP-Fe/Al

Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	LnCe	LnQe
18,41	2,256	2,24	0,71
12,2	2,19	2,5	0,78
9,41	2,03	2,91	0,81
26,81	2,88	3,29	1,06

3.6. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Dubbin- Radushkevich :

➤ MMP-Fe

Qe (mg/g)	ϵ	ϵ^2	Ln Qe
18,94	19,566	382,828	2,94
12,68	19,990	399,9	2,54
12,01	20,914	437,395	2,49
9,62	21,185	448,804	2,26
2,49	23,072	532,17	0,91

➤ MMP-Fe/Al

Qe (mg/g)	ϵ	ϵ^2	Ln Qe
9,43	21,097	445,083	2,24
2,18	19,233	369,908	0,81
3,17	19,990	399,6	1,15
2,256	19,796	391,881	0,81

Annexes

3.7. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Temkin :

➤ MMP-Fe

Ce (mg/l)	LnCe	Qe (mg/g)
4,84	1,58	2,49
6,83	1,92	2,86
10,57	2,35	9,62
11,67	2,46	12,01
20,22	3,01	18,94

➤ MMP-Fe/Al

Ce (mg/l)	LnCe	Qe (mg/g)
18,41	2,91	2,256
12,2	2,5	2,19
9,41	2,24	2,03

3.8. Tableaux récapitulatifs de modèle cinétique pseudo-second ordre :

➤ MMP-Fe

Rendement (%)	q _t (mg/g)	t (min)	t/q _t (min g/mg)
0	0	0	0
0,616	0,308	10	32,467
0,632	0,316	15	47,468
0,642	0,21	20	62,305
0,648	0,324	60	185,185
0,656	0,328	90	27439
0,656	0,328	120	365,85
0,667	0,333	180	540,54
0,645	0,327	240	733,944
0,64	0,32	300	937,5
0,625	0,312	360	1153,846



➤ MMP-Fe/Al

Rendement (%)	q_t (mg/g)	t (min)	t/q_t (min g/mg)
0	0	0	0
0,617	0,308	5	16,233
0,635	0,317	10	31,545
0,654	0,327	15	45,871
0,62	0,31	20	64,516
0,647	0,323	120	371,51
0,681	0,34	180	529,411
0,63	0,315	240	761,904
0,628	0,314	360	1146,496

3.9. Tableaux récapitulatifs de modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire :

➤ MMP-Fe

t (min)	$t^{0,5}$ (min ^{0,5})	q_t (mg/g)
10	3,162	0,308
15	3,872	0,316
20	4,472	0,321
60	7,745	0,324
90	9,486	0,328

➤ MMP-Fe/Al

t (min)	$t^{0,5}$ (min ^{0,5})	q_t (mg/g)
5	2,236	0,308
10	3,162	0,317
15	3,872	0,327
180	13,416	0,34