

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie Chimique

ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE DU COUPLE
(Cu/MOLECULE DE BTEX) SUR UNE MONTMORILLONITE
ORGANOPHILE PONTEE EN FER

Par

Samir CHAIBI

Devant le jury composé de :

Z. CHEMAT	MCA, U.S.D.B, Blida	Président
N. MOULAI MOSTEFA	Professeur, U de Médéa	Examineur
B. CHEKNANE	MCA, U.S.D.B, Blida	Examineur
O. BOURAS	Professeur, U.S.D.B, Blida	Rapporteur
K. CHANANE	MAA, U.S.D.B, Blida	Invité

Blida, Mars 2016

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة عوامل الامتزاز و الامتزاز التنافسي لمادة التوليان (Toluène) و كذا مادة النحاس بدلالة حموضة الوسط و النسبة المولية توليان / نحاس بواسطة طين جزائرية معدلة بواسطة المادة الفعالة CTAB (Bromure de cetyltrimethyl d'ammonium) للحصول على طين ذات خصوصية هيدروفوبية (Hydrophobique) و أورقنيلية (Organophilique).

نوعية المواد المستعملة تم تقييمها باستعمال حيود الأشعة السينية (DRX), الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و كذا المجهر الإلكتروني (MEB).

من خلال المعلومات و النتائج المتحصل عليها تم الاستنتاج بأن امتزاز التوليان ذو طبيعة فيزيائية بينما امتزاز النحاس ذو طبيعة كيميائية, أما حركية امتزاز المادتين فهي من الدرجة الثانية موافقة لما تم الحصول عليه من قبل. نتائج الامتزاز التنافسي لمادة التوليان مع النحاس برهنت أن هذا الأخير يمكن أن يزيد في قدرات امتزاز التوليان خاصة إذا كان بنسب مولية صغيرة.

النتائج المتحصل عليها تم تطبيقها باستعمال نماذج لونغمير (Langmuir) و فروندليتش (Freundlich) و كذا نموذج DRM حيث إن نموذج فروندليتش هو الأكثر مطابقة للنتائج التجريبية ($R^2 > 0,96$).

الكلمات المفتاحية : امتزاز, امتزاز تنافسي, توليان, لونغمير, فروندليتش, DRM

RESUME

L'objectif de ce travail est l'étude des paramètres de l'adsorption de toluène en systèmes monocomposés puis en compétition avec le cuivre en fonction du pH et du rapport molaire Toluène/Cuivre sur une montmorillonite algérienne intercalée au fer et modifiée par des molécules de bromure de cetyltrimethyl ammonium.

Les matériaux préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les cinétiques d'adsorption de toluène et de cuivre sont de deuxième ordre. L'adsorption de toluène est type physique alors que celle de cuivre est chimique. En systèmes binaires (Toluène/Cuivre), les résultats obtenus montrent que le cuivre peut favoriser l'adsorption de toluène notamment pour des faibles rapports molaires.

Les résultats modélisés par les modèles de Langmuir, Freundlich et DRM montrent que le modèle de Freundlich s'adapte mieux aux résultats expérimentaux avec des coefficients d'ajustement très élevés ($R^2 > 0,96$).

Mots clés: Adsorption, Co-adsorption, Toluene, Langmuir, Freundlich, DRM

ABSTRACT

The objective of this study consists in adsorption of toluene in simple-component system and also in competition with the copper as a function of pH and the molar ration Toluene / copper onto an Algerian montmorillonite intercalated and modified by the cetyltrimetyl ammonium bromide in order to obtain a hydrophobic and organophylique clay.

Used materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IRTF) and scanning electron microscopy (SEM).

From data treatment, toluene adsorption is physical, whereas, the adsorption of copper is chemical. The kinetic of toluene and copper adsorption is second order. The isotherms adsorption of toluene can be described both by Freundlich and DRM models. In system binary, obtained results show that the copper can favor the adsorption of toluene particularly at low ratio.

The results of adsorption are adjusted using the Langmuir, Freundlich and DRM models where Freundlich model is the most adequate ($R^2 > 0,96$).

Key words: Adsorption, Co-adsorption, Toluene, Langmuir, Freundlich, DRM

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Omar BOURAS, Professeur à l'université de Blida 1 qui a accepté de m'encadrer dans ce mémoire et en me soutenant tout au long de son élaboration. Je le remercie pour le temps qu'il a accepté de me consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé malgré toutes les difficultés rencontrées et merci surtout pour votre patience.

Je remercie profondément Monsieur Kamel CHANANE, Chargé de Cours, à l'université de Blida 1 pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici toute ma profonde gratitude.

Je tiens également à exprimer à tous les deux ma reconnaissance pour les qualités humaines, la rigueur scientifique et les précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. Soyez assuré de toute mon estime et de mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à M. Zoubida CHEMAT, Maître de Conférences à l'université de Blida 1 pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury et pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour cette étude.

Que Monsieur Nadji MOULAI-MUSTFA, Professeur de l'Université Yahia FARES de Médéa, reçoit également mon entière reconnaissance pour m'avoir consacré du temps et avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Benamar CHEKNANE, Maître de Conférences à l'université de Blida 1 en acceptant de juger ce travail en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier également M. Taous BENFOUDIL et M. Khadija ELACHEACHE, Responsables au laboratoire de recherche de la faculté des sciences de l'université de Blida 1, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses d'absorption atomique.

Mes remerciements vont également à Nefissa TERADI-KEBIR, Ingénieur de laboratoire d'analyses de l'université de Blida 1 pour son aide précieuse.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du laboratoire de traitement des eaux du département de Génie des Procédés de l'université de Blida 1 où ce travail a été réalisé en particulier M. Faiza ZERMANE, Maitre de conférences pour ses précieux conseils.

Je ne pourrais terminer cette page de remerciements sans y associer mes parents et toute ma famille.

TABLES DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	4
TEBLES DES MATIERES.....	6
LISTE DES FIGRES ET DES TABLEAUX	11
INTRODUCTION.....	14
CHAPITRE I	16
ADSORPTION.....	16
I.1. Définition.....	16
I.2. Types d'adsorption.....	17
I.2. Adsorption physique.....	17
I.2. Adsorption chimique.....	17
I.3. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	18
I.3.1. La nature de l'adsorbat.....	18
I.3.2. Les caractéristiques physiques de l'adsorbant.....	19
I.3.3. Les caractéristiques de milieu.....	21
I.4. Paramètres d'adsorption.....	22
I.4.1. Cinétique et mécanisme d'adsorption.....	22
I.4.2. Isothermes d'adsorption.....	26
I.4.3. Modélisation de l'adsorption.....	28
1- Cas d'un corps pur.....	29

a) Modèle de Langmuir.....	29
b) Modèle de Freundlich.....	30
c) Modèle de Temkin.....	31
d) Modèle d'Elovich.....	32
e) Modèle de de Dubinin-Radushkevich (D-R)	32
f) Modèle de Redlich-Peterson	33
g) Modèle de Langmuir-Freundlich.....	33
h) Modèle de Sips ou Koble-Corigan	34
2- Cas des mélanges binaires.....	34
a) Modèle compétitif de Freundlich généralisé.....	35
b) Modèle compétitif de Langmuir généralisé.....	35
c) Modèle de Langmuir-Freundlich généralisé	36
I.5. Adsorbants :.....	36
I.5.1. Charbon actif.....	37
I.5.2. Zéolites.....	37
I.5.3. Les gels de silice.....	38
I.5.4. Alumine activée	39
I.5.5. Adsorbants à base de polymères.....	39
I.5.6. Argiles.....	39
CHAPITRE II	41
ARGILES.....	41
II.1. Définition.....	41

II.2. Structure des argiles.....	43
II.3. Propriétés des argiles.....	45
II.4. Classification des minéraux argileux.....	46
II.5. Les smectites.....	47
II.6. Bentonite et montmorillonite	49
II.7. Adsorption sur argiles	51
II.8. Modification des argiles.....	53
II.8.1. Activation chimique.....	53
II.8.2. Intercalation et pontage.....	56
CHAPITRE III	59
PARTIE EXPERIMENTALE.....	59
III.1. Préparation des adsorbants.....	59
III.1.1. Purification de l'argile.....	59
III.1.2. Préparation de la solution pontante à base de fer.....	60
III.1.3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux.....	61
III.1.4. Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux.....	62
III.2. Méthodes de caractérisation.....	63
III.2.1. Diffraction par rayon X.....	63
III.2.2. Infrarouge.....	64
III.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	65

III.2.4. Détermination de point de charge nulle PZC.....	65
III.3. L'adsorption.....	67
III.3.1. Choix des adsorbants.....	67
a) Toluène.....	67
b) Cuivre.....	68
III.3.2. Analyse par UV/Vis.....	69
III.3.3. Cinétique de l'adsorption.....	71
III.3.3. Isothermes de l'adsorption.....	72
a- Système mono-composés simples (toluène seul).....	72
b- Système binaire (Toluène / Cuivre).....	72
III.3.4. Test de régénération.....	73
III.3.5. Comparaison avec des adsorbants industriels.....	73
CHAPITRE IV	74
RESULTATS ET DISCUSSION	74
IV.1. Résultats de caractérisation.....	74
IV.1.1. Caractéristiques de la solution pontante.....	74
IV.1.2. Caractérisation des adsorbants.....	75
IV.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	75
IV.1.2.2. Spectrophotométrie IR.....	76
IV.1.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	77
IV.1.2.4. Point de charge nulle PZC.....	78

	10
IV.2. Résultats d'adsorption.....	79
IV.2.1. Cinétique d'adsorption.....	79
IV.2.1.1. Ordre de la cinétique.....	81
IV.2.1.2. Nature d'adsorption.....	84
IV.2.1.3. Application de modèle de diffusion.....	85
IV.2.2. Isothermes d'adsorption.....	87
a) Cas de système à mono-soluté.....	87
1) Toluène seul.....	87
2) Cuivre seul.....	91
b) Cas de système binaire.....	92
1- Taux d'élimination de cuivre.....	92
2- Isothermes d'adsorption de toluène en système binaire.....	93
IV.2.3. Test de régénération.....	96
IV.2.4. Etude comparative.....	97
CONCLUSION.....	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	101
APPENDICES	
A- Liste des symboles et des abréviations.	
B- Protocole de la préparation de supports utilisés.	

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure I.1. Schéma montrant le phénomène de l'adsorption physique.

Figure I.2. Représentation schématique des différents types de pores.

Figure I.3. Schéma présentant le mécanisme d'adsorption.

Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide.

Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux.

Figure II.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.

Figure II.2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Figure II.3 : Structure de la montmorillonite d'après Grim (1968).

Figure III.1 : Schéma du tensioactif et d'une goutte de phase dispersée d'une émulsion inverse.

Figure III.2 : Spectre UV de Toluène.

Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de Toluène.

Figure IV.1 : Spectres DRX des adsorbants préparés.

Figure IV.2 : Spectres IR de différentes matrices préparées.

Figure IV.3 : Images MEB des supports argileux.

Figure IV.4 : Détermination de point de charge nulle de Mont-Fe-CTAB.

Figure IV.5 : Cinétiques d'adsorption de deux solutés.

Figure IV.6 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre.

Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de toluène; données expérimentales et points théoriques obtenues par modélisation selon le modèle de pseudo-second ordre.

Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de cuivre; données expérimentales et points théoriques obtenues par modélisation selon le modèle de pseudo-second ordre.

Figure IV.9 : Application de modèle d'Elovich.

Figure IV.10 : Application de modèle de diffusion intra-particulaire.

Figure IV.11 : Application de modèle de diffusion extra-particulaire.

Figure IV.12 : Isothermes d'adsorption de Toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents pH.

Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption de Toluène sur Mont-Fe à différents pH.

Figure IV.14. : Taux d'élimination de cuivre $R= 0,1$.

Figure IV.15 : Taux d'élimination de cuivre $R= 1$.

Figure IV.16 : Taux d'élimination de cuivre $R= 10$.

Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents rapports et à $\text{pH} = 6$.

Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe à différents rapports à $\text{pH} = 6$.

Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents rapports et à $\text{pH} = 3$.

Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe à différents rapports et à $\text{pH}=3$.

Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption de toluène à $\text{pH}=6$ sur la matrice Mont-Fe-CTAB initiale et régénérée.

Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption de toluène à pH=6 sur la matrice Mont-Fe-CTAB, charbon actif et gel de silice.

Tableau III.1 : Caractéristiques de la bentonite brute.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de toluène.

Tableau IV.1 : Caractéristiques de la solution pontante.

Tableau IV.2 : Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.

Tableau IV.3 : Constantes de cinétiques d'adsorption de toluène pour les modèles de diffusion intra et extra-particulaire.

Tableau IV.4 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de toluène à différents pH.

Tableau IV.5 : Paramètres de D-R pour l'adsorption de toluène à différents pH.

INTRODUCTION

La pollution des eaux de diverses natures et de diverses origines se manifeste sous plusieurs formes. Elle peut être d'origine microbiologique (bactéries...), organique (composés phénoliques, BTEX...) ou d'origine minérale à travers les rejets contenant des ions métalliques.

Les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) sont des composés organiques volatils de la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Ces composés majeurs de la pollution atmosphérique urbaine participent aussi à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone. Selon l'OMS (L'organisation mondiale de la santé) [1], le benzène fait partie des substances très toxiques et cancérigènes vis-à-vis de l'Homme. De par leur toxicité importante, l'étude de leur élimination devient donc très importante.

Pour leur part, les métaux lourds sont, eux aussi, considérés aujourd'hui comme des polluants dangereux et de plus en plus préoccupants. Les effluents industriels contiennent presque toujours des métaux toxiques même à des faibles concentrations et ont la capacité de se bioaccumuler tout au long de la chaîne alimentaire.

Du point de vue protection de l'environnement, les instances internationales imposent des normes et des concentrations maximales admissibles pour chaque type de polluant.

N'étant pas fermentescibles, l'élimination de ces composés même à l'état de traces demeure un problème difficile car ils traversent souvent sans modification les systèmes chimiques d'épuration [2].

Du point de vue traitement, les méthodes physico-chimiques et biologiques sont souvent utilisées pour éliminer les BTEX et/ou les métaux lourds. Dans ce contexte, l'adsorption est souvent utilisée à cause de la simplicité des conditions opératoires.

Dans le domaine du traitement par adsorption sur argiles, plusieurs études [3-6] ont montré l'intérêt que peuvent présenter les argiles modifiées comme matériaux adsorbants

et échangeurs d'ions. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la possibilité d'échange de cations, les stabilités mécanique et chimique élevées, la variété en propriétés structurales et surfaciques et par une large disponibilité dans la nature.

Notre travail qui fait suite aux différentes tâches au niveau du laboratoire eau, environnement et développement durable, consiste à étudier l'influence des ions de cuivre sur l'adsorption d'une molécule de BTEX (Toluène) en utilisant une argile organophile pontée en fer.

Ce présent travail est divisé en deux grandes parties :

La première partie est consacrée à la préparation et la caractérisation des adsorbants.

La deuxième partie consiste à utiliser les matrices préparées sur l'adsorption de toluène en présence du cuivre ; en système mono-soluté et en système binaire en étudiant aussi l'influence du pH de la solution pour différentes conditions.

CHAPITRE I

ADSORPTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [7].

I.1. Définition :

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat présente dans une solution est extraite de la phase liquide ou gazeuse et viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (sol, charbon actif, zéolite, oxyde métallique, résidus divers) selon divers processus plus ou moins intenses [8-11].

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz [12]. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [13].

La réaction adsorbant-adsorbat peut être présentée de la manière suivante : [14]



Elle peut se produire en systèmes mono-composés simples ou multi-composés. Dans les systèmes multi-composés (notamment dans les mélanges binaires), l'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple en compétition avec l'adsorbat principal, en solution aqueuse, pourrait modifier complètement les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Dans de tels mélanges binaires, des interactions compétitives pourraient

apparaître entre les adsorbats qui modifieront, par conséquent, les performances du matériau adsorbant utilisé [15].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre liquide-vapeur. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont diverses, elles concernent la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc... [11].

I.2. Types d'adsorption:

Selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être physique ou chimique.

I.2.1. L'adsorption physique ou la physisorption :

C'est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption [10]. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals [9] et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [8]. Elle est réversible et peu spécifique, rapide, généralement limitée par les phénomènes de diffusion et elle peut se faire en plusieurs couches sans modification de la structure moléculaire. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible et la désorption peut donc être totale [8-10].

I.2.2. L'adsorption chimique ou la chimisorption:

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et les groupements chimiques présents à la surface d'adsorbant [9, 10]. Elle est basée sur des forces de natures covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les effets sont souvent irréversibles et lentes. Elle est très spécifique et

plus exothermique que la physisorption (Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée) (40 à 200 kJ.mol^{-1}) [8, 14].

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [11].

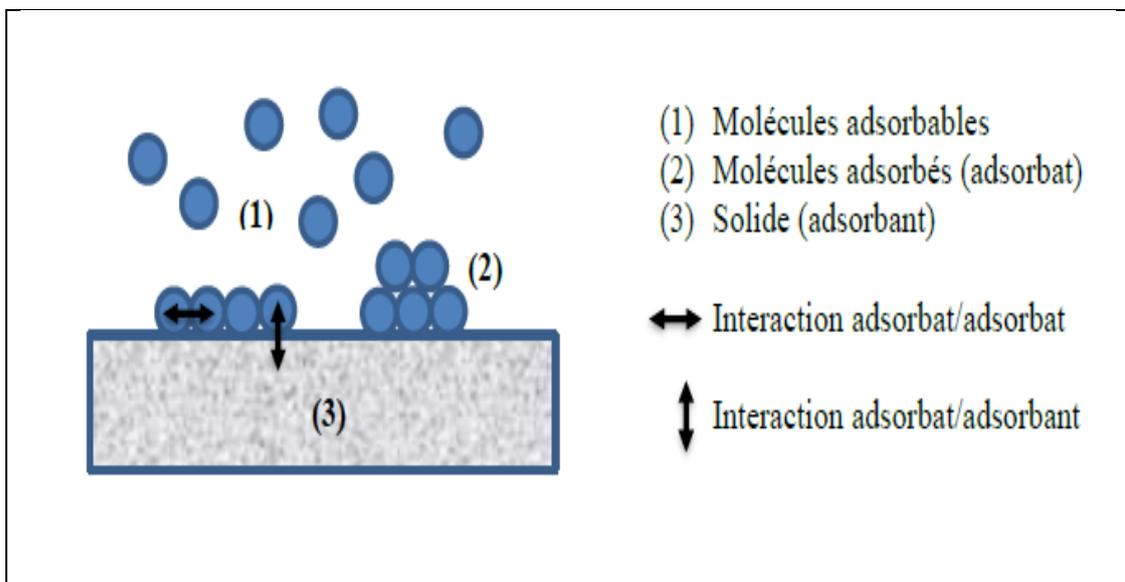


Figure I.1. Schéma montrant le phénomène de l'adsorption physique [10].

I.3. Facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

I.3.1. La nature de l'adsorbat :

a) Solubilité de soluté :

La capacité d'adsorption d'un soluté est, d'une manière générale, inversement proportionnelle à sa solubilité dans le solvant à partir de laquelle l'adsorption se produit, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [14, 16]. Une

solubilité plus forte se traduit, dans la plupart des cas, par des forces plus importantes reliant le soluté au solvant et qui conduirait à une adsorption plus faible.

b) Taille de la molécule :

La taille de la molécule (ou la masse molaire) a également un effet plus important sur le taux d'adsorption puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les pores les plus petits [14].

c) Polarité :

Un soluté polaire a plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (Hydrocarbures, dérivés colorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles [16].

I.3.2. Caractéristiques physiques de l'adsorbant :

a) Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'une gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure I.2).

La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [16].

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Micropores de diamètre inférieur à 2 nm;
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm;
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption de solide : ils représentent presque la totalité de la surface Offerte à l'adsorption [10, 11].

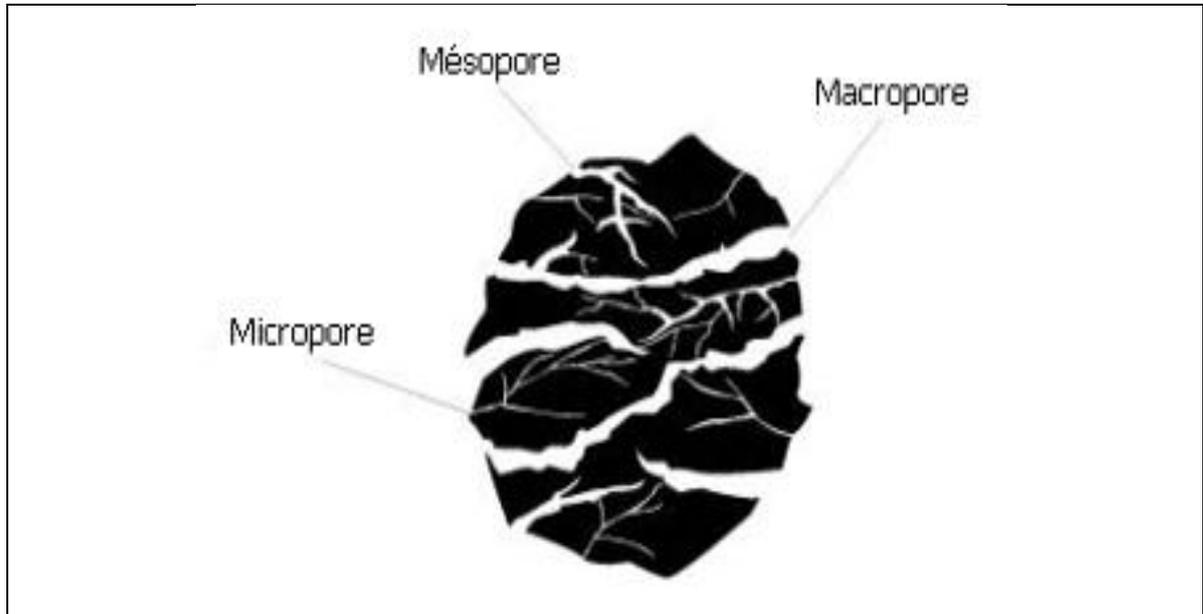


Figure I.2. Représentation schématique des différents types de pores [10].

b) Surface spécifique des adsorbants :

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée q_{ads} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné. La molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. A cet effet, il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante [10, 17].

La surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale

disponible à l'adsorption. Elle peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [16].

I.3.3. Caractéristiques du milieu (pH, température, composition de milieu...) :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plus part des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption des argiles pontées [16].

Dans la littérature, plusieurs travaux montrent que le pH et la concentration sont des facteurs très important dans le phénomène d'adsorption.

Dans ce contexte, F. Bouchemal et al. (2007) [18] ont étudié l'élimination de la tyrosine «acide aminé aromatique polaire» par adsorption sur charbon actif en poudre CAP et en grain CAG en étudiant la cinétique d'adsorption et l'influence des différents paramètres à savoir le pH du milieu, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de la tyrosine.

Les résultats obtenus ont montré que les meilleurs rendements d'élimination s'obtiennent lorsqu'il s'agit d'un milieu tamponné voisin de la neutralité (pH=6), les rendements s'améliorent lorsque la masse de charbon augmente. Ils ont trouvé aussi que la tyrosine est fortement adsorbée à des concentrations moyennes. Par ailleurs, en utilisant un charbon actif en poudre, ils ont obtenu des rendements mieux qu'en utilisant un charbon en grain.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [11].

La composition de milieu joue aussi un rôle très important sur l'adsorption, c'est dans ce contexte que J. Ayele et al. [19] en 1990 ont étudié l'influence d'un tensioactif

anionique qui est le dodesylsulfate (DDS) sur l'adsorption des acides humique (AH) sur un charbon actif en poudre (CAP).

Ils ont trouvé que le DDS défavorise l'adsorption des acides humiques surtout dans des milieux plus en plus basiques mais après une certaine concentration et une valeur de pH, le DDS n'influe plus.

Les résultats obtenus montrent aussi que l'introduction des solutés joue un rôle très important dont l'augmentation de la concentration de DDS diminue l'adsorption des AH et l'inverse. Cela implique une compétition de l'adsorption entre le DDS et les AH sur des sites identiques où ils ont constaté que le DDS ayant une meilleure affinité pour le charbon actif. Ils ont constaté également qu'il y'avait aussi une compétition cinétique où la vitesse d'adsorption de DDS étant plus rapide que celle des AH rendant les sites disponibles moins accessibles pour ces derniers. Ainsi donc, une saturation de CAP avec le DDS peut même conduire à une inhibition totale de l'adsorption des AH. Par contre, l'adsorption préalable des AH sur le CAP diminue l'adsorption de DDS sans l'inhiber totalement et semble même créer par la suite des sites supplémentaires pour l'adsorption de DDS. Ces résultats ont permis de conclure qu'il n'y a pas de formation des complexes DDS-AH.

I.4. Paramètres d'adsorption :

I.4.1. Cinétique et mécanisme d'adsorption :

Les mécanismes chimiques de l'adsorption et la nature des surfaces adsorbantes ne peuvent pas être déduits par l'analyse des isothermes. Etant empiriques, les équations des isothermes d'adsorption ne peuvent pas être interprétées pour indiquer un mécanisme d'adsorption particulier [20].

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption.

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau [9, 16], mais elle est n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations. L'adsorption est un

phénomène de surface qui est souvent utilisée pour décrire le transport du solvant dans le fluide, le transfert dans le solide et l'interaction soluté-solide [15].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [10]. Il s'effectue selon une succession de quatre principales étapes comme l'indique la figure (I.3).

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

Chacune de ses étapes peut contrôler la cinétique globale d'adsorption et peut être limitant [14].

a) Transfert externe (extra-particulaire) (diffusion externe) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires par exemple [10].

L'expression cinétique très souvent citée et utilisée pour décrire l'étape de diffusion externe est celle du modèle de transfert de masse basé sur la loi de Fick, donnée par la relation suivante [14] :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = K \left(\frac{a}{V} \right) t = K' t \quad (\text{I.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/l);
- a : Air de l'interface solide/liquide (m^2);
- V : Volume de la solution (l);
- K : Coefficient de transfert externe ($m \cdot \text{min}^{-1}$).

La courbe $\ln [(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)]$ en fonction de temps nous permet de savoir si la diffusion externe est l'étape déterminante de l'adsorption.

b) Transfert interne :

Souvent appelé aussi intra-particulaire ou diffusion interne dans le cas du transfert de matière interne, le soluté migre d'abord à l'intérieur des pores, au sein du liquide intra-particulaire avant d'être adsorbé. Cette diffusion dépend de plusieurs paramètres notamment ceux liés aux diamètres des pores de l'adsorbant et à la taille de l'adsorbat [14]. En général, on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion à la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées [10].

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont basé sur les résultats des travaux de Weber et Morris (1963) qui sont parvenus à déterminer la vitesse d'adsorption de certains composés aromatiques simples sur charbon actif en appliquant la relation suivante [14] :

$$q_t = K_p t^{0,5} \quad (\text{I.2})$$

Où les paramètres suivants représentent :

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

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

c) Cinétique d'adsorption intrinsèque (réaction de surface) :

Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique [10].

Les modèles les plus souvent cités dans la bibliographie sont ceux liés aux lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, développée par **Lagergren**, est de la forme:

$$q_t = q_e (1 - e^{-Kt}) \quad (\text{I.3})$$

Où :

- q_t et q_e (mg/g) représentent respectivement les quantités de solutés adsorbés à l'équilibre et à l'instant «t»;
- k (min^{-1}) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de **Ho** et **Mckay** est la suivante :

$$q = \frac{q_e^2 k' t}{(1 + q_e k' t)} \quad (\text{I.4})$$

Où : k' (mg/g. min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

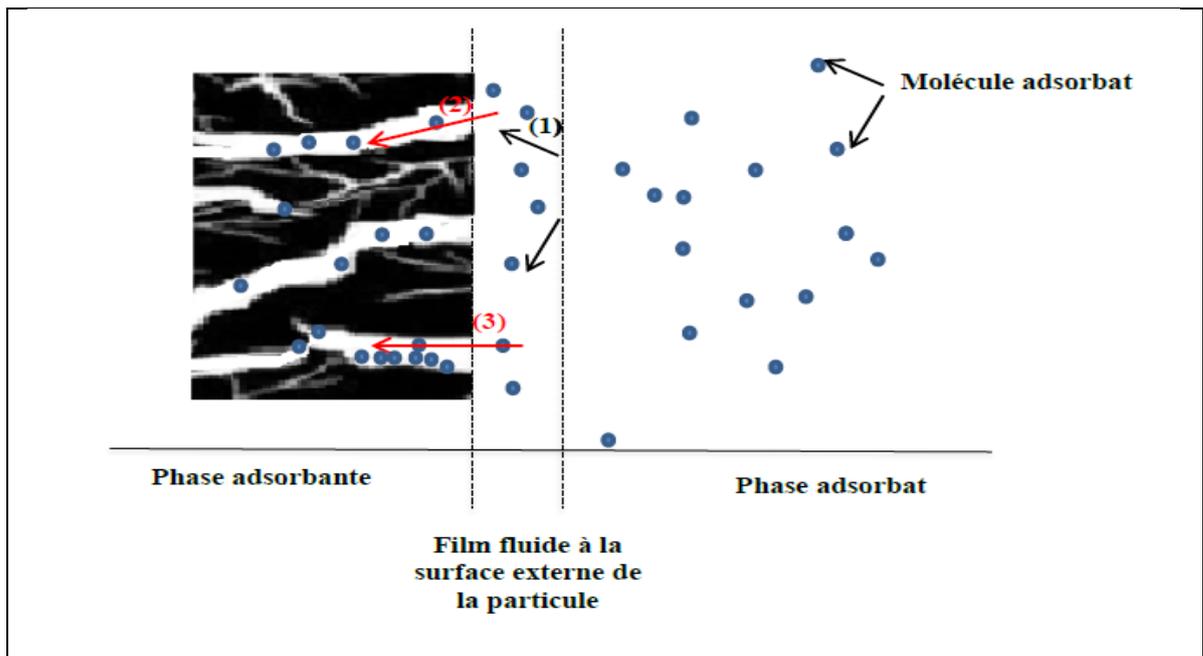


Figure I.3. Schéma présentant le mécanisme d'adsorption.

I.4.2. Isothermes d'adsorption :

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption [11].

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse. Il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant afin de concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption peuvent être également définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution en présence du solide, soit un équilibre adsorbat-adsorbant [9, 11, 21].

La relation obtenue est appelée «isotherme d'équilibre» à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Le bilan de matière entre les deux phases donne l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) (C_0 - C_e) + q_0 \quad (\text{I.5})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- V : Volume de solution (l);
- m : Masse de solide adsorbant (g);
- C₀ : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mol/l);
- q₀ : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide (généralement nulle ou négligeable) (mg/g).

L'utilisation d'isothermes d'équilibre permettra de diagnostiquer la nature du phénomène de l'adsorption. [14].

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles) : S, L, H et C. Les sous-groupes de chaque type concernent le comportement aux concentrations élevées, la liste n'étant pas exhaustive [14, 22].

- la forme H, dite de «haute affinité»;
- la forme L, dite de «Langmuir»;
- la forme C, dite de «partition constante»;
- la forme S, dite «sigmoïdale».

Les formes «L» et «H» sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [9, 15, 21].

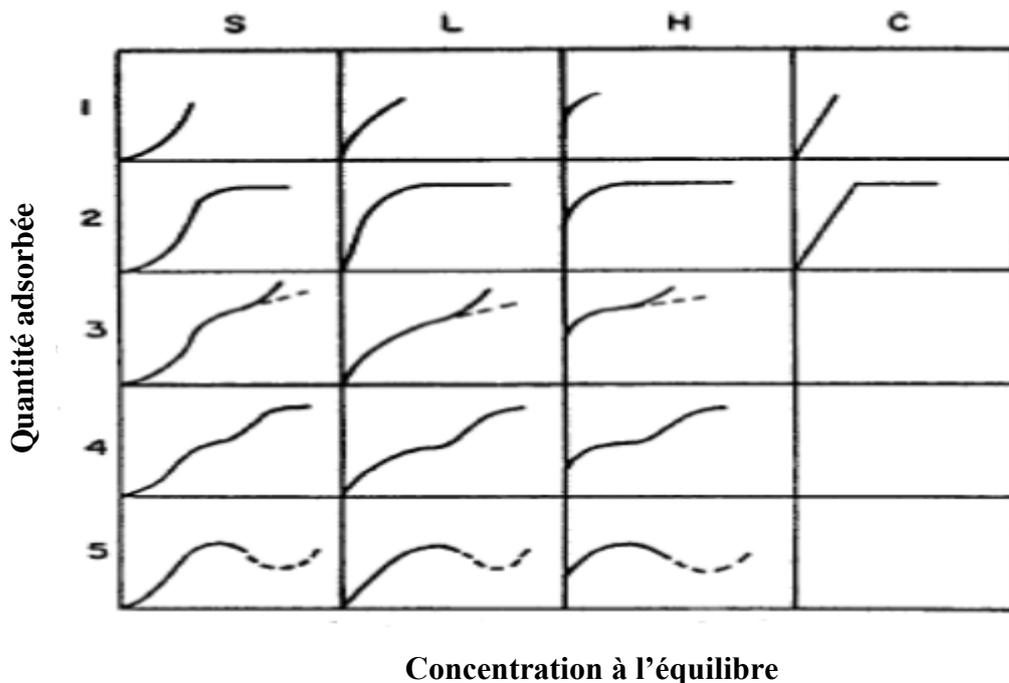


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

(Giles C.H. *et al.*, 1974) [9].

L'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées.

L'isotherme de type L (isotherme de Langmuir) suggère une saturation progressive du solide. Les isothermes de Langmuir permettent d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques (ou les deux) entre les molécules de solutés et l'adsorbant.

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type L, pour lequel la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.

Enfin, l'isotherme de type C, décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour l'adsorbant. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante, quelle que soit la concentration [9, 23]. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [21].

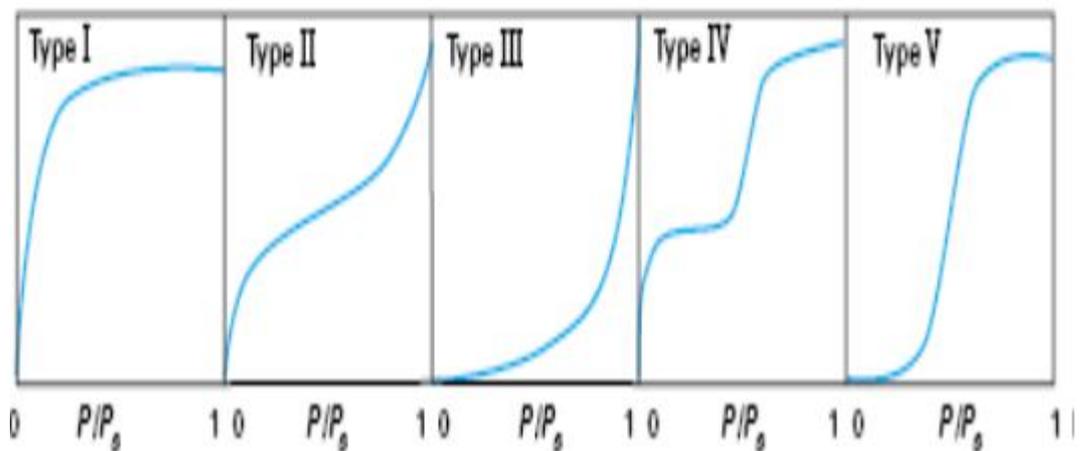


Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux [11].
(P_0 est la pression de vapeur saturante)

I.4.3. Modélisation de l'adsorption :

La modélisation de l'adsorption (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques plus ou moins complexes, l'équilibre existant entre la phase fluide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase fluide jusqu'à les sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné [15, 22].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbant. L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption [24].

I.4.3.1. Cas d'un corps pur :

a) Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [12], elle repose sur les hypothèses suivantes :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée);
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre les molécules adsorbées) [25].

Il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [14].

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

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Pour les liquides} \quad (\text{I.6})$$

$$q_e = q_m \frac{K_L P_e}{1 + K_L P_e} \quad \text{Pour les gaz} \quad (\text{I.7})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- q_e : Quantité d'adsorbat retenue par le solide (mol.g^{-1} adsorbant);
- q_m : Capacité maximale d'adsorption (mol.g^{-1} adsorbant).

- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption (rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption, il dépendant de la température) dite constante de Langmuir (l.mol^{-1}) ou (l.mg^{-1});
- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mol.l^{-1}) ou (mg.l^{-1}) [8, 14].

Le développement de cette équation conduit à une forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{C_e} \right) \left(\frac{1}{K q_m} \right) \right] + \left[\frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{I.8})$$

C'est une équation d'une droite de pente ($1/q_m K$) et d'ordonnée à l'origine ($1/q_m$).

b) Modèle de Freundlich :

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées), Le modèle simple et empirique de Freundlich (1926) est le plus communément utilisé [8, 21].

La description mathématique de ce modèle est de la forme :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g^{-1} ou mg.g^{-1} adsorbant);
- C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mol.l^{-1} ou mg.l^{-1}).

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.10})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_o$, à condition que $C_o = \text{Constante}$,

(concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_{mF}) dans le domaine de concentration étudiée [26].

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$). Notant qu'il faut évaluer K et n pour chaque molécule et pour chaque température [8, 15, 24].

c) Modèle de Temkin :

Le modèle de Temkin (Temkin et Pyzhev, 1940) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (Toth, 1971).

D'après Almardini [21], plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide en traçant q_e ou Θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_m} = \Theta = \left(\frac{RT}{\Delta q}\right) \ln(K_T C_e) \quad (\text{I.11})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- T : Température absolue (en K);
- Δq : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1});
- K_T : Constante de Temkin (en l.mg^{-1}).

Ce tracé permet de déterminer $B_T = q_m RT / \Delta q$, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption Δq .

d) Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich (Elovich et Larinov, 1962) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches.

Le modèle d'Elovich est de nature cinétique. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation : [24]

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.12})$$

K_e : la constante d'Elovich (en l.mg^{-1});

En traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e , on peut atteindre q_m et K_e .

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{q_e}{q_m} + \ln(K_e q_m) \quad (\text{I.13})$$

e) Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) :

Selon Almardini [21], le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Le modèle de cette isotherme est donné par l'équation :

$$q_e = q_{mDR} \exp(-2\beta\varepsilon) \quad (\text{I.14})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- q_e : Quantité du soluté adsorbé à l'équilibre (mol/g);
- Q_{mDR} : Capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mol/g);
- β : Constante (mol^2/kJ^2) reliée à l'énergie d'adsorption par : $E = 1/\sqrt{2\beta}$;
- ε : Potentiel de Polanyi dont : $\varepsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$;
- C_s : Solubilité du soluté;

- R : Constante des gaz parfaits et T : Température (K).

f) Modèle de Redlich-Peterson :

Selon Almardini [21], le modèle de Redlich-Peterson est un modèle empirique qui utilise la combinaison des paramètres des équations de Langmuir et Freundlich. Il s'utilise dans les systèmes mono-solutés simples à trois paramètres et il est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature car il peut s'appliquer sur une large gamme de concentrations.

Ce modèle a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante :

$$q_e = \frac{A C_e}{[1+K_L (C_e)^n]} \quad (\text{I.15})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- A et K_L : Constantes de Redlich-Peterson;
- K_L : Constante de Langmuir (en l.mg^{-1}) correspondant à A/q_m du modèle précédent;
- n : Coefficient de Freundlich.

g) Modèle de Langmuir-Freundlich :

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)^n}{[1+(K_L C_e)^n]} \quad (\text{I.16})$$

Ou

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L (C_e)^n}{[1+(K_L C_e)^n]} \quad (\text{I.16})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- K_L : Constante de Langmuir (en l.mg^{-1}) correspondant à (A/q_m) du modèle précédent;

- n : Coefficient de Freundlich [15, 21].

h) **Modèle de Sips ou Koble-Corigan :**

Selon Zermane [15], le modèle de Sips qui est très peu cité dans la littérature est désigné parfois sous l'appellation «Koble-Corigan». Ce modèle qui est mieux validé lorsque $n > 1$ s'écrit généralement de la de la manière suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L (C_e)^n}{[1+(K_L C_e)^n]} \quad (\text{I.18})$$

Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, comme pour l'expression de Langmuir dont il est issu, mais en considérant que n molécules de soluté sont adsorbées par site, ce qui revient à écrire que la stœchiométrie de la réaction d'adsorption est de «n» molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de n est plutôt supérieure à 1 [21].

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges [8].

I.4.3.2. Cas des mélanges binaires (adsorption compétitive) :

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux.

Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de co-adsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés.

Les mesures des isothermes de co-adsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles de co-adsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs.

En pratique, le succès des modèles de co-adsorption prédictifs reste cependant souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée d'une part et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant d'autre part [11].

a) Modèle compétitif de Freundlich généralisé :

Ce modèle compétitif qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développé et utilisé par Sheindorf dont il a présenté l'équation compétitive de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_i = K_i C_i (\sum_{j=1}^n a_{ij} C_j)^{n_i-1} \quad (\text{I.19})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- K_i et n : Constantes de Freundlich du composé «i» en systèmes monocomposés simples;
- n_i : Nombre de composés présents dans le mélange et a_{ij} : coefficient de compétition [14].

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes. Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3^{ème} condition est vérifiée [8].

b) Modèle compétitif de Langmuir généralisé :

Ce modèle a été proposé initialement par Butler et Ockrent puis par Markham et Benton, pour des mélanges gazeux, avant d'être étendu au cas des liquides.

Le modèle a pour équation : [14]

$$q_{ei} = q_{mi} \frac{K_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Lj} C_{ej}} \quad (\text{I.20})$$

Où les paramètres suivants représentent :

- C_{ei} : Concentration en phase liquide du composé «i» (mg/l);
- q_{ei} : Concentration en phase solide du composé «i» (mg/g);
- q_{mi} , K_{Li} : Constantes de Langmuir du composé «i» en solution simple;
- N : Nombre de composés présents dans le mélange.

Ce modèle est appliqué uniquement à des mélanges dont les solutés sont pris séparément et obéissant au modèle non compétitif de Langmuir (surface d'adsorption homogène).

Malgré sa facilité d'emploi, ce modèle ne décrit, malheureusement pas, de façon totalement satisfaisante les équilibres d'adsorption de certains mélanges utilisés à base de colorants basiques, de certains composés phénoliques et métaux lourds [14].

c) **Modèle de Langmuir-Freundlich généralisé :**

Le modèle de Langmuir modifié avec le facteur d'interaction η a été proposé par **McKay** et **Al-Duri** est de la forme suivante :

$$q_{ei} = q_{mi} \frac{K_{Li} (C_{ei} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Li} (C_{ej} / \eta_j)} \quad (I.21)$$

Où : η_i représente le facteur d'interaction de soluté «i» en compétition avec le soluté «j».

L'utilisation de cette relation nécessite d'effectuer de nombreuses expérimentations afin de déterminer les facteurs d'interaction η_i qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé «i» par le composé «j» [14].

I.5. Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont considérés comme des adsorbants. Cependant, seuls les supports solides ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux ou mésoporeux.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les argiles [11].

I.5.1. Charbon actif :

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également) [12].

Il est un adsorbant organophile amorphe. Sa structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Le charbon actif est un matériau peu coûteux, il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [10].

I.5.2. Zéolites:

L'histoire des zéolithes remonte à l'année 1656 lorsque le minéralogiste suédois Cronstedt leur donna leur nom du grec "zeo": je bous et "lithos": pierre, pour traduire le comportement de certains minéraux chauffés à des températures supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [27].

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir [12].

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et

$n \geq 1$ [10], dont le diamètre de pores d'après la nomenclature de l'IUPAC, est inférieur à 20 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ et Al), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Cette microporosité doit être "ouverte" et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu externe [27].

Le rapport Si/Al dans les zéolites est toujours supérieur ou égal à 1, mais n'a pas de limite supérieure. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures. La silicalite est une zéolite particulière, constituée presque entièrement de silice, sans aluminium ($Si/Al = \infty$). Cette zéolite a des comportements similaires à ceux des charbons actifs, mais résiste mieux à l'humidité et est plus stable thermiquement [11].

La présence des ions d'aluminium ou d'autres éléments de valence supérieure à quatre, induit une charge négative de la charpente. Ces charges sont équilibrées par des cations compensateurs de charge, d'origine minérale (en général ce sont des alcalins ou alcalino-terreux) ou organique, qui occupent la microporosité et sont le plus souvent mobiles et facilement échangeables. Il est aussi possible de trouver d'autres espèces telles que les molécules d'eau, des composés organiques ou encore certains gaz qui viennent s'adsorber et diffuser dans le volume microporeux [28, 29].

De nombreux procédés sont basés sur les propriétés remarquables des matériaux zéolitiques, dont leur microporosité, l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de leur surface, le caractère échangeable de leurs cations de compensation et leur acidité [28].

I.5.3. Les gels de silice :

Les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sel de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car elles sont trop petites pour décanter, ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-

silane). La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [10, 11].

La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc... [11].

I.5.4. Alumine activée :

Les aluminés activés sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5.\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires. Comme les gels de silice, les aluminés activés sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [10, 11].

I.5.5. Adsorbants à base de polymères :

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux [11].

I.5.6. Argiles :

Les argiles constituent l'un des adsorbants les plus importants et utilisés actuellement dans des domaines très variés.

Dans ce présent travail, nous nous intéresserons à la synthèse et l'application d'une argile modifiée organophile. Pour cela, nous essayerons de présenter ce minéral silicaté dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

ARGILES

Le sol est la couche superficielle meuble de la lithosphère terrestre présente une épaisseur variable de quelques centimètres à plusieurs mètres. Il est constitué par un mélange de matériaux minéraux et organiques qui sert, à la fois, comme support et comme milieu naturel pour la croissance des plantes. Cette couche, dénommée encore couverture pédologique, résulte au cours du temps de la roche-mère sous l'influence de plusieurs facteurs génétiques et environnementaux tels que le climat, le relief et la végétation [30].

Par ailleurs, le sol est considéré comme un système hétérogène. Il est poreux, polyphasique et il est constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Aux interfaces entre ces différentes phases, d'importants phénomènes de rétention d'eau et de substances chimiques, des échanges d'ions et de molécules peuvent avoir lieu [30].

II.1. Définition :

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur $2 \mu\text{m}$ [26].

La confusion vient parfois du fait que cette fraction granulométrique peut renfermer, aussi bien, des minéraux argileux nés de l'altération et de la néoformation, que de minuscules fragments de minéraux primaires tels que le quartz, le mica et le feldspath. En tant que roche et matière première brute, l'argile est généralement un mélange de phases solides de compositions diverses et de minéraux argileux responsables de ses propriétés : gonflement, plasticité et propriétés d'adsorption [24].

Le mot «Argile» est cependant plus récent. Il vient de grec «Argilos» dérivés d'«Argos» qui veut dire blanc. La définition de **Laparent** (1937) est toujours valable «il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose» [16].

Selon **Gaombalet**, le terme «argile» a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes et les sols. Les roches en contiennent une assez grande quantité de particules argileuses [15].

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères :

- division : les minéraux doivent présenter une faible granulométrie ($< 2 \mu\text{m}$).
- faciès : les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des liquides, en particulier de l'eau.
- dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- constitution chimique : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées. Ils sont souvent désignés par le terme de phyllosilicates [24].

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation.

En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques. Ainsi donc, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut s'avèrent d'excellents matériaux dans le domaine de stockage de déchets [17].

Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires), ayant subie des transformations chimiques [14].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [26].

II.2. Structure des argiles :

Les argiles proviennent essentiellement de l'altération et de la dégradation des roches (altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines). Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [15].

Elles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions [17, 31]. (Il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium). Ils ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique [14].

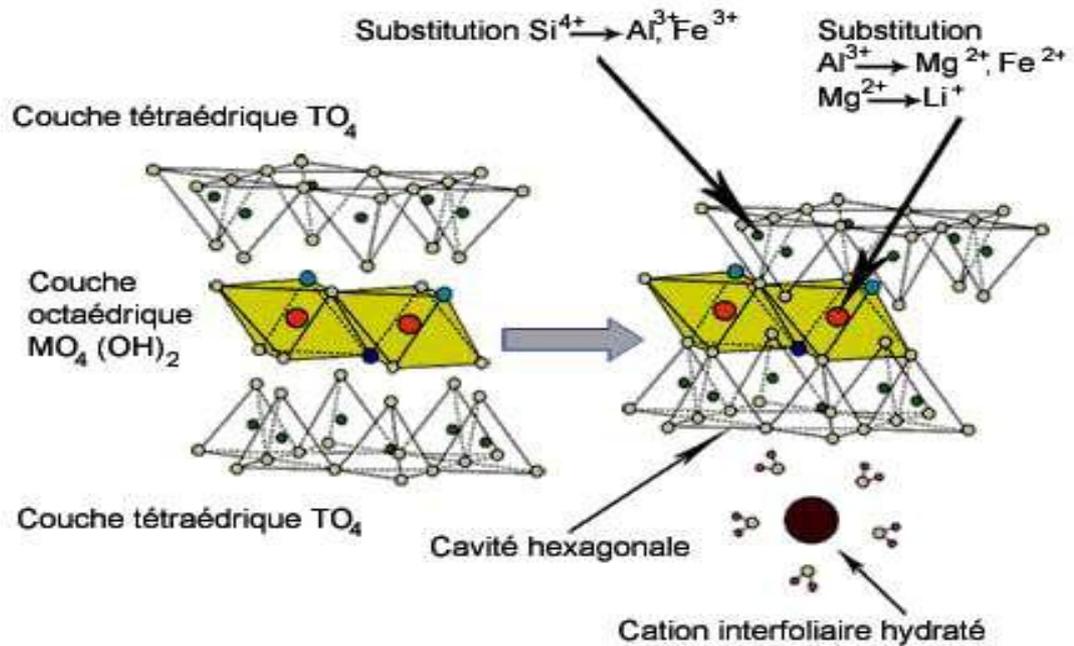


Figure II.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [32].

Le feuillet élémentaire d'une particule argileuse est défini par deux unités structurales de base (deux motifs structuraux) : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'aluminium [33].

Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. Les trois atomes d'oxygène formant la base sont mis en commun avec les trois autres tétraèdres avoisinants. L'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme **la couche tétraédrique**.

L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène ou groupements hydroxyle disposés aux sommets de l'édifice. Le central du motif octaédrique est occupé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}). De la même façon que les tétraèdres, l'association d'octaèdres forme **la couche octaédrique**.

Les deux couches s'associent en mettant en commun les atomes d'oxygène des sommets. Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres. Cette combinaison donne un feuillet élémentaire. Les forces qui associent les éléments de ce feuillet sont de nature ionique et particulièrement stables. La nature des forces entre les feuillets détermine la stabilité du cristal [24, 33].

Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires (distance basale) dans lesquels se placent divers cations, des hydroxydes ou des groupes hydroxylés. Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) [24, 31].

L'interfeuille est constitué de fluide (généralement par les molécules d'eau) qui assure une liaison électrochimique entre deux feuillets. Selon la nature des substitutions isomorphiques à la surface des cristallites, il existe différents types de liaisons interfeuillets [15].

II.2. Propriétés des argiles :

Les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents floculants Al^{3+} , Ca^{2+}) et jouent de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments.

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui assurent la neutralité électrique des charges. Les caractéristiques structurales des minéraux argileux sont responsables du fort potentiel d'adsorption et de la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux.

L'argile peut échanger des cations de manière interchangeable grâce au phénomène d'adsorption afin d'équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre. De façon plus globale, les capacités d'échange cationiques sont généralement plus élevées puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets. De plus, les particules minérales fines se caractérisent par des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [24].

II.3. Classification des minéraux argileux :

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches (se manifestant par différentes propriétés caractéristiques au niveau du comportement des feuillets : modification des équidistances, importance de la capacité d'échange, rétention d'eau, etc...) [24].

Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales [14].

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de **Pédro** (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [14] :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires;
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes :

- **Minéraux à 7 Å** : (Kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...) : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : (Chlorites) : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes précédents [16, 17, 26].

Nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite.

II.5. Les smectites :

Les smectites se trouvent uniquement sous forme de très petites particules. Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique (TOT). Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion O^{2-} . La formule générale d'une smectite est : $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4.nH_2O$ [31].

C'est est une argile en feuillet naturellement disséminée dans certains sols ou présente ponctuellement en grande quantité dans des bentonites. Ces roches argileuses, d'origine volcanique, constituent alors une ressource minérale. Les feuillets présentent des défauts qui leurs confèrent une charge négative permanente. Afin de la compenser, ils s'entourent d'un cortège d'ions compensateurs qui conditionne leurs capacités d'hydratation et d'association en suspension.

La résistance et la complexité des liaisons ont un impact direct sur le comportement mécanique des suspensions formées.

Ces propriétés mécaniques (viscosité, fluidification, seuil d'écoulement, thixotropie) sont largement utilisées dans les produits manufacturés de notre quotidien. Son domaine d'utilisation s'étend du génie civil où le matériau brut broyé, éventuellement activé, est utilisé en grandes quantités (fluides de forage, géosynthétiques bentonitiques); jusqu'à la pharmacie et l'agroalimentaire où la smectite est spécifiquement purifiée et contrôlée pour sa consommation (crèmes, pansements gastriques, filtres naturels . . .) [34].

Les smectites présentent des substitutions isomorphes : les ions silicium (Si^{4+}) des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions aluminium (Al^{3+}). De même, les ions métalliques de la couche octaédrique (Al^{3+}) peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure (Mg^{2+} , Fe^{2+}) [34].

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux.

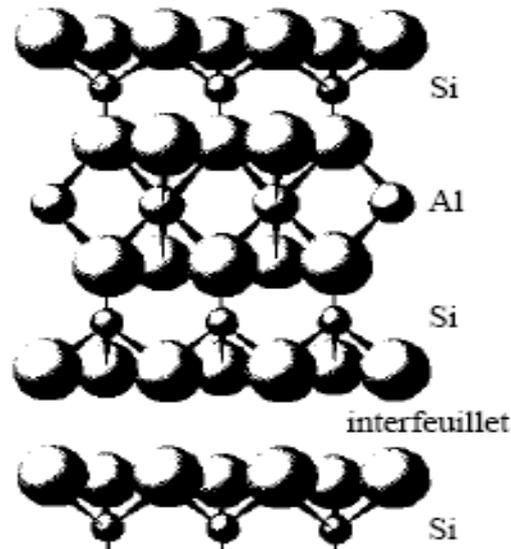


Figure II.2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [17].

Il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans la couche tétraédrique (beidellite). Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par le magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III, dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite) [16, 17].

II.6. Bentonite et Montmorillonite :

Les bentonites, essentiellement constituées de smectites, sont des matériaux naturels très diversifiés dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie [34].

Le terme **BENTONITE** a été employé en premier par **Knight** (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites [26, 35].

La smectite la plus abondante est la montmorillonite, [24, 31] elle représente plus de 75 % de la bentonite et elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [26].

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique AlO_6 comprise entre deux couches tétraédriques SiO_4 [26, 35] TOT (2:1) d'épaisseur 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où des ions Al^{3+} sont remplacés par des ions Mg^{2+} [32].

Ces substitutions (substitutions de Si par Al dans les couches tétraédriques, et de Al par Mg, Fe ou Zn dans la couche octaédrique) entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancé par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile. Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique [14, 35]. La formule générale pour la demi-maille est $Si_4O_{10} (Al (2-x)Rx)(OH)_2CE_x.nH_2O$ où CE symbolise les cations échangeables et R représente les ions Mg. Cependant, il existe de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+} .

De façon générale, la capacité d'échange cationique varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900 °C [24].

Les feuillets de montmorillonite forment des empilements de 10 à 100 feuillets. La distance basale de la montmorillonite sodique sèche (la somme de l'épaisseur d'un feuillet

et de la distance interfoliaire) est de 9,55 à 9,6 Å. La distance interfoliaire est donc très faible, l'espace interfoliaire ne contenant que les ions sodium partiellement enfoncés dans les cavités hexagonales de la surface siloxane (une cavité hexagonale au centre de l'anneau de six tétraèdres SiO_4). Les empilements de feuillets sont regroupés en agrégats de forme approximativement sphérique, et de diamètre de l'ordre de dizaines ou de centaines de micromètres [35].

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile [26].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [26].

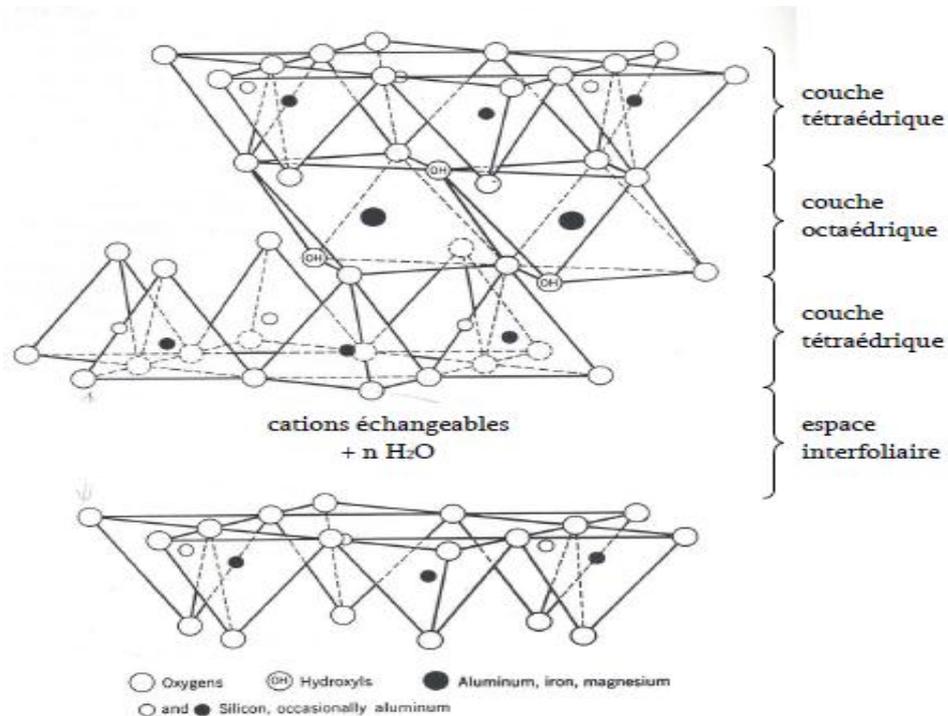


Figure II.3 : Structure de la montmorillonite d'après Grim (1968) [35].

II.7. Adsorption sur les argiles :

De nombreux travaux scientifiques relatifs à l'utilisation des argiles dans l'adsorption de plusieurs solutés organiques hydrosolubles ont manifesté, d'une manière générale, de grandes affinités adsorbants-adsorbats [15].

C'est ainsi que I. Pavlovica et al. [36] en 2005 ont étudié l'élimination des pesticides acides des eaux contaminées dont ils ont montré l'efficacité d'utiliser des argiles anioniques ou des hydrotalcites (HT) dans l'adsorption des 2,4-dichlorophenoxyacetic acid), Clopyralid (3,6-dichloropycolinic acid) et Picloram (4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid) en étudiant la cinétique, les isothermes d'adsorption et l'influence de pH. Ils ont trouvé que l'adsorption augmente légèrement si le pH diminue.

G. Silvia et al. [37] ont étudié l'adsorption de 2,2V-bipyridine (BP) sur une kaolinite sodique et sur des échantillons de même argile contenant des quantités de poly vinyl alcohol (PVA). L'adsorption spécifique de (BP) diminue avec l'augmentation des tailles de l'argile. Ils ont constaté qu'une suspension de 1 à 4 % de concentration de kaolinite sodique implique une floculation en absence ou présence de PVA formant des grappes et que le PVA adsorbé sur la surface de l'argile cause une dispersion partielle de la kaolinite dans la suspension aqueuse.

Une année après, l'étude effectuée dans le même laboratoire par A. Eladio et al. [38] sur l'élimination de 1,10-phenanthroline (OP) par adsorption sur des montmorillonites calciques, sodiques et montmorillonites-poly vinyl alcohol (PVA) a été réalisée en fonction de la concentration de soluté adsorbé et du pH. Il a été montré que l'adsorption de (OP) sur ces matériaux est très dépendante de pH dont le maximum de rétention est déterminé à pH (4, 6 et 8). Cette rétention diminue (dans le cas de montmorillonite sodique) lorsque la quantité de PVA adsorbée augmente. Selon ces résultats, ils ont conclu que ces matériaux sont des bons adsorbants de (OP) et que la montmorillonite sodique est plus favorable parce qu'elle favorise à la fois l'adsorption de PVA et le (OP).

Pour l'élimination des métaux lourds, les argiles sont très utilisées dont on trouve dans la littérature plusieurs travaux que nous présentons de la manière suivante :

En 2002, A. M'leyeh et al. [3] ont étudié la fixation des métaux lourds « Cu, Zn et Cd » seuls et en compétition par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir à

Tunisie; cette argile est une smectite contenant des impuretés constituées essentiellement de quartz et de calcite. Ils ont montré que la capacité de rétention des métaux par cette argile dépend de pH, elle est importante à pH = 5 et atteint jusqu'à 83 még/100g d'argile. Par ailleurs, la fixation des métaux sur argiles montre une certaine sélectivité apparente selon l'ordre : Cu > Zn > Cd. Ils ont utilisé une argile brute et une autre sodique, cette dernière a donnée des résultats beaucoup plus satisfaisante que la première.

De leur côté, Lu Lv et al. [39] en 2005, ont testé les caractéristiques de l'adsorption compétitive du Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺ en système binaire et tertiaire sur le titanisilicate ETS10 (TiO6) en système batch. Les informations tirées de l'équilibre et la cinétique d'adsorption montre que l'ETS10 présente une sélectivité élevée pour les métaux en système binaire et tertiaire avec une affinité d'ordre Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺. Le comportement d'équilibre des métaux lourds avec l'affinité élevée d'ETS10 peut se décrire par le modèle de Langmuir alors que la cinétique d'adsorption est pseudo-deuxième ordre.

Dans un autre laboratoire, L. Bergaoui et al. [40] ont examiné les interactions des cations de césium (Cs⁺) avec une argile. Ils ont constaté que l'échantillon étudié est sélectif pour des concentrations < 2 10⁻³ mol/l dans la solution. L'analyse par IR a montré la présence de deux sites d'adsorptions. Pour des concentrations élevées les analyses par RMN a montré que la plus part de césium est adsorbé dans les sites externes qui ne sont pas très sélectifs. De tous ces informations, ils ont conclu que l'illite est le responsable de la sélectivité observée à des concentrations basses et qu'il est un adsorbant de césium pour les solutions diluées mais ce n'est pas le cas à des concentrations élevées.

Une année plus tard, L. Youcef et al. [41] ont étudié la possibilité d'élimination de cuivre par des procédés de précipitation à la chaux et par adsorption sur deux types de bentonite; une de Maghnia et l'autre de Mostaganem. Ils ont constaté que la précipitation aboutit à des excellents rendements avec une élévation de pH de sol et à la formation d'hydroxyde de cuivre.

Les résultats d'adsorption ont montré que la fixation étant très rapide et que les rendements s'améliorent avec la teneur initiale de cuivre, de la masse de bentonite ainsi avec l'augmentation de pH. Pour les deux procédés; la bentonite sodique de Maghnia est plus performante que la bentonite calcique de Mostaghanem.

En étudiant l'élimination des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} par adsorption, O. Abollino et al. En 2008, [42] ont comparé le comportement de la montmorillonite et de la vermiculite dans l'adsorption de ces ions. En général, la rétention des ions métalliques par les argiles minérales diminue avec l'augmentation de pH et en présence des ligands formant des complexes stables.

Il a été constaté aussi que l'adsorption de ces ions métalliques montre une certaine sélectivité selon l'ordre séquentiel suivant: $\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ pour la montmorillonite et $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ pour la vermiculite.

Pour leur part, S. Zermane et al. [43] en 2012 ont mené une étude sur l'adsorption compétitive de métaux lourds (Cu, Cd, Zn) et le Dibutylphthalate DBP (composé organique) qui existent dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) sur différents adsorbants (Charbon actif, bentonite et le charbon préparé à base d'olives). Cette étude a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres physicochimiques (concentrations initiales de l'acide et de polluant, rapport solide / liquide, nature d'adsorbant sélectivité d'adsorption). La bentonite a donné des résultats plus importants que le charbon actif et moins importants que le charbon d'olives pour tous les solutés. Il a été constaté que la vitesse d'adsorption était très rapide et que l'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de pH de la solution. selon l'ordre de sélectivité suivant : $\text{Zn} > \text{DBP} > \text{Cu} > \text{Cd}$.

II.8. Modification des argiles :

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation chimique [14].

II.8.1. Activation chimique :

Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique [14]. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des argiles. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [26].

Dans ce contexte, en 2003, N. Seghair et al. [44] ont étudié l'activation chimique de la bentonite brute de Mostaganem par l'acide sulfurique et l'influence de temps et du taux d'activation sur l'adsorption de l'aniline « amino-Benzène, amine aromatique ». Ils ont constaté que la performance et l'efficacité de cette activation sont clairement apparues et que les meilleurs résultats d'adsorption ont été obtenus pour un rapport acide / bentonite = 0,2 et un temps d'activation de 30 minutes.

Une année plus tard et dans le même laboratoire, N. Seghair et son groupe [45] ont utilisé une bentonite de Mostaganem (brute et activée par l'acide sulfurique) pour l'adsorption des substances humiques. L'étude a confirmé la performance et l'efficacité de l'activation de la bentonite puisque les meilleurs résultats ont été obtenus avec un rapport acide / bentonite = 0,2 et un temps d'activation d'une heure.

L'étude menée par T. Shahwan et son équipe [46] en 2005 sur le comportement d'adsorption des ions Zn^{2+} et Pb^{2+} sur une Kaolinite et une Clinoptilolite en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration initiale et temps de contact) a montré que les résultats d'adsorption obéissent au modèle de Freundlich et que les ions Pb^{2+} s'adsorbent plus rapidement que ceux du Zn^{2+} .

L'adsorption a été aussi étudiée sur les deux argiles modifiées par $MgCO_3$. Il a été montré en particulier que le pH, la concentration initiale et la présence de $MgCO_3$ augmentent l'adsorption.

Dans le même contexte, le travail de G. Zhang et al. [47] relatif à l'adsorption de zinc (Zn) sur la rectolite sodique (Argile minérale rare) et l'effet de traitement magnétique sur l'opération, a montré que l'adsorption optimale s'obtient à un pH de 4 à 5. Le traitement magnétique augmente le potentiel Zeta de la dispersion de rectolite en absence des cations de Zn^{2+} et le diminue en présence des cations de Zn^{2+} .

Une année après, Cai-Hong Hu et son groupe [48] ont étudié l'élimination de la bactérie Escherichia coli K₂₈ par adsorption sur argiles ou'ils ont utilisé la montmorillonite sodique (Mont-Na), la montmorillonite calcique (Mont-Ca), la montmorillonite activée par l'acide chlorhydrique (Mont-A) et ces trois argiles intercalées par le cuivre (Mont-Na*Cu) (Mont-Ca*Cu) (Mont-A*Cu).

Les supports (Mont-A), (Mont-Na) et (Mont-Ca) montrent une certaine capacité d'élimination des bactéries dont elles ont donné des rendements de 37,4%, 14,2% et 13,4% respectivement. Il a été confirmé que l'intercalation de ces argiles par le cuivre augmente le rendement d'adsorption d'une façon remarquable avec des rendements de l'ordre de 99%, 97% et 96% pour (Mont-A*Cu), (Mont-Na*Cu) et (Mont-Ca*Cu) respectivement.

Pour leur part, S. Vreysen et al. [49] ont étudié les mécanismes d'adsorption de l'acide fulvique (AF) sur une bentonite intercalée par l'hydroxy d'aluminium en fonction du pH, de la nature de milieu (NaCl ou CaCl₂) et de la force ionique. Les résultats obtenus ont montré qu'en présence de NaCl, l'adsorption de (AF) peut être attribuée à l'échange de ligands entre les groupes de (poly hydroxy-aluminium) et les groupes carboxyliques déprotonés. L'adsorption de (AF) due aux réactions d'échange de ligands diminue avec l'augmentation de pH. Ils ont constaté aussi qu'en présence des ions de Ca²⁺, l'adsorption est améliorée en comparant avec la présence de Na⁺.

En 2007, M. Salman et son groupe [50] ont étudié l'adsorption des acides humiques sur la bentonite de Ain Albaida (Jordan) où les isothermes d'adsorption ont été établies à différents pH (3 et 6) et différentes valeurs de température. Il a été constaté que le comportement d'adsorption des acides humiques sur la bentonite est similaire à celui dans le cas de Kaolinite et différent à celui de la zéolite.

Une année plus tard, L. Rozic et al. [51] ont étudié l'activation chimique d'une bentonite (d'origine de Serbie) par l'acide chlorhydrique pour éliminer les impuretés et les différents cations échangeables. Ce traitement a permis d'augmenter la surface spécifique et le volume moyen des pores de cette bentonite.

En 2009, M. Eloussaief et ses collaborateurs [52] ont testé l'influence de pH et de la température sur l'adsorption des ions de cuivre sur deux types de montmorillonites d'origine Tunisienne (verte et rouge) modifiées par l'acide sulfurique. L'activation chimique a permis d'augmenter la capacité d'adsorption notamment aux faibles valeurs de pH.

II.8.2. Intercalation et pontage :

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation de gros polycations métalliques simples ou mixtes entre leurs feuillets dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide et avec de grands espacements interfoliaires [24, 26].

Du point de vue application, les expérimentations et les études effectuées sur l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques sur des argiles intercalées ou pontées sont nombreuses.

Dans ce contexte, S.M. Koh et ses collaborateurs [53] en 2000 ont utilisé des argiles organiques pour l'adsorption de toluène, de benzène et de phénol. Ces argiles ont été préparées par l'intercalation de montmorillonite sodique ou de sericite par différents tensioactifs de différentes masses moléculaires tel que le Benzyltriméthyltétradécyl ammonium BDTDA, l'hyamine 1622 et Benzyltriméthyl ammonium (BTMA). Il a été constaté que la capacité d'adsorption de ces cations organique par la montmorillonite est supérieure par rapport à celle de la sericite. Ils ont constaté que la distance basale de la montmorillonite augmente avec la quantité de tensioactifs. Ils ont approuvé enfin l'efficacité de ces argiles organiques dans l'adsorption des composés organiques non ioniques.

Une année plus tard, O. Bouras et al. [54] se sont intéressés à étudier l'élimination de textile anionique sec (SAP) par une argile organophile et hydrophyle (Montmorillonite pontée en fer) obtenue par la co-adsorption des molécules de tensioactif CTAC (cetyltriméthylammonium chloride). Les isothermes d'adsorption montrent que la modification organique augmente la quantité adsorbée de soluté. Les tests d'adsorption montrent qu'un rapport de 3 mmoles de tensioactif par 1g d'argile et un milieu acide (pH = 4) sont les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement d'adsorption.

Dans un autre laboratoire, R.S. Juang et son groupe [55] ont étudié en 2002 l'élimination de phenol, de m-nitrophenol (m-NP) et de o-cresol par adsorption sur une montmorillonite modifiée par le tension actif CTAB dont les expériences ont été faites en fonction du pH, de la température et de la concentration de soluté en systèmes simples et binaires. Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption suit l'ordre suivant : phenol > o-cresol > m-NP.

En (2005), S. Lee et al. [56] se sont intéressés à évaluer les caractéristiques d'une montmorillonite modifiée par le tensioactif (HDTMA) (hexa decyl trimethyl ammonium bromide). Il a été montré que la structure des inter-couches de Mont-HDTMA est affectée par plusieurs facteurs notamment la densité de charge des couches, le degré d'échange et l'interaction mutuelle des chaînes alkyls d'ammonium.

De leur côté, M.J. Sanchez-Martin et al. [57] ont étudié les efficacités d'une série d'argiles minérales (montmorillonite, illite, muscovite, sepiolite et palygorskite) modifiées par les molécules de tensioactif ODTMA (octadecyl trimethyl ammonium bromide) qu'ils ont utilisé dans l'adsorption des pesticides. Les résultats obtenus ont montré qu'une augmentation de la densité des argiles modifiées implique une formation d'une phase organique plus efficace pour la partition des pesticides plus hydrophobes.

Une année plus tard, Liang-Guo Yan et al. [58] ont étudié l'élimination de l'acide benzoïque (acide faible) par adsorption sur une montmorillonite intercalée par le tensioactif CTAB en examinant les effets des différents facteurs à savoir la concentration initiale de soluté, la force ionique, le temps d'équilibre et le pH.

L'adsorption la plus élevée a été obtenue à pH=9, force ionique=0,004 mol/l, concentration initiale = 0,002 g/ml avec l'utilisation de CaCl₂ comme électrolyte. La cinétique d'adsorption montre que l'équation est pseudo-second ordre et les isothermes d'adsorption à différents pH sont linéaires indiquant que le mécanisme est de partition. Le rendement d'élimination obtenu qui est égal à 61 % montre que le Mont-CTAB est un bon adsorbant de l'acide benzoïque.

F. Zermane et son équipe [59] ont étudié en 2010 l'adsorption de 4-nitrophenol (4NP) (acide faible) et le jaune basique 28 (Basic Yellow 28) (BY28) seuls et en compétition sur une montmorillonite modifiée pontée en fer.

En mélanges binaires, ils ont étudié l'influence de BY28 sur l'adsorption de 4NP et l'influence de 4NP sur l'adsorption de BY28 en faisant des différents rapports BY28 / 4NP et 4NP / BY28. Il a été constaté que le BY28 favorise l'adsorption de 4NP où la capacité d'adsorption de 4NP augmente avec l'augmentation de rapport BY28 / 4NP alors que la capacité d'adsorption de BY28 augmente légèrement avec l'augmentation de rapport 4NP / BY28.

Dans le même laboratoire, A. Ararem et al. [60] en 2013, se sont intéressés à examiner l'adsorption de césium et du stornium en modes batch et continu par une montmorillonite revêtée par des hydroxydes de fer. En mode statique, ils ont étudié l'effet de temps de contact et du pH pour les systèmes mono et bi soluté. En mode dynamique, ils ont examiné les effets de la hauteur de lit, de la concentration initiale et du débit d'alimentation.

Dans un autre laboratoire et en même année, S. Bedin et al. [61] ont évalué la cinétique d'adsorption de toluène (pseudo-second ordre) sur une smectite naturelle et smectite-hexadecyltrimethyl ammonium bromide et ont montré que l'adsorption de toluène sur les deux argiles est très rapide dès la première heure notamment avec l'argile organique.

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

Notre bentonite brute est fournie par (BENTAL, El Harrach) qui est une filiale à 100% de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'origine de cette argile est le gisement de Roussel à Maghnia (ouest d'Algérie).

La bentonite utilisée a été déjà caractérisée antérieurement par Bouras [33] et Khalaf et al. [62].

Tableau III.1: Caractéristiques de la bentonite brute

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF représente la perte au feu à 900 °C.

III.1. Préparation des adsorbants :

III.1.1. Purification de l'argile :

La purification des argiles consiste à éliminer les impuretés cristallines (autres minéraux qui les accompagnent tels que le quartz, le feldspath et d'autres), à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des ions de Na⁺ et surtout à avoir des fractions granulométriques bien définie ($\emptyset < 2\mu\text{m}$). [14, 15, 26, 33, 62].

La purification de notre argile a subi les étapes suivantes :

Nous avons commencé par disperser 400 g de bentonite brute dans 4 litres d'eau distillée. La suspension ainsi obtenue a été soumise à une agitation mécanique de 8 heures afin de la bien homogénéiser.

La deuxième étape consiste à remplacer la partie surnageante par des solutions de NaCl (1M). Pour une bonne homogénéisation, l'opération a été répétée 5 à 6 fois.

Pour chaque étape, la phase solide obtenue est mélangée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorures encore présents dans la suspension.

Pour réaliser la séparation granulométrique par sédimentation, nous avons fait recours à la méthode de la pipette de type « Robison-Kohn ».

L'analyse granulométrique a pour objet de déterminer la répartition des diamètres de grains de l'argile utilisée. Cette méthode est basée sur la loi de Stokes qui donne la vitesse de chute d'une particule sphérique dans un liquide en fonction du diamètre, de la différence entre les masses volumiques du solide et du liquide et de la viscosité du liquide. Le mouvement des particules est uniforme si la résistance subie par celles-ci est équilibrée par leurs poids apparents.

Les fractions argileuses récupérées par siphonage sont soumises à des centrifugations afin de séparer la fraction solide de la fraction liquide et éliminer, à la fois, tous les sels résiduels existant dans la suspension. Cette fraction représente la montmorillonite homo-ionique sodique que nous symboliserons dans la suite de notre travail par Mont-Na.

Afin d'éliminer tout le reste des sels sous forme d'ions chlorures, les montmorillonites sodiques ainsi obtenues sont placées dans des membranes à dialyse "cellophane étirable" et plongées dans des récipients contenant de l'eau distillée. Grâce à la diffusion, (basée sur la loi de diffusion de Fick), les ions chlorures traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celles-ci soient égales. Celle-ci est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

La Mont-Na finalement obtenue est séchée à 40 °C dans une étuve, broyée, puis conservée dans des flacons loin de toute contamination par les produits organiques volatils.

III.1.2. Préparation de la solution pontante à base de fer :

La préparation de la solution pontante fournissant les polymères hydroxy-ferriques consiste à titrer par une pompe péristaltique une solution de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, Min 98%) par la soude caustique NaOH (Panreac, 98%) selon les conditions suivantes optimisées antérieurement par Bouras [33] :

- $\text{Fe} / \text{Mont-Na} = 5 \text{ mmol /g}$;
- $[\text{Fe}]_f = 0,2 \text{ mol /l}$;
- $[\text{Fe} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0,43 \text{ mol /l}$;
- $\text{OH} / \text{Fe} = 2$;
- $[\text{NaOH}] = 0,75 \text{ mol /l}$;
- La suspension argileuse : 0,5 %;
- Débit = 0,6 ml/min.

Au cours de la préparation de la solution pontante, l'agitation vigoureuse est indispensable afin d'éviter la suralcalinité locale et d'empêcher la formation des éventuels précipités $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La solution obtenue à la fin de titration doit être soumise à de fortes agitations pour encore un certain temps afin d'assurer l'homogénéisation totale. Cette solution est gardée à l'obscurité pour maturation pendant des durées de 10 jours.

III.1.3. Préparation des adsorbants inorgano-argileux (Mont-Fe):

La montmorillonite sodique déjà préparée est dispersée dans l'eau distillée en proportion de 0,5 % (p/v) pendant 24 heures avant d'être intercalée par les polymères hydroxyferriques dont le seul but est de bien hydrater ses feuillets.

L'intercalation de l'argile (pour la préparation des adsorbants inorgano-argileux) consiste à ajouter goutte à goutte la solution pontante mure préparée à la suspension argileuse initialement bien homogénéisée avec un débit de 8,1 ml/min [33] et sous agitation rapide et permanente.

Afin d'assurer un bon échange cationique entre la montmorillonite sodique et les espèces polycationiques hydroxyferriques, la suspension obtenue après l'ajout de la solution pontante est laissée sous agitation pendant encore 8 heures puis laissée au repos pour décantation.

Après la séparation liquide-solide, le produit argileux obtenu est filtré, lavé plusieurs fois par l'eau distillée, séché dans une étuve à 40 °C et enfin broyé et stocké. Le nom réservé pour cette montmorillonite pontée en fer est Mont-Fe.

III.1.4. Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux (Mont-Fe-CTAB):

Dans le but de rendre les complexes inorganiques (déjà préparés) plus hydrophobes et organophiles, nous procédons, par la suite, à la co-insertion des molécules de bromure de cétyltriméthyl ammonium CTAB (un tensioactif cationique dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après) sur les piliers des espaces interfoliaires du complexe inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées par Bouras [33]:

- $C_0 = 2 \text{ g / l}$;
- $\text{CTAB / Mont-Fe} = 4 \text{ mmol/g}$;
- Concentration massique de la suspension (Mont-Fe) : 0,5%.

En général, un tensioactif est une molécule dite amphiphile, c'est-à-dire qu'elle comporte une partie plutôt hydrophile et une partie plutôt lipophile (**Figure III.1**). Cette dualité lui permet de stabiliser les émulsions en se plaçant préférentiellement à l'interface des deux phases constituantes de l'émulsion sous la forme d'une couche monomoléculaire. Il réduit ainsi la tension de surface à l'interface des deux phases, d'où son nom de tensioactif. La partie polaire s'oriente alors au contact de la phase aqueuse et la partie non polaire au contact de la phase organique [62].

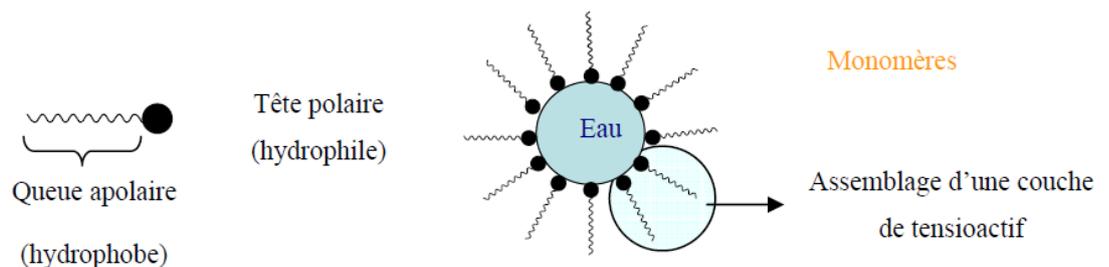


Figure III.1 : Schéma du tensioactif et d'une goutte de phase dispersée d'une émulsion inverse [63].

Le tensioactif cationique (CTAB) est formé par des molécules amphiphiles constituées de deux parties :

- une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique);
- une queue hydrophobe;

La formule chimique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(CH}_3\text{)}_3^+\text{Br}^-$, nous permet de calculer les masses molaires de CTAB qui est 363,9 g/mol; les concentrations micellaires critiques (CMC) du CTAB est $0,89.10^{-3}$ mol/l [26].

En pratique, la réalisation de cette étape consiste à titrer à l'aide d'une ampoule à décanter, une suspension argileuse de Mont-Fe déjà préparée par une solution de CTAB (728,92 ml pour 1g de Mont-Fe) avec un débit de 8,1 ml/min [33] sous une agitation mécanique rapide et forte poursuivie après la titration pendant une durée de 5 heures.

Le produit ainsi obtenu est filtré et lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à la disparition de la mousse qui représente la présence ou l'excès de CTAB. Nous appelons le produit obtenu (Mont-Fe-CTAB).

Les supports solides préparés ont été utilisés dans les tests d'adsorption des solutés ciblés (toluène et/ou cuivre) aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires.

III.2. Méthodes de caractérisation :

III.2.1. Diffraction par rayon X :

La diffraction des rayons X sert à identifier les phases cristallisées, dans la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. Elle est utilisée d'une façon préférentielle dans la caractérisation d'un matériau argileux. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode [16].

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n : un nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé;
- θ est l'angle de réflexion;
- d est la distance réticulaire entre deux phases atomiques adjacentes de même famille;
- n est l'ordre de réflexion [16].

L'analyse de différents échantillons a été réalisée par un appareil de type BRUKER, HASER D2.

III.2.2. Infrarouge :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour distinguer plusieurs types d'argiles et obtenir des informations sur la structure, la composition et les propriétés chimiques de ces supports [64]. Elle complète admirablement celle de la diffraction par rayons X.

Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié [14]. Elle se base sur l'absorption de l'énergie des photons ($h\nu$) pour l'excitation des vibrations moléculaires. Avec l'absorption d'une faible énergie dans le domaine de 0,8 à 500 μm , différentes vibrations mécaniques des atomes ou groupes fonctionnels sont excités dans une molécule.

La source lumineuse d'un spectromètre IR se compose d'une tige de Nernst (matériel en céramique), qui produit le rayonnement IR par chauffage électrique à 1600°C approximativement [65].

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr / échantillon de 1% en poids).

III.2.3. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique non destructive dans laquelle on se sert d'un faisceau électronique focalisé pour l'imagerie et la microanalyse [30]. C'est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains.

Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois [14].

Le principe consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon [66].

L'appareil MEB utilisé pour analyser nos échantillons est de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène.

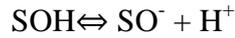
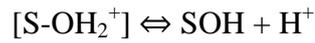
III.2.4. Détermination de point de charge nulle PZC:

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981).

Les titrages ont été réalisés à l'aide de l'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acidobasiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$K_{a1} = \frac{[H^+][SOH]}{[SOH_2^+]} \quad (\text{III.2})$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO^-]}{[SOH]} \quad (\text{III.3})$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{tot} = [SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-] \quad (\text{III.4})$$

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

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pKa_1 + pKa_2) \quad (\text{III.5})$$

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

$$Q = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (\text{III.6})$$

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

C_a : quantité d'acide ajoutée en mol.l^{-1} ;

C_b : quantité de base ajoutée en mol.l^{-1} ;

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

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

$$Q = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (\text{III.7})$$

$$Q = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (\text{III.8})$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [26].

III.3. Adsorption :

III.3.1. Choix des molécules étudiées :

a) Toluène :

Les composés organiques volatils regroupent tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène où l'hydrogène peut être remplacé totalement ou partiellement par des halogènes, du soufre ou de l'azote. Ces composés ayant une pression de vapeur inférieure à 0,01 kPa à 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières [63].

Parmi les hydrocarbures aromatiques de première génération les plus utilisés, les BTEX : Benzène, Toluène, les trois isomères du Xylène et l'Éthylbenzène [11]. Ils sont principalement extraits des essences issues du vapocraquage des hydrocarbures ou du reformage catalytique, après traitement de ces essences dans le but d'isoler les différents produits. L'orthoxyène et le paraxyène sont, en outre, obtenus par isomérisation des aromatiques en C₈, en particulier celle de l'éthylbenzène et du métaxylène.

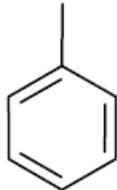
Citons, en outre, la distillation des goudrons d'houille qui fournit également des BTEX, mais en quantité bien moindre que la pétrochimie [11].

Ce sont des composés majeurs de la pollution atmosphérique urbaine, ils participent aussi à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone. Le benzène fait partie des substances classées cancérogènes pour l'Homme d'après l'OMS [1].

De par leur toxicité importante, l'étude de leur comportement est prépondérante et nécessaire avant la mise en place d'une technique de réhabilitation afin de s'assurer qu'ils ne peuvent pas atteindre des récepteurs potentiels [67].

La molécule choisie pour l'étude de l'adsorption est le toluène dont les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de toluène : [11]

Propriété	Valeur
Forme chimique	
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	92,14
Température de fusion (°C)	-59,4
Température normale d'ébullition (°C)	110,63
Pression de vapeur à 20 °C (kPa)	2,92
Masse volumique à 20 °C (g/cm ³)	0,86673
Densité de vapeur à 20 °C	3,14
Température critique (°C)	320,8
Pression critique (MPa)	4

b) Cuivre :

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques [3].

On distingue par le terme 'métaux lourds', les métaux qui ont une masse volumique supérieure à 5 g/cm³ (protocole relatif aux métaux lourds de la convention de Genève) : Plomb (Pb), Mercure (Hg), Arsenic (As), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Zinc (Zn), Manganèse (Mn), Cuivre(Cu) [68].

Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. Parmi ces métaux, le cuivre est cependant un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. La quantité de cuivre nécessaire à l'organisme d'un adulte est d'environ 3 mg/j et de 2 mg/j pour les enfants. Cet élément peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1mg/l sous forme

ionique ou de complexes. En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution.

La teneur en cuivre dans l'eau de consommation est donc réglementée pour des raisons d'ordre organoleptique. D'après les recommandations de la directive des communautés européennes, au-delà de 3mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions. Cette même directive (CEE) indique comme niveau guide du cuivre dans l'eau destinée à la consommation humaine de 0,1mg/l. Par contre, l'OMS le fixe à 2 mg/l (OMS, 2004). Les normes américaines et françaises retiennent comme valeur limite 1mg/l [41].

III.3.2. Analyse par UV/Vis :

Les composés aromatiques monocycliques absorbent dans le même domaine de longueur d'onde, entre 240 nm et 280 nm. Pour le choix de la longueur d'onde, on privilégie le maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde [63], c'est le cas de Toluène. Son spectre (**figure III.2**) présenté ci-après a été réalisé par un spectrophotomètre (UV-1600 pharma spec / Shimadzu) muni d'une cuve en quartz de 1 cm de largeur.

Le but de l'analyse par UV est de trouver par balayage les longueurs d'onde maximales λ_{\max} pour réaliser les mesures des densités optiques de toutes les solutions. Après l'étude de ce spectre à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm, nous avons obtenu une longueur d'onde égale à 268 nm. Au préalable, nous avons établi la courbe d'étalonnage donnant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.

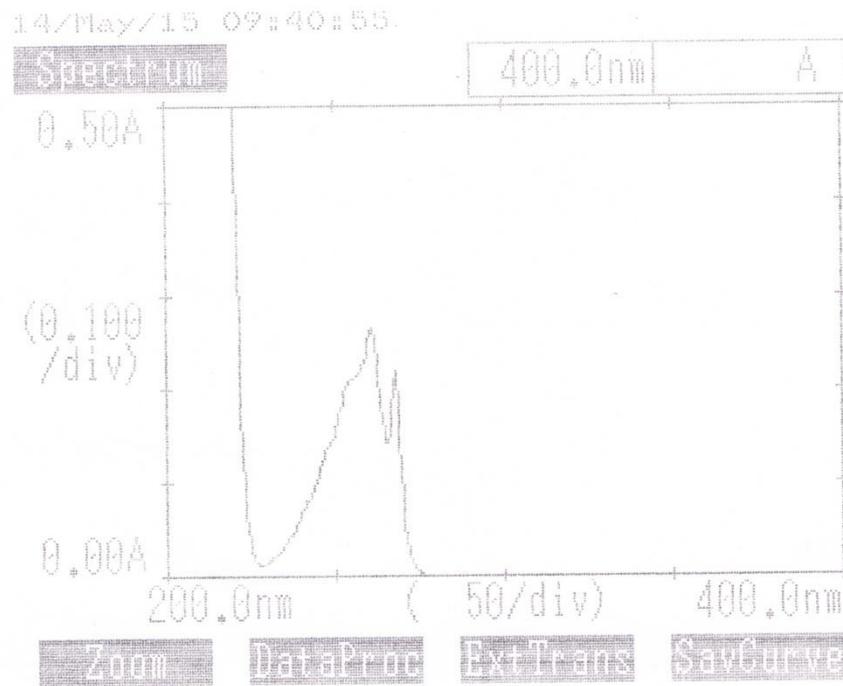


Figure III.2 : Spectre UV de Toluène.

La construction de la courbe d'étalonnage (**Figure III.3**) consiste à préparer, à partir d'une solution mère de concentration de 50 mg/l, des solutions filles de concentrations comprises entre 5 et 45 mg/l par des dilutions successives. Celles-ci sont analysées par UV. Le traçage de leurs densités optiques en fonction de leurs concentrations donne une courbe d'étalonnage sous forme d'une droite obéissant à loi de Beer Lambert. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage, son expression théorique est donnée par la relation :

$$A = \mu l C \quad (\text{III.9})$$

Avec :

- **A** : densité optique, nombre sans dimension;
- **μ** : coefficient d'extinction molaire ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- **l** : longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;
- **C** : concentration de l'espèce à doser (mg/l).

Les concentrations inconnues de différentes solutions de toluène sont déterminées directement par extrapolation de la courbe d'étalonnage correspondante.

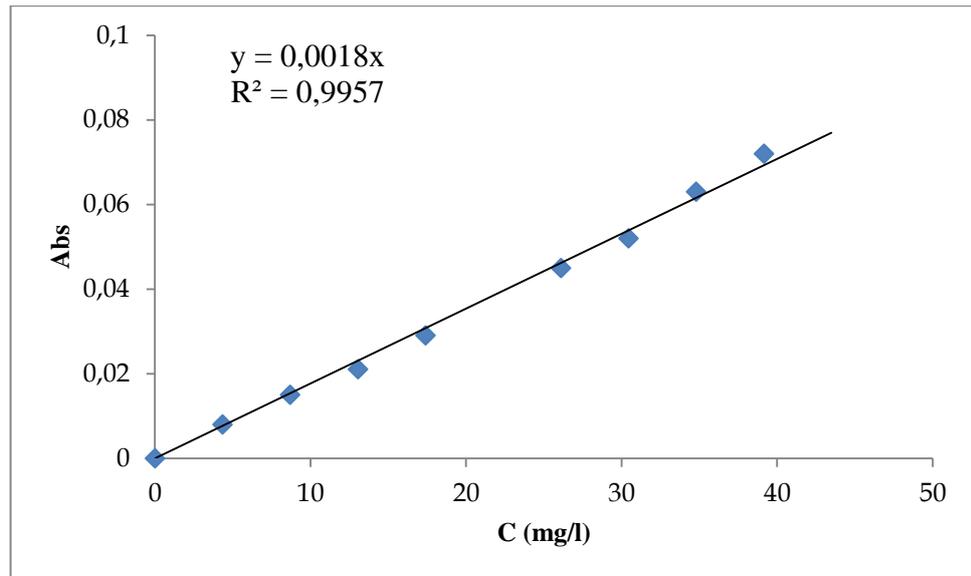


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du Toluène.

III.3.3. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption est réalisée dans des réacteurs statiques (flacons de 250 ml protégés contre la lumière) par la mise en contact de 100 mg de Mont-Fe-CTAB avec 100 ml de la solution du toluène (50 mg/l) et 100 mg de Mont-Fe avec 100 ml de la solution de cuivre (30 mg/l). Le pH de la solution du toluène est égal à 6 alors que celui du cuivre est égal à 5,7.

Les flacons ont subis les mêmes oscillations horizontales de 225 cps/min à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH» à une température de 22 ± 2 °C.

La solution métallique (solution contaminée par le cuivre) est préparée par dissolution de nitrate de cuivre hydratée $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (Biochem, Min 99,5%) dans de l'eau distillée.

Les prélèvements permettant de suivre les cinétiques d'adsorption sont effectués à des intervalles de temps allant de 5 minutes à 25 heures.

Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane Sartorius à $0,45 \mu\text{m}$ de porosité puis analysés immédiatement par spectrophotomètre UV-Vis (pour le toluène) et par absorption atomique de type : AA-7000 Shimadzu (pour le cuivre).

Les prélèvements et les tests sont poursuivis jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide.

La concentration en adsorbat (C_e) dans la phase liquide étant connue, la quantité adsorbée (q_e) à la surface de l'adsorbant peut être calculée par le bilan de matière de la solution en équilibre :

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (\text{III.10})$$

Où :

m: représente la masse (g) d'adsorbant et V: le volume (l) de la solution polluante.

III.3.4. Isothermes d'adsorption :

a – Système mono-composés simples (toluène seul) :

Les isothermes d'adsorption de Toluène ont été obtenues dans les mêmes conditions de température et de vitesse d'agitation, et de la même façon que la cinétique d'adsorption.

Dans des flacons protégés contre la lumière, nous avons mis des masses d'adsorbant variant de 10 à 100 mg auxquelles nous avons ajouté les mêmes volumes de polluant (100 ml de toluène). Ces flacons sont soumis à la même agitation de 225 cps/min pendant une durée de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre.

b- Systèmes binaires (Toluène / Cuivre) :

Les isothermes d'adsorption en systèmes binaires ont été réalisées dans les mêmes conditions, ci-dessus, qu'en systèmes mono-solutés simples.

La concentration de Toluène est gardée toujours 50 mg/l et les volumes de nitrate de cuivre ajoutés ont été calculés de telle sorte que le volume total soit 100 ml pour tous les rapports (Toluène/Cuivre). Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante (20 ± 2 °C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons.

Pour tous les mélanges binaires préparés, nous nous sommes limités à travailler uniquement aux pH=3 et pH=6 afin d'éviter la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

III.3.5. Test de régénération :

Dans le but d'étudier la possibilité de régénérer les adsorbants déjà utilisés, nous avons procédé à la régénération de la matrice Mont-Fe-CTAB par plusieurs lavages avec l'eau distillée puis un séchage à 40 °C pendant deux jours. Le produit obtenu est utilisé de nouveau dans les tests d'adsorption de toluène à pH=6.

III.3.6. Comparaison avec des adsorbants industriels :

Pour une meilleure valorisation de notre adsorbant, nous avons comparé sa capacité d'adsorption avec celle d'un charbon actif commercial (Panreac, 99%) et de gel de silice (Panreac, 98%).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSION

Ce dernier chapitre consiste à regrouper les différents résultats de la caractérisation de nos adsorbants obtenus essentiellement par DRX, FTIR et MEB, ainsi que les résultats de l'adsorption proprement dite (cinétiques et isothermes) de nos polluants.

IV.1. Résultats de caractérisation :

IV.1.1. Caractéristiques de la solution pontante :

La solution pontante utilisée pour la préparation de composés inorgano-argileux est initialement de couleur marron (couleur de nitrate ferrique). Elle est caractérisée par un pH de 1,01 et une longueur d'onde maximale de 806 nm. Après son dosage par la soude caustique (solution incolore), elle change de couleur pour devenir très brune, limpide sans aucun précipité. Son pH est de 1,8 et sa longueur d'onde maximale est de 900 nm.

Tableau IV.1: Caractéristiques de la solution pontante à base de fer

	Solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Solution pontante à base de fer
Couleur	marron	Très brune
pH	1,01	1,8
λ_{max} (nm)	806	900

IV.1.2. Caractérisation des adsorbants :

IV.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux différentes matrices argileuses sont donnés respectivement dans la Figure (IV.1) :

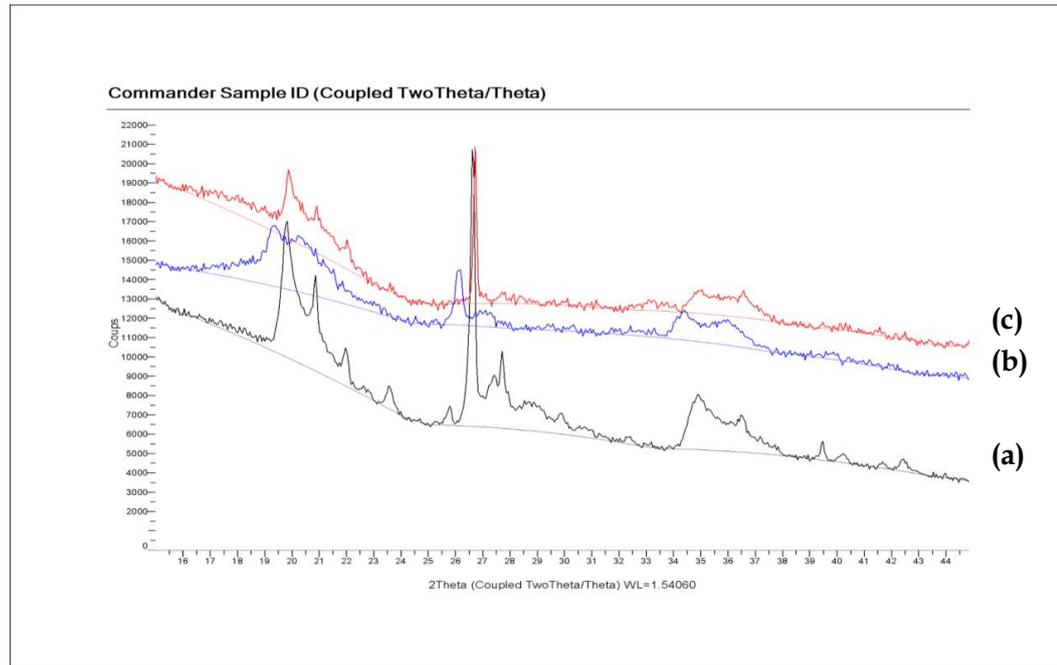


Figure IV.1 : Spectres DRX des matrices préparées (a) : Mont-Na, (b) : Mont-Fe, (c) : Mont-Fe-CTAB.

L'examen de ces diffractogrammes fait ressortir les phénomènes suivants :

Sur le spectre, la raie qui correspond à $2\theta=6$ caractéristique des montmorillonites [14, 26, 33] ne figure pas. L'analyse a été effectuée à partir de $2\theta=15$.

Les raies localisées à 2θ d'environ 20 et 27 indiquent que l'échantillon utilisé est la montmorillonite [26, 60].

Le spectre représentant le support Mont-Fe avec une nouvelle réflexion à $2\theta = 25$ confirme l'insertion des poly-cations métalliques [60].

IV.2.2.2. Spectrophotométrie IR :

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

La figure (IV.2) présente les différents spectres relatifs aux matrices préparées. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption apportées à la fois par le pontage et par la co-adsorption organique.

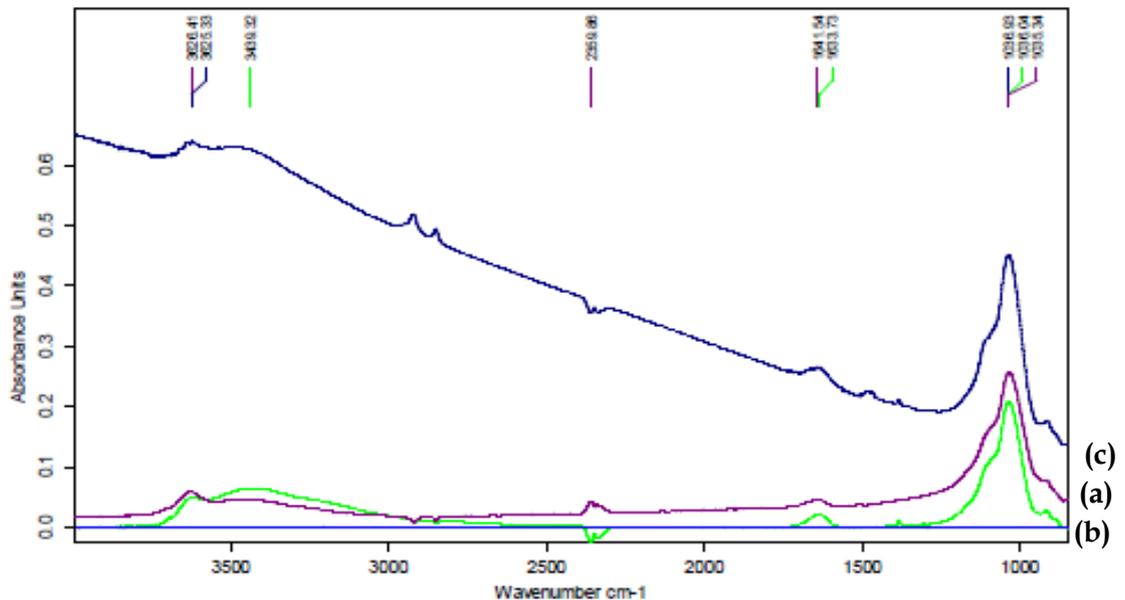


Figure IV.2 : Spectres IR de différentes matrices préparées (a) : Mont-Na, (b) : Mont-Fe, (c) : Mont-Fe-CTAB.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des données présentées dans la littérature sur les complexes argileux [3, 26, 33, 60, 64, 69]. L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption que nous présentons de la manière suivante :

Groupements OH :

La bande qui s'étale à 1600 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle 3400-3700 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620).

La bande 3400 cm^{-1} provient des élongations des hydroxyles de l'eau inter-foliaire et extra-particulaire.

Liaisons Si-O :

La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1035 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O du réseau argileux.

La bande située à 500 cm^{-1} est attribuée respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Fe.

De la Figure (IV.2), on constate également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans le support Mont-Fe-CTAB, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de CTAB dans l'argile pontée étudiée. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule.

Vibrations de valence :

La bande située vers 2800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$.

IV.1.2.3. Microscopie électronique à balayage :

Les images (MEB) : (a), (b), (c) et (d) représentées dans la figure (IV.3) ci-après représentent respectivement les supports bentonite brute, Mont-Na, Mont-Fe et Mont-Fe-CTAB.

Les images (MEB) de la bentonite brute et la Mont-Na montrent qu'elles ont une morphologie non uniforme avec des agrégats de grande taille alors que les matrices Mont-Fe et Mont-Fe-CTAB montrent une morphologie plutôt plus uniforme avec des fragments plus petits. Des résultats similaires sont obtenus par Zhang et al. [70].

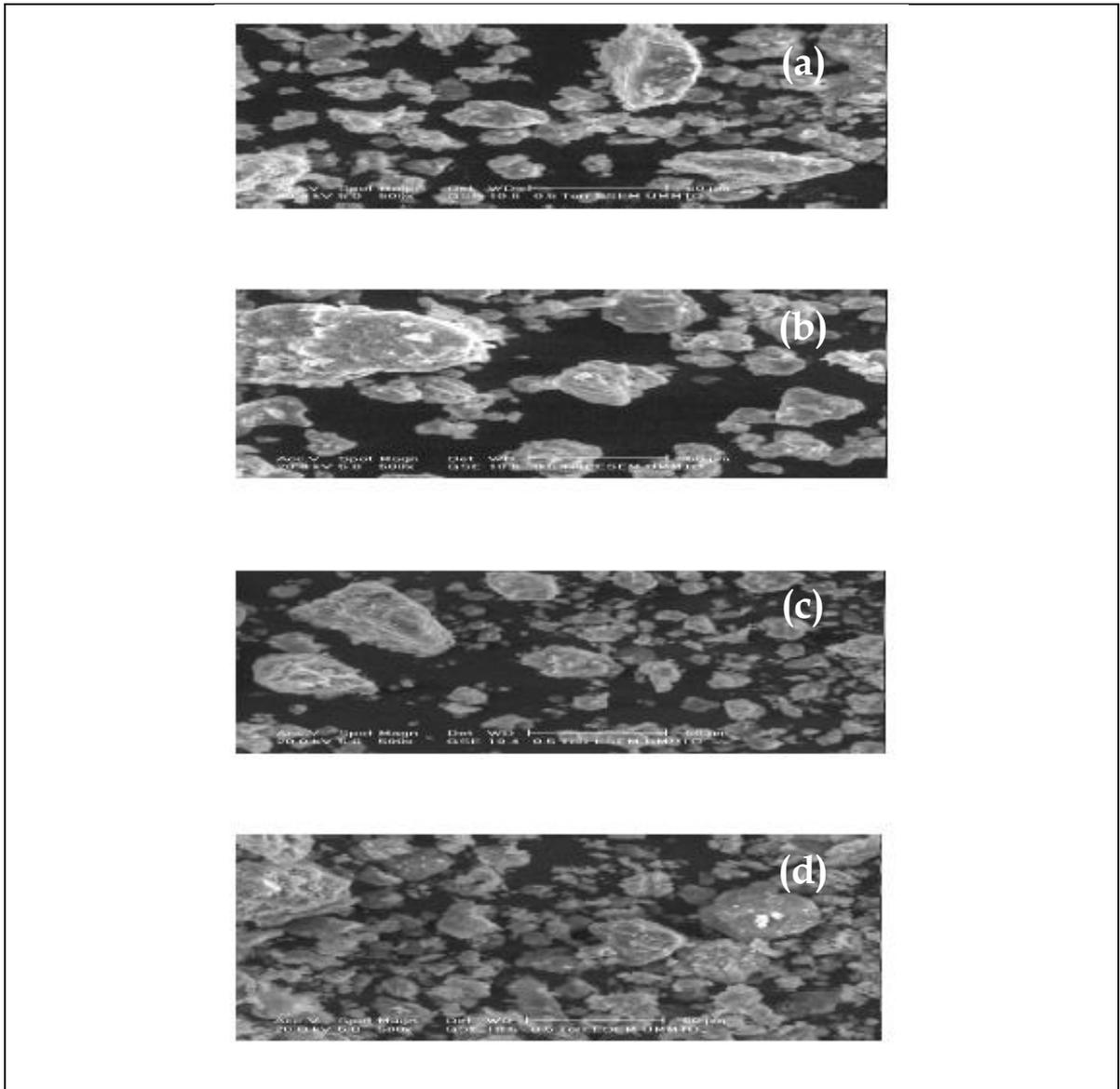


Figure IV.3 : Images MEB des supports argileux : (a) Bentonite brute (b) Mont-Na (c) Mont-Fe (d) Mont-Fe-CTAB.

IV.1.2. 4. Point de charge nulle PZC:

Les résultats de traitement acido-basique de Mont-Fe-CTAB sont présentés sur la figure (IV.4) sous forme de $Q = f(\text{pH})$.

D'après la figure, nous remarquons que la charge nulle de ce support est obtenue pour un pH de l'ordre de 6 à 8.

Ainsi donc, les charges de surface sont négatives au-dessus de cette valeur et positives lorsque le pH est inférieur à cette valeur.

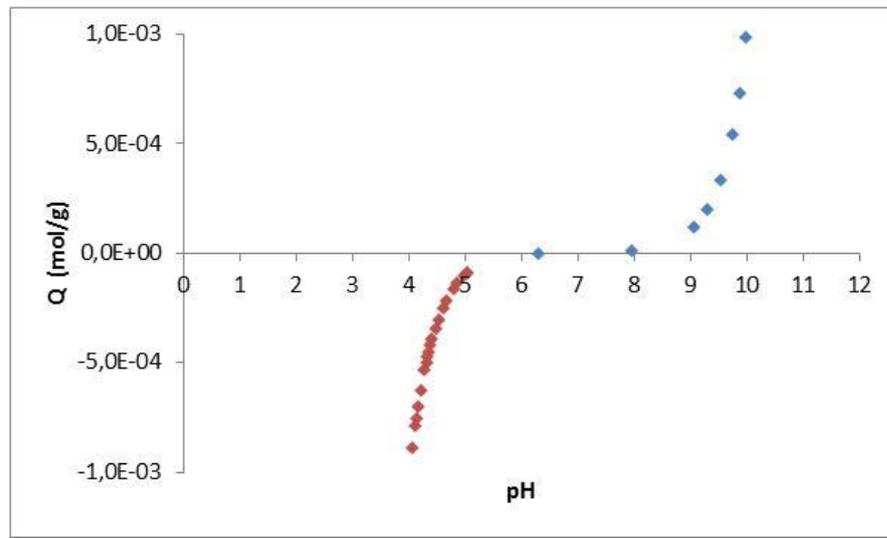


Figure IV.4 : Détermination du point de charge nulle du support Mont-Fe-CTAB.

IV.2. Résultats d'adsorption :

IV.2.1. Cinétiques d'adsorption :

La plupart des travaux effectués sur l'adsorption montrent qu'il s'agit d'un phénomène rapide où souvent quelques heures de contacts suffisent généralement pour atteindre l'équilibre [22].

En effet, les résultats de la cinétique d'adsorption de toluène (à pH = 6) et de cuivre (à pH = 5,7), rassemblés sur la figure (IV.5) sous formes de $q_t = f(t)$ exprimant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de temps, montrent clairement que la durée nécessaire pour l'obtention de l'équilibre de fixation de deux solutés est de 5 à 6 heures de contact entre les deux phases solide et liquide.

Au vu de ces résultats, nous pouvons également constater que les cinétiques d'adsorption de chaque adsorbat (toluène et/ou cuivre) présentent trois étapes distinctes :

- Rétention très rapide au début de processus (pendant la première et la deuxième heure) avec des taux d'adsorption de l'ordre de 36 % pour le toluène et 43 % pour le cuivre.
- Rétention de plus en plus lente à partir de la deuxième heure jusqu'à l'obtention du palier.

- Rétention presque nulle après la sixième heure de contact montrant un état de pseudo-équilibre.

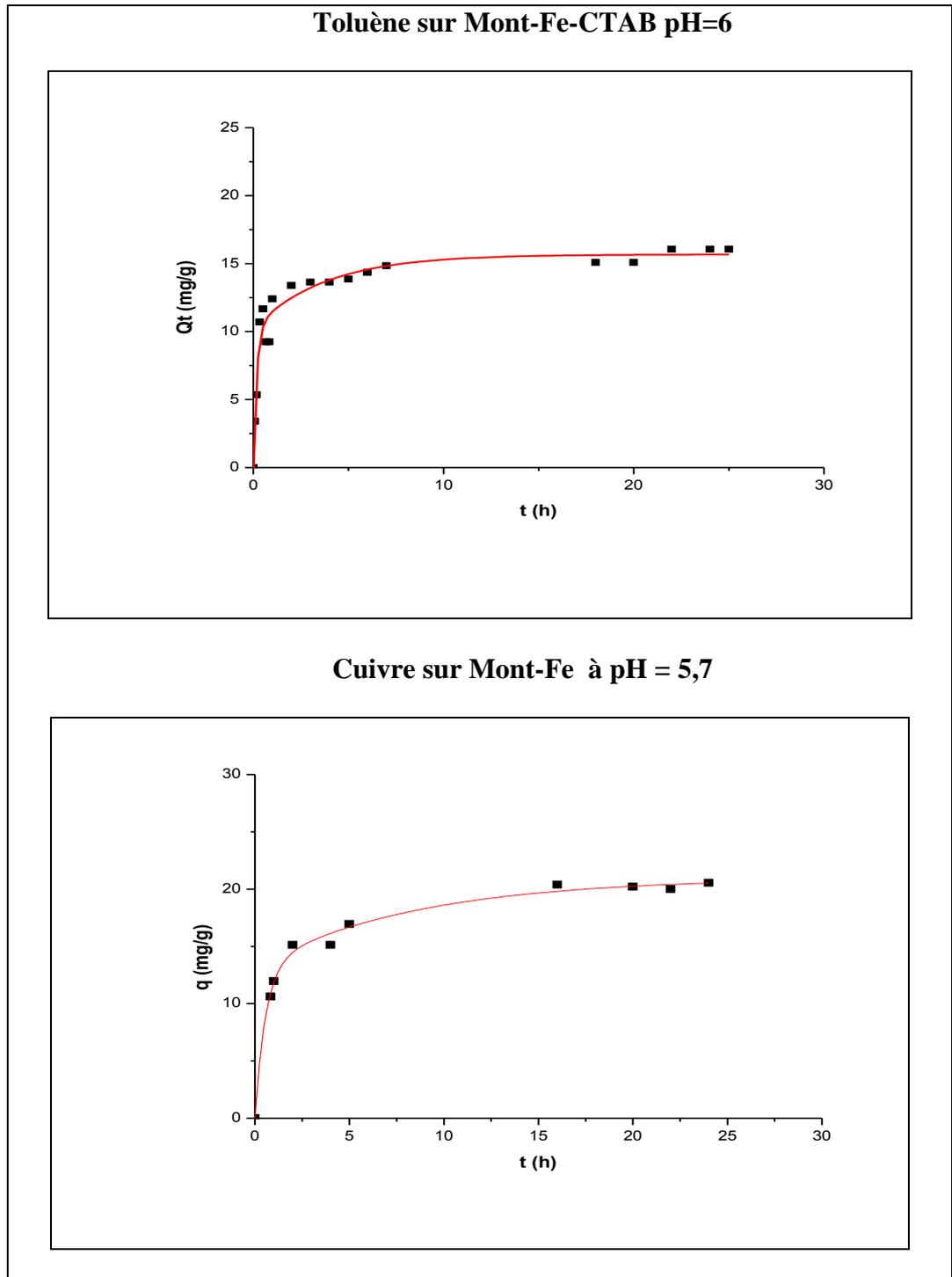


Figure IV.5 : Cinétiques d'adsorption des deux adsorbats.

IV.2.1.1. Ordre de la cinétique :

La modélisation des cinétiques d'adsorption permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption [15]. Dans ce type de modélisation, il est important de souligner que de nombreux modèles cinétiques sont disponibles aujourd'hui, non seulement, pour étudier les mécanismes du processus d'adsorption, mais aussi, pour les adapter aux résultats expérimentaux [32].

En général, on considère les trois étapes limitantes suivantes :

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

Les résultats expérimentaux d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB et de cuivre sur Mont-Fe ont été modélisés en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre présentés dans le chapitre I en traçant $\log(q_e - q_t) = f(t)$ pour le premier modèle et $(t/q_t) = f(t)$ pour le deuxième. Les constantes de vitesse d'adsorption pour les deux modèles sont déterminées graphiquement à partir des droites obtenues (Figure IV.6).

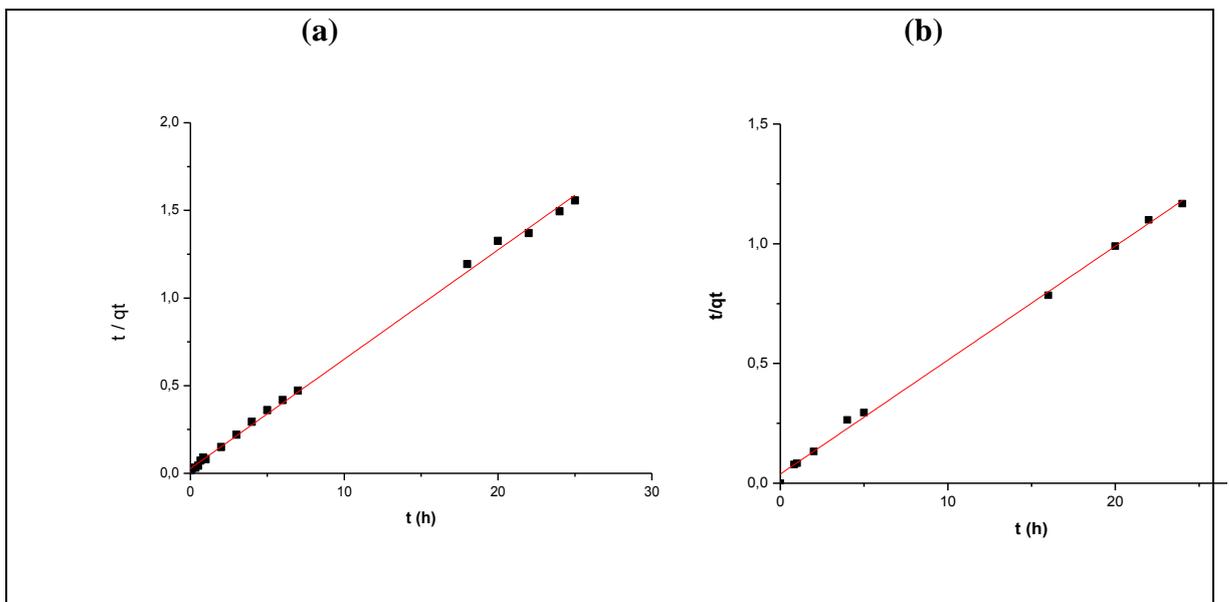


Figure IV.6 : modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre (a) : Toluène sur Mont-Fe-CTAB, (b) : Cu sur Mont-Fe.

La figure (IV.6) montre une forme linéaire de modèle pseudo-deuxième ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption de toluène et de cuivre avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. L'application de modèle de premier ordre n'a pas donné des formes linéaires.

Le modèle cinétique de deuxième ordre est caractérisé par une cinétique rapide au début de l'adsorption puis par une deuxième phase plus lente vers l'équilibre pour des concentrations plus faibles.

Les études antérieures sur l'adsorption des polluants organiques et/ou des métaux lourds sur les argiles confirment, dans la plus part des cas, que les cinétiques d'adsorption de ces solutés sont de deuxième ordre [39, 61, 71].

Les paramètres de modèle de deuxième ordre sont présentés dans le Tableau (IV.1) suivant :

Tableau IV.2 : Paramètres de modèle pseudo-deuxième ordre.

Soluté	Adsorbant	q _{e.exp} (mg/g)	Pseudo-deuxième ordre		
			K ₂ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
Toluène	Mont-Fe-CTAB	16,06	6,24 10 ⁻²	18,00	0,998
Cu	Mont-Fe	20,20	4,76 10 ⁻²	14,04	0,998

D'après ces résultats, nous constatons que le modèle de pseudo-second ordre est plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption de toluène et cuivre puisque les coefficients de corrélation sont plus élevés pour les deux solutés (> 0,99).

De même, et d'après les valeurs de q_e présentées dans le tableau (IV.2), nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de second ordre (q_e = 18 mg.g⁻¹ pour le

toluène et $14,04 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cuivre) sont très proches de celles déterminées expérimentalement ($q_e = 16,06 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le toluène et $20,20 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cuivre).

La comparaison de la courbe cinétique expérimentale de deux solutés avec les courbes obtenues par modélisation selon le modèle pseudo-second ordre (**figure IV.7**) et (**figure IV.8**) montre un écart très faible entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Ceci justifie encore que les cinétiques d'adsorption de toluène et de cuivre par les argiles obéissent au modèle cinétique du pseudo-second ordre.

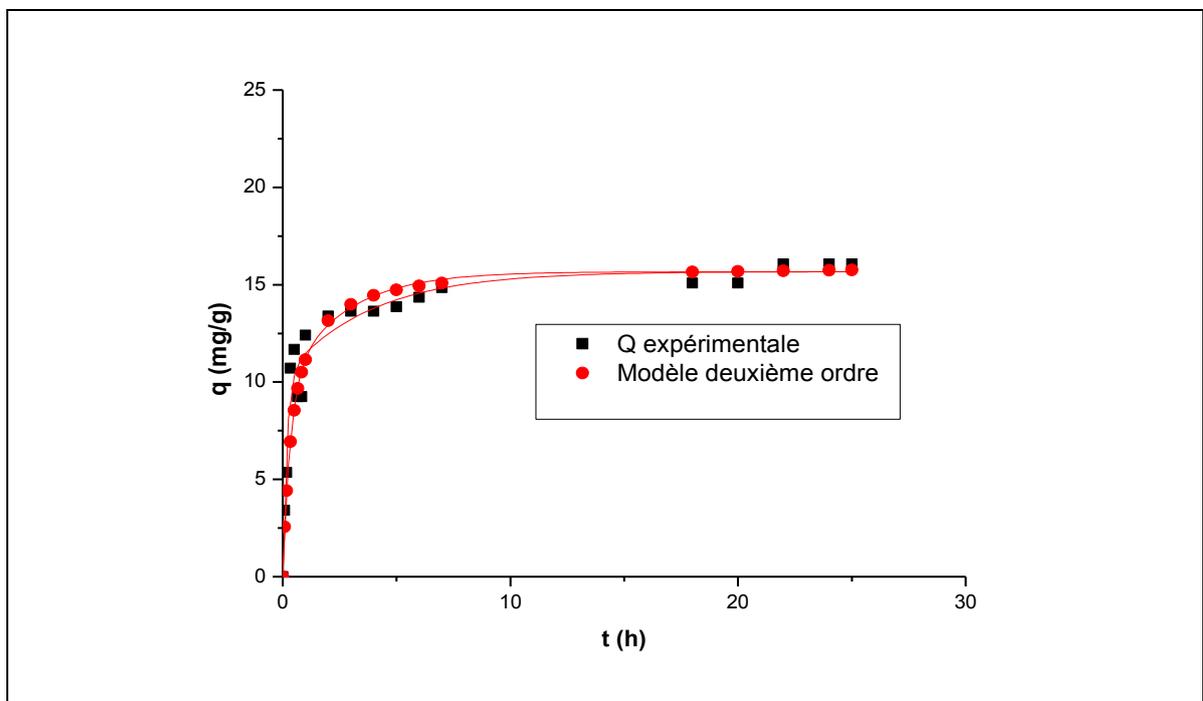


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de toluène; données expérimentales et points théoriques obtenues par modélisation selon le modèle de pseudo-second ordre.

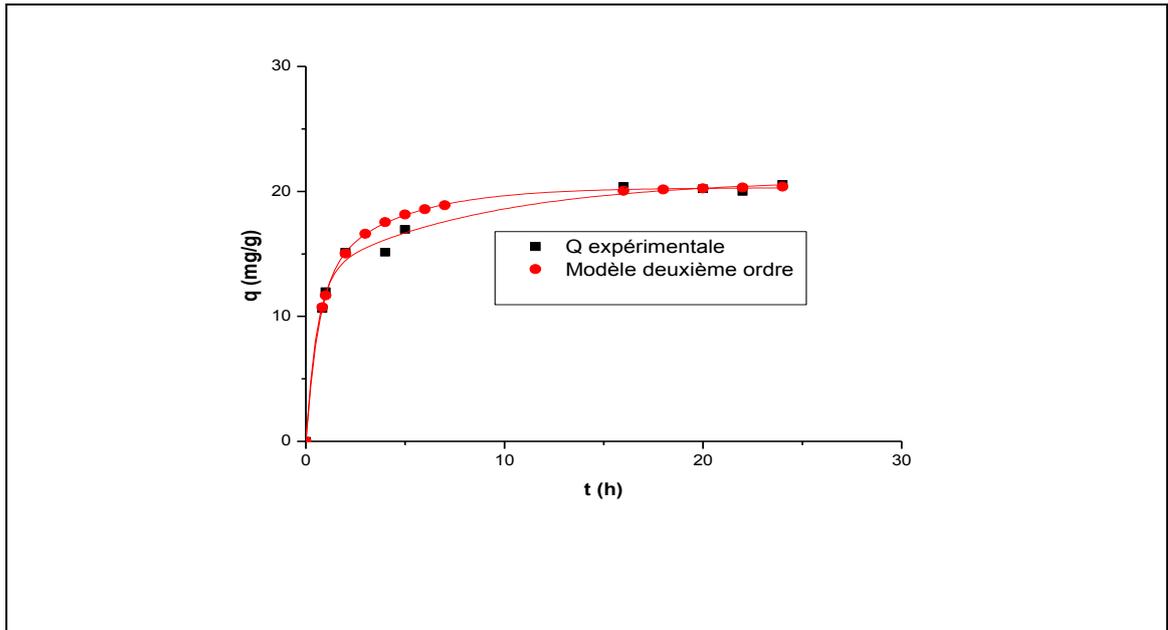


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de cuivre; données expérimentales et points théoriques obtenues par modélisation selon le modèle de pseudo-second ordre.

IV.2.1.2. Nature de l'adsorption :

Pour déterminer la nature de l'adsorption de deux solutés, nous avons appliqué le modèle d'Elovich exprimé par l'équation suivante [72]:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \ln(t) \quad (\text{IV.1})$$

Où : α et β sont les coefficients d'Elovitch.

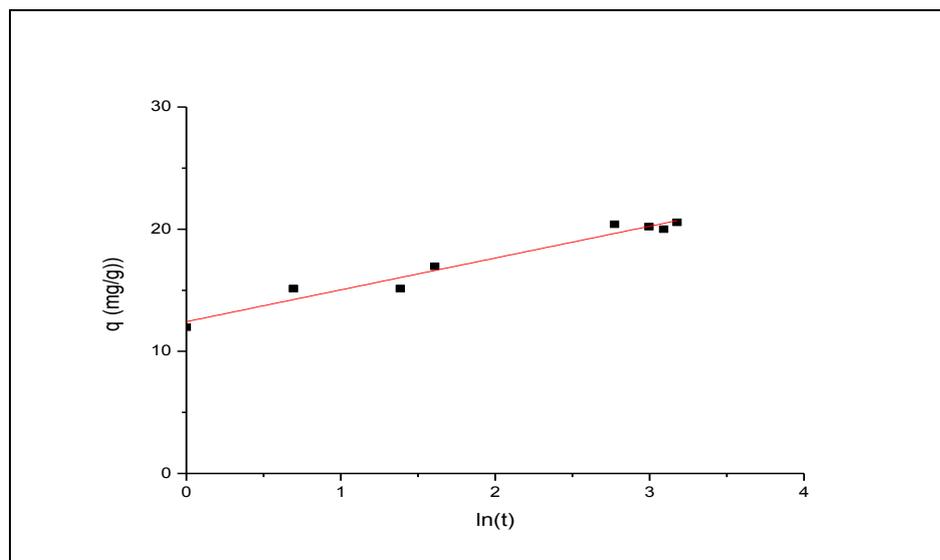


Figure IV.9 : Application de modèle d'Elovich sur l'adsorption de Cuivre sur Mont-Fe

L'application de modèle d'Elovich sur l'adsorption de cuivre (figure IV.9) donne une droite avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,96$) montrant la bonne adéquation de ce modèle. Ce résultat rejoint celui de plusieurs autres travaux sur l'élimination des métaux lourds par adsorbants argileux [41, 73, 74] où il a été montré que le cuivre peut être chimi-sorbé sur les différents groupements de l'argile en formant des complexes métal-surface.

En revanche, le tracé de $\ln(q_t)$ en fonction de $\ln(t)$ pour le toluène est non linéaire indiquant par là que l'adsorption n'est pas de type chimique.

IV.2.1.3. Application de modèles de diffusion interne et externe :

Dans le but de déterminer l'étape limitant le mécanisme d'adsorption de toluène et d'évaluer l'importance de la diffusion externe, nous avons appliqué les modèles de diffusion interne et de diffusion externe présentés dans le chapitre I en traçant $q_t = f(t^{1/2})$ pour le premier et $\ln[(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)] = f(t)$ pour le deuxième. Les tracés de chaque modèle sont présentés dans les figures (IV.10) et (IV.11).

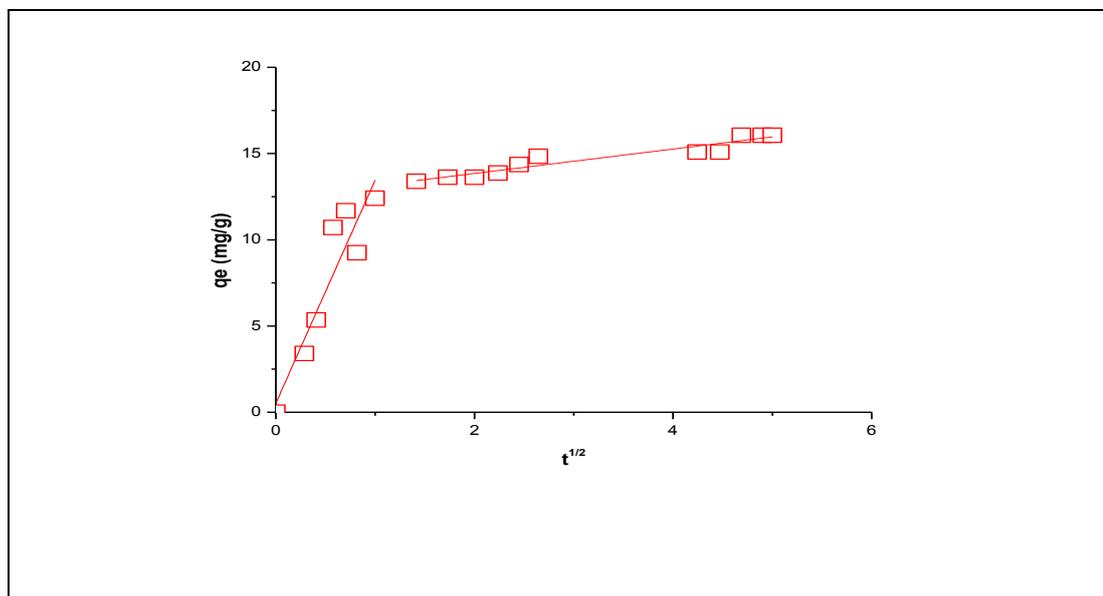


Figure IV.10 : Application de modèle de diffusion intra-particulaire de toluène sur Mont-Fe-CTAB.

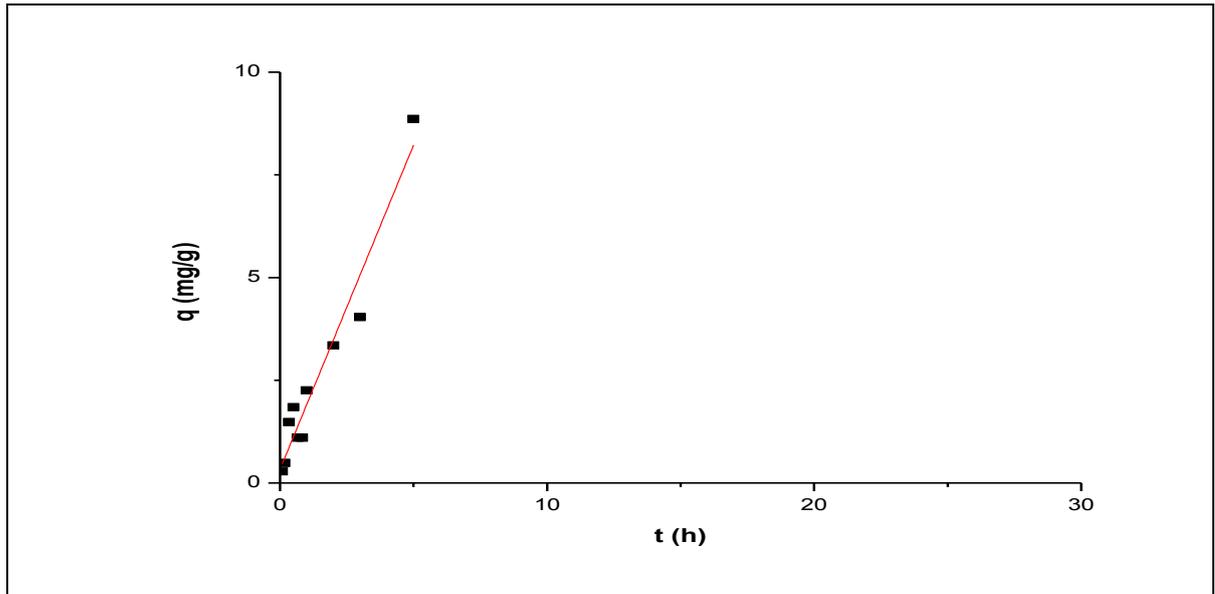


Figure IV.11 : Application de modèle de diffusion extra-particulaire de toluène sur Mont-Fe-CTAB.

L'application de modèle de diffusion intra-particulaire sur l'adsorption de toluène montre une allure constituée par deux étapes : une partie linéaire correspondant à la diffusion intra-particulaire suivie par un plateau où la diffusion interne diminue à cause de la faible concentration de soluté dans la solution. Le calcul des paramètres de modèle se fait pour la première section.

Concernant le modèle de diffusion extra-particulaire, l'application de ce modèle montre une forme linéaire.

Les valeurs de coefficient de transfert de chaque modèle sont présentées dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques d'adsorption de toluène pour les modèles de diffusion intra et extra-particulaire.

soluté	Diffusion interne		Diffusion externe	
	$k_{in}(mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$	R^2	$k_{ex}(mg/l \cdot h)$	R^2
Toluène	16,664	0,956	1,578	0,949

IV.2.2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption permettent de quantifier et éventuellement d'expliquer les mécanismes d'adsorption en fonction de la nature du soluté et des propriétés de l'argile étudiée [22].

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que 7 heures sont suffisantes pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Une durée de 24 heures a été prise en compte dans la réalisation des isothermes afin de s'assurer de l'état de pseudo-équilibre.

a) Cas de systèmes mono-solutés simples:

1) Toluène seul :

Les isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe et Mont-Fe-CTAB représentent la quantité de toluène piégée en fonction de sa concentration dans la solution. Ces isothermes à différents pH sont présentées sur les figures (IV.12) et (IV.13). Elles sont réalisées grâce à l'emploi du logiciel Origin 8.

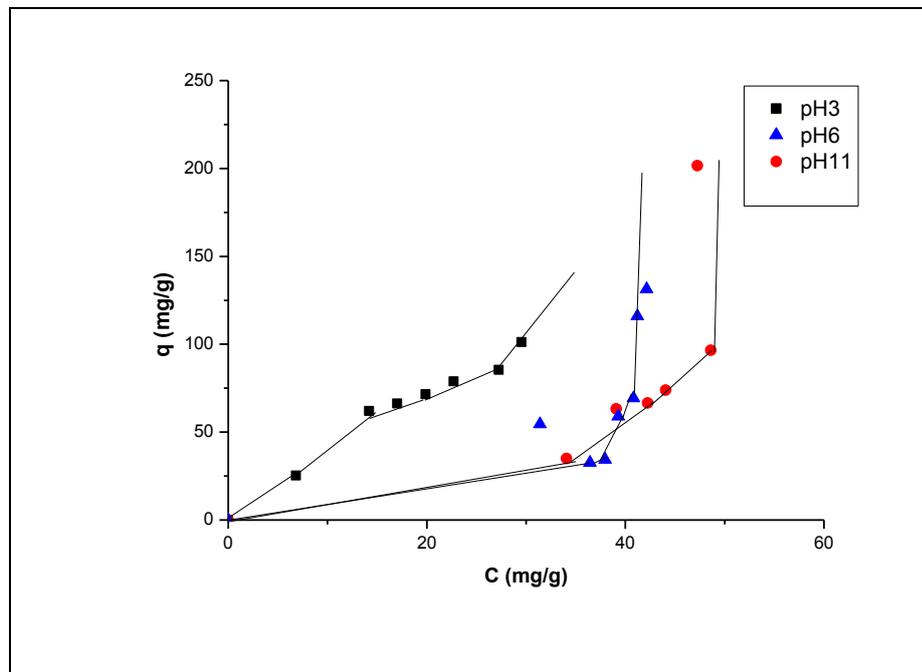


Figure 4.12 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents pH.

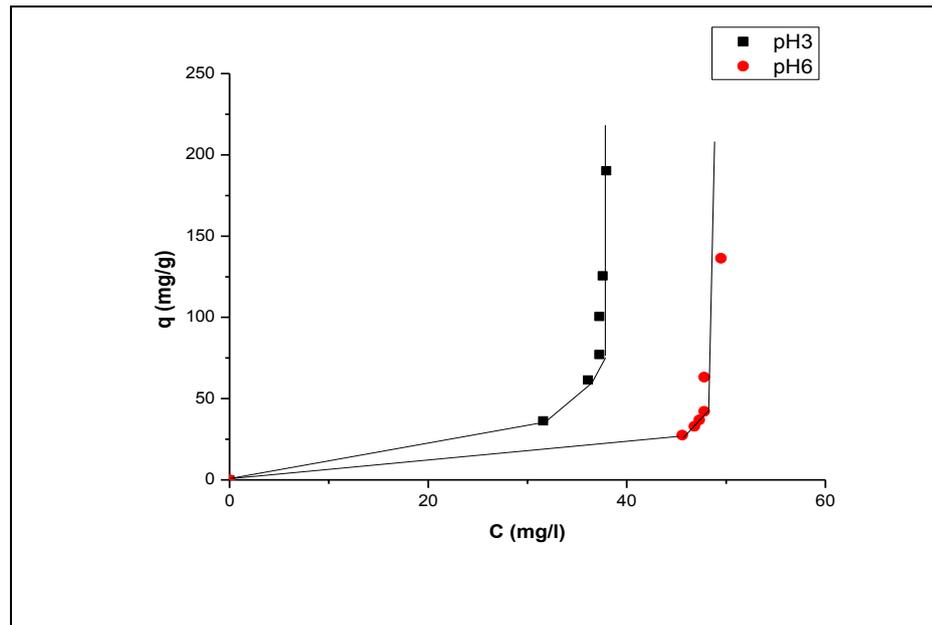


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe à différents pH.

L'étude de ces isothermes qui présente presque la même allure montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe S selon la classification de Gilles et rassemble au type III selon la classification de BET.

Des résultats similaires ont été obtenus par Jiunn-Fwu et al. [75]. En revanche Jayens et al. [76] et Sidmara et son groupe [61] ont obtenu des isothermes plutôt de forme L.

Comme il est montré dans le chapitre I, ces isothermes caractérisent des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées. Dans ce cas, le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide.

D'après les travaux Jung-Ju Lee [77] et Meier [78], les molécules organiques s'adsorbent mieux sur les argiles inorgano-organiques grâce surtout à leurs hydrophobicités élevées.

L'adsorption de toluène sur la matrice inorganique Mont-Fe est remarquable, mais très faible comparant avec celle de la matrice Mont-Fe-CTAB, montrant le rôle hydrophobique joué par les molécules de tensioactif inséré sur la matrice inorganique.

Les isothermes d'adsorption de toluène sur les deux matrices montrent des faibles rétentions à des concentrations faibles, mais qui augmentent au fur et à mesure que les concentrations augmentent.

La non linéarité des isothermes d'adsorption du toluène sur les matrices Mont-Fe-CTAB, malgré la présence d'un tensioactif de longue chaîne alkyl, indique qu'un mécanisme autre que l'adsorption intervient. En effet, l'adsorption améliorée du toluène sur la matrice Mont-Fe-CTAB comparée à celle sur la matrice Mont-Fe pourrait être liée aux fortes interactions de Van der Waals avec les chaînes alkyls de CTAB [79].

Le toluène est un acide faible ($pK_a = 4,63$) et donc la variation de pH modifie son degré d'ionisation et aussi sa solubilité dans l'eau. Aussi, l'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant de nouveaux sites d'échanges et formant ainsi de nouvelles espèces chimiques en solution [18].

La variation de pH modifie donc, à la fois, la charge ionique de la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat [18].

L'examen de l'influence de pH sur la rétention de toluène montre que l'adsorption sur les deux matrices est favorisée en milieu acide notamment à $pH=3$. Dans ces conditions, les molécules de toluène non ionisées sont les espèces dominantes et les sites de l'adsorbant sont de charge positive créant ainsi une attraction entre le toluène et l'adsorbant.

Pour la modélisation des isothermes, nous avons utilisé les modèles fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution.

Les équations de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich présentés dans le chapitre I, ont été utilisées pour décrire les résultats expérimentaux concernant l'adsorption du toluène par les deux matrices argileuses.

L'application de modèle de Langmuir a donné des formes non linéaires montrant qu'il n'est pas adapté à nos résultats.

Les tableaux (IV.4) et (IV.5) regroupent les valeurs calculées des paramètres correspondants aux autres modèles.

Tableau IV.4 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de Toluène à différents pH.

	Matrice	Paramètres		
		k_f ($\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	1/n	R^2
pH = 3	Mont-Fe-CTAB	7,850	0,790	0,969
	Mont-Fe	non déterminé	5,043	0,944
pH = 6	Mont-Fe-CTAB	2,061	0,860	0,971
	Mont-Fe	$2,9 \cdot 10^{-5}$	4,828	0,967

Tableau IV.5 : Paramètres de D-R pour l'adsorption de Toluène à différents pH.

	Matrice	Paramètres		
		B	E (kJ/g)	R^2
pH = 3	Mont-Fe-CTAB	0,002	8,330	0,983
	Mont-Fe	0,035	3,753	0,909
pH = 6	Mont-Fe-CTAB	0,065	2,767	0,902
	Mont-Fe	0,305	1,279	0,903

Ces valeurs montrent que nos résultats expérimentaux peuvent être décrits par les modèles de Freundlich et DR. Les énergies faibles (<10 kJ/g) déterminées par le modèle de DR confirment que l'adsorption de toluène sur les deux matrices est de type physique.

2) Cuivre seul :

Les expériences concernant les isothermes d'adsorption de cuivre en système mono-solutés simples n'ont pas été réalisées.

Dans la littérature et d'après plusieurs travaux, les cations métalliques s'adsorbent très facilement sur ces matrices argileuses par échange ionique. En effet, les argiles présentent des capacités d'échange cationique élevées et des sélectivités importantes envers les métaux lourds par rapport aux cations alcalins ou alcalino-terreux échangeables situés dans les sites d'échange [74].

Ainsi donc, le cuivre et les autres métaux lourds peuvent s'adsorber sur les supports argileux par échange cationique avec les cations d'échange ou par chimi-sorption sur les groupes silanol ou aluminol situés dans les bords de la charpente silicatée en formant des complexes cation-surface. Ils peuvent aussi se précipiter sous forme d'hydroxydes aux pH élevés. [41, 73, 74, 77].

A ce stade, il est bon de signaler que l'adsorption du cuivre dépend généralement du pH comme le confirment plusieurs études antérieures [41, 52, 73, 74]; C'est d'ailleurs le principal paramètre qui influence considérablement la rétention des métaux lourds par les argiles. Cette rétention qui augmente avec le pH est dûe à l'augmentation de nombre de sites chargés négativement contrairement aux hydroxydes des métaux solides.

Pour des pH faibles, l'adsorption diminue à cause de la compétition entre les ions métalliques et les protons de dimension plus petite [3, 73].

De façon globale et générale, l'adsorption du cuivre dépend du pH, de la concentration de l'adsorbat et de la température [52, 73].

b) Cas de systèmes binaires :

D'après les travaux de J.J. Lee et al. [77], E. Morillo et al. [80] et J.Y. Yoo et al. [81], , l'introduction des métaux lourds comme co-adsorbats dans un système simple

constitué d'un soluté organique en solution aqueuse mis en présence des supports argileux peut modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial mono-soluté simple.

Nous avons suivi l'évolution du taux de rétention de cuivre sur les supports Mont-Fe et Mont-Fe-CTAB en fonction de la masse d'adsorbant à différents rapports molaires adsorbant/co-adsorbant et à différents pH. Cette évolution est présentée dans les figures : (IV.14), (IV.15) et (IV.16).

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le taux de rétention de cuivre sur Mont-Fe varie entre 60 et 70 % pour des pH proches de la neutralité (pH=6) et entre 40 à 50 % en milieu acide (pH=3). Par contre pour le support Mont-Fe-CTAB, ce taux varie de 50 à 60 % et entre 40 à 50 % respectivement pour des valeurs de pH=6 et pH=3.

1-Taux d'élimination de cuivre :

Les figures suivantes montrent les évolution de taux d'avancement de cuivre en fonction de la masse de l'adsorbant.

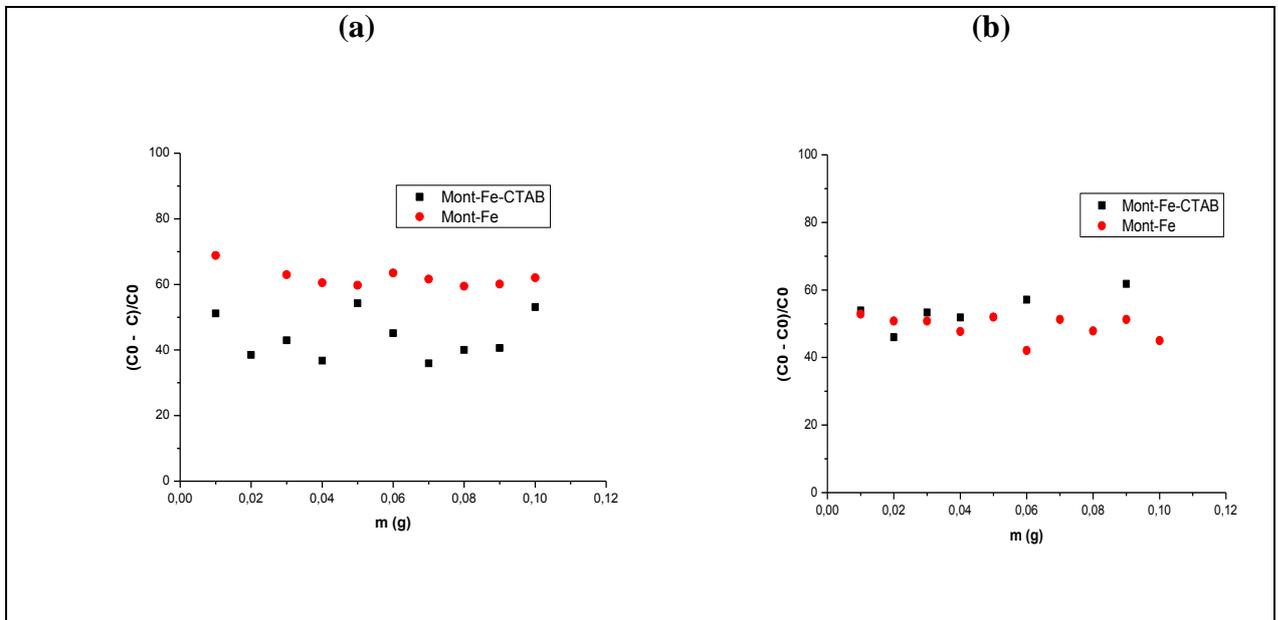


Figure IV.14. : Taux d'élimination de cuivre R= 0,1 (a) : pH=6, (b) : pH=3.

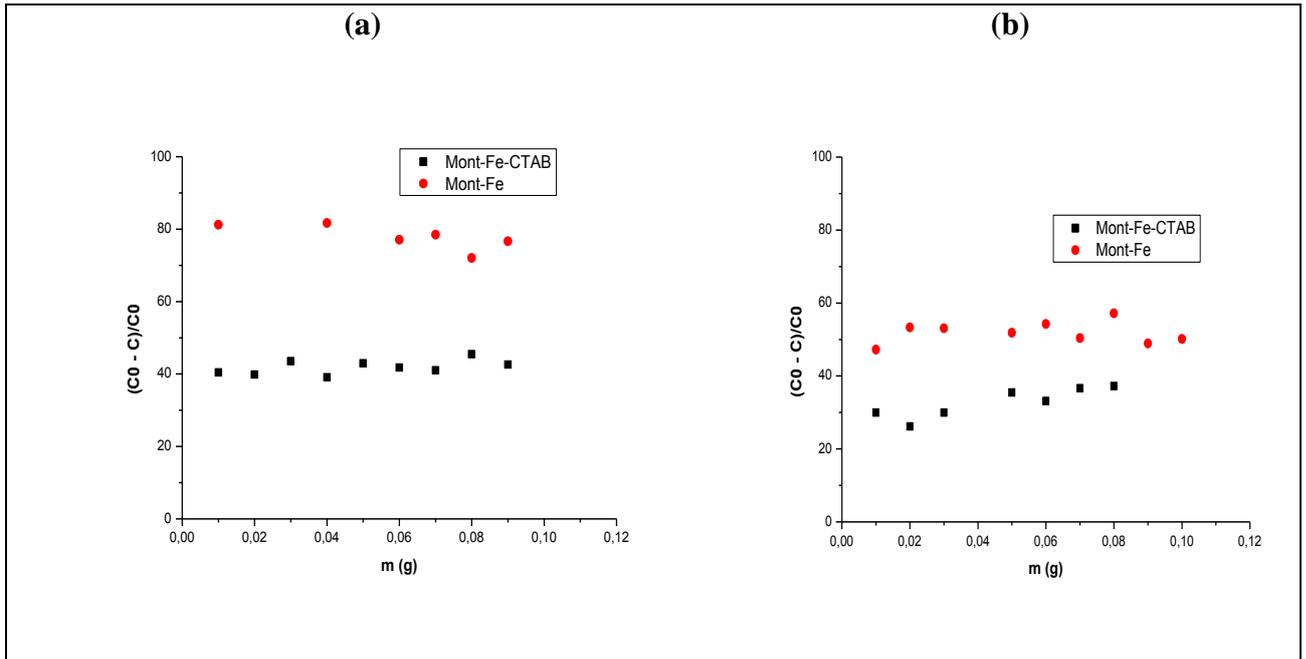


Figure IV.15 : Taux d'élimination de cuivre R=1 ; (a): pH=6, (b) : pH=3.

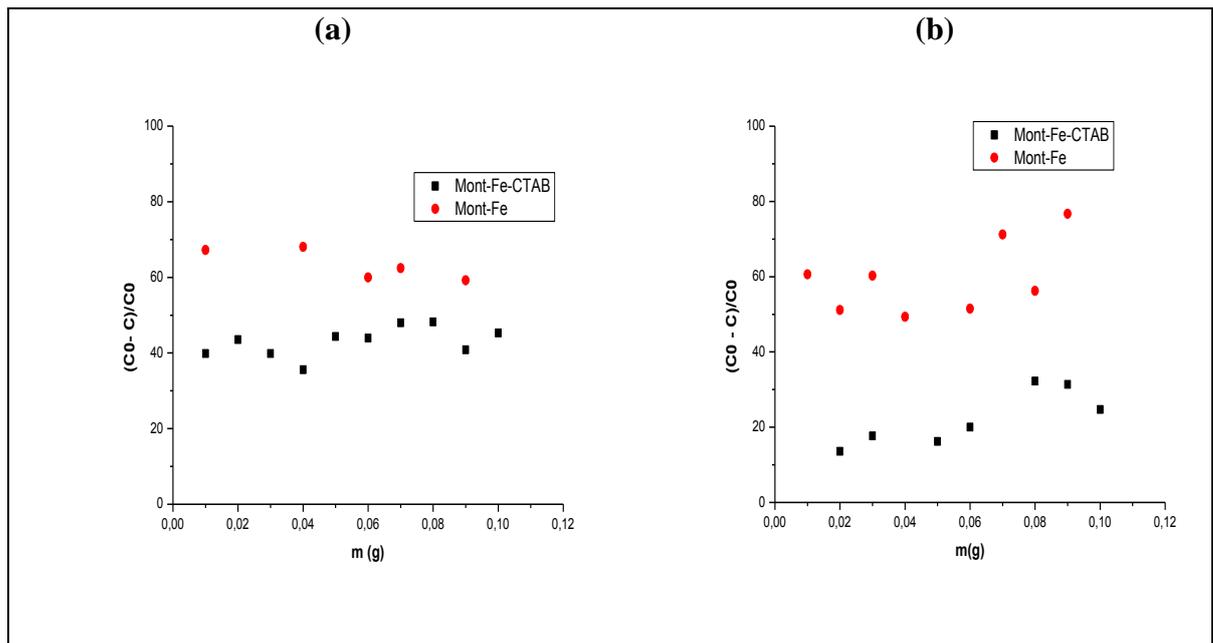


Figure IV.16 : Taux d'élimination de cuivre R= 10 (a) :pH=6, (b) : pH=3.

2-Isothermes d'adsorption de toluène en systèmes binaires :

Les figures (IV.17), (IV.18), (IV.19) et (IV.20) présentent les différentes isothermes d'adsorption du toluène sur les deux matrices en présence de cuivre aux différents valeurs de pH (pH=3 et pH=6) et pour différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat.

L'isotherme d'adsorption du toluène en système monosoluté simple est présentée à titre comparatif.

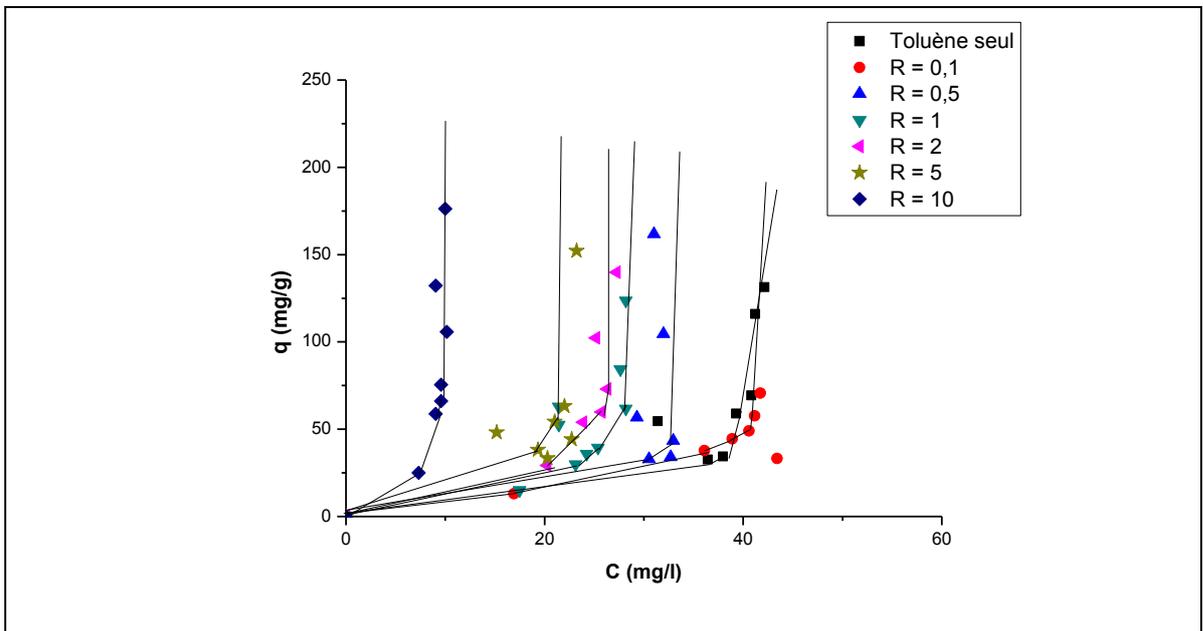


Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat et à pH=6.

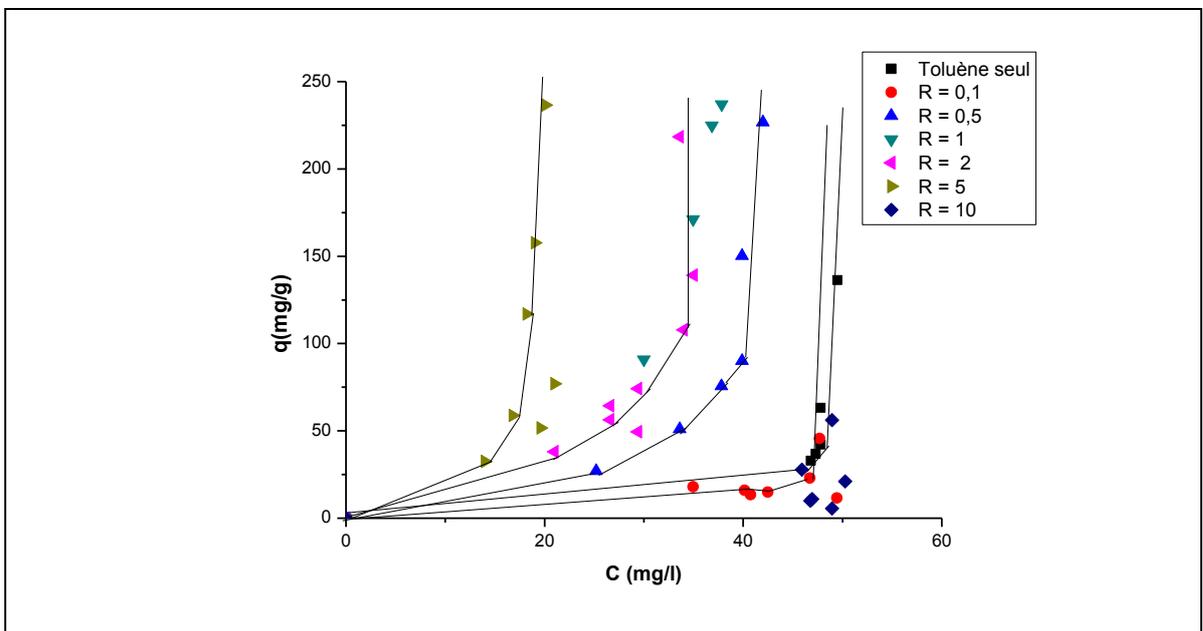


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe à différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat à pH=6.

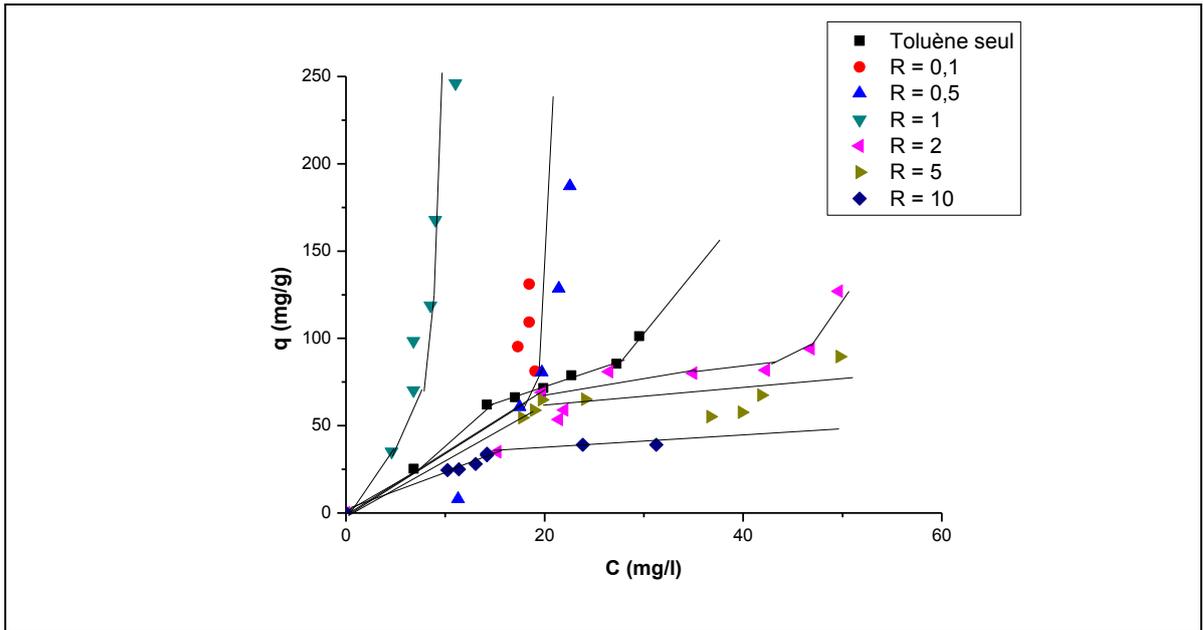


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB à différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat et à pH=3.

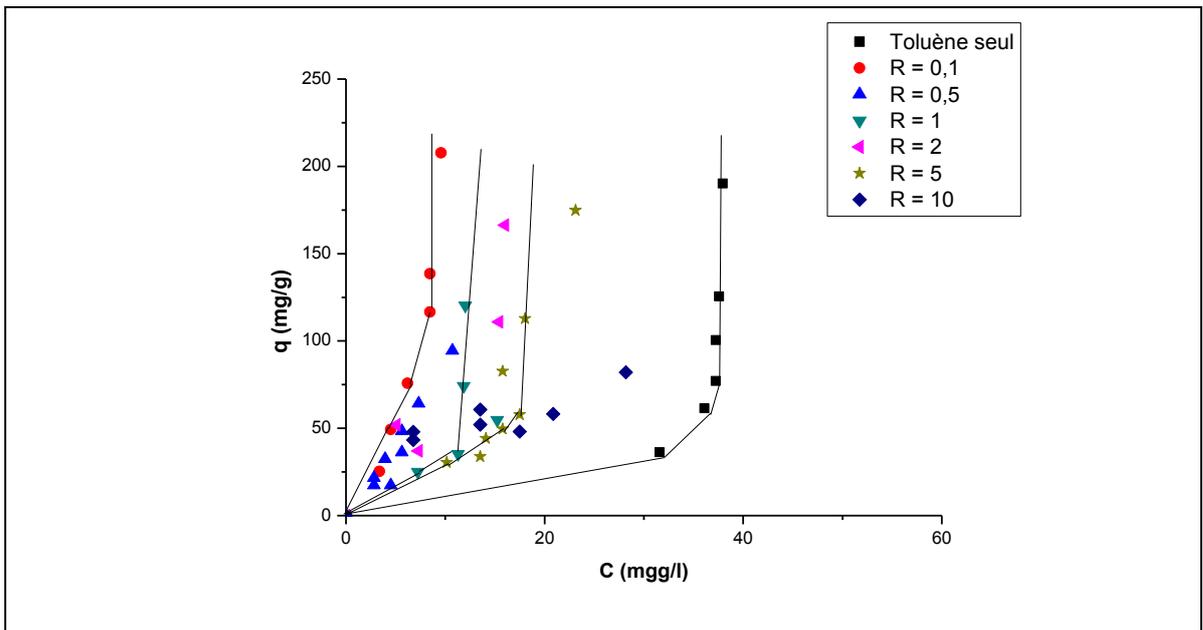


Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption de toluène sur Mont-Fe à différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat et à pH=3.

A pH=6 et en système mono-soluté, la matrice Mont-Fe montre une forte adsorption de cuivre et une faible rétention de toluène. En systèmes binaires, l'adsorption de toluène augmente dans le même sens que le rapport molaire adsorbat/co-adsorbat

jusqu'à la valeur du rapport $R=5$. Au-dessus de ce rapport, l'adsorption diminue à cause probablement de la grande compétition entre le cuivre et le toluène dont la concentration est relativement élevée.

La matrice inorgano-organique Mont-Fe-CTAB manifeste à $\text{pH}=6$ une adsorption remarquable pour tous les rapports molaires adsorbat/co-adsorbat à cause probablement de la formation des complexes toluène-cuivre qui s'adsorbent facilement sur ces matrices.

En milieu plus acide ($\text{pH}=3$), l'adsorption du toluène sur la matrice inorganique augmente dans le sens inverse du rapport et atteint son maximum à $R=0,1$ (la concentration de toluène est très faible par rapport à la concentration de cuivre).

Pour la matrice organophile Mont-Fe-CTAB, l'adsorption augmente avec le rapport jusqu'à ($R = 1$) puis diminue lorsque ce rapport augmente.

Du point de vue modélisation, nous avons appliqué le modèle de Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch (SRS) qui n'est qu'une version étendue du modèle de Freundlich pour les mélanges, en appliquant le logiciel STATISTICA à nos différents résultats expérimentaux.

Cette application n'a pas donné des bons coefficients de corrélation. Ceci est due soit, au fait que le modèle ne s'adapte pas avec nos résultats, soit à des erreurs commises lors de la mesure de la concentration surtout celle du cuivre.

IV.2.3. Test de régénération :

Nous présentons par la Figure (IV.21) les isothermes d'adsorption du toluène sur les matrices Mont-Fe-CTAB (initiale et régénérée) à $\text{pH}=6$.

Ces courbes montrent une légère différence entre les deux isothermes montrant par la possibilité de réutilisation de cette matrice dans l'adsorption.

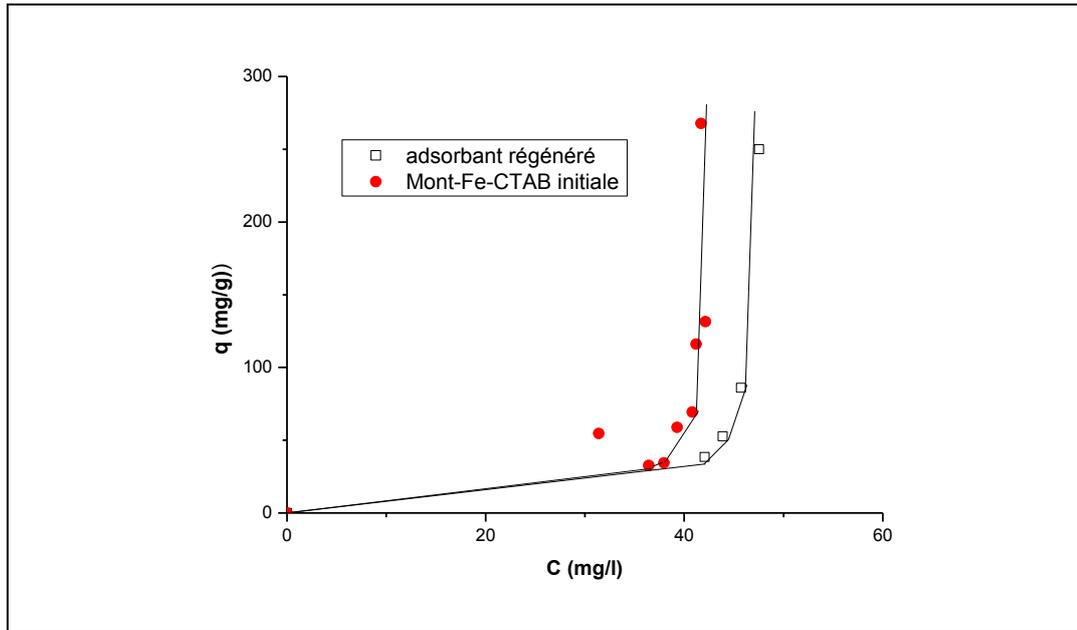


Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption de toluène à pH=6 sur la matrice Mont-Fe-CTAB initiale et régénérée.

IV.2.4. Etude comparative :

A titre comparatif, nous nous sommes intéressés à utiliser deux autres supports commerciaux : un charbon actif végétal et un gel de silice.

Les isothermes d'adsorption de toluène sur les trois adsorbants sont présentées sur la figure (IV.22) suivante :

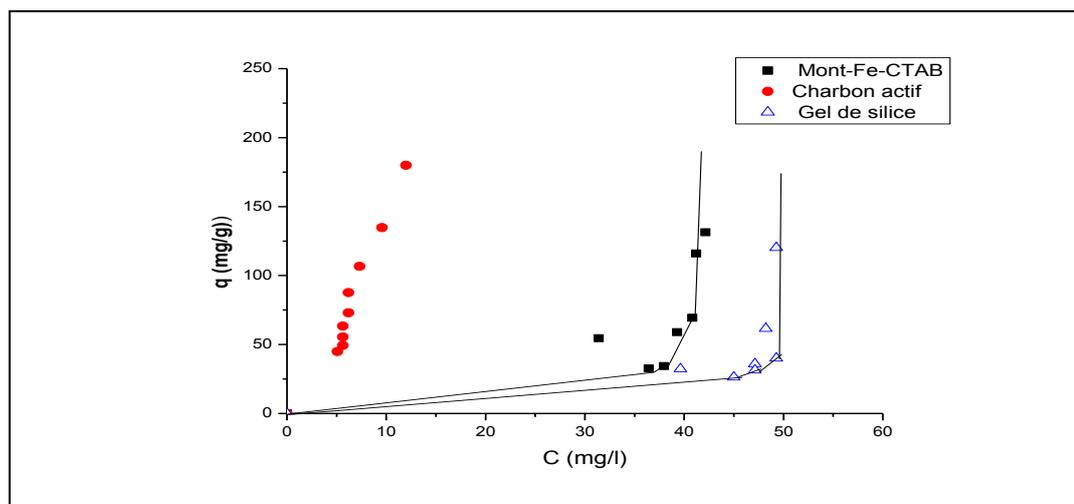


Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption de toluène à pH=6 sur les différentes matrices adsorbantes utilisées

Les tests d'adsorption de toluène sur les trois supports montrent que la matrice mont-Fe-CTAB présente une capacité d'adsorption plus importante que celle du gel de silice et moins importante que celle du charbon actif.

K. Sang-Mo et al. [53] qui ont étudié l'adsorption de phénol, de benzène et de toluène ont comparé la capacité d'adsorption de ces polluants organiques en utilisant des argiles organiques et un charbon actif. A travers les résultats obtenus, il a été montré que le CA s'avère le plus efficace par rapport aux argiles organiques.

CONCLUSION

Le but de cette étude est de tester l'efficacité de certains supports argileux inorganiques et inorgano-organiques préparés à base d'une bentonite algérienne et leur utilisation dans l'adsorption statique d'une molécule de BTEX (toluène) et de cuivre, d'abord en systèmes mono-solutés simples puis en systèmes binaires.

Dans la première partie, nous avons préparé deux adsorbants Mont-Fe et Mont-Fe-CTAB selon les conditions bien déterminées et optimisées dans la littérature. Ces supports ont été caractérisés par IR, DRX et MEB.

L'étude du comportement de ces adsorbants dans l'adsorption de toluène et/ou du cuivre a été effectuée en étudiant les effets de pH et de rapports molaires Toluène sur Cuivre.

La modélisation de la cinétique d'adsorption de toluène et de cuivre a montré que l'adsorption de cuivre est de type chimique tandis que celle de toluène est de type physique.

L'étude des isothermes d'adsorption de toluène en systèmes simples sur les deux matrices a montré que la matrice Mont-Fe-CTAB présente une capacité de rétention plus importante par rapport à celle de la matrice Mont-Fe.

Cette étude a confirmé également l'hydrophobicité et l'organophilie de la matrice Mont-Fe-CTAB et donc l'importance de la co-insertion des molécules de tensioactif cationique (CTAB) dans la matrice.

En systèmes binaires, l'étude a montré qu'un rapport faible toluène/cuivre peut favoriser l'adsorption de toluène.

A la fin de cette conclusion et en guise de recommandations, nous proposons de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivants :

- ✓ Adsorption de toluène en systèmes simples et binaires (avec le cuivre ou d'autres métaux lourds) sur d'autres matrices argileuses.
- ✓ Influence des autres conditions (concentration initiale, température...).
- ✓ Adsorption continue en dynamique sur une colonne garnie par des grains ou capsules gélifiées à base de supports argileux modifiés organophiles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. C. Penniquin., “Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air antérieur”, thèse de doctorat, université des sciences technologiques de Lille. (2005).
2. O. Abid., “Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (1987).
3. A. M'leyeh, E. Srasra and A. Cheref., “Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunisia”, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.533-546.
5. S.H.. Lin, J. Rucy-Shin., “Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite”, Journal of hazardous materials 2839 (2002) p 1-12
6. F. Ayari., E. Srasra., et M. Ayadi., “Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile pontée”, J phys IV France 122 (2004) 229-234
7. C. Chitour., “physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide solide”, tome 2, Edition .OPU. (2004).
8. G. Manole., “Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse N° d'ordre : 2479. (2007).
9. F. Tatiane., “Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse”, thèse de doctorat, université d'Orléans. (2011).
10. J. Krou., “Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (2010).

11. Techniques de l'ingénieur.

12. M. Slasli., "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale", thèse de doctorat, université de Namur. (2002).

13. B. Fouzia., "Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels", thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine. (2006).

14. B. Cheknane., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).

15. F. Zermane., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).

16. E. Errais., "Réactivité des surfaces d'argiles naturelles, étude de l'adsorption des colorants anioniques", thèse de doctorat, université de Strasbourg. (2011).

17. A. Talidi., "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", thèse de doctorat, université de Mohamed V- Agdal N° d'ordre:2309. (2006).

18. F. Bouchemal., S. Achour., "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grain et en poudre", Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.

19. J. Aysel., A. Mahi., et M. Mazet., "Influence de dodécylsulfate de sodium sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre", revue des sciences de l'eau, 3(1990), p. 425-439.

20. L. Blanca., "Etude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique", thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble. (2006).

21. F. Almardini., “Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles”, thèse de doctorat, université de POITIERS. (2008).
22. B. Remy., “Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques”, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon. N° d'ordre 97 ISAL 0025. (1997).
23. G. Limousin., . J-P. Gaudet., L. Charlet., S. Szenkneet., V. Barthèz., M. Krimissa., “Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement”, *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275.
24. V. Lenole., “Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, thèse de doctorat, université de Limoge N°24/2003. (2003).
25. O. Ferrandon., H. Bouabane., et M. Mazet., “Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif”, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 8, n° 2, 1995, p. 183-200.
26. O. Bouras., “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation”, thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre : 02 – 2003 (2003).
27. B. Harbuzaru., “Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermique de zéolites”, thèse de doctorat, université de Haute Alsace. (2003).
28. A. Charmot., “Nouvelles stratégies d’insertion de particules d’oxydes de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique”, thèse de doctorat, école supérieure d’ingénieurs de Poitiers. (2006).
29. E. Gachard., “Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d’agrégat d’argent dans la zéolite Y”, thèse de doctorat, université de Bordeaux. (1996).
30. E. Achouak., “Etude des processus d’adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires”, thèse de doctorat, université de Reims. (2010).

31. F. Karine., “Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques”, thèse de doctorat, université de Reims. (2004).
32. M. Lezhari., “Préparation et caractérisation de supports adsorbants à base d’argiles pontées et d’alginates : Application à l’adsorption de composés organiques et métaux lourds”, thèse de doctorat, université de Blida. (2011).
33. O. Bouras., “Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes”, thèse de magister, institut de chimie industrielle, université de Blida (Algérie). (1992).
34. S. Paumier., “Facteurs déterminant l’organisation et la rhéologie du système argile–eau pour des suspensions de smectites”, thèse de doctorat, école Supérieure d’Ingénieurs de Poitiers. (2007).
35. Bourg. I., “ Caractérisation du comportement d’une bentonite sodique pour l’isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na^+ , Sr^{2+} , Cs^+ et Cl^-) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite”, thèse de doctorat, université de Pau et des pays de l’Adour. (2004).
36. I. Pavlovica., C. Barrigaa., M.C. Hermos., J. Cornejob., M.A. Ulibarria., “Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite”, *Applied Clay Science* 30 (2005) p. 125– 133.
37. G. Silvia., Bussettia, A. Eladio., Ferreiroa., “Effect on 2,2V-bipyridine adsorption of poly(vinyl alcohol) adsorbed on Na^+ -kaolinite”, *Applied Clay Science* 29 (2005) p. 207–214.
38. A. Eladio., Ferreiro, G. Silvia., “Adsorption of 1,10-phenanthroline on montmorillonites|poly(vinyl alcohol) complexes as a function of pH”, *Applied Clay Science* 31 (2006) 142–153.
39. Lu Lv, P.H. Mei., S. Fabing., X.S. Zhao., “Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} ions on microporous titanosilicate ETS-10”, *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) p. 178–184.

40. L. Bergaoui., J.F. Lambertb., R. Prosc., “Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements”, *Applied Clay Science* 29 (2005) p. 23– 29.
41. L. Youcef., S. Achour., “Copper removal by processes of chemical precipitation and adsorption”, *Courrier du Savoir – N°07, Décembre 2006*, pp.59-65.
42. O. Abollino., A. Giacomino., M. Malandrino., E. Mentasti., “Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite”, *Applied Clay Science* 38 (2008) p. 227–236.
43. S. Zermane., A.H.MENIAI., “Experimental study of competitive adsorption of heavy metals and organic matter for the phosphoric acid purification”, *Energy Procedia* 18 (2012) p. 888 – 895.
44. N. Seghairi., S. Achour., “Influence du temps et du taux d’activation de la bentonite sur l’adsorption de L’aniline”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, p. 115-125.
45. N. Seghairi., M. Koussa., S. Achour., “Effet de l’activation chimique de la bentonite sur l’adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, p.91-102.
46. T. Shahwan., I. ZunbuB., A.E. Erog-lu., S. YVImaz., “Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite”, *Applied Clay Science* 30 (2005) p. 209– 218.
47. G. Zhang., Ying Liua, Yi Xiea, Xia Yanga, Bo Hua , Shixi Ouyangb, Hanxing Liub, H. Wang., “Zinc adsorption on Na-rectorite and effect of static magnetic field on the adsorption”, *Applied Clay Science* 29 (2005) 15– 21.
48. H. Cai-Hong., X. Mei-Sheng., “Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88”, *Applied Clay Science* 31 (2006) p. 180–184.
49. V. Steven., M. André., “Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites”, *Applied Clay Science* 32 (2006) 190–196.

50. M. Salman., B. El-Eswed., F. Khalili., “Adsorption of humic acid on bentonite”, *Applied Clay Science* 38 (2007) 51–56.
51. R. Ljiljana., N. Tatjana., P. Srdan., V. Zorica., C. Zeljko., “Fractal analysis of physical adsorption on surfaces of acid activated bentonites from Serbia”, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 14 (4) 227–229 (2008).
52. M. Eloussaief., I. Jarraya., M. Benzina., “Adsorption of copper ions two clays from Tunisia : pH and temperature effects”, *Applied Clay science* 46(2009) 409-413.
53. K. Sang-Mo., D.J. Boris., “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Applied Clay science* (2000) p. 111-122.
54. O. Bouras., T. Chami., M. Houari., H. Khalaf., J.C. Bollinger., M. Audet., “Removal of sulfadiazine from an aqueous stream by adsorption onto surfactant –modified Ti-pillared montmorillonite”, *Environmental Technology*, (2001), p—405-411.
55. J. Ruey-Shin., L. Su-Hsia., T. Kung-Hsuen., “Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 234–241 p. (2002).
56. Y. Seung., Lee, Won J. Choa, Pil S. Hahna, Minhee Leeb, Young B. Leec, Kang J. Kimd., “Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants”, *Applied Clay Science* 30 (2005) 174– 180.
57. M.J. Sanchez-Martin., M.S. Rodriguez-Cruz., M.S. Andrades., M. Sanchez-Camazano., “Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity”, *Applied Clay Science* 31 (2006) 216– 228.
58. G.Y. Liang., W. Jin., Y. Hai-Q., W. Qin., D. Bin., Q.S. Xiao., “Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite”, *Applied Clay Science* 37 (2007) p. 226–230.
59. F. Zermane., O. Bouras., M. Baudu., J. Philippe Basly., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay”, *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010) p. 315–319.

60. A. Ararem., O. Bouras., A. Bouzid., “Batch and continuous fixed bed adsorption of Cs⁺ and Sr²⁺ onto montmorillonite oxide composite: comparative and competitive study”, *Journal of Radioanal Nucl Chem.* 298(2013) 537-545.
61. B. Sidmara., F. Maria., Oliveira., G.A. Melissa.,Vieira, A. Onélia., A.D. Santos., C.G. Meuris., D. Silva., “Adsorption of Toluene in batch system in natural clay and organoclay”, *Chemical Engineering Transactions* (2013) p. 313-318.
62. H. Khalaf., O. Bouras., V. Perrichon., “Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite”, *microporous materials* 8(1997) 141-150.
63. M. Grosse., “Synthèse de polysiloxanes micropolluaires , application à l’analyse de polluants aromatiques de l’atmosphère”, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, N° d’ordre 3285. (2006).
64. J. Madejova., “FTIR techniques in clay minerals studies”, *Vibration Spectroscopy* 31(2003) 1-10.
65. C. Boukhalfa., “Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II) sur des Surfaces de type Oxyhydroxyde cas du Ferrihydrite”, thèse de doctorat, université Montouri Constantine. (2006).
66. A. ESHARGHAWI., “Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS” , thèse de doctorat, université de Limoges, N° d’ordre: 55-2009.
67. Rapport d’étude, Avril 2005, BRGM/RP-53739-FR.
68. S. Khouloughil., “Etude expérimentale des mélanges sable bentonite- Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET”, thèse de doctorat, université Montouri Constantine. N° Ordre : 106 / T.E / 2007, (2007).
69. G. Rytwo.,Y. Gonen., S. Afuta., S. Dultz., “Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes”, *Applied Clay Science* 28 (2005) 67– 77.

70. L. Zhanga., B. Zhangb., T. Wua., D. Suna., L. Yujiang., “Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 484(2015) 118-129.
71. Z. Shouyong., X. Ailian., Z. Yijiang., W. Qiwei., C. Yan., L. Meisheng., X. Weihong., “Competitive adsorption of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Co^{2+} ions on polyacrylamide/attapulgite”, *Desalination* 270 (2011) 269–274.
72. M. Shirvani., H. Shariatmadari., M. Kalbasi., “Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging”, *Applied Clay Science* 37 (2007) 165–184.
73. L. Su-Hsia., J. Rucy-Shin., “Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite”, *Journal of hazardous materials* 2839 (2002) p 1-12.
74. L. Bergaoui., J.F. Lambert., H. Suquet., M. Che., “Etudes des propriétés d’une argile pontée vis-à-vis Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction de pH”, *J Chim Phys* (1995) 92, 1486-1505.
75. J. Lee., M. Mortland., C. Chio., D. Kile., S. Body., “Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethyl ammonium-smectites having different charge densities”, *Clays and Clay minerals*, Vol. 38, N° 2, 113-120 (1990).
76. W. Jayens., G. Vance., “Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations”, *Clays and Clay minerals*, Vol. 47, N° 3, 358-365 (1999).
77. L. Jung-Ju., C. Jaeyoung., J.P. ae-Woo., “Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite”, *Chemosphere* 49(2002) 1309-1315.
78. L.P. Meier., R. Nueesh., F.T. Madsent., “Organic pillared clays”, *Journal of Colloid and Interface Science* 238, 24-32 (2001).
79. O. Bouras., M. Houari., H. Khalaf., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”, *Toxicological and Environmental Chemistry* 350 (2010) 315-319.

80. E. Morillo., T. Undabeytia., C. Maqueda., A. Ramos., “Glyphosate adsorption on soils of different characteristics . Influence of copper addition”, *Chemosphere* 40 (2000) 103-107.

81. Y. Ji-Young., C. Jaeyoung., L. Tayoon., P. Jae-Woo., “Organobentonte for sorption and degradation of Phenol in the presence of heavy metals”, *Water, Air and Soil Pollution* 154 (2004) 225-237.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Liste des symboles :

A et K_L : Constantes de Redlich-Peterson.

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

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/l).

C_o : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mol/l).

C_s : solubilité du soluté.

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

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

K, 1/n : Paramètres de Freundlich.

K' : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption (mg/g. min).

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption ($m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

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

K_T : Constante de Temkin.

m : Masse de solide adsorbant (g).

Q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q_{mDR} : Capacité maximum d'adsorption dans les micropores (mol/g).

Q_0 : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t en (mg.g⁻¹).

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹).

V : Volume de la solution (l).

α et β : Paramètres d'Elovich.

β : Constante (mol²/kJ²) reliée à l'énergie d'adsorption par : $E = 1/\sqrt{2\beta}$.

ε : Potentiel de Polany.

Liste des abréviations :

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CMC : Concentration micelle critique.

CTAB : Bromure de cetyltrimetyyl ammounium.

DRX : Diffraction des rayons X.

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry.

IRTF : Infra rouge à transformée de Fouier.

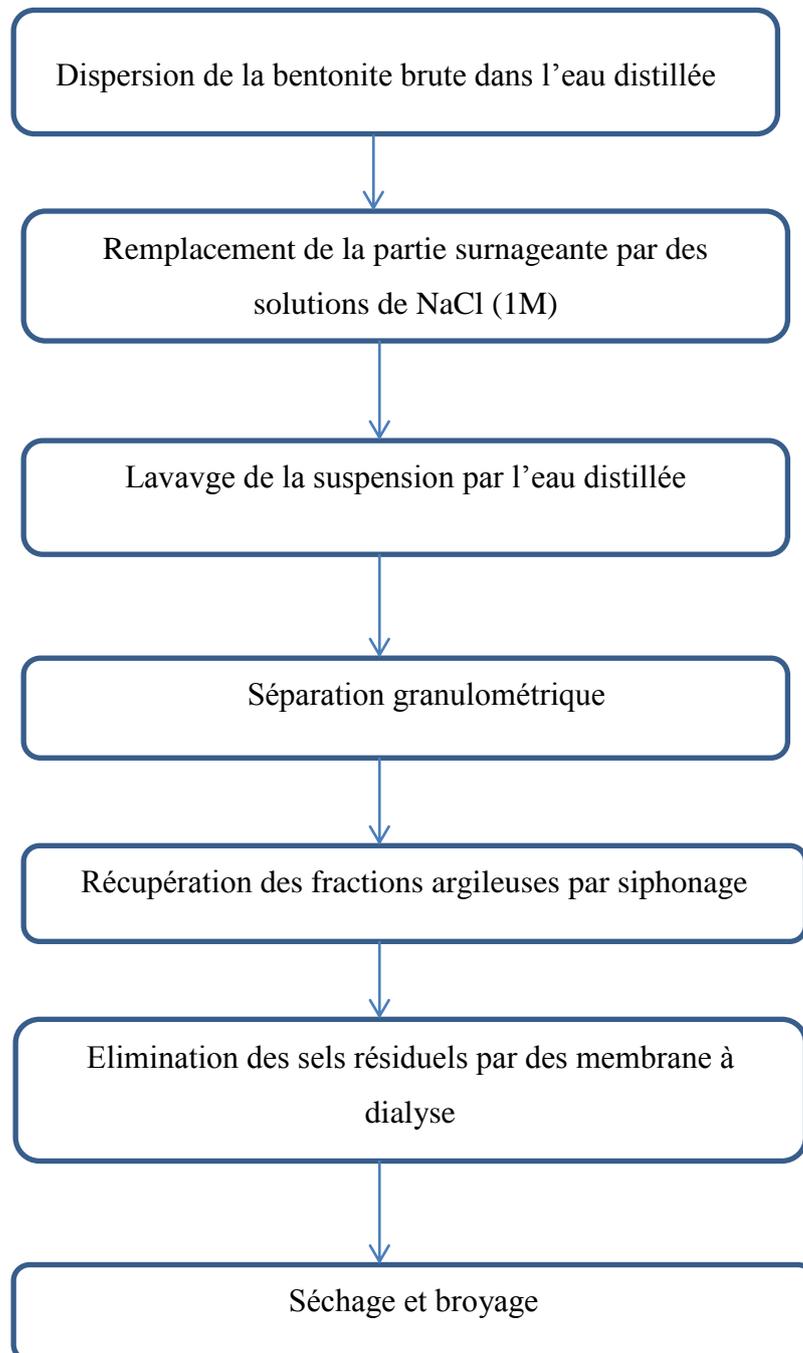
MEB : Microscopie électronique à balayage.

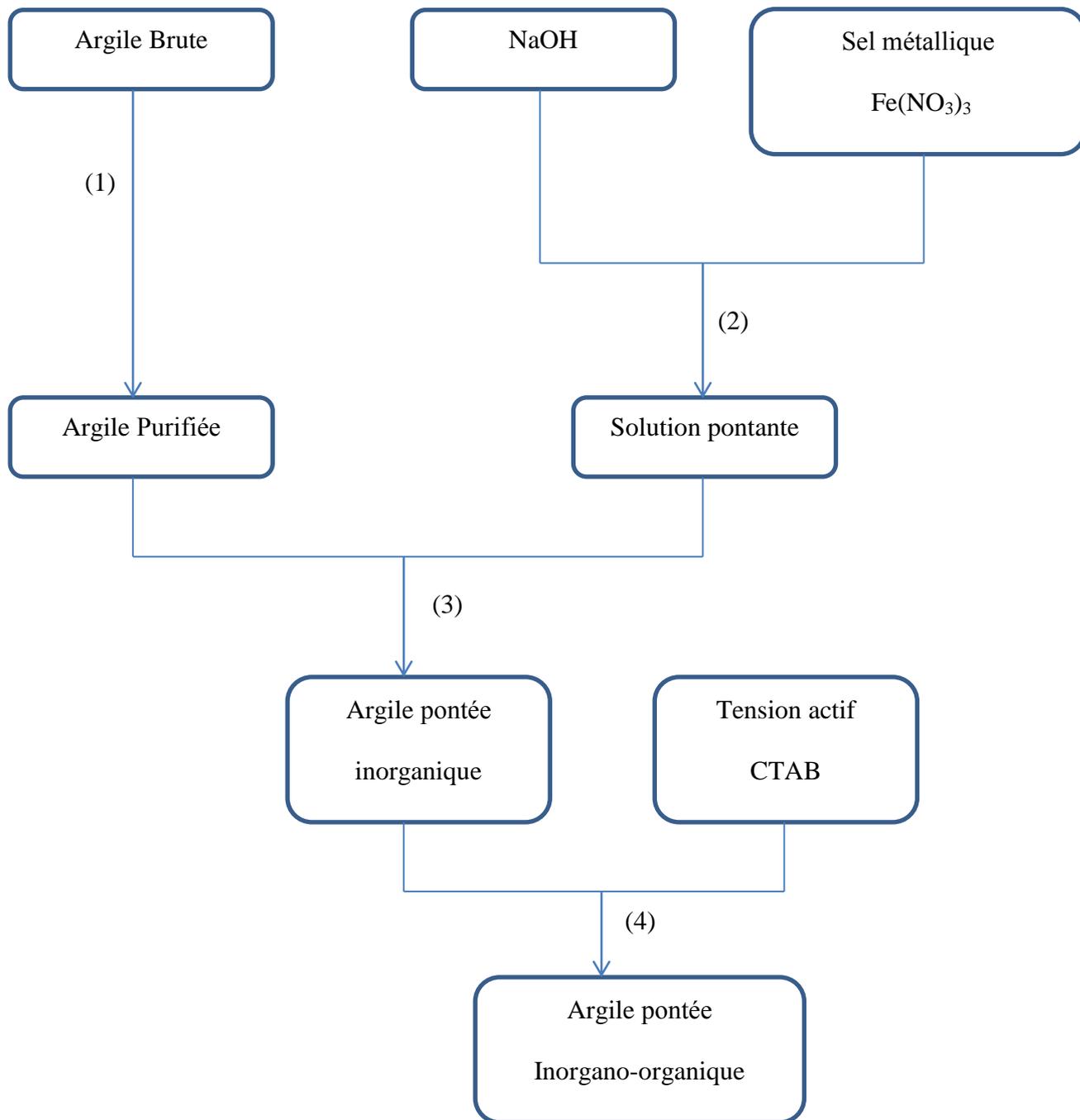
Mont-Fe : Montmorillonite pontée en fer.

Mont-Fe-CTAB : Montmorillonite pontée en fer puis par CTAB.

Mont-Na : Montmorillonite sodique.

PZC : Point de charge nulle.

APPENDICE B**PROTOCOLE DE LA PRAPARATION DE ASUPPOORTS
UTILISES****Protocole de la purification de la bentonite brute**



(1) : Purification de l'argile

(2) : Préparation de la solution pontante

(3) : Intercalation de l'argile purifiée par la solution pontante

(4) : Co-insertion des molécules de tensioactif

Protocole de la préparation d'une argile inorgano-organique