

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB - BLIDA 1 -**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## **MEMOIRE**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité Génie des Procédés des Matériaux**

### **Thème**

***La régénération chimique des adsorbants à base  
d'argile pontée au fer et en aluminium***

**Présenté par**

**Tabti Souhila  
Bouabida Sonia**

**Encadré par**

**Pr. Zermane  
Co-promotrice :  
Mme.Sellam**

**Année Universitaire : 2020 / 2021**



## **Résumé :**

Nos études sont concentrées sur une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est largement étudiée pour des applications variées dont notamment la rétention des polluants. Le travail présente la réalisation des nanomatériaux capable de retenir les cations radioactifs des eaux infestées. Les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Une étude paramétrique a été effectuée pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité de désorption à savoir : le temps de contact, la concentration initiale. L'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de premières 25 min de contact.

Les résultats obtenus pour l'étude de la désorption sont très satisfaisants. Des rendements intéressants ont été enregistrés pour la désorption de l'argile pontée en fer et en aluminium par une solution aqueuse de NaOH à 1 mol/l.

## **Abstract:**

Our study is focused on a new family of microporous solids with controlled microporosity, namely pillared clays. These materials are studied on a large scale for varied application and especially for different pollutants retention. This paper presents the manufacturing of nanomaterials able to retain radioactive cations from polluted waters. The experiments were performed with the same starting material: bentonite from Roussel (Maghnia-Algeria) deposits. a parametric study was carried out to examine the influence of certain operational parameters on the capacity of desorption knowing : the time of contact and initial concentration of the pillared clay. The kinetic study showed that the balance of desorption is reached at the end of the first 20min contact. Desorption is thus favored with 1mol/l of NaOH with a higher output of 80%.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERAL

### Chapitre I : Partie bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. . Phénomène d'adsorption.....	3
I.1.1- Définition de l'adsorption.....	3
I.2.2. Types d'adsorption .....	4
I.1.3 - Les adsorbants .....	5
I.1.4- Argiles .....	5
I.2- Généralité sur la régénération des adsorbants .....	9
I.2.1. Définition de la régénération .....	9
I.2.1- Méthodes de régénération des matériaux adsorbants .....	9
I.2.2-Mécanismes de régénération des matériaux adsorbants .....	10
I.2.4. Procédés de régénération des argiles .....	14
I.2.5. Les travaux réalisés sur le domaine de la régénération.....	14

### Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentaux

II.1. Introduction .....	18
II.2.2. Préparation des adsorbants .....	18
II.2.1. Traitement préliminaire de la bentonite .....	18
II.2.2. Préparation de l'argile pontée.....	20
II.3. Méthodes de caractérisation .....	22
II.3.1. Analyse minéralogique .....	22
II.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	23
II. 4. Aperçu sur les adsorbats utilisés .....	24
II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite .....	25
II.4.2. Méthode de dosage .....	25
II.4.3. Protocole d'adsorption .....	27
II.5 : Protocoles expérimentaux de désorption .....	28
II.5.1 : Cinétique de désorption .....	29

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction .....	31
III.2. Caractérisation physico-chimique des deux adsorbats utilisée.....	31
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	31
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
III.2.2.1. Etude paramétrique de la désorption.....	34
III.3.1 Influence du temps de contact sur la capacité de désorption.....	34
III.2.2. Calcul du rendement.....	35
III.2.3. Interprétation des résultats.....	41
III.3.2. Influence de la concentration initiale.....	43

## **CONCLUSION GENERALE**

## **Références bibliographique**

## **Annexe**

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.....	3
<b>Figure. I.2.</b> Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches.....	6
<b>Figure I.3:</b> Représentation schématique de la montmorillonite.....	7
<b>Figure I.4.</b> Méthodes de préparation des argiles pontées.....	8
<b>Figure I.5 :</b> Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant.....	10
<b>Figure I.6.</b> Techniques développées pour la régénération d'un adsorbant.....	11
<b>Figure II.1 :</b> Centrifugeuse.....	19
<b>Figure II.2:</b> Illustration de la loi de Bragg.....	22
<b>Figure II.3.</b> Appareil de diffraction des rayons X.....	23
<b>Figure II.4 :</b> Spectrométrie infrarouge.....	24
<b>Figure II.5.</b> Solution mère de VM.....	25
<b>Figure II.6.</b> Solution diluée du VM.....	25
<b>Figure II.7.</b> Spectrophotomètre UV visible.....	26
<b>Figure II. 8.</b> Spectre d'absorption dans le visible du colorant Vert Malachite.....	27
<b>Figure II.10.</b> Protocole de filtration solide –liquide.....	27
<b>Figure II.11.</b> Courbe d'étalonnage du NaOH à $\lambda = 619\text{nm}$ .....	28
<b>Figure II.12.</b> Schéma de la table d'oscillation utilisée.....	29
<b>Figure III.1 :</b> Diffractogrammes montrant les raies d001 des deux matrices CIMP préparées.....	32
<b>Figure III.2.</b> Spectres IRTF des différentes matrices adsorbants préparées.....	34
<b>Figure III.5 :</b> Evolution du rendement de désorption en fonction du temps pour CIMP-Fe.....	37
<b>Figure III.6 :</b> Evolution du rendement de désorption en fonction du temps pour CIMP-Al.....	40
<b>Figure III.7 :</b> Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale pour CIMP-Fe.....	42
<b>Figure III.8 :</b> Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale pour CIMP-Al.....	42

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques des deux types d'adsorption .....	5
<b>Tableau I.2</b> : Composition chimique de la bentonite brute utilisée .....	6
<b>Tableau II.3</b> : Les différentes conditions de préparation de la solution pontante utilisée .....	20
<b>Tableau II.4</b> : Propriété du colorant utilisé .....	25
<b>Tableau II.5</b> : Résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de vert malachite .....	27
<b>Tableau III.6</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 1M pour [CIMP-Fe].....	35
<b>Tableau III.7</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.8M pour [CIMP-Fe].....	35
<b>Tableau III.8</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.5M pour [CIMP-Fe].....	35
<b>Tableau III.9</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 1M pour [CIMP-FAl].....	38
<b>Tableau III.10</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.8M pour [CIMP-Al].....	38
<b>Tableau III.11</b> : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.5M pour [CIMP-Al].....	39

## INTRODUCTION

De nombreuses activités humaines conduisent à la libération d'espèces polluantes dans l'environnement. Que ce soit pour limiter les rejets à la source ou pour utiliser une ressource déjà polluée, il est souvent nécessaire de mettre en place des traitements visant à éliminer les substances polluantes. Les procédés d'adsorption sont communément mis en œuvre pour traiter des effluents aqueux ou gazeux [1].

L'adsorption permet d'accumuler un ou plusieurs polluants à la surface d'un matériau solide. Ce dernier présente le plus souvent une porosité importante pour accroître notablement sa capacité d'adsorption. La vitesse et la capacité d'adsorption diminuent quand la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente. Après un temps d'utilisation, l'adsorbant est généralement remplacé ou régénéré [2]. Le développement de techniques de régénération à la fois économiques, efficaces, et simples à mettre en œuvre est un véritable challenge, notamment pour les adsorbants à forte valeur ajoutée (zéolithes de synthèse, monolithes et tissus de carbone activé...) [3]. Ce travail a pour objectif de mettre en œuvre des processus de régénération d'adsorbants à base d'argile par voie chimique

Généralement, l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de sa capacité élevée d'adsorption et sa grande surface spécifique [4]. Toutefois, ce procédé est très coûteux. Pour cette raison, une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas des aluminosilicates naturelles, telles que les argiles [5].

L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés en agriculture, étant donné que tous les sols cultivés en contiennent plus ou moins mais parfois en grand quantité. On sait depuis longtemps que les sols argileux sont fertiles mais souvent difficiles à travailler en raison de leurs propriétés mécaniques. Ces mêmes propriétés font des roches argileuses des substrats difficiles pour le génie civil. Ce sont aussi des matériaux très utilisés dans l'industrie de la céramique, en particulier. Tous ces domaines très différents les uns des autres font que de nombreux spécialistes de plusieurs disciplines se sont intéressés aux argiles, chacun avec ses connaissances et son vocabulaire. Cela se traduit par une abondante littérature qui relate une grande quantité de travaux de diverse nature mais aussi l'existence d'une certaine confusion

dans les langages utilisés. Aussi, est-il utile de préciser dès maintenant le vocabulaire approprié pour le sujet qui nous préoccupe ici. [6]

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles (types, structures, compositions, propriétés ainsi leur activation), la catalyse et les réactions multi composante.

Le deuxième chapitre est une partie expérimentale dans laquelle sont détaillées l'élaboration de nos échantillons, les méthodes de caractérisation et analyse et enfin le protocole expérimental.

Le troisième chapitre portera les résultats obtenus sur la désorption du colorant (Vert Malachite) par l'argile pontée. L'influence de certains paramètres comme le temps de contact et la concentration initiale en adsorbât et enfin seront optimisés et déterminés.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

## I.1.Introduction

Nous allons consacrer le premier chapitre de ce mémoire, à une synthèse Bibliographique où nous présenterons des généralités sur le phénomène d'adsorption, sur les Colorants textiles et sur les argiles. L'étude bibliographique portera également sur les Différentes méthodes de régénération des argiles et leurs réutilisations dans diverses Applications.

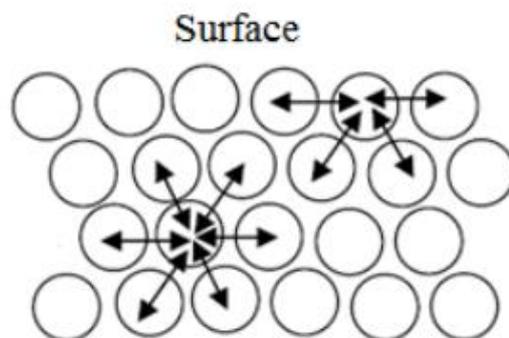
## I.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un procédé largement employé dans l'industrie et notamment dans le traitement des eaux usées et le raffinage des huiles alimentaires [7,8]. Ce procédé permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide.

### I.2.1. Définition de l'adsorption

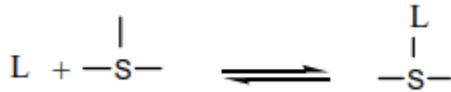
L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Au cours de ce processus, les molécules du fluide gazeux ou liquide appelé adsorbat, se trouvant dans une position énergétiquement favorable, se fixent sur la surface active du solide appelé adsorbant [9].

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en surface, les atomes du solide ne sont pas dans un champ de forces homogènes, analogue à celui qui existe à l'intérieur (figure I.1) [9, 10].



**Figure I.1.** Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur [10].

Lorsqu'il reste en surface des forces résiduelles disponibles pour une interaction physique ou chimique avec les atomes ou les molécules du voisinage, on parle alors d'adsorption physique ou chimique [9,10].



Où « L » représente une molécule d'adsorbat et « S » un site d'adsorption.

### I.2.2. Types d'adsorption

#### ❖ Adsorption physique (Physisorption) :

L'adsorption physique appelée également physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface absorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé [9, 11]. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [12].

#### ❖ Adsorption chimique (Chimisorption) :

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont spécifiques ; la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile [9, 11]. L'adsorption chimique se fait en une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [11]. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mole [12].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Caractéristiques des deux types d'adsorption. [12]

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
▪ Chaleur d'adsorption basse.	▪ Chaleur d'adsorption élevée.
▪ Non spécifique.	▪ Très spécifique.
▪ Formation de monocouche ou de multicouches.	▪ Formation de monocouche seulement.
▪ Rapide, réversible.	▪ Peut être lente et irréversible.
▪ Pas d'échange d'électrons.	▪ Formation de liaisons entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons.

### I.2.3. Les adsorbants

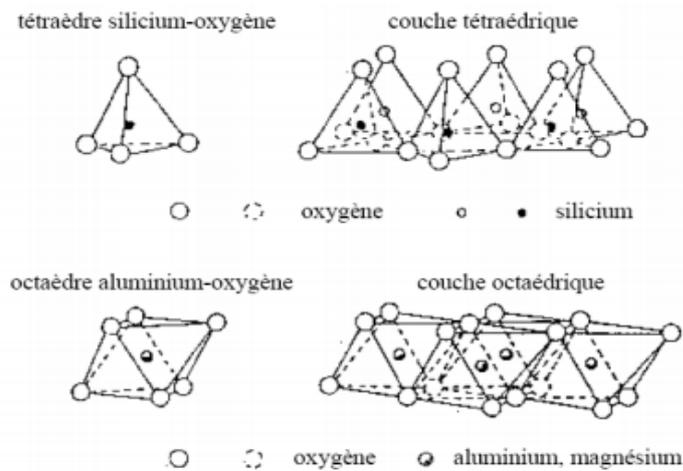
Généralement, la plupart des matériaux solides sont des adsorbants. Seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la texture du matériau, et les adsorbants les plus attrayants possèdent une texture poreuse très développée due à une grande surface spécifique. Actuellement, les recherches se sont orientées de plus en plus vers la mise en œuvre de nouveaux adsorbants naturels et disponibles telle que les argiles.

### I.2.4. Les Argiles

Les argiles sont des particules minérales de dimensions inférieures ou égales à 2 microns. Elles se caractérisent par leurs structures en feuillet et leur propriété à échanger des éléments chimiques avec le milieu environnant [13, 14].

#### A. Structure des argiles

Les argiles sont des composés à structure cristalline qui sont formés à partir d'une superposition de plusieurs couches élémentaires : les couches tétraédrique et octaédrique. Les couches tétraédriques sont constituées par l'arrangement dans un plan de  $\text{SiO}_4^{-4}$  dont l'atome de Si occupe le centre de chaque tétraèdre. Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres centrés sur des atomes d'Al ou sur des atomes de Mg (figure I.3). Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{+3}$ , la structure est dénommée d'octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par de l'aluminium, la structure s'appelle trioctaédrique [14,15].



**Figure. I.2.** Représentation des tétraédres de silicium et des octaédres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches [16].

**B. la montmorillonite :**

Parmi tous les phyllo silicates existants, la montmorillonite est l'argile la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris : gris, blanc, bleuté. Son nom provient de sa ville d'origine, Montmorillon située dans la Vienne. Elle détient une forte concentration en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de magnésium, de fer, d'aluminium, de la soude.

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai (tableau I.1). Le reste se sont des impuretés tels que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath...

**Tableau I.1:** Composition chimique de la bentonite brute utilisée. [16]

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

PAF: perte au feu à 900 °C.

- La structure de la montmorillonite

Les feuillets élémentaires de la montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédrique. La figure montre la structure détaillée.

Les sommets des octaèdres sont constitués de quatre atomes d'oxygène et de deux groupements hydroxyles reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinances. Dans les couches tétraédriques, les atomes d'oxygène occupant les sommets sont reliés à l'atome central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalentes [17].

Les feuillets du minéral sont séparés par des cations hydratés et les molécules d'eau orientées

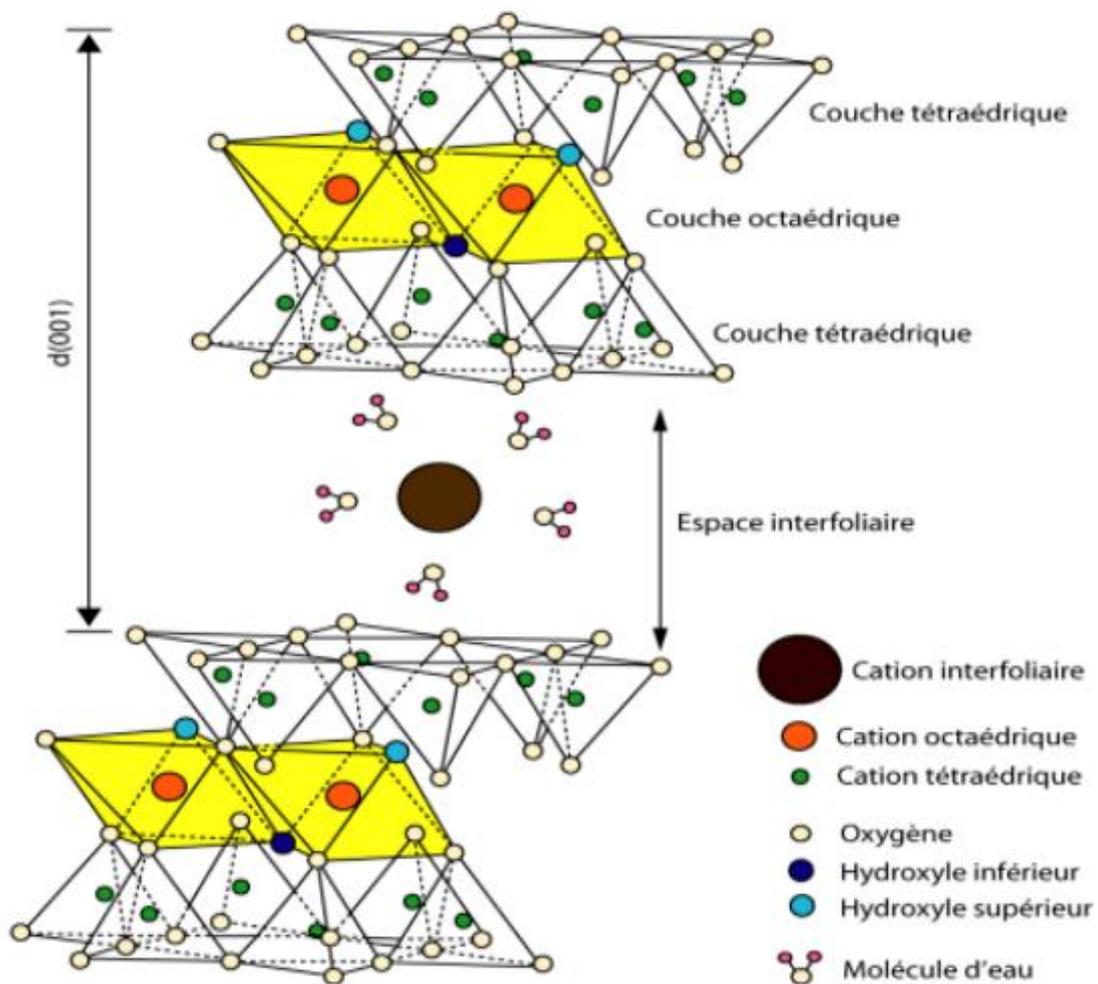


Figure I.3: Représentation schématique de la montmorillonite [18].

B. Les argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets des polycations dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, avec un grand espacement interfoliaire. [18]

La figure représente schématiquement les différentes méthodes de préparation des argiles pontées [18].

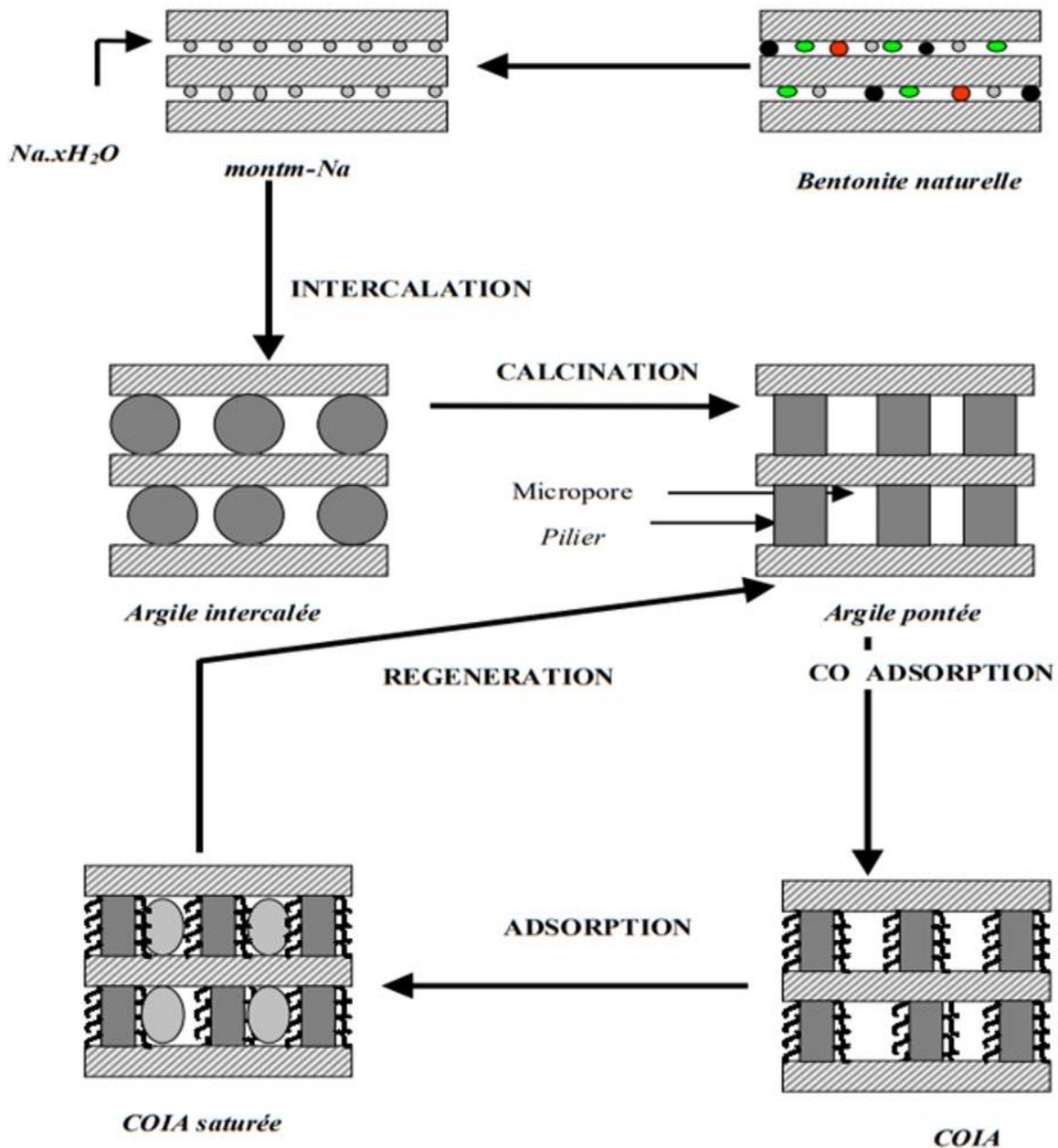


Figure I.4. Méthodes de préparation des argiles pontées [18].

Ces argiles pontées sont synthétisées par l'échange ionique des cations intermédiaires  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  avec des polymères hydroxydes métalliques cationiques. Après calcination, les matériaux résultants contiennent des piliers d'oxydes de métaux permettant d'écarter les feuillets argileux. Les argiles pontées possèdent plusieurs propriétés intéressantes et se caractérisent par de grandes distances basales, de grandes surfaces spécifiques ainsi que des diamètres de pore élevés. Les argiles pontées peuvent être classées, selon le polymère inséré en plusieurs classes.

## **I.2. Généralité sur la régénération des adsorbants**

### **I.2.1. Définition de la régénération**

La régénération des adsorbants est une opération économiquement intéressante, mais ne peut s'appliquer qu'à certains polluants volatils. Elle s'effectue chez le producteur d'adsorbant.

L'intérêt de la régénération comparé à la production systématique de nouveaux adsorbants est d'abord présenté. Les différents procédés de régénération des matériaux carbonés sont ensuite décrits.

### **I.2.2. Méthodes de régénération des matériaux adsorbants**

L'adsorption de molécules organiques dans l'eau à la surface de matériaux est un phénomène très étudié dans la littérature scientifique et les procédés d'adsorption sont largement utilisés industriellement [19]. L'affinité des molécules organiques pour le matériau adsorbant va provoquer un transfert de la phase aqueuse vers la surface du matériau, voire à l'intérieur de sa porosité, jusqu'à tendre vers un équilibre thermodynamique de partage.

L'accumulation de molécules sur l'adsorbant a pour conséquence de limiter progressivement la capacité d'adsorption du matériau par l'occupation de ses sites d'adsorption [20]. Dans les procédés d'adsorption pour le traitement de l'eau, après un temps d'utilisation du matériau, il est nécessaire de le remplacer ou de le régénérer. Contrairement au remplacement, la régénération des matériaux adsorbants usagés permet de les réutiliser et de prolonger leur durée de vie, et par conséquent d'éviter la production ou la réactivation énergivore de nouveaux adsorbants. Cette phase de régénération doit permettre d'éliminer ou d'extraire les polluants de leurs sites d'adsorption afin de retrouver les capacités d'adsorption du matériau. Un schéma simplifié en figure I.5 illustre ces différentes étapes pour la mise en œuvre de la régénération.

Les méthodes de régénération sont aujourd'hui basées sur la désorption (augmentation de la température ou extraction avec un solvant) et/ou sur la décomposition du polluant (procédé chimique électrochimique ou microbiologique). Certaines techniques sont à un stade avancé et sont très employées dans l'industrie, d'autres sont encore au stade de recherche et de développement en laboratoire. Comme il sera vu par la suite, les phénomènes et les mécanismes conduisant à l'adsorption de molécules organiques seront tout d'abord abordés.

Ensuite, deux conceptions de la régénération d'un matériau seront exposées : l'une avec l'extraction de la molécule (migration de phase - désorption) et l'autre avec la dégradation de la molécule (changement des propriétés physico-chimiques de la molécule adsorbée). Nous décrirons les mécanismes liés à la régénération du matériau adsorbant. Nous présenterons quelques méthodes de régénération retrouvées dans la littérature associée à ces concepts.



Figure I.5 : Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant.

### I.2.3. Mécanismes de régénération des matériaux adsorbants

Les méthodes de régénération sont donc classées en deux catégories : les méthodes par désorption et les méthodes par dégradation. Il est possible de voir, en figure I.6, un arbre technologique développé [21].

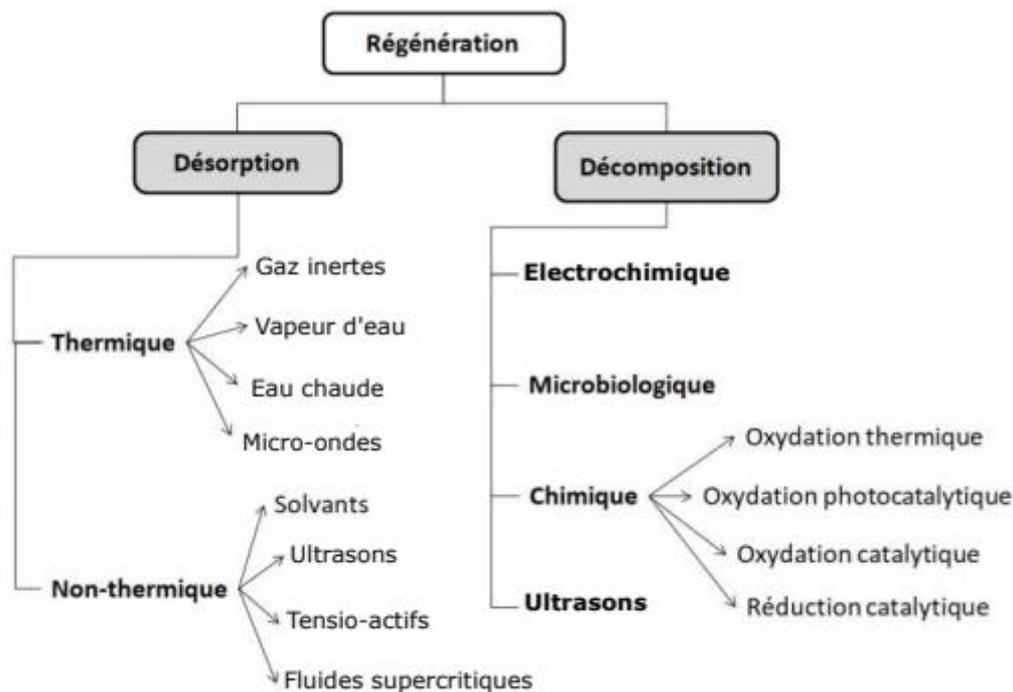


Figure I.6. Techniques développées pour la régénération d'un adsorbant [21].

### A. La désorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible puisqu'elle ne met en jeu que des interactions électroniques entre le soluté et l'adsorbant. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées se "détachent" du solide. Théoriquement, la désorption a lieu lorsque le système est déséquilibré au sens thermodynamique, c'est-à-dire lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption ne sont plus égales. Puisque l'adsorption est exothermique, la désorption est pour sa part endothermique et nécessite généralement un apport externe d'énergie.

#### ➤ Régénération par voie thermique

##### a. Désorption par énergie thermique

La régénération thermique comprend généralement les étapes de traitement suivantes [22 ;23] :

- (1) séchage à environ 105 ° C ;
- (2) pyrolyse sous atmosphère inerte ;

(3) gazéification des matières organiques résiduelles par un gaz oxydant, tel que vapeur ou gaz carbonique.

On pense que la deuxième étape est un processus compliqué consistant en une décomposition thermique, est réalisée à 800 °C pendant 1 heure sous atmosphère inerte N<sub>2</sub>. La troisième est une étape oxydante avec l'ajout de vapeur d'H<sub>2</sub>O pendant une durée de 0 à 60 min pour effectuer une gazéification contrôlée.

Bien que la régénération thermique soit largement utilisée, le procédé n'est pas totalement compris et par conséquent le choix des paramètres de conception et les conditions de fonctionnement de la régénération sont loin d'être optimaux.

De plus, les coûts d'exploitation sont sensibles à la récupération de la capacité d'adsorption et aux pertes de masse encourues lors de la régénération [22;24].

Par conséquent, les fondamentaux de ce type de régénération doivent être étudiés

D'un point de vue économique, l'agent de gazéification utilisé est très important car il détermine dans une large mesure les conditions de traitement (température et temps de réaction) et les paramètres de conception. La vapeur et le CO<sub>2</sub> sont généralement utilisés comme agent de gazéification [24;25] ; l'air, cependant, est rarement utilisé même s'il s'agit d'un réactif gratuit et sans coût et les conditions de fonctionnement pourraient être plus favorables (température plus basse et temps de réaction plus court).

La gazéification de l'air est entravée par la réactivité élevée de l'oxygène, qui peut endommager sa structure poreuse.

#### **b. Désorption par irradiation micro-ondes**

La régénération d'adsorbants sous micro-ondes permet de minimiser les pertes de chaleur par échauffement du réacteur même, et de diminuer considérablement les consommations de gaz vecteur comparées aux procédés classiques. Il faut bien entendu relativiser cette économie par le rendement du magnétron utilisé pour produire l'onde et à l'énergie réellement efficace dans la cavité électromagnétique. En effet, seule la puissance absorbée par le système contrôle la désorption et celle-ci varie au cours du procédé [26] avec la permittivité (la polarité) du système. Hashisho et al [27] ont montré que dans le cas de fibres de charbon actif utilisées comme adsorbant la polarité de l'adsorbat n'a pas d'influence significative sur la régénération sous micro-ondes. Celle-ci est efficace, aussi bien pour les

composés apolaires que polaire, car la désorption est contrôlée par les pertes diélectriques du charbon actif lui-même.

Actuellement, la régénération d'adsorbant sous micro-ondes est largement étudiée à l'échelle du laboratoire particulièrement dans le cas des COV, [28;29]. Des études s'intéressent également à l'extrapolation de tels procédés à une échelle industrielle.

Le cas d'un procédé cyclique sous microondes (MSA : microwave swing adsorption) par analogie aux procédés conventionnels PSA et TSA semble prometteur [27]. En effet, contrairement aux procédés thermiques TSA, la régénération sous microondes nécessite des temps de cycle de chauffage beaucoup plus courts. Cela a un effet à la fois sur la durée du procédé, mais également sur la dégradation de l'adsorbant, qui est ainsi plus limitée sous micro-ondes [29].

➤ **Régénération par voie non thermique**

**a. Désorption par extraction dans un solvant**

Dans les méthodes de régénération par désorption non thermique la plus répandue est celle utilisant les solvants.

L'une des méthodes utilisées est basée sur le changement du pH dans la porosité de l'adsorbant. La variation de pH entraîne un déséquilibre entre la surface et la forme ionisée de la molécule adsorbée, rendant le processus d'adsorption défavorable.

Une autre méthode repose sur l'extraction par un solvant organique pour lequel la molécule adsorbée va posséder une plus grande affinité. Les adsorbats sont transférés de la surface vers le cœur du solvant. L'acétone et le méthanol sont deux des solvants les plus couramment utilisés pour la régénération des matériaux chargés de composés organique.

La désorption par extraction a l'avantage d'être simple d'emploi puisqu'elle ne met en jeu que des solvants (acide/base ou solvant organique). L'un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait que la régénération peut être incomplète et que le polluant se retrouve dans un solvant qu'il faudra ensuite traiter. [30]

**b. Désorption par extraction dans des fluides supercritiques**

Dans ce processus, un gaz est chauffé à une pression donnée pour atteindre son point critique. La masse volumique du fluide est à un intermédiaire entre le gaz et le liquide permettant la dissolution des composés organiques.

Cette méthode s'est avérée efficace pour la désorption de molécules organiques dans des charbons actifs. Les avantages de prendre le CO<sub>2</sub> comme agent de désorption sont, tout d'abord, qu'il n'y a aucune altération du matériau adsorbant. Ce solvant apolaire va également pénétrer préférentiellement dans la porosité et déplacer l'eau préalablement imprégnée et adsorbée dans le matériau. [31]

Pour conclure, la méthode est intéressante du point de vue de l'accessibilité de la molécule pour la désorption. Elle demande néanmoins des conditions de manipulations pouvant être difficiles à mettre en œuvre (manipulation sous haute pression).

#### **I.2.4. Procédés de régénération des argiles**

L'argile est un adsorbant efficace pour l'élimination des composés organiques dissous dans l'eau. Néanmoins, ces adsorbants sont des produits coûteux et leur utilisation n'est économiquement viable que si leur régénération est possible. Une fois tous les sites d'adsorption remplis, l'argile dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, l'argile ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra se produire lorsque le matériau est mis en contact avec de l'air ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le régénérer pour une nouvelle application [32].

La régénération, appelée aussi réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par l'argile.

#### **I.2.5. Les travaux réalisés sur le domaine de la régénération**

De nombreuses études ont porté sur la régénération de matériaux adsorbants par des méthodes de désorption. Les méthodes peuvent s'avérer plutôt efficaces pour certaines molécules. Le mécanisme d'action est le même dans toutes ces méthodes. Il s'agit de permettre le transfert de la molécule adsorbée, par changement d'affinité ou rupture des liaisons d'adsorption, du site d'adsorption vers le cœur du fluide. Cependant, la séparation entre les mécanismes de désorption et de dégradation des molécules est parfois difficile à discerner pour ces méthodes. En effet, dans des conditions sévères, notamment pour les méthodes thermiques à fortes énergies, la désorption des molécules peut être due à leur dégradation par oxydation dans la porosité. Il peut être aussi observé une dégradation de l'adsorbant par une oxydation de la surface.

Dans cette partie de notre étude, nous citons quelques travaux de la littérature en rapport avec la régénération :

BAHL et al. [33], ont indiqué que la régénération de la terre décolorante usée passe par deux étapes : la première étape consiste à éliminer l'huile contenue dans le matériau par lavage, en utilisant un solvant non polaire et la deuxième étape correspond à l'élimination des impuretés adsorbées en utilisant soit la carbonisation, soit l'extraction par des solvants polaires.

LEE et al. [34] ont traité la terre décolorante avec de l'acide sulfurique à différentes concentrations (1- 40 %) suivi d'un chauffage au four en présence d'air dans un intervalle de 120 - 350 °C, pendant 24 h. Les résultats obtenus ont montré que le matériau imprégné avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %) et chauffé à 350 °C est le plus efficace dans la décoloration de l'huile de palme.

Dans une autre étude [35], ils ont testé le matériau obtenu comme adsorbant dans l'élimination de certains colorants organiques.

Sabio et al. [36] ont étudié la régénération d'un charbon actif ayant adsorbé du p-nitrophénol par un traitement thermique. Pour des températures allant jusqu'à 400 °C pour la régénération, environ 60% du p-nitrophénol est éliminé. Pour des températures supérieures à 650 °C, la quantité de polluant éliminée est supérieure à 90%. Malgré de bonnes performances à haute température, la régénération totale du matériau n'est pas observée. Des résultats expérimentaux ont montré que des charbons actifs perdaient une partie de leurs caractéristiques de porosité et de surface lorsqu'ils étaient chauffés à 800 °C dans des conditions inertes.

Dans un autre laboratoire, Karimi-Jashni et Narbaitz [37] ont travaillé sur la régénération d'un charbon actif ayant adsorbé du phénol par ce type de traitement. Dans une cellule électrochimique à compartiments séparés, du côté de la cathode, à pH 12, la régénération du matériau était 30 % plus grande que dans celui de l'anode à un pH de 2.

Chern et al. [38] ont travaillé sur l'adsorption et la désorption de composés colorants (rouge, jaune et jaune moutarde - Sumitomo Chemical Corp., Japon) par un charbon actif en faisant varier la température de 15 à 50 °C de la phase liquide en contact avec l'adsorbant. Ils ont ainsi montré que la phase aqueuse, même en étant chauffée jusqu'à 50 °C, ne permettait pas une désorption significative du colorant jaune préalablement absorbé, pour une capacité d'adsorption à l'équilibre de  $Q_e = 1179$  mg/g.

K. Foo, B. Hameed [40] ils ont été traités les carbones chargés de colorant dans un four à micro-ondes conventionnel modifié fonctionnant à 2450 MHz et un temps d'irradiation de 2, 3 et 5 min. Les propriétés vierges de l'origine et des charbons actifs régénérés ont été caractérisées par une analyse structurale des pores et une isotherme d'adsorption d'azote. Le rendement en carbone et les capacités d'adsorption monocouche pour MB ont été maintenus à 68,35-82,84% et 154,65-195,22 mg / g, même après cinq cycles d'adsorption- régénération. Les résultats ont révélé le potentiel du chauffage par micro-ondes pour la régénération des charbons actifs usés.

Hosseini et al [41] qui ont travaillé sur l'adsorption et la désorption d'un colorant anionique (orange de méthylène) sur du monolithe de carbone ( $Q = 47,93 \text{ mg. g}^{-1}$ ). Les auteurs ont étudié ici plusieurs solutions NaOH (1 mol. L<sup>-1</sup>), KNO<sub>3</sub> (1 mol. L<sup>-1</sup>) et du bromure de cétyltriméthylammonium (0,01 mol. L<sup>-1</sup>) pour assurer la désorption par voie chimique le polluant. Les résultats ont montré une désorption maximale de 67,12 % du colorant anionique préalablement adsorbé dans une solution de NaOH. Il est observé une diminution des capacités d'adsorption après régénération, qui avec le nombre de cycles se stabilisant à  $Q = 23,76 \text{ mg g}^{-1}$ .

Dans une expérience par lots, Conte et al. (2015) ont utilisé NH<sub>4</sub> Cl et NH<sub>4</sub> OH comme substitut de NaCl et NaOH, en raison de la plus grande solubilité dans l'eau des sels d'ammonium PFAS par rapport aux sels de sodium, une amélioration de la régénération de la résine IX a été observée. De plus, lorsque NH<sub>4</sub>OH a été mélangé avec des solvants organiques a montré une meilleure efficacité d'élimination par rapport à l'utilisation uniquement de NH<sub>4</sub> OH ou NH<sub>4</sub> Cl ou des mélanges de ces deux produits chimiques en l'absence de solvant organique (Conte et al., 2015). [42]

Malekbala et al. [43] ont présenté la désorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) d'un monolithe de carbone ( $Q_{\text{max}} = 388 \text{ mg g}^{-1}$ ) par voie chimique. Plusieurs solutions ont été étudiées pour la désorption du colorant : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, éthanol, NaCl et NaOH à une concentration de 0,05 N pendant 24 heures. La solution de HCl a permis d'obtenir le meilleur rendement avec 39.1% de désorption tandis que NaCl a été le plus faible avec 1,1%.



**II.1. Introduction**

Ce présent chapitre est consacré à la description de l’ensemble des réactifs, méthodes de caractérisation et aussi les protocoles expérimentaux. Nous décrirons en premier lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de notre adsorbant (argile ponté en fer et en aluminium). Pour mieux comprendre l’étude de la désorption des colorants sur nos matériaux, nous avons jugé utile de leur caractériser. Il s’agit de la mesure de par les rayons la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge et la microscopie électronique à balayage (MEB) Enfin, nous présenterons le protocole expérimental déterminant les différents paramètres opératoires lors de notre étude.

**II. 2. Préparation des adsorbants**

**II.2.1. Traitement préliminaire de la bentonite**

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau II.1 (Bouras, 1992 ; Khalaf et al., 1997).

**Tableau II.1** : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [44].

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF : perte au feu à 900°C.

De point de vue minéralogique, l’analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montorillonitique en grande proportion (85%).

La composition inclut également le quartz (10 %), la cristobalite (4.0 %) et la beidellite (moins de 1 %).

En raison de la présence de certaines phases cristallines comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite devrait être purifiée selon la méthode décrit par Bouras et Al [45 ;46].

Cette technique de purification consiste à disperser 500 g de bentonite brute dans 5l d’eau distillé. Le mélange est agité pendant 8h.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques(bentonite-Na) grâce à cinq traitements successifs a l’aide d’une solution de chlorure de sodium NaCl(1M)

Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par mont-Na.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2ml) gardées à températures ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillé ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation (figure II.1).

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons mont-Na par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenus et mises dans de sacs à dialyse que nous avons fabriqués en membranes d'acétate de cellulose cellophane sont plongés dans de grands récipients remplis à moitié par l'eau distillée.

Celle-ci est chargée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours. Elle est symbolisée dans la suite de notre travail par mont-Na.



**Figure II.1** : Centrifugeuse.

## II.2.2. Préparation de l'argile pontée

### A. Solutions pontantes à base de Fer et d'aluminium

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d'aluminium Al(III) et de fer Fe(III). Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique  $[Al(OH)_3, Fe(OH)_3]$ .

Nous avons suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution du pH, du maximum d'absorption dans le visible et de la couleur des deux solutions pontantes.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations  $Al_x(OH)_y$  et  $Fe_x(OH)_y$ , qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les deux solutions pontantes. Les différentes conditions de préparation des deux solutions pontantes utilisées sont reproduites par le tableau II.2. [46]

**Tableau II .2** : Les différentes conditions de préparation de la solution pontante utilisée [46].

<b>Solution pontante</b>	<b>Polycations de fer</b>	<b>Polycations d'aluminium</b>
Formule du polycation	non identifiée	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$
Symbole	$Fe_x(OH)_y$	$Al_x(OH)_y$
Rapport molaire	$OH/Fe = 2$	$OH/Al = 1,8$
Temps de vieillissement (heures)	10 jours	48 h

#### ➤ Solution pontante de polycation d'aluminium

La polymérisation de l'ion  $Al^{+3}$  est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le Tableau II.2 et optimisées. Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5 M ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) par une solution d'hydroxyde de

sodium 0,225 M (NaOH, p.a.-Fluka) avec un débit discontinu de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>.

➤ **Solution pontante de polycation de fer**

Cette solution est préparée en titrant une solution de sel ferrique, nitrate ferrique 0,43M (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) par une solution basique 0,75 M (NaOH p.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le TableauII.2. Le titrage est effectué avec un débit discontinu de 0,6 mL.mn<sup>-1</sup>. Toutes les solutions de polycations préparées sont mises dans des flacons sombres a l'obscurité. Ainsi, nous avons examiné, suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution de la longueur d'onde, du pH et de la couleur en fonction du temps de vieillissement de ces solutions.

L'intercalation de la mont-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales d (001), mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique.

Des suspensions de mont-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (w/w) initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8,1 mL.min<sup>-1</sup>) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente. [44]

A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide, les complexes sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils[46].

**II.3 : Méthodes de caractérisation**

La caractérisation de la bentonite est basée sur les méthodes suivantes :

**II.3.1. Analyse minéralogique**

En vue d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans notre échantillon de la bentonite, des analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre automatique.

Le protocole opératoire est le suivant :

- Les échantillons ont été finement broyés.
- Le remplissage des portes échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution a été prise dans le but de permettre une répartition statique des grains et d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

Le principe de DRX est basé sur la loi de Bragg

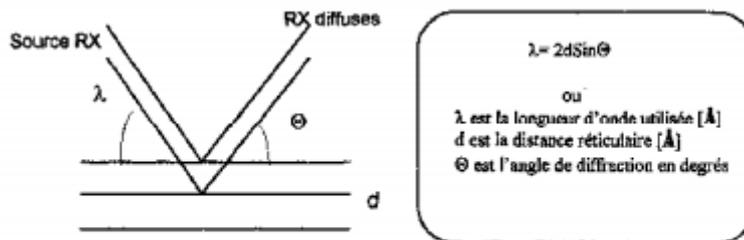
$$\lambda = 2d \sin\Theta \dots\dots\dots(\text{Eq 1})$$

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,54056$ ).

$\Theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

Les rayons X ont permis de progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des Argiles et, en conséquence, dans celui de leurs déterminations minéralogiques.



**Figure II.2:** Illustration de la loi de Bragg.



Figure II.3. Appareil de diffraction des rayons X.

### II.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels présents dans la structure du matériau. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [47].

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [48] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Les spectres obtenus ont été enregistrés entre  $4000$  et  $400$   $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.4 :** Spectrométrie infrarouge.

## **II. 4. Aperçu sur les adsorbats utilisés**

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé.

### **II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite**

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Le vert de malachite est un composé organique de formule brute  $C_{21}H_{16}N_4O_2$ . Sa masse molaire est de 329.46 g/mol. Il est soluble dans l'eau (110 g/L à 24 °C, sous forme d'oxalate). Il est utilisé dans divers domaines :

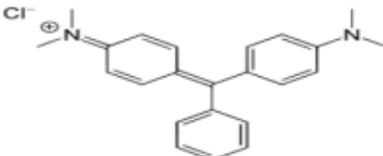
- Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie.
- Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.
- Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons.

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthane reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle

soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et de faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

Les principales caractéristiques du polluant Vert Malachite ainsi que sa formule semi-développé sont regroupés dans le tableau II.3 suivant :

**Tableau II .3** : propriété du colorant utilisé(VM).

Structure	
Apparence	Cristaux vert foncé
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g /mol)	927,02
Couleur	Bleu-vert
Solubilité	110 g/l H <sub>2</sub> O (24 °C forme oxalate)

#### II.4.2. Méthode de dosage

Toutes les solutions de VM sont préparées a des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1g/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilution successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même ph.



**Figure II.5.** Solution mère de VM.



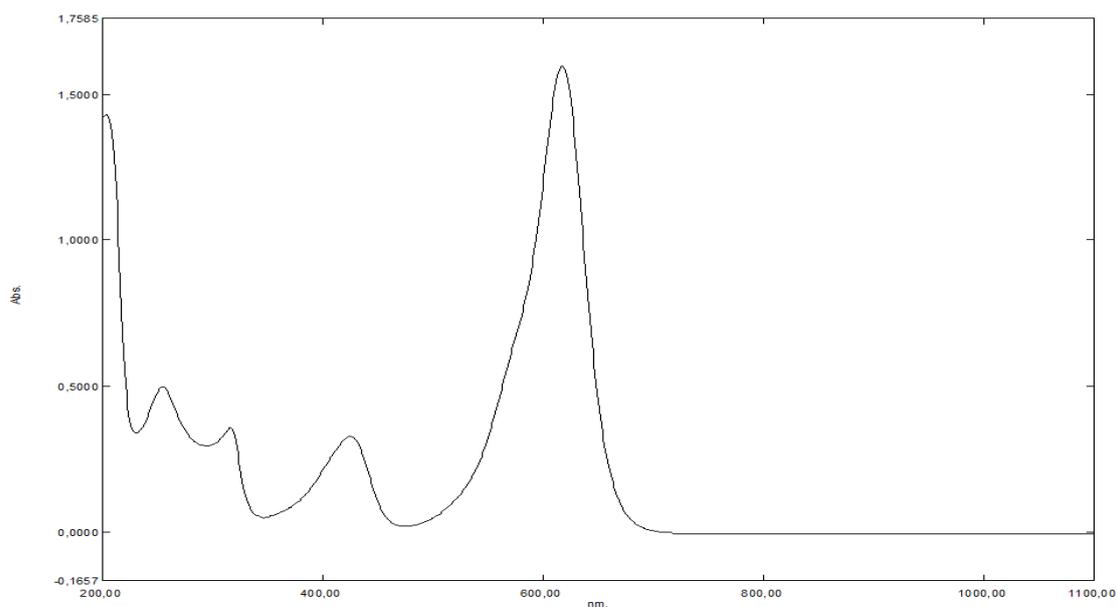
**Figure II.6.** Solution dilué du VM

Le colorant basique VM est dosé par spectrophotomètre UV visible au longueur d'onde approprié  $\lambda_{\max}$ . En effet, le traçage de spectre d'adsorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'adsorption de vert malachite (618 nm).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toutes dégradation éventuelles des colorants.



**Figure II.7.** Spectrophotomètre UV visible



**Figure II. 8.** Spectre d'absorption dans le visible du colorant Vert Malachite.

**II.4.3. Protocole d'adsorption**

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du vert de Malachite.

Le principe expérimental de ce protocole consiste à placer une masse d'adsorbant (0.1g) dans des flacons en verre sombre contenant des volumes identiques de 100 ml de la solution polluante de concentration initiale fixe. Ces flacons sont soumis à des vitesses d'oscillation de 200 coups par minute à la température ambiante (25 °C) et le pH 6 à l'aide d'un secouer de type (Ikalabortechnic) (figure II.12).

Après un temps de contact moyen de 8h (la durée a été déterminée en effectuant une étude préalable des cinétiques d'adsorption). La séparation liquide-solide est assurée grâce à la filtration sur des membranes Sartorius de porosité 0.45µm. Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV – visible.



**Figure II.10.** Protocole de filtration solide –liquide.

## II.5 : Protocoles expérimentaux de désorption

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du NaOH.

Ci-dessous la courbe d'étalonnage obtenue :

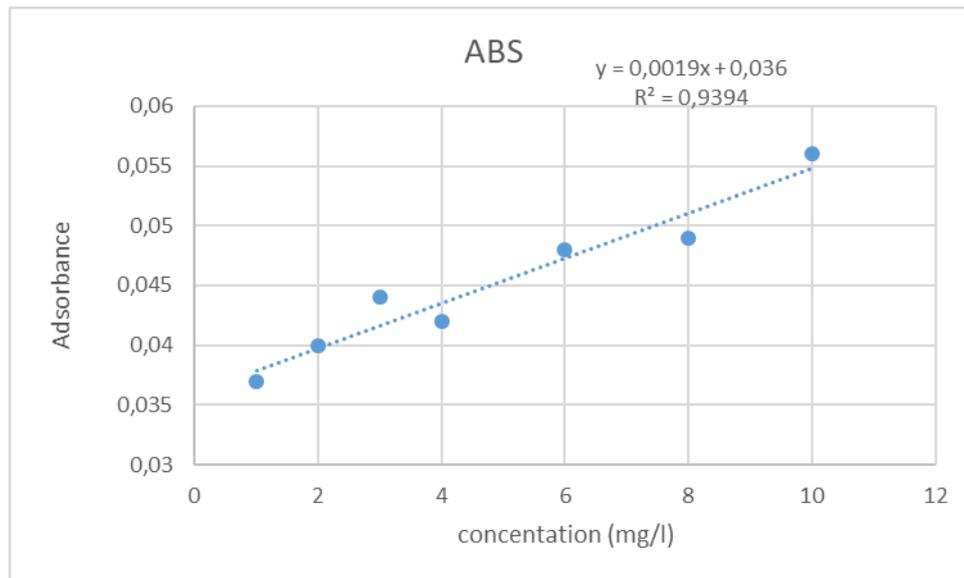


Figure II.11. Courbe d'étalonnage du NaOH a  $\lambda = 619\text{nm}$ .

### II.5.1 : Cinétique de désorption

Les essais de cinétique de désorption de la solution choisissent, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type « Edmund Bühler GmbH SM-30 » sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 50 ml (Figure II.12). L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre Adsorbant-adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,05 g d'adsorbant (CIMP-Fe, CIMP-Al) avec 50 ml de la solution polluante. Les concentrations initiales utilisées sont égales à 0.5 ; 0.8 ; 1 mol. L<sup>-1</sup> respectivement pour le soluté VM.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont

effectués et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45  $\mu\text{m}$  de marque Sartorius (figureII.10).

Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueur d'onde appropriée (619nm).

Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures.



**Figure II.12.** Schéma de la table d'oscillation utilisée.

### **III.1. Introduction**

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de la désorption du vert malachite (colorant) comme polluant organique, sur les argiles (bentonite) comme matériau adsorbant naturel. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité de désorption du matériau utilisé, la détermination de la cinétique de désorption finie par une étude thermodynamique. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides, à l'état brut ou après la purification et le pontage.

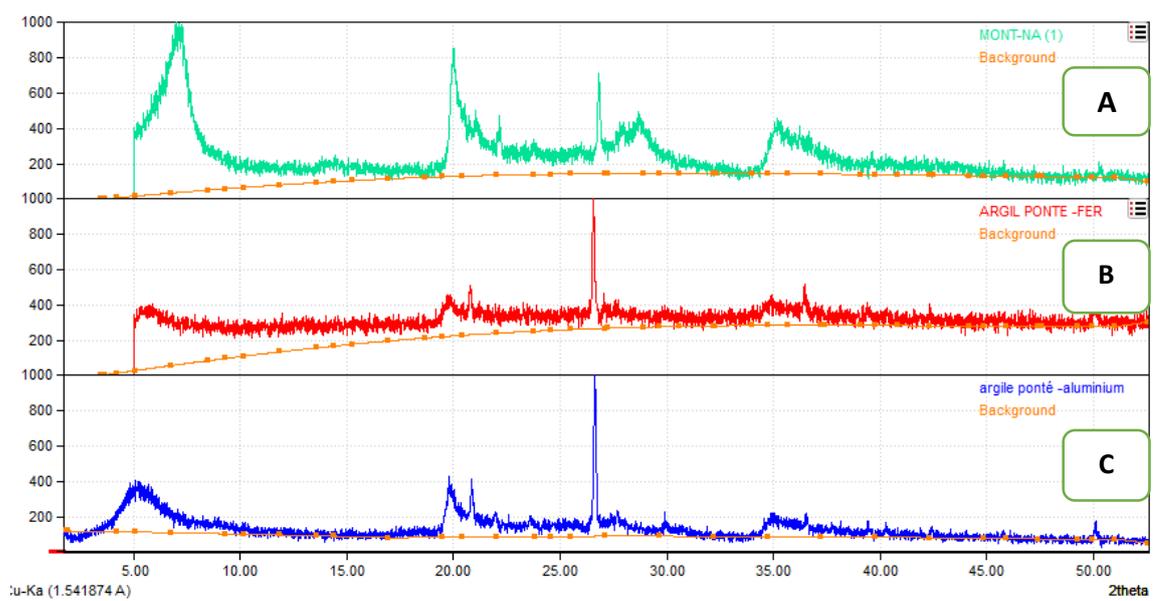
### **III.1. Caractérisation physico-chimique des deux adsorbats utilisées**

Les deux matériaux (CIMP-Fe, CIMP-Al) sont caractérisés afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques. Cette identification nécessite l'utilisation de plusieurs techniques à savoir : DRX, la spectrométrie IRTF.

#### **III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques qui constituent les poudres minérales étudiées. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes illustrés dans la figure III.1

Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [18, 19] ont montré globalement que la distance basale  $d(001)$  de la montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation des espèces polycationiques dans les espaces interfoliaires du minéral argileux.



**Figure III.1** : : Diffractogrammes montrant les raies d001 des deux matrices CIMP préparées. A : Mont-Na ; B : CIMP-Fe ; C : CIMP-Al.

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et mont-Na) présentés sur la figure 3.1 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath.). L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la bentonite avec :

- Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à  $2\theta = 6,35$  et  $26.5$ . Cela est dû sûrement aux opérations de lavage et purification qu'a subi ce dernier et qui se traduisent par l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes,
- Une intensification de certaines raies localisées à  $2\theta = 26$  et  $50$ ,
- Apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers  $2\theta = 15$  et  $2\theta = 17$ ,
- Une autre remarque mérite d'être citée. Malgré les différents traitements qu'a subi l'argile brute (purification, échange cationique), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : ni l'échange cationique ni le pontage ne peuvent conduire à un changement important de la structure.

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La méthode d'analyse spectroscopique à l'infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un

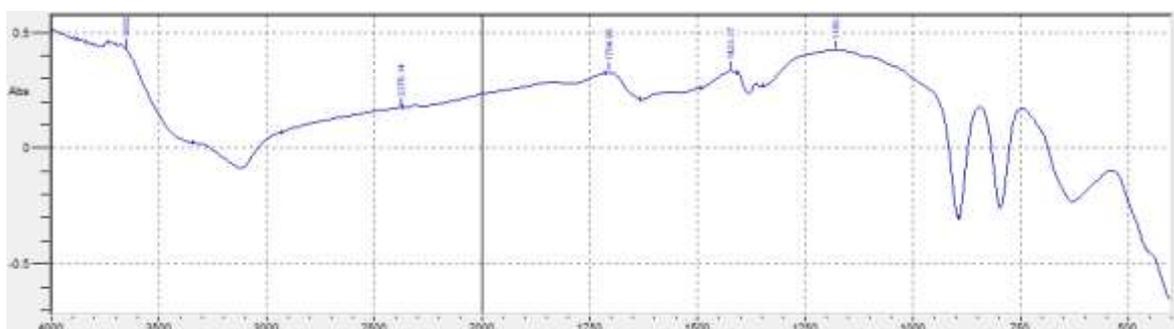
spectromètre de type Jasco 3200 dans la gamme de longueur d'onde variant de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Les analyses Infrarouge de nos échantillons ont été effectuées au Laboratoire de Chimie physique des interfaces des matériaux de l'université de Blida 1.

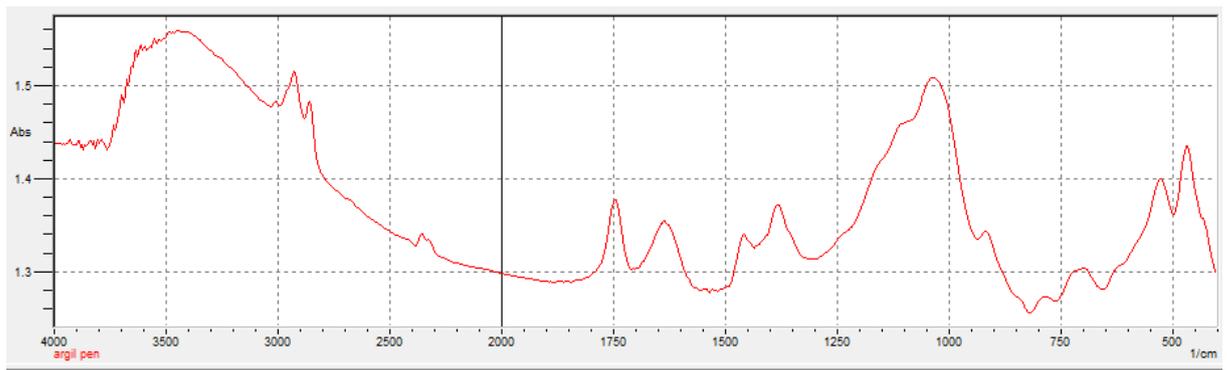
Les principales liaisons chimiques existant dans les argiles étudiées, sont identifiées dans la figure III.2.

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

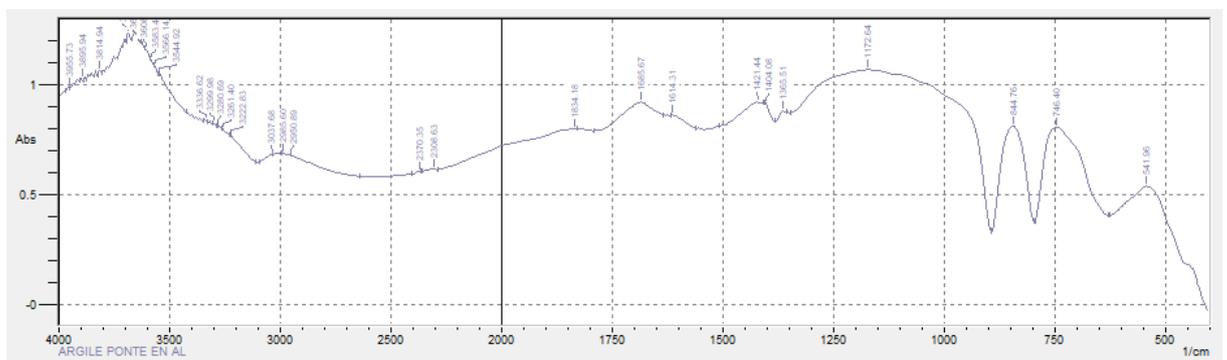
- Les bandes d'absorption situées entre  $3100\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ , avec des épaulements situés à  $3500$  et  $3625\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{ Al} + 1\text{Mg}$  ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{ Al}$  ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ).
- Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par la bande située à  $3420\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande centrée vers  $1655\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes.
- La bande située entre  $850\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1049\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à  $525\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de déformation de la liaison SiOAlVI en position octaédriques.
- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de Si-O [78] sont situées respectivement entre  $530$  et  $560\text{ cm}^{-1}$ .



A. Mont-Na



B : CIMP-Fe



C : CIMP-Al

Figure III.2. Spectres IRTF des différentes matrices adsorbants préparées.

## III.2. Etude paramétrique de la désorption

### III.2.1 Influence du temps de contact sur la capacité de désorption

La désorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant désorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

Le temps de contact peut jouer un rôle dans la désorption, en effet le suivi de la cinétique de désorption est réalisé en mettant en contact des volumes identiques de NaOH avec des masses identiques de l'argile ponté au fer et en aluminium chargées en vert malachite, de manière à obtenir des concentrations 1,0,8,0,5 mol/L à la température ambiante et au pH de milieu. La figure III.5 et la figure III.6 représentent les différents résultats de cinétique qui sont donnés sous forme de courbes pour CIMP-Fe et CIMP-Al chargées en VM respectivement exprimant le rendement de désorption en fonction du temps.

**III.2.2. Calcule du rendement**

➤ Pour CIMP-Fe :

**Tableau III.6 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 1M**

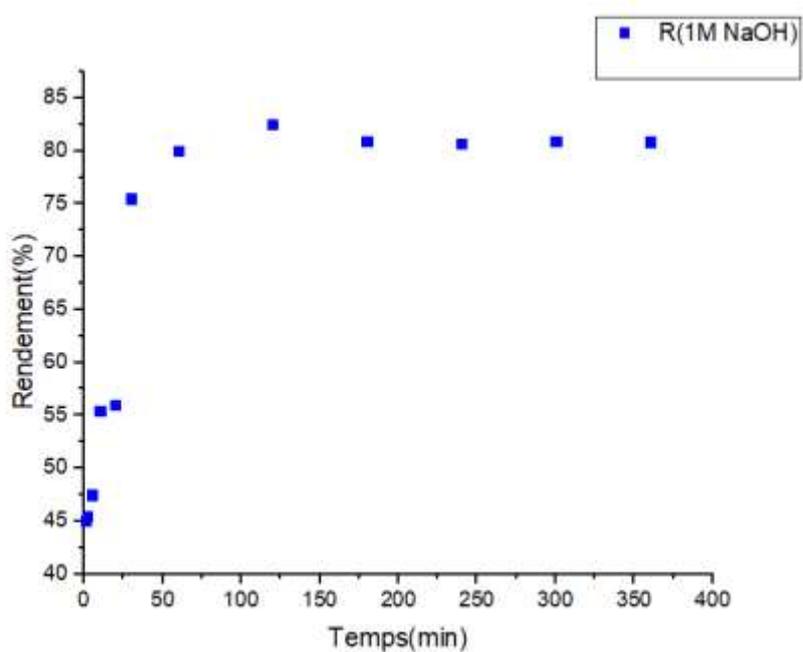
<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	45	45.5	47.5	55.4	56	75.5	80
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	82.5	80.9	80.7	80.9	80.85	80	80

**Tableau III.7 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.8M**

<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	39.4	39.9	43.1	49.6	52.2	52.6	78.9
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	79.2	79.9	79.9	79.3	78.9	79	79

Tableau III.8 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.5M

<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	27	27.9	25	35	37.5	47.2	50.1
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	52.6	49.8	49.8	49.9	50.1	50.2	51.3



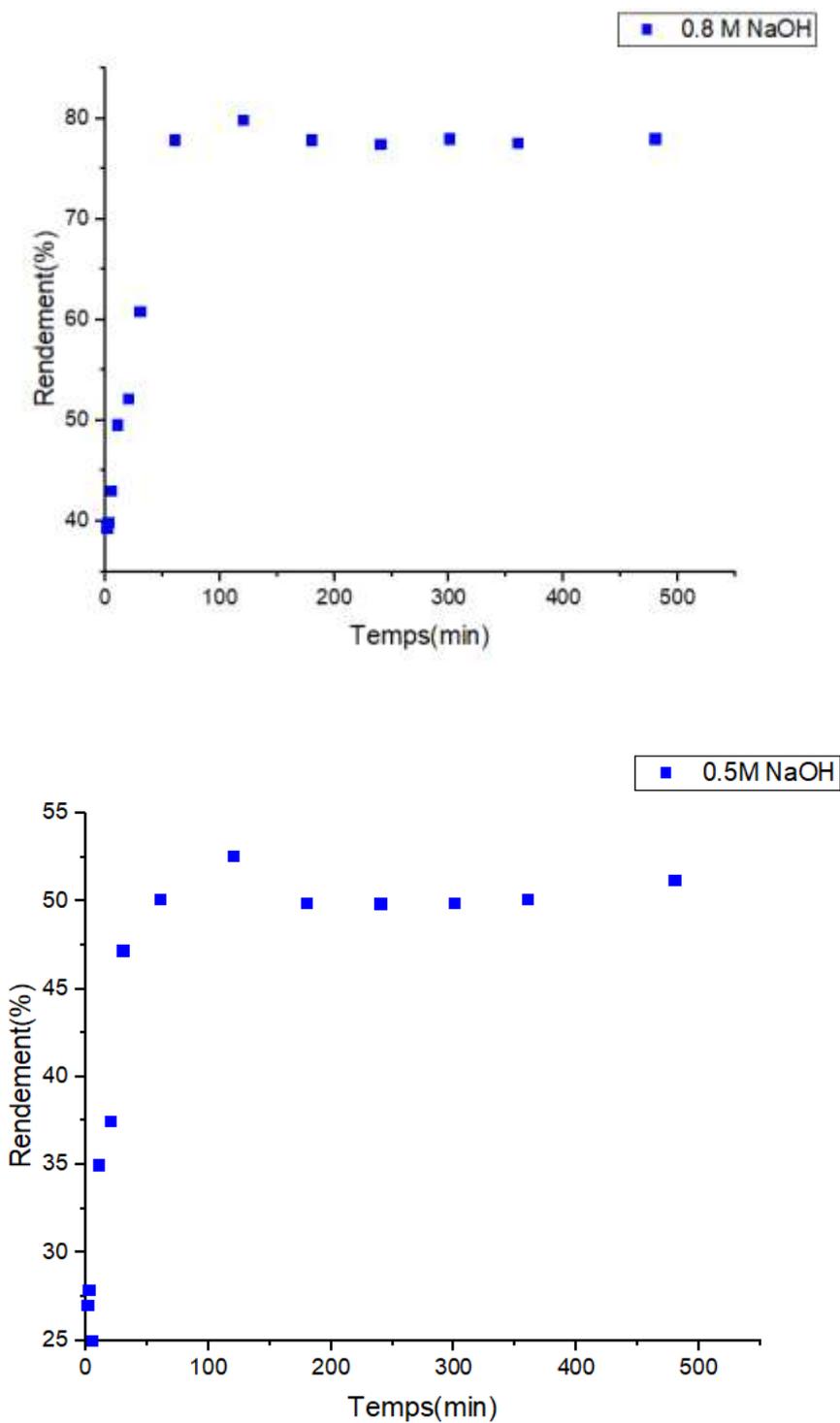


Figure III.5 : Evolution du rendement de désorption en fonction du temps pour CIMP-Fe

➤ Pour CIMP-AI :

**Tableau III.9 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 1M**

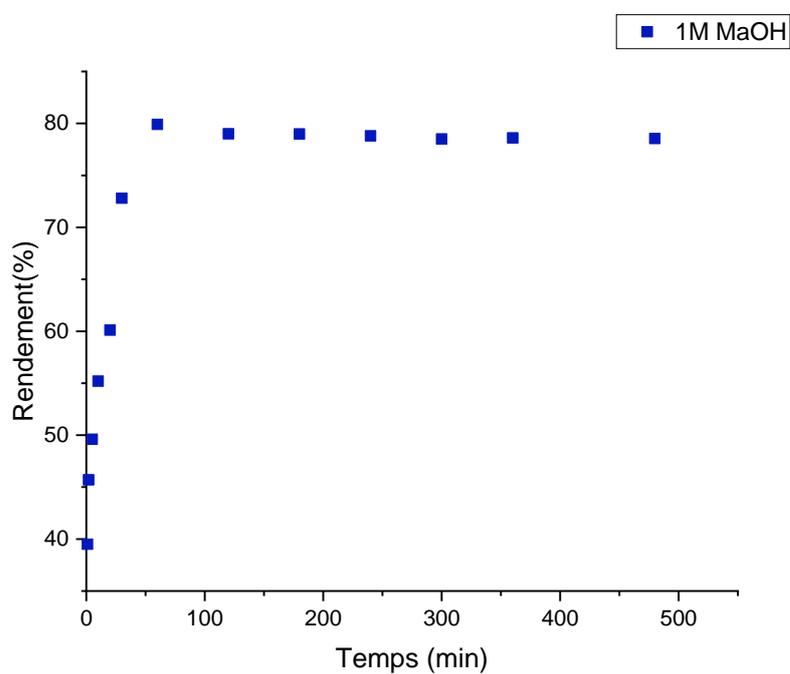
<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	39.9	46.1	49	55.2	60	73.1	80.2
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	79.8	79.7	79.7	79.8	79.6	78.8	78.9

**Tableau III.10 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.8M**

<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	34.1	37	42.5	45.1	60.2	60.1	59.9
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	59	58.7	58.7	58.7	59	58.6	58.9

Tableau III.11 : Valeurs du rendement en fonction du temps pour la concentration 0.5M

<b>t (min)</b>	1	2	5	10	20	30	60
<b>R(%)</b>	20.1	25	32.5	33.1	35.9	42.5	40.9
<b>t (min)</b>	120	180	240	300	480	1320	1440
<b>R(%)</b>	41.1	41	41.2	39.9	39	39.7	39.9



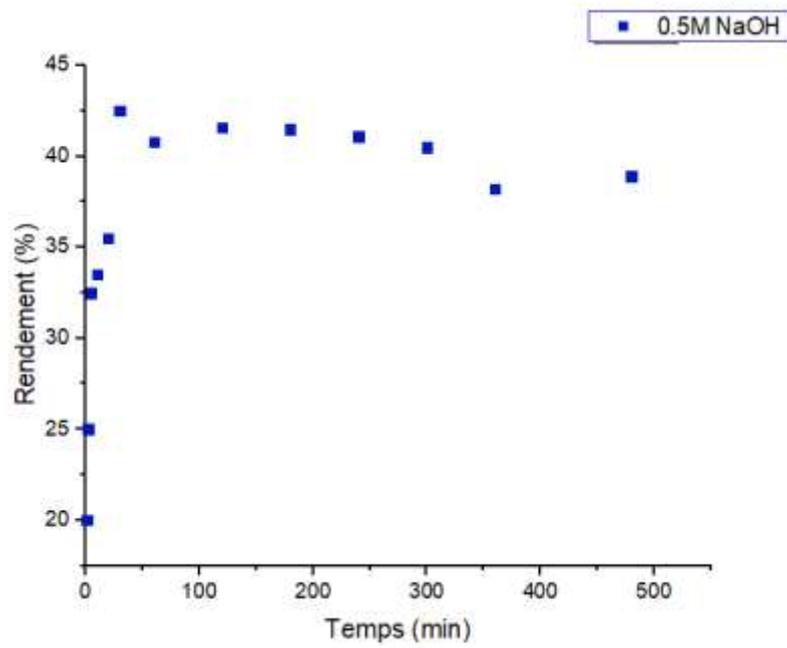
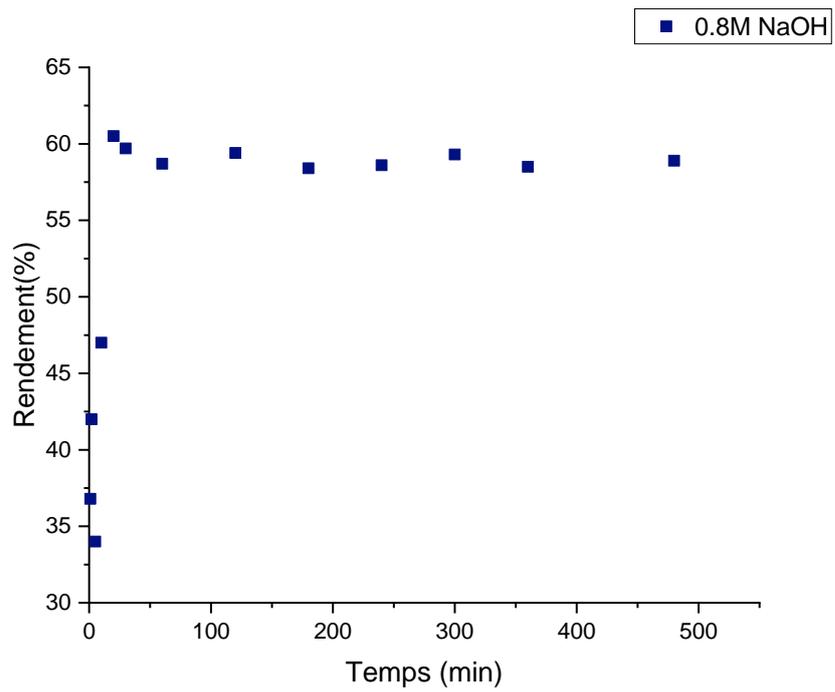


Figure III.6 : Evolution du rendement de désorption en fonction du temps pour CIMP-Al.

### III.2.3. Interprétation des résultats

➤ **Pour la concentration 1 mol/L de NaOH**

Les figures III.5 et figure III.6 montrent que plus la durée de contact entre le support chargé et la solution de NaOH augmente plus la quantité désorbée augmente jusqu'à un temps d'environ 120 min ou l'équilibre est atteint (R= 82.5% pour CIMP-Fe et 79% pour CIMP-Al chargées en vert malachite), en effet, la désorption augmente rapidement au cours des premières 30 min ; puis un ralentissement de désorption caractérisé par une pente faible jusqu'à ce que l'allure de la courbe devient horizontale, ou l'état de pseudo-équilibre est atteint.

➤ **Pour la concentration 0.8 mol/L de NaOH**

En fait, on constate que les courbes de désorption peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte dont la désorption est réalisée dans les premières minutes et d'une deuxième phase de rapidité moyenne où la quantité désorbée évolue plus lentement et le taux de désorption est relativement faible.

Le rendement maximum de désorption est de 79.9% et 62 % pour CIMP-Fe et CIMP-Al chargées en vert malachite respectivement.

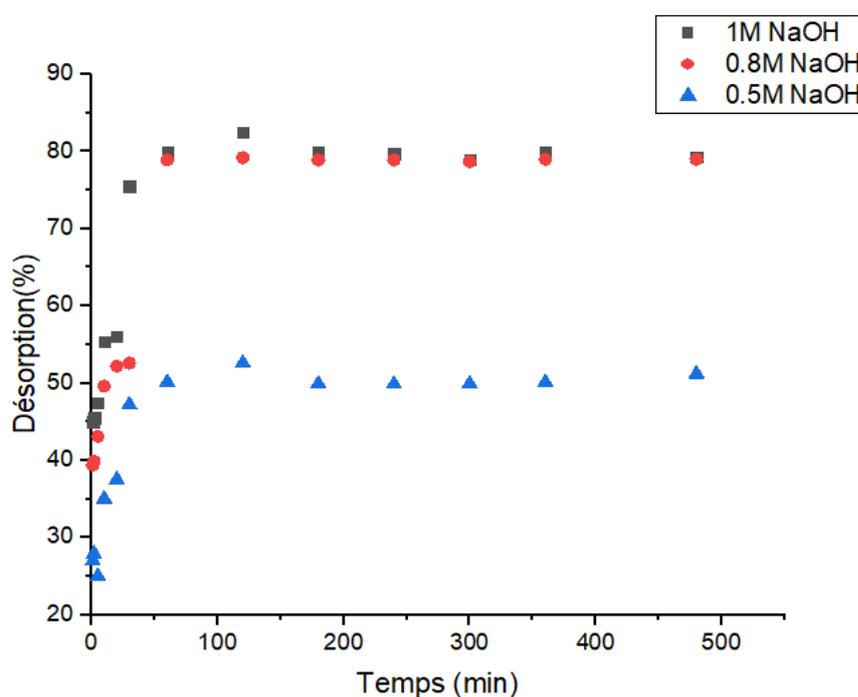
Le temps de pseudo-équilibre est obtenu à partir de 90 min. Au-dessus de cette valeur, la quantité désorbée reste constante jusqu'à 480 min.

➤ **Pour la concentration 0.5 mol/L de NaOH :**

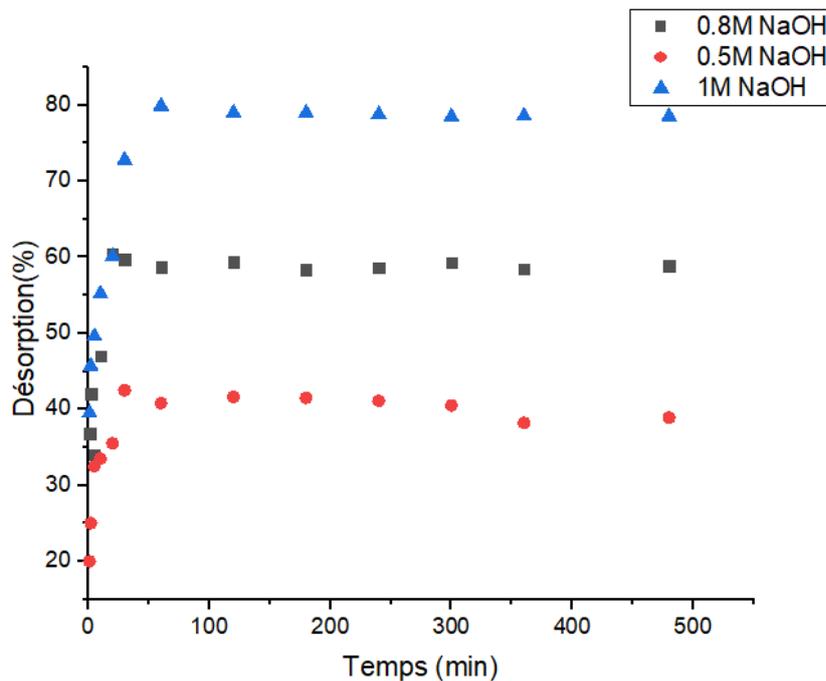
Nous observons une augmentation très faible du rendement de désorption par rapport aux autres concentrations, sachant que pour un temps de pseudo-équilibre ( $t = 120$  min) le rendement de désorption est 56.5 % pour CIMP-Fe et 42.5 % pour CIMP-Al chargées en VM.

### III.2.4. Influence de la concentration initiale

Afin d'étudier l'effet de la concentration sur la désorption de VM trois concentration sont testées (1,0.8 et 0.5 mol/l). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III.7 et III.8 pour CIMP-Fe et CIMP-Al chargées en VM respectivement.



**Figure III.7 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale pour CIMP-Fe.



**FigureIII.8** : Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale pour CIMP-Al.

L'étude de la cinétique de désorption en fonction de la concentration initiale qui est présentée sur les figures III-7 et figureIII.8 montrent que la quantité désorbée du colorant est meilleure pour la forte concentration (1mole/L). Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans le rendement de désorption.

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout 2h pour CIMP-Fe et CIMP-Al, ceci indique que la vitesse de désorption est très rapide.

Le rendement maximum de désorption pour le CIMP-Fe chargée en vert malachite à l'équilibre est de 82.5% et pour CIMP-Al chargé en vert malachite est de 79% respectivement pour la concentration 1 mole/l.

## Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans la désorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation des matériaux à partir des argiles naturelles. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à la désorption du vert malachite par la solution de NaOH. Les argiles brutes et purifiées ont été soumises à des différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux comprendre leurs propriétés. Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que :

- ✓ Malgré les différents traitements qu'a subi l'argile brute (purification, échange cationique), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : ni l'échange cationique ni le pontage ne peuvent conduire à un changement important de la structure.

La seconde partie de notre travail a été consacré à l'étude de la rétention d'un colorant basique par les argiles. La désorption du vert de malachite a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres comme la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact.

Les principaux résultats obtenus montrent que :

- ✓ L'étude de la cinétique de désorption d'argiles pontées chargées en vert de malachite en fonction du temps a montré de façon générale, qu'un temps de 2 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- ✓ Pour tous les adsorbants étudiés, l'augmentation de la concentration en NaOH engendre une élévation du rendement de désorption.

✓ La meilleure concentration de NaOH pour la désorption d'argiles pontées chargées en vert malachite est 1mole/l avec un rendement de désorption supérieur à 80%.

Les perspectives de ce travail de recherche sont :

1. Approfondir l'étude de la désorption en testant les solvants organiques.
2. Mettre en œuvre un fonctionnement cyclique pour évaluer la durée de vie de l'adsorbant et sa capacité : adsorption-désorption.

- [1] L.-M. SUN, F. MEUNIER et G. BARON, « Adsorption Procédés et applications », Techniques de l'ingénieur Production des médicaments : procédés chimiques et biotechnologiques, fre (2005).
- [2] D. M. RUTHVEN, Principles of adsorption and adsorption processes (John Wiley & Sons, 1984).
- [3] S. WANG, H. LI, S. XIE, S. LIU et L. XU, « Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment », Chemosphere 65, 82-87 (2006).
- [4] C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHUA, Y. C. SHARMA, « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay », Separation and Purification Technology 54 p-187–197 (2007)
- [5] 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 doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [6] Grim, 1968. Caillère et al, 1982. *Le Sol* : Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces. 457 pages.
- [7] K. S. LOW, C. K. LEE, L. Y. KONG, « Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth », Journal of Chemical Technology et Biotechnology 72 p- 67-73.(1998)
- [8] C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHUA, Y. C. SHARMA, « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay », Separation and Purification Technology 54 p-187–197 (2007).
- [9] D. DAVID, R. CAPLAIN, « Méthodes usuels de caractérisation des surfaces », Edition Ekbyrolles (1988).
- [10] S. COMPE, « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité étude de l'hydrophilie de surface de solide divisés et des limites de la technique », Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2004).
- [11] C. E. CHITOUR, « Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979).

- [12] G. COUDERC, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [13] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, « Les argiles », Edition SEPTIMA Paris (1989).
- [14] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU, « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [15] K. L. KONAN, « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », Thèse doctorat, Université de LIMOGES (2006).
- [16] H. VIALIS-TERRISSE, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Thèse doctorat, Université de Bourgogne (2000).
- [17] Grimm, E. R; « Applied clay mineralogy » Mc. Graw hill. Book Company Inc (1953)
- [18] Bouras, O ; « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation » (2003), Thèse de doctorat Université de Limoges
- [19] L.-M. SUN, F. MEUNIER et G. BARON, « Adsorption Procédés et applications », Techniques de l'ingénieur Production des médicaments : procédés chimiques et Biotechnologiques, fre (2005)
- [20] E. WORCH, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling (Walter de Gruyter, 2012)
- [21] O. ZANELLA, I. C. TESSARO et L. A. FÉRIS, « Desorption-and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon », Chemical Engineering & Technology 37, 1447-1459 (2014)
- [22] M Suzuki, DM Music, O Koyama, K Kawazoe Etude de la régénération thermique des charbons actifs usés : mesure thermogravimétrique de divers composés organiques monocomposants chargés sur charbons actifs. Chem. Eng. Sci., 33 (3) pp. 271 – 279 (1978),
- [23] JSJ Van Deventer, BS Camby Cinétique de la régénération thermique du charbon actif usé en lit fluidisé. Thermochim. Acta, 136 pp. 179 – 189 (1988),

[24] G San Miguel, SD Lambert, NJD Graham. La régénération des charbons actifs granulaires épuisés sur le terrain

[25] G San Miguel, SD Lambert, NJD Graham. L'effet du traitement thermique sur la réactivité des charbons actifs épuisés sur le terrain. Appl. Catal. B-Environ., 40 pp. 185 - 194 (2003),

[26] I. Polaert, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment », Chemical Engineering Journal, vol. 162, no. 3, p. 941-948, 2010.

[27] Z. Hashisho, M. Rood, et L. Botich, « Microwave-Swing Adsorption to Capture and Recover Vapors from Air Streams with Activated Carbon Fiber Cloth », Environmental Science & Technology, vol. 39, no. 17, p.6851-6859, 2005.

[28] C. Cha, C. Carlisle, et J. Wander, « Microwave Process for VOC Abatement », Storming Media, 2000.

[29] C. O. Ania, J. B. Parra, J. A. Menéndez, et J. J. Pis, « Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons », Microporous and Mesoporous Materials, vol. 85, no. 1-2, p. 7-15, 2005

[30] D. O. COONEY, A. NAGERL et A. L. HINES, « Solvent regeneration of activated carbon », Water Research 17, 403-410 (1983).

[31] S. LIM et S. RIZVI, « Adsorption and desorption of cholesterol in continuous supercritical fluid processing of anhydrous milk fat », Journal of food science 61, 817-820 (1996).

[32] [www.lenntech.fr/francais/charbonactif-regeneration.htm](http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-regeneration.htm)

[33] J. S. BAHL, U. DAYAL, «Regeneration of spent bleaching earth», Research and industry 22 p -145-149 (1977)

[34] K. S. LOW, C. K. LEE, L. Y. KONG, «Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth», Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72 p-67-73(1998)

[35] C. K. LEE, K. S. LOW, P. Y. GAN, «Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth», Environmental Technology 2099-104 (1999)

[36] Le Bec, R., Mandon, F., Sorrento, L.J., Labouyrie, L., MERLET, N., « Comparaison de l'activité biologique de différents charbon actifs en grains », Gruttee, Poitiers, 2, (1994), n° 62, 1-13.

[37] 2A. KARIMI-JASHNI et R. M. NARBAITZ, « Electrochemical reactivation of granular activated carbon: pH dependence », Journal of Environmental Engineering and Science 4, 187-194 (2005).

[38] J.-M. CHERN et C.-Y. WU, « Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol », Water Research 35, 4159-4165 (2001).

[39] Carter and Farrell, 2010 K.E. Carter, J. Farrell Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange Separ. Sci. Technol., 45 (6) 762-767 (2010).

[40] S. HOSSEINI, M. A. KHAN, M. R. MALEKBALA, W. CHEAH et T. S. CHOONG « Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies », Chemical engineering journal 171, 1124-1131 (2011).

[41] K. Foo, B. Hameed Régénération assistée par micro-ondes du charbon actif, Bioresour. Technol., 119 pp. 234 - 240 (2012),

[42] Conte et coll., 2015 L. Conte , L. Falletti , A. Zaggia , M. Milan Élimination des micropolluants organiques polyfluorés de l'eau par échange d'ions et adsorption Chem. Eng., 43 (2015).

[43] M. R. MALEKBALA, M. A. KHAN, S. HOSSEINI, L. C. ABDULLAH et T. S. CHOONG, « Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, 369-377 (2015).

[44] Bouras, O., « Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003)

[45] Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, Hollinger, J.C., Baudu, M., "Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, Environ. Technol., 23, p405-411.-(2002),

[46] A. Horn, 1998 « Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York »

[47] A. Lecloux ,1981 « Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin ».

## ANNEXE 1

- La courbe d'étalonnage

La concentration résiduelle est déduite de la courbe d'étalonnage réalisée avant chaque analyse.

Le tableau suivant représente les absorbances des tous les concentrations réalisées pour tracer la courbe d'étalonnage.

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6
Volume solution mère (ml)	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
Volume H <sub>2</sub> O (ml)	49.95	49.9	49.85	49.8	49.75	49.7
Concentration (mg/l) * 10 <sup>-3</sup>	1	2	3	4	5	6
Absorbance	0.095	0.260	0.336	0.481	0.644	0.783

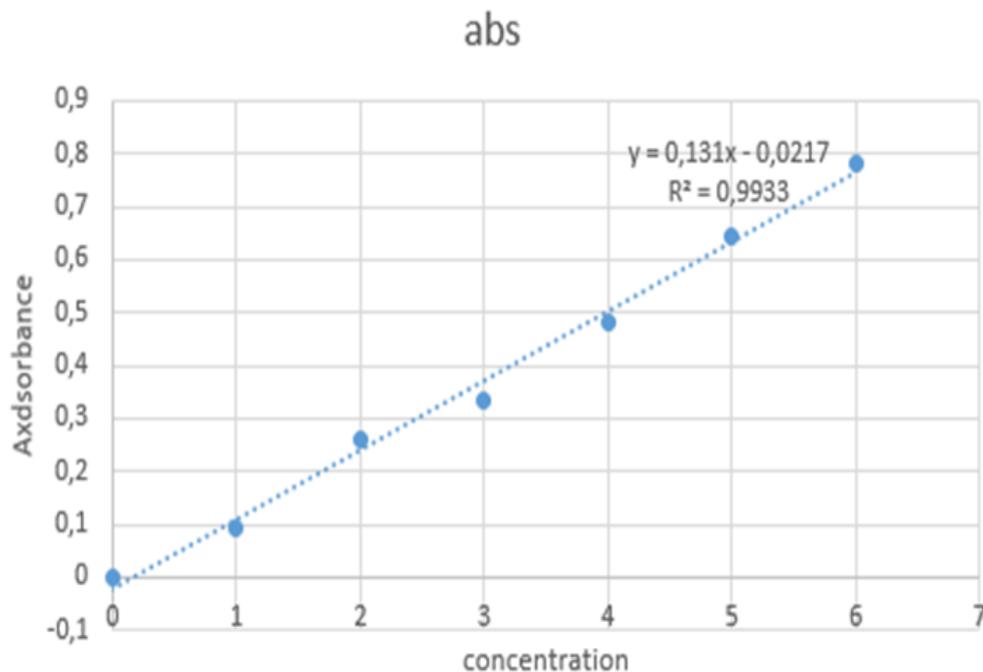


Figure II.9. Courbe d'étalonnage du VM a  $\lambda_{\max} = 618\text{nm}$ .

