

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE Saad DAHLAB-BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master II en Sciences de l'Eau et de
l'Environnement

Option : Eau-Environnement et Développement Durable


*Etude des équilibres d'adsorption
des colorants basiques sur des grains d'argile modifiée
par pontage organo-inorganique*

Présenté par :

 Mr: BRIKI BELLAL

Proposé par :

 Promoteur : Mr B. CHEKNANE

 Co-promoteur: Mr. O.BOURAS

Promotion 2011

DEDICACES

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à mon père, à ma très belle mère qui m'ont continuellement soutenu avec un dévouement sans bornes et qui m'ont recoulé aucun sacrifice tout le long de mes études

A mon cher frère, ma sœur et toute ma famille

A tous mes amis de l'université de ma promotion, en particulier du laboratoire 126.

A tous ceux qui me sont chères

REMERCIEMENT

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

Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail

Mes reconnaissances s'adresse à Mr CHEKNANE mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail, d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

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

Je remercie tous mes collègues qui m'ont aidé de près au de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.

Table des matières

RESUME	1
DEDICACES.....	2
REMERCIEMENTS.....	3
INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1	10
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	10
1.1. Granulation	10
1.1.1. Introduction générale.....	10
1.1.2. Définition	10
1.1.3. Mécanisme de la granulation humide	11
1.1.4. Forces Inter-particulaires	13
1.1.5. Granulation humide.....	14
1.1.6. Conclusion.....	18
1.2. Argiles	19
1.2.1. Généralité sur les argiles.....	19
1.2.2. Structure et classification des argiles.....	19
1.2.3. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique.....	22
1.2.4. Argiles pontées.....	24
1.2.5. Granulation de l'argile.....	26
1.2.6. Conclusion.....	27
1.3. Adsorption.....	27
1.3.1. Généralités.....	27
1.3.2. Types d'adsorption.....	27
1.3.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	28
1.3.4. Cinétique d'adsorption.....	29
1.3.5. Thermodynamique d'adsorption.....	30
1.3.6. Isothermes d'adsorption.....	31
CHAPITRE 2	34
PARTIE EXPERIMENTALES.....	34
2.1. Introduction.....	34
2.2. Matérielles et méthodes expérimentales.....	34
2.3. Produits et appareillages.....	35
2.3.1. Produits	35
2.3.2. Appareillages.....	35
2.4. Préparation de l'adsorbant	36
2.4.1. Purification de la bentonite	36
2.4.2. Préparation des complexes inorgano-argileux.....	36

2.4.3. Préparation des complexes organo-inorgano-argileux en poudres.....	38
2.4.4. Granulation de l'adsorbant.....	38
2.5. Méthodes et techniques de caractérisation.....	39
2.5.1. Analyse granulométriques.....	39
2.5.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	39
2.5.3. Zétamétrie.....	40
2.6. Application à l'adsorption.....	40
2.6.1. Le choix des polluants organiques.....	40
2.6.2. Préparation des solutions des colorants.....	41
2.6.3. Protocoles expérimentaux.....	42
CHAPITRE 3.....	44
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	44
3.1. Caractérisation des matériaux.....	44
3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	44
3.1.2. Zétamétrie pour le complexe montm-Al ₁₃ -CTAB en poudre.....	45
3.1.3. Potentiel zêta pour le complexe montm-Al ₁₃ -CTAB en grains.....	46
3.2. Etudes en système statique l'adsorption des deux colorants.....	46
3.2.1. Cinétique d'adsorption.....	46
3.2.2. Influence de la concentration initiale des colorants.....	49
3.2.3. Effet du pH.....	50
3.2.4. Influence de la température.....	51
3.2.5. Isothermes d'adsorption.....	52
COCLUSION GENERALE.....	55

ANNEXE

A. LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATION.

B. LES RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU VC ET BC.

REFERENCES

LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Mécanismes de granulation	11
Figure 1.2.	Mécanismes de nucléation	12
Figure 1.3.	Mécanisme de croissance	13
Figure 1.4.	Les liens entre les particules	14
Figure 1.5.	Résistance à la traction	14
Figure 1.6.	Etapas de saturation de granule	14
Figure 1.7.	Présentation schématiques de dispositifs d'agglomération	15
Figure 1.8.	Mélangeur granulateur a haut taux de cisaillement	16
Figure 1.9.	structure des minéraux argileux	21
Figure 1.10.	Structure de la montmorillonite	22
Figure 1.11.	Structure de la kaolinite	22
Figure 1.12.	Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith	30
Figure 1.13.	Différents types d'isothermes d'adsorption	31
Figure 2.1.	Préparation de l'hydroxyde d'aluminium	37
Figure 2.2.	Préparation de montm-Al ₁₃	37
Figure 2.3.	Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.	39
Figure 2.4.	Courbe d'étalonnage des colorants utilisés.	41
Figure 3.1.	Spectre IR-TF du complexe montm-Al ₁₃ -CTAB	44
Figure 3.2.	Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al ₁₃ -CTAB en poudre.	45
Figure 3.3.	Evolution du potentiel zêta des grains COIAG en fonction du pH	46
Figure 3.4.	Cinétique d'adsorption du bleu cibacète sur les différentes fractions des argiles pontées utilisées.	47
Figure 3.5.	Cinétique d'adsorption du violet cibacète sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.	48
Figure 3.6.	Effet de la concentration initiale du BC dans l'adsorption sur COIAP	49
Figure 3.7.	Effet de la concentration initiale du VC dans l'adsorption sur COIAP	49
Figure 3.8.	Effet du pH dans l'adsorption de BC sur COIAP	50
Figure 3.9.	Effet du pH dans l'adsorption de VC sur COIAP	50
Figure 3.10.	Effet de la température sur l'adsorption de BC sur COIAP	51

Figure 3.11.	Effet de la température sur l'adsorption de VC sur COIAP	51
Figure 3.12.	Isothermes d'adsorption de BC sur les différentes fractions de l'argile pontée à différentes pH ; (A) : pH=3 ; (B) : pH=5 ; (C) : pH=7	53
Figure 3.13.	Isothermes d'adsorption de VC sur les différentes fractions de l'argile pontée à différentes pH ; (A) : pH=3 ; (B) : pH=5 ; (C) : pH=7	54
Tableau 1.1.	Caractéristiques des minéraux	23
Tableau 1.2.	Différence principales entre les deux types d'adsorption	28
Tableau 2.1.	Propriétés des colorants utilisées.	40

INTRODUCTION

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [1].

Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois en la matière mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

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

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

Dans ce cadre, nous nous sommes proposés à mettre en forme, certains supports solides à base d'une argile algérienne très abondante modifiée par pontage mixte organo-inorganique. Le but étant de les utiliser en tant qu'adsorbants dans le traitement par adsorption statique de deux colorants issus des industries textiles et de tanneries en Boufarik [3].

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif l'emploi de certains grains de différentes tailles à base des complexes organo-inorgano-argileux (COIAG) dans l'adsorption du bleu et violet cibacète.

Le plan s'articulera de la manière suivante :

- Le premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique comprenant :
 - Une première partie qui présente une synthèse des différents travaux publiés en matière de la granulation humide.
 - Une deuxième partie où sont rassemblées des généralités sur l'argile, sa modification ainsi qu'une synthèse bibliographique actualisée.
 - Une dernière partie relative à la théorie de l'adsorption
- Le deuxième chapitre présentera les matériels et méthodes utilisées.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.
- On terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Granulation

1.1.1. Introduction générale

La granulation est un procédé courant dans diverses industries (chimie fine, pharmacie, alimentaire et minérale). Plusieurs travaux de recherche depuis ces 20 dernières années portent sur l'étude et la compréhension des processus mis en jeu au niveau des poudres et des liants utilisés et au niveau des procédés mis en œuvre.

Les approches de formulation solide (avec choix de phases liantes) sont basées sur des modèles et des essais expérimentaux qui restent à valider pour chaque type de fonctionnalité recherchée (tailles, formes, propriétés mécaniques des granules, etc.).

L'une des difficultés souvent rencontrée est le contrôle du procédé du point de vue de la quantité optimale du liant et qui dépend essentiellement de l'opérateur et des propriétés finales des granules recherchées. Les difficultés se manifestent le plus souvent pour le contrôle d'un procédé de granulation avec de nouveaux produits. C'est aussi le cas où on souhaite prendre en compte un changement dans la formulation ou établir un changement d'échelle du procédé.

1.1.2. Définitions

Le terme de granulation ou d'agglomération désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules appelées agglomérats.

D'une manière générale, les procédés de la granulation peuvent être divisés en quatre familles : agglomération thermique (ou frittage), agglomération sélective, granulation en voie sèche (ou compaction) et granulation en voie humide.

Parmi ces différentes familles de procédés, celles les plus employées dans la branche de la mise en forme des produits pharmaceutiques sont les procédés de granulation par la voie sèche et par la voie humide.

La granulation par la voie sèche est généralement appliquée aux matériaux sensibles à la chaleur ou pouvant agir avec le solvant (eau par exemple). Dans ce procédé, le liant sous forme de poudre est mélangé avec le lot de solide qu'on désire granuler. Après le mélange, la matière sèche subit une compression pour former des compacts durs et denses dont la taille varie de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

En ce qui concerne *la granulation par la voie humide* (objectif de ce travail), elle comporte plusieurs étapes élémentaires consécutives. Nous les présentons comme suit :

1.1.3. Mécanisme de la granulation humide

Avant l'ajout de liquide au mélange sec, l'agglomération des poudres aura lieu seulement en raison des forces attractives comme les forces de Van der Waals.

L'étape pendulaire est la première étape de saturation. Dans ce cas, les particules sont maintenues ensemble par quelques ponts liquides présents seulement aux points de contact entre les particules initiales.

L'étape funiculaire est une étape intermédiaire entre le capillaire et l'étape pendulaire. Dans ces conditions, la quantité de liquide est suffisante et les ponts peuvent lier plus de particules dans les vides entre les ponts liquides.

A *l'étape capillaire* ces vides sont saturés par le liquide. L'étape capillaire est censée donner la plus grande résistance de granulés. A la surface de l'aggloméré, le liquide est aspiré de nouveau dans les pores sous l'action capillaire tandis qu'à l'intérieur de l'aggloméré les vides sont complètement remplis de liquide.

L'étape de gouttelettes correspond à ce qui est généralement appelé dans la granulation comme au-dessus-mouillage. La masse mouillée perd une partie de ses forces et se transforme en une pâte lors de l'addition successive d'un liquide.

La théorie moderne de granulation [4] maintient trois mécanismes de granulation (Figure 1.1) défini comme suit:

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

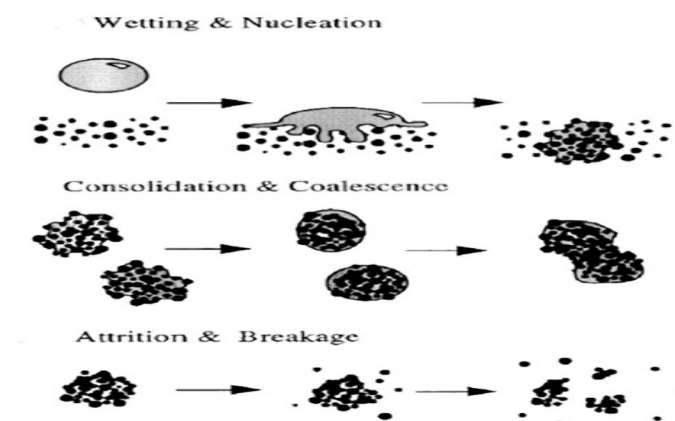


Figure 1.1 : Mécanismes de granulation Iveson et al [4]

1.1.3.1. Le mouillage

La poudre est mouillée par une phase liquide qui peut être un solide fondu, une solution ou une suspension contenant un liant.

Le mécanisme de nucléation dépend fortement de taille de la goutte par rapport aux premières particules de poudre comme le montrent Schaefer et Mathiesen [5] (Figure 1.2) qui ont travaillé sur la granulation par fusion. Ce procédé a été étendu plus tard par Scott et al [6] pour couvrir la granulation humide:

- Si la goutte est relativement petite que la particule, la nucléation se fera par la distribution de goutte sur la surface des particules qui seront ensuite confluées pour former des noyaux.
- Si la goutte est beaucoup plus grande que la particule, la nucléation initiale des particules aura lieu par immersion dans la goutte produisant ainsi des noyaux avec des pores saturés.

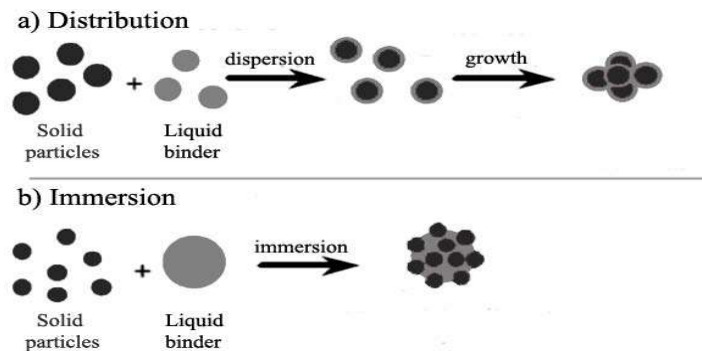


Figure 1.2 : Mécanismes de nucléation d'après Schaefer et Mathiesen [5]

1.1.3.2. La croissance des granules :

Lors du mouillage initial de la poudre suivi par la formation des premières nucléis, la consolidation et la croissance des grains auront lieu grâce à la formation des ponts liquides mobiles entre eux. Ce mécanisme est considéré comme une étape déterminante du processus de granulation qui contrôle les propriétés mécaniques des agglomérats lors de la croissance [3].

Sous l'effet de l'addition de liquide et de l'agitation de la masse granulaire, les particules mises en mouvement rencontrent le liquide et d'autres particules. Ainsi, lorsque la quantité du liquide dans le milieu granulaire devient supérieure à une valeur critique, la présence du pont liquide conduit au phénomène d'agglomération.

1.1.3.3. Rupture et Attrition de granules:

La rupture des agglomérés humides dans le granulateur et l'attrition des agglomérés secs sont les deux phénomènes qui influent sur la distribution de grandeurs des produits finaux.

Vonk et al [7] ont approché la rupture lors de la croissance dès les premières étapes du procédé de granulation. C'est ainsi qu'ils ont proposé un mécanisme destructif de l'étape de nucléation avec des noyaux décomposés et densifiés. L'équilibre entre la croissance et la rupture aura lieu lorsque les pièces réduites en fragments sont employées pour former de nouveaux granules (Figure 1.3). Il convient de noter que dans ces expériences, tout le liquide a

été introduit au début du procédé de granulation et non pas progressivement ce qui explique la simultanéité de la nucléation, de la rupture et de la croissance.

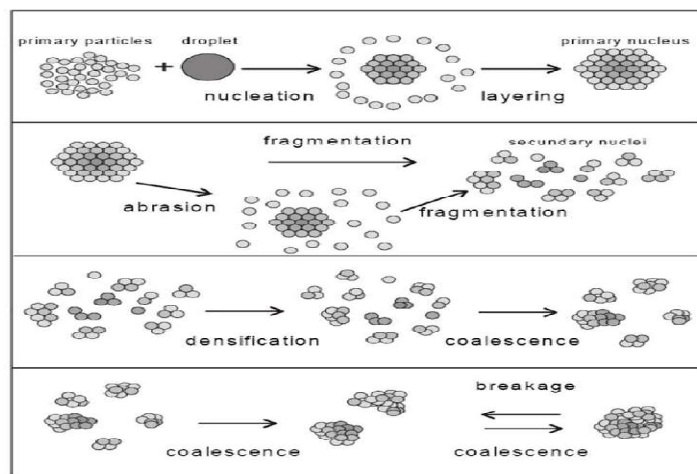


Figure 1.3 : Mécanisme de croissance proposé par Vonk et al [7]

L'attrition et le fractionnement des granulés humides constituent la dernière étape. Celle-ci se produit lorsque les forces de rupture, dues aux chocs répétés, sont plus importantes que celles de consolidation des agglomérats humides [3].

Le succès de la granulation est essentiellement lié aux interactions de différents phénomènes qui dépendent fortement des :

- paramètres technologiques liés au procédé,
- propriétés physico-chimiques ou thermodynamiques des composés rentrant dans la composition finale des agglomérats qui agissent sur les forces de liaisons interparticulaires.

1.1.4. Forces Inter-particulaires

Les forces qui maintiennent des granulés ensemble ont été étudiées initialement par Rumpf [8,9] puis par d'autres auteurs ([10] ; [11]; [12]; [13]):

1.1.4.1. Avec les liens matériels:

- *Ponts solides* créés par transfert de masse par des ponts d'agglomération en raison des haute températures de la réaction chimique de fusion, durcissement des liants ou des ponts de cristal en raison de la recristallisation;

- *Ponts liquides:*

- *Ponts liquide de faible mobilité* donné par des liants très visqueux qui créent les liens forts étroitement en termes de force que les ponts solides;
- *Ponts liquides mobile* créés par pression de tension superficielle et capillaire

1.1.4.2. Sans liens matériels:

- Forces moléculaires (forces de Van der Waals, liaisons chimiques ou forces libre de valence, ponts d'hydrogène). Les forces électriques et magnétiques moléculaires sont des forces qui fonctionnent à la gamme courte (<1 μm) et dépendent de la rugosité et de la taille des particules initiales (<100 μm).

La Figure 1.4 proposée par Tomas [14] donne une représentation graphique de ces forces tandis que la Figure 1.5 montre la force relative de ces types de liaisons en fonction de la taille des particules [15,16].

Schubert [5] a montré que les forces de Van der Waals parmi les dominantes lorsque les dimensions particulières sont plus petites de l'ordre de 100 μm .

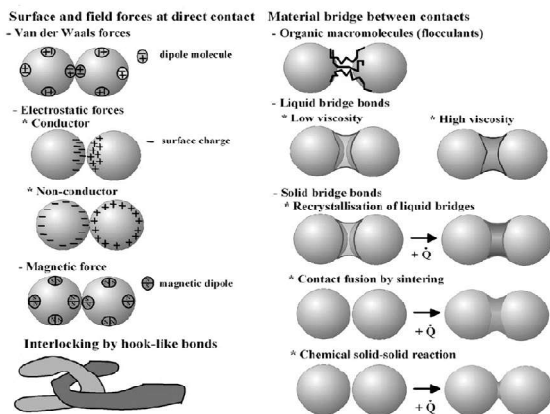


Figure 1.4 : Les liens entre les particules comme vu par Tomas [8]

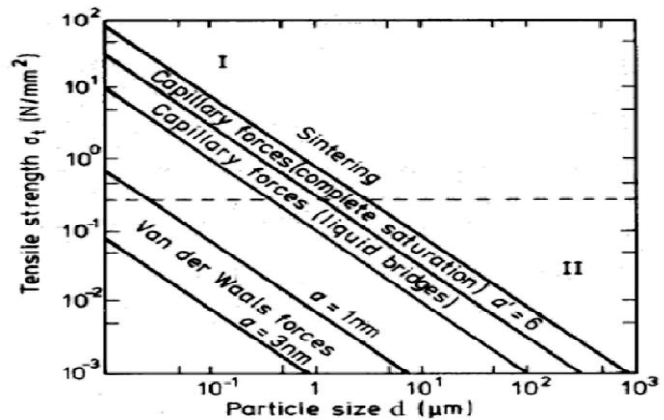


Figure 1.5 : Résistance à la traction en fonction de mécanisme de liaison d'interparticule et de dimension particulière (Rumpf [9], Pietsch [10])

1.1.5. Granulation humide

1.1.5.1. Théorie de la granulation humide

1.1.5.1.1. Procédés de granulation

En général, la granulation peut être réalisée à faible taux de cisaillement, par exemple en lit fluidisé, où le mouvement des particules est induit par le courant d'air avec un taux de cisaillement élevé ou intermédiaire. Dans ces conditions, le mouvement des particules est assuré mécaniquement par des agitateurs ou par le mouvement de la cuve. La granulation à taux de cisaillement intermédiaire est souvent réalisée en tambour rotatif ou en assiettes tournantes tandis que la granulation à haut taux de cisaillement s'effectue dans des mélangeurs granulateurs équipés par des pales à mouvement rapide. La Figure 1.7 présente quelques types des granulateurs utilisés dans la granulation par la voie humide.

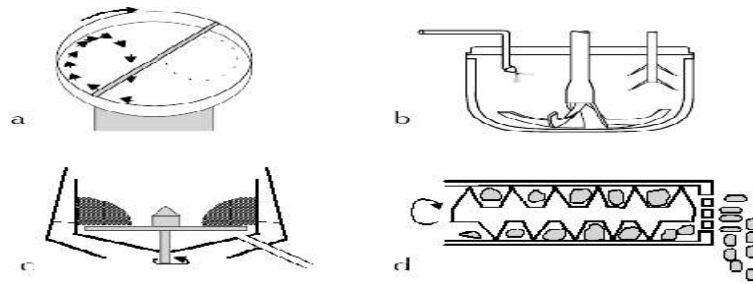


Figure 1.7 : Présentation schématiques de dispositifs d'agglomération : a. tambour rotatif ; b et c. mélangeurs granulateurs ; d. équipement d'extrusion/ sphronisation

Leurs caractéristiques techniques permettent une transposition aisée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ces outils peuvent se distinguer par la vitesse de rotation de leur mobile de brassage ou de la cuve qui peut être intermédiaire ou rapide. Ils sont particulièrement décrits comme procédé de granulation par plusieurs auteurs dans la littérature [18], [19], [20] et [21].

Dans ce chapitre, nous ne présenterons que quelques renseignements bibliographiques concernant le mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement.

1.1.5.1.2. Caractéristiques du mélangeur graduateur à haut taux de cisaillement

Depuis plusieurs années, l'utilisation de mélangeurs granulateurs s'est largement répandue. Sa capacité et sa technicité ont progressé d'une manière importante. Il permet de combiner dans le même appareil plusieurs opérations telles que le mélange, la granulation ainsi que le séchage [22]. Le mélangeur à haut taux de cisaillement à axe horizontal est présenté également sur la Figure 1.8 b.

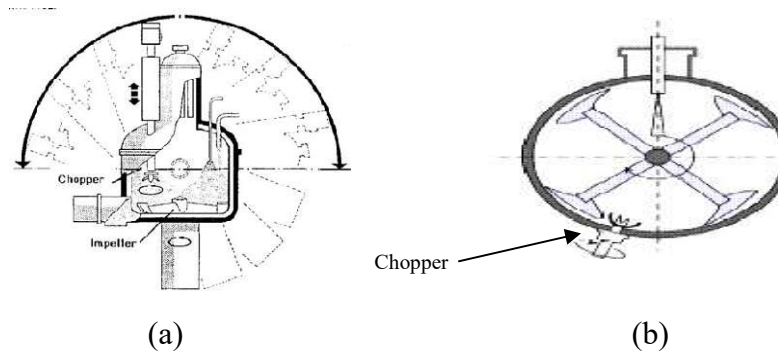


Figure 1.8 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement, à axe vertical (a) et à axe horizontal (b)

Le mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement offre de nombreux avantages tels que :

- la courte durée de l'opération,
- la faible consommation de la solution liante comparée à la granulation en lit fluidisé,
- la possibilité de granuler des poudres cohésives, pratiquement difficiles à fluidiser et à agglomérer en lit fluidisé,
- la possibilité de contrôler la porosité des agglomérats en faisant varier la vitesse de rotation ainsi que le temps de mélange,
- la production des agglomérats plus gros et plus compacts que ceux pouvant être obtenus en lit fluidisé.

En revanche, il possède certains inconvénients, tels que :

- la dégradation mécanique des granulés et des particules fragiles sous l'effet de l'agitation,
- la difficulté de contrôler le processus de granulation telle que la quantité de liquide critique. Ce phénomène peut conduire au sur-mouillage (prise en masse) et par conséquent à une granulation non contrôlée.

1.1.5.2.2. Facteurs influençant la granulation humide

D'après Bika et al [23] les facteurs affectant la solidité des granulés sont :

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

1. La viscosité du liant

Keningley et al [24] ont montré que pour une taille de particule donnée une viscosité minimale du liant est nécessaire afin de favoriser la croissance. La valeur de cette viscosité minimale semble augmenter avec l'augmentation de la dimension particulaire.

Eliassen et al [25] ont constaté que pour granuler 'un lactose de viscosité plus élevée, les liants produisent des granulés plus consistants et présentent moins de fragmentation pendant le processus de granulation.

D'une manière similaire Knight et al [26] ont proposé une viscosité critique de l'ordre de 1Pa.s au-delà de laquelle la viscosité du liant est dominante et au-dessous de laquelle les forces de tension superficielle sont les plus dominantes

Iveson et al [27] ont prouvé que la consolidation de granulés est fonction des frottements interparticulaires ainsi que de la dissipation visqueuse. Une augmentation de viscosité du liant réduit donc la déformabilité des granulés et par conséquent le taux de consolidation.

Van den Dries et al [28] ont montré qu'une augmentation de la viscosité du liant augmente l'hétérogénéité de l'agglomération tout en produisant des granulés plus forts et moins fragmentés.

2. La tension superficielle de liant, l'angle de contact

Iveson et al [29] ont montré qu'une diminution de la tension superficielle du liant diminue la limite d'élasticité dynamique de granulés.

Les forces de frottement dépendent aussi de l'angle de contact entre le liant liquide et les particules de poudre. Knight et al [30] ont montré que pour des angles de contact au-dessus de 90°, les granulés présentent une résistance plus faible et une distribution granulométrique plus large.

3. Effet de la taille des gouttes de liquide

Selon Iveson et al [27] et Holm et al [31], lorsque la granulation est réalisée dans un mélangeur à haut taux cisaillement, la taille des gouttes n'a aucun effet sur la taille des noyaux. Ceci a été expliqué par le fait que la forte intensité de l'agitation conduit à l'écrasement de tous les agglomérats formés pendant l'étape de nucléation ce qui limite l'effet de la taille des gouttes sur les mécanismes d'agglomération.

Cependant, Schaefer et al [32] ont montré que dans ce type de procédé, l'effet de la taille de la goutte devient notable lorsque la viscosité de la solution liante est importante.

1.1.6. Conclusion

L'objectif le plus important dans la recherche du procédé de granulation humide est, non seulement, la compréhension des mécanismes sous-jacents, mais aussi, de pouvoir contrôler les propriétés finales des granulés.

La granulation humide présente une grande complexité avec des facteurs interdépendants et difficiles à hiérarchiser et une grande variabilité des matières premières.

Cette revue de la littérature a montré la grande richesse d'informations disponibles relatives à la technique de granulation humide et d'agglomération. Les résultats présentés nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Des mécanismes communs ont pu être définis et le processus est divisé en une succession de trois étapes: (i) mouillage et nucléation, (ii) consolidation et croissance par coalescence et (iii) rupture et attrition.

Néanmoins, la prédominance d'un mécanisme sur les autres est difficile à prédire et la plupart des études sont consacrés à l'investigation d'un seul mécanisme prédominant.

- La définition de la quantité optimale du liant est une étape clef de la granulation. Elle dépend surtout de l'opérateur et des propriétés recherchées dans le produit final. Ce phénomène induit des grandes variations lors de la généralisation des effets observés lors de la granulation humide. Il est impératif d'avoir une définition et une optimisation robuste à mettre en place permettant ainsi de réduire l'influence d'un paramètre qui peut apporter des changements importants dans les propriétés finales du produit.

1.2. Argiles

1.2.1. Généralités sur les argiles

1.2.1.1. Introduction

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") existent en abondance sur la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [33]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté.

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 [34]. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés dans le de stockage de déchets [35, 36].

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 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.

1.2.2. Structure et classification des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro [37], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- 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 [38].

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 ci-dessus.

Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, et même la structure de quelques minéraux argileux est montrée sur la Figure 1.9

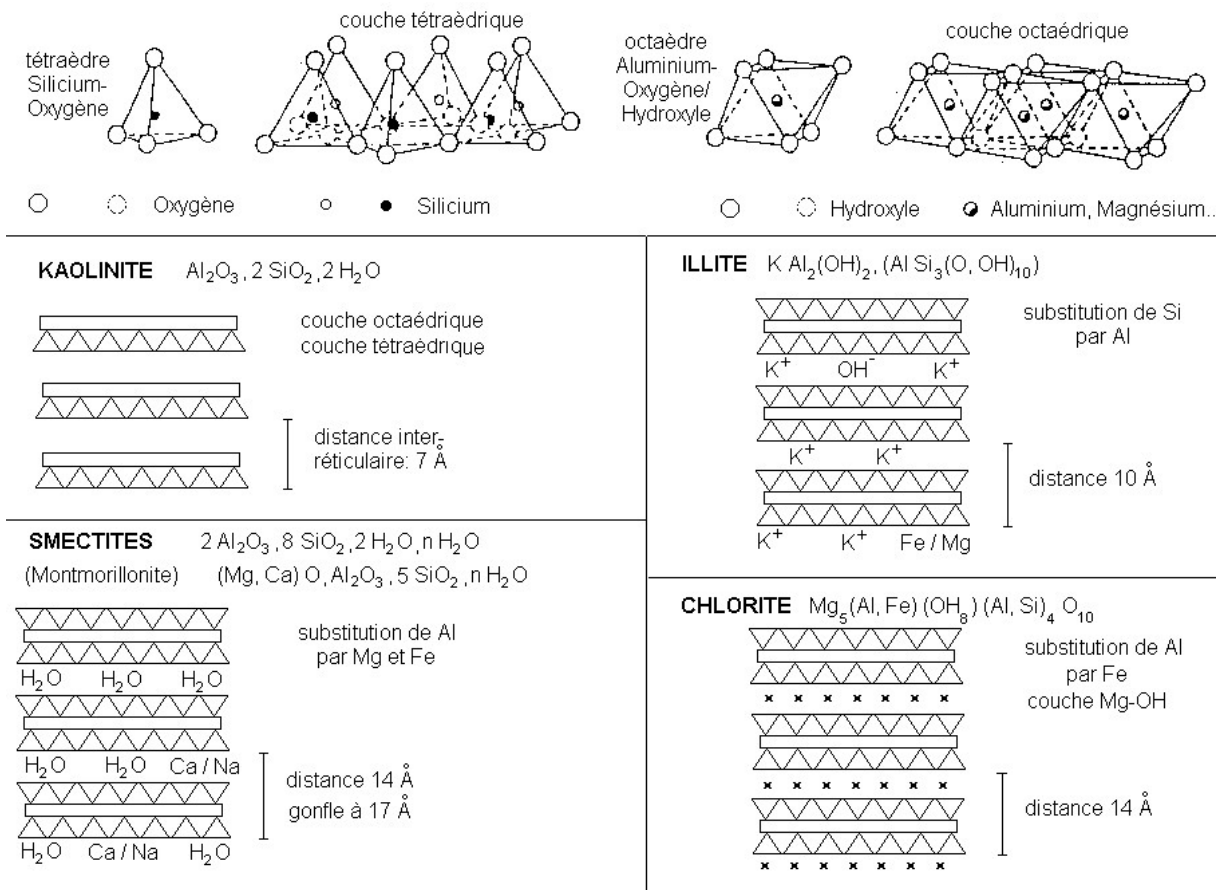


Figure 1.9 : Structure des minéraux argileux [38]

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des deux argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite et la kaolinite [3]

1.2.2.1. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [39,40], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient $[Si_4Al^{2+}(2-x)Mg^{2+}X(OH)_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure 1.10).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée 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 cations échangeables en relation avec sa charge et son rayon ionique.

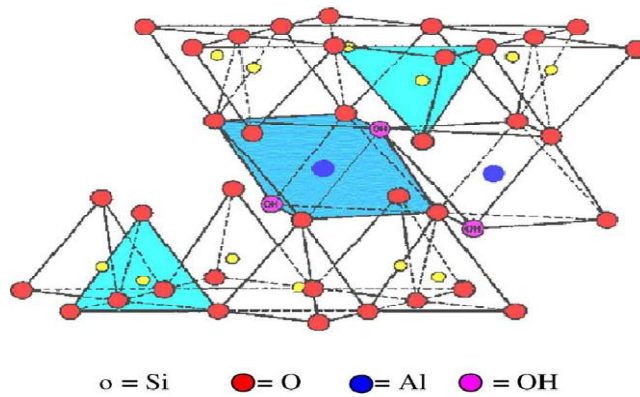


Figure 1.10 : Structure de la montmorillonite [40]

1.2.2.1. Structure de la kaolinite

Les kaolinites sont des minéraux argileux qui sont constitués par un empilement de feuillets identiques de type 1 : 1 et se caractérisant par une formule structurale idéale comme le montre la figure 1.11. Les feuillets élémentaires d'épaisseurs (0,71 nm) sont constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liées entre elles par des arrêtes communes.

Les deux tiers des atomes du plan commun entre les structures octaédriques et tétraédriques sont des atomes d'oxygène, qui assurent la jonction entre les deux couches. Le tiers restant est composé d'ion hydroxyles [41].

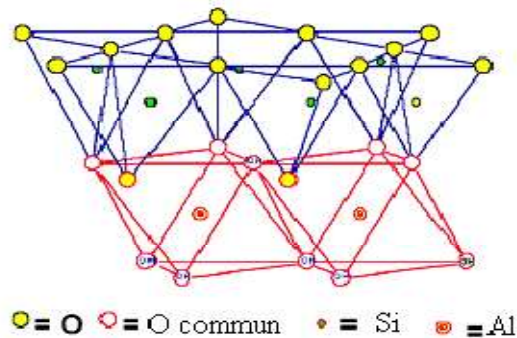


Figure 1.11: Structure de la kaolinite [40]

1.2.3. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)

1.2.3.1. Les cations compensateurs

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuillets et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité

d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillets est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis :

- Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 [37].
- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [37]. Ces cations peuvent être soit secs soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

Des substitutions suffisamment nombreuses des ions Al^{3+} par ceux de Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique. L'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques des ions Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface et permettent la formation de complexes très forts entre les cations et les molécules d'eau.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100 g d'argile calcinée à 1000 °C. Pour la montmorillonite, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g. [42]

Tableau 1.1 : Caractéristiques des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Parmi tous les minerais d'argile, ce sont les montmorillonites qui ont les capacités d'échanges cationiques les plus importantes (dans la gamme de 80-150 meq/100g).

La CEC peut être un facteur clé dans l'optimisation des processus de synthèse afin d'obtenir des argiles pontées avec une population de piliers désirée [42].

Cela a été bien démontré par Mori et al [43, 44,45], qui ont modifié une montmorillonite par traitement thermique en utilisant plusieurs échanges cationiques (Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+}).

De leur côté, Urabe et al [46] ont également constaté que la taille des polycations interfeuillettes obtenue après calcination sur les sites d'échange affecte grandement les structures de l'argile pontée.

Deux montmorillonites naturelles ayant des CEC différentes (1,40 et 0,70 meq/ g) ont été intercalées par des piliers d'aluminium par Yang et al [47], [48]. Les résultats obtenus ont montré que les deux montmorillonites intercalées présentent les mêmes espacements intercalaires. Cependant, les densités des piliers sont plus élevées avec pour l'argile ayant une CEC plus élevée.

1.2.4. Argiles pontées

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

Les argiles modifiées par des composés organiques appelées organo-argileux ont été décrites initialement par Barrer [49] qui ont intercalé des smectites par des ions alkylammonium. Par la suite, d'autres auteurs ont préféré utiliser d'autres intercalaires organiques de type 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane [50]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposés, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques appelé inorgano-argileux. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [51, 52] et étendu ensuite au Zr [53], Ti [54], Fe [55], et Si [56]. Tous les supports argileux obtenus ont été utilisés dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

Par ailleurs, quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes appelées argiles composées organométalliques.

Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelées complexes organo-inorgano-argileux COIA [57] représente une catégorie de matrices adsorbantes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption.

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke *et al.* (1988) ; Michot *et al.* (1991, 1992, 1993) ; Srinivasan et Fogler (1990 a, b), Montarges *et al.* (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques.

A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans un autre laboratoire, Shu *et al.* [58] ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite béta.

Pour leur part, Jiang *et al.* [59] ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano-montmorillonites préparées.

Wu *et al.* [60] ont étudié l'adsorption du phénol sur certains complexes COIA préparés préalablement et ont confirmé le caractère hydrophobe de ces nouveaux supports argileux solides.

Tan *et al.* [61] ont choisi d'utiliser les cations polymériques de chitosan pour modifier les montmorillonites aluminiques et ont montré leurs efficacités dans la rétention des ions métalliques en solutions aqueuses.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990 à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités vers la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites ou argiles pontées mixtes [62]. L'application de ces supports innovants a été orientée principalement dans le traitement des eaux, aussi bien par adsorption discontinue que par adsorption dynamique sur lit fixe.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -tensioactifs cationiques ont été présentés par Bouras,

1992 ; Khalaf *et al.*, 1977). Par la suite, plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(IV) et du tensioactif (CTAB ou CTAC).

Les différentes études ont été consacrées à l'examen des affinités des différentes matrices COIA, envers certains composés phénolés, de pesticides organophosphorés et des colorants [62]. Tous les résultats obtenus ont montré de grandes affinités adsorbant-adsorbat.

Bouras, et al [63], ont étudié l'adsorption d'une série de composés organiques (phénols, pesticides, colorants anioniques, tensioactives) sur certains types de montmorillonite (M-Al, M-Fe, M-Ti) ayant des séries d'espacement basaux entre 20 à 27 Å°. Les résultats obtenus ont été discutés selon, la nature du complexe poly cationique intercalé, la position d'intercalation.

D'autre part, d'autres études ont été réalisées par Boubreka et al [64], sur les traitements des eaux polluées par le colorant acide (Surpanol gaune, « S.4.GL ») par emploi d'une montmorillonite algérienne modifiée différemment (montmorillonite homionique sodique montmorillonite intercalée à l'aluminium, montmorillonite modifiée par des tensioactifs à chaîne longue.

De leur côté, Qian-Yan, Qian Li [65] ont montré qu'il était possible de former un composite organo-bentonite en intercalant le diméthyl aniline epochlorure hexane et de l'utiliser comme adsorbant vis-à-vis des colorants acide.

Très récemment en 2010, Cheknane et al. [3] ont préparé des grains résistants et sphériques à base de complexe organo-inorgano argileux (COIAGs) à l'aide d'un mélangeur granulateur à haute taux de cisaillement. Les résultats expérimentaux montrent que la granulation de ces supports inorgano-organo argileux en granulés (COIAG) avec du silicone industriel est fortement influencée par la concentration en liant, le rapport liquide / solide (H%) et la vitesse du rotation du mélangeur

1.2.5. Granulation de l'argile

La granulation de l'argile pontée a pour but de préparer une nouvelle génération d'adsorbants sous forme de grains hydrophobes et organophiles dans le but de les utiliser dans le traitement des eaux.

Dans notre travail, nous nous sommes proposé d'utiliser les grains COIAG dans l'adsorption de deux polluants organiques en examinant les effets de la taille de ces dernières sur l'adsorption.

Le principe de granulation d'argile pontée est basé sur la préparation des grains COIAG uniformes et consistants en pulvérisant une solution liante dans un mélangeur granulateur fonctionnant à des vitesses différentes.

Les études menées récemment par Cheknane et al (2010) [3], ont préparé des grains COIAG résistants et sphériques à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la granulation des inorgano-organo argiles pontées (PIOCs) de silicone industriel est fortement influencée par la concentration en liant, le rapport liquide / solide (H%) et la vitesse de rotation du mélangeur.

1.2.6. Conclusion

Dans cette deuxième partie, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux ainsi que les différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence le pontage par des cations métalliques ou organo-métalliques. Le but étant d'améliorer les propriétés physicochimiques de ces matériaux, en particulier l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, de la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques.

Par la suite, nous avons présenté la méthodologie de préparation ainsi que les conditions de préparation des grains consistants et de tailles uniformes.

1.3. Adsorption

1.3.1. Généralités

L'adsorption est définie comme étant la propriété que possèdent certains matériaux à fixer à leurs surfaces des molécules (ou ions) extraites de la phase liquide ou gazeuse, à l'opposé de l'absorption qui est un phénomène de profondeur.

La sorption est la combinaison de ces deux phénomènes (absorption et adsorption) et peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant.

1.3.2. Type d'adsorption

Selon les forces mises en jeu lors de l'adsorption et les natures de l'adsorbant et des adsorbats, il existe :

1.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption s'effectue entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée. Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de type **Van der Waals** englobant des formes distinctes d'interactions :

- ✓ Les interactions entre deux dipôles permanents (force de Keesom)
- ✓ Les interactions entre deux dipôles induits (force de Debye)
- ✓ Les forces de dispersion (force de London) [66].

Généralement, l'énergie de ces forces est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mol [67], [68].

1.3.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Généralement, l'énergie des forces est importante et supérieur à 10 kcal/mol et l'énergie de liaison est caractérisée par la grande chaleur d'adsorption qui varie de 15 à 50 kcal/mol [68], [69].

Le tableau suivant représente les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1.2 : Différence principales entre les deux types d'adsorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 10 kcal/mol	> 10 kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

1.3.3. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption du gaz ou des vapeurs par les solides [70]

➤ La concentration

Avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît dans le cas d'adsorption en phase liquide [71].

➤ Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution, de pénétrer dans les capillaires de la substance. Les pores étroits ont un grand pouvoir adsorbant [71],

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaire, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaire, on cite les silicagel et les argiles diverses.

➤ Influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : A partir des études effectuées par certains auteurs (Matteson et Mark [72], Weber [73], Bouabane [74]) sur des acides aliphatiques, des alkylbenzènes et des alcools, ont montré que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire rend la molécule plus hydrophobe et donc plus adsorbable. Par contre la présence de groupements fonctionnels polaires, les molécules deviennent plus hydrophyles et alors moins facilement adsorbables.

➤ Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'on une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

1.3.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [75]. Ainsi, lorsque la molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en quatre principales étapes comme l'indique la Figure 1.12.

- ✓ Diffusion externe : c'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide
- ✓ Diffusion interne : qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
- ✓ Réaction de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat
- ✓ Migration en surface : qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

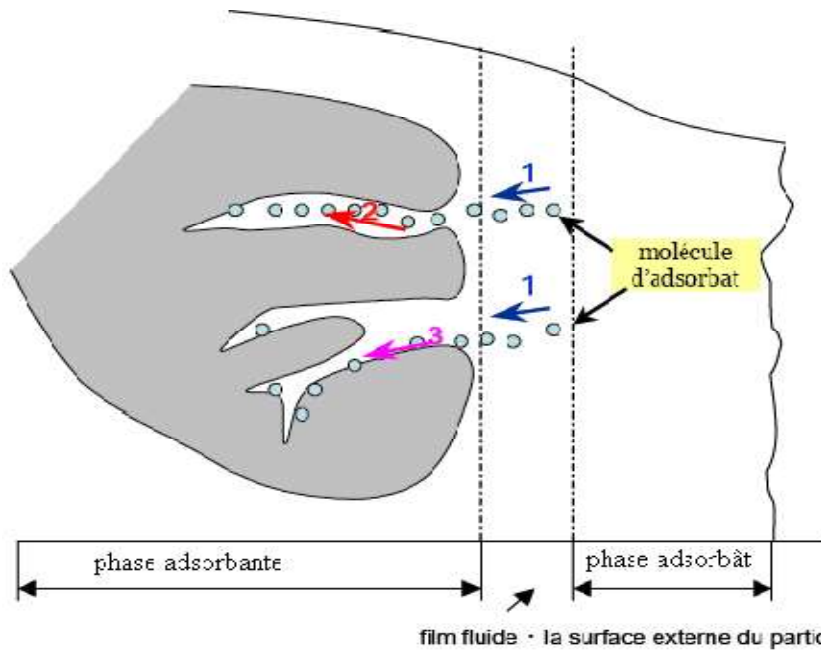


Figure 1.12 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith [76].

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établis

1.3.4.1. Modèle de transfert de matière externe

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé [77] repose sur l'application de la loi de Fick en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- la concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 , la diffusion interparticulaire est négligeable.

1.3.4.2. Modèles de transfert de matière interparticulaire

Weber et Morris [78] ont établi un modèle pour décrire la diffusion interparticulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion K_i

$$q = K_i * t^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

Avec :

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

t : temps (s),

K_i : coefficient de vitesse de diffusion interparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$).

1.3.5. Thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique et c'est le cas le plus fréquent, soit endothermique [71]

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de VANTHOFF [79].

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots(2)$$

Avec :

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \dots\dots\dots(3)$$

1.3.6. Isothermes d'adsorption

On représente le phénomène d'adsorption quantitative par la courbe isotherme qui relie la quantité (q) de substance adsorbé (en moles, en poids ou en volume) par unité de poids d'adsorbant à la concentration :

1.3.6.1. Classification des isothermes

Gilles et ses collaborateurs. Ont classé les isothermes en phase liquide/solide, en quatre groupes principaux de courbes (Figure : 1.13).

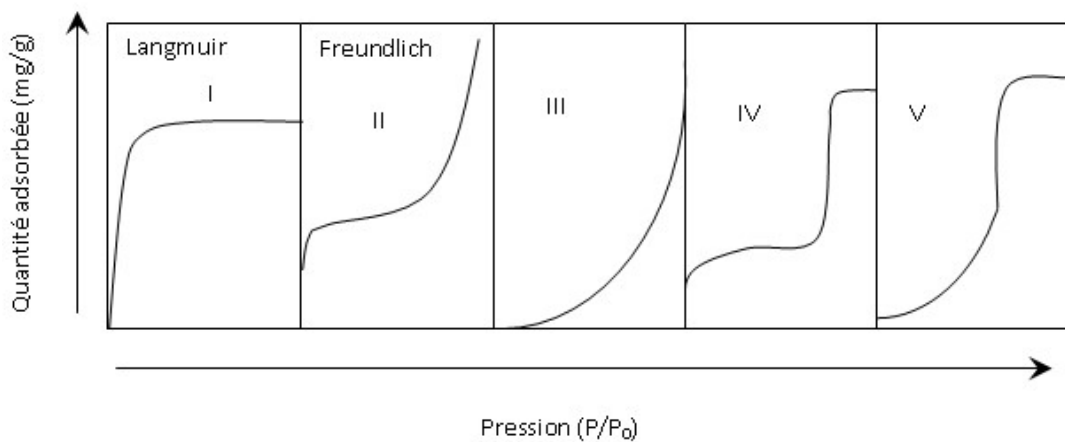


Figure 1.13 : Différents types d'isothermes d'adsorption

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suite :

Type : S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable, et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

Ceci est dû à un effet de synergie coopératif, où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale. Ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Type : L

Elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Type : H

Elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté s'agglomère en micelles.

Type : C

Elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

1.3.6.2. Modèles d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbée fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Parmi les différents modèles on cite les plus couramment rencontrés :

1.3.6.2.1. Modèle d'adsorption de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide q (mg/g) est exprimée par la relation :

$$q = \frac{q_m KC}{1+KC} \dots\dots\dots(4)$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)
 K : la constante de l'équilibre d'adsorption

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots(5)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite permettant ainsi de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation à savoir : q_m et K

1.3.6.2.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Cette isotherme est la plus utilisée pour l'adsorption des composés à partir de solutions diluées. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$q = Kf * C^{1/n} \dots\dots\dots(6)$$

Ou :

Kf, n : représentent les constantes de Freundlich.
 Cette équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(Q) = \ln(Kf) + \frac{1}{n} * \ln(C) \dots\dots\dots(7)$$

1.3.6.2.3. Modèle d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

Le modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat et rend compte du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant en fonction de sa concentration de saturation et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K*(C/C_0)}{(1-C/C_0)*[1-(K-1)*C/C_0]} \dots\dots\dots(8)$$

Ou :

K : représente la constante relative au phénomène d'adsorption/désorption.
 q : représente la quantité adsorbée.
 q_m : représente la quantité d'adsorbat nécessaire à la formation d'une monocouche.
 C/C_0 : représente la concentration réduite avec C la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre et C_0 la concentration initiale du soluté.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction

Notre étude expérimentale comporte les parties suivantes :

- Préparation des grains COIAG à base d'une bentonite algérienne
- Etude de l'adsorption (cinétiques et isothermes) des colorants bleu et violet cibacète (BC ; VC issus de l'industrie textile de Boufarik) sur les grains
- Etude de l'influence de certains paramètres :
 - 1- Influence du pH
 - 2- Influence de la concentration initiale
 - 3- Influence de la température
 - 4- Influence de la taille des graines

2.2. Matériels et méthodes expérimentales

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette présente étude est l'utilisation d'une nouvelle génération de supports adsorbants, sous forme de grains COIAG hydrophobes. Ces derniers sont obtenus par granulation humide à haut taux de cisaillement d'une argile pontée à l'aluminium avec un liant inerte.

2.3. Produits et appareillage

2.3.1. Produits

- Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Nitrate d'aluminium hydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (95.0-101%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- Bromure de cetyl triméthyl ammonium (Marque FLUKA QUIMICA).
- Bleu cibacette (Marque CIBA GIUGY)
- Violet cibacète (Marque CIBA GIUGY)

2.3.2. Appareillage

- Balance analytique de marque SARTORIUS.
- Agitateur mécanique de marque HEIDOLPH (type : RZR).
- Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- Tamis vibrant de type (RETSCH AS 200 ; Germany)
- pH mètre (EUTECH PH 510).
- Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- Bain marie
- Etuve (ICHOR salgatoryan).
- Spectrophotomètre UV/VIS
- Agitateur magnétique marque
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).

2.4. Préparation de l'adsorbant

La préparation de l'argile pontée (COIAP) a été réalisée selon le protocole expérimental détaillé par Bouras et al [80, 81]. Pour cela, nous avons suivi les étapes déterminantes suivantes :

2.4.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite brute (gisement de Roussel à Maghnia-Algérie) permet de la débarrasser des phases cristallines (quartz, feldspath, calcite.etc.), qui l'accompagne de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par les ions de sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2 μ m.

Le procédé consiste à disperser une masse de la bentonite dans l'eau distillée. Le mélange est agité mécaniquement pendant huit heures afin d'obtenir une solution colloïdale. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1N) et la suspension est de nouveau soumise, à une agitation mécanique pendant quatre heures afin de s'assurer de l'échange ionique désiré. Cette opération est répétée cinq fois et l'excès de sels (NaCl) est éliminé par plusieurs lavages avec l'eau distillée jusqu'à la non décantation de la suspension. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant la fraction de la montmorillonite de taille <2 μ m. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'épuisement totale de la suspension.

La fraction siphonnée est lavée par l'eau distillée et séparée par centrifugation à grande vitesse pendant 15 minutes afin d'éliminer tous les sels résiduels.

Les montmorillonites sodiques ainsi obtenues sont soumises à une série de dialyses dans des récipients remplies à moitié par de l'eau distillée. Cette eau est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que les tests au nitrate d'argent s'avèrent négatif. Par la suite, l'argile abstenue symbolisée par montm-Na est séchée à 40 °C pendant 72 heures.

2.4.2. Préparation des complexes inorgano-argileux (CIA)

La préparation des solutions intercalantes à base d'aluminium (PCBA) fournissant respectivement des polycations hydroxy-aluminiques noté Al_{13} , est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement par Bouras et al [63]

PCBA

- Rapport molaire : $[OH]/[Al] = 2$
- Concentration de $AlCl_3 \cdot 6H_2O = 0,5$ M
- Concentration de NaOH = 0,22 M

La préparation consiste à doser la solution de chlorure d'aluminium de concentration 0,5 M avec la solution d'hydroxyde de sodium de 0,22 M. La titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de 1,5 ml/min à l'aide d'une pompe péristaltique Figure 2.1.

L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une forte agitation afin d'éviter la suralcalinité locale qui conduit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide noté Al_{13} .



Figure 2.1 : Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium

Après titration, la solution finale intercalante reste soumise à l'agitation pendant 3 heures puis laissée au repos pendant une durée de 48 heures pour vieillissement et maturation.

Après maturation, la solution PCBA fournissant les polycations d'aluminium est utilisée pour traiter la montmorillonite purifiée montm-Na selon les conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [63] :

- Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)
- Rapport molaire ($[Al]/\text{montm-Na}$) = 4 mmoles/g

La manipulation consiste à réaliser une suspension bien dispersée de m (g) de la montm-Na dans un volume V (ml) d'eau distillée (suspension à 0,5%) afin de rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. La titration de la solution de PCBA est réalisée avec un débit de 8,1 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 2.2). L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une agitation violente pendant une durée d'une heure. Par la suite, ce mélange est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les complexes cationiques d'aluminium en excès sur la surface des particules argileuses.

L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm- Al_{13} est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 40 °C.



Figure 2.2 : Schéma représente la préparation de montm- Al_{13}

2.4.3. Préparation des complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP)

Le but de cette partie de notre travail est de synthétiser la matrice montmorillonitique mixte à la fois hydrophobe et organophile. La préparation de cette matrice consiste à homogénéiser, grâce à une agitation mécanique, une suspension de complexe montm-Al₁₃ pendant environ une heure que nous titrons, par la suite, par une solution de CTAB avec un débit de 10,5 ml/min. a la fin de la titration, nous poursuivons encore l'agitation du mélange pendant environ 3 heures

Le complexe obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparait sous forme de mousse.

Le complexe COIAP est préparé selon les conditions suivantes:

- Rapport molaire (montm-Al/CTAB) : 5 mmoles/g
- Concentration massique de la suspension (montm-Al₁₃) : 0,5%
- Concentration massique de la solution CTAB : 2 g/l.

Le produit solide ainsi obtenu désigné par montm-Al₁₃-CTAB est séché à 40 °C pendant 24 heures.

2.4.4. Granulation de l'adsorbant montm-Al₁₃-CTAB

Les grains utilisés dans notre travail ont été déjà préparés à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (High Shear Mixer) [82].

Dans un premier temps, une masse de 20 g d'argile pontée de type montm-Al₁₃-CTAB est introduite dans le mélangeur-granulateur puis soumise à une homogénéisation par mélange à sec pendant une minute avec une vitesse de rotation de mélangeur de 600 tr/min. Cette étape est suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte dès le début de l'addition de la solution liante.

A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin et mis sur une plaque et séchés dans une étuve à plateau à une température de 60 °C. Cette température a été choisie pour permettre l'évaporation de l'agent mouillant (eau) tout en gardant les caractéristiques de l'agent liant (silicone de grade industrielle) et de l'argile pontée organophile.



Figure 2.3 : Schéma du mélangeur-granulateur conçu [3].

2.5. Méthodes et techniques de caractérisation

2.5.1. Analyse granulométrique

Cette analyse est effectuée pour la poudre ($d \leq 63 \mu\text{m}$), et les grains (300-400 ; 700-800 μm) en utilisant un tamiseur vibrant équipé de plusieurs tamis (45-1500 μm).

2.5.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

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

2.5.3. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électroniques des différentes suspensions étudiées ont été mesurés à l'aide d'un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments), équipé d'un microscope NIKON MTV 1802 CB. Les données sont ensuite traitées par un logiciel d'acquisition de données et de traitement d'image ZETAWIN.

Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules de l'argile dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [83]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

2.6. Application à l'adsorption

2.6.1. Le choix des polluants organiques

A cause de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certains industries textiles algériennes en particulier l'industrie de textiles de Boufarik, et surtout à leurs toxicités et leurs faible biodégradabilité, nous avons utilisé deux colorants basiques : le bleu et le violet cibacète. Toutes nos études d'adsorption en régime statique sont effectuées en utilisant la poudre COIAP et les grains COIAG.

Les principales caractéristiques de ces deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2.1 suivant :

Tableau 2.1 : Caractéristiques des colorants utilisées

<i>Nom commerciale</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Soluble dans les solvants</i>	λ_{max} (nm)	<i>Masse molaire (g/mol)</i>
Bleu cibacète (FB)	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	626	296.24
Violet cibacète (2R)	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	543	238.24

2.1.1. Préparation des solutions polluantes

Les solutions des colorants organiques utilisés (bleu et violet cibacète) sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités.

La méthode consiste à préparer d'abord deux solutions mères de 50 mg/l (BC et VC) à partir desquelles nous avons préparé, par dilutions successives, deux séries de solutions filles de concentrations variées

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont ajustées à deux pH à savoir pH3 et pH7 puis analysées par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées. Par la suite, nous avons établi les courbes d'étalonnages représentant la densité optique ou absorbance en fonction de la concentration de la solution.

Le balayage dans le domaine de l'ultraviolet des solutions BC et VC donne des absorbances maximales à $\lambda = 626$ nm pour le bleu cibacète et $\lambda = 543$ nm pour le violet cibacète.

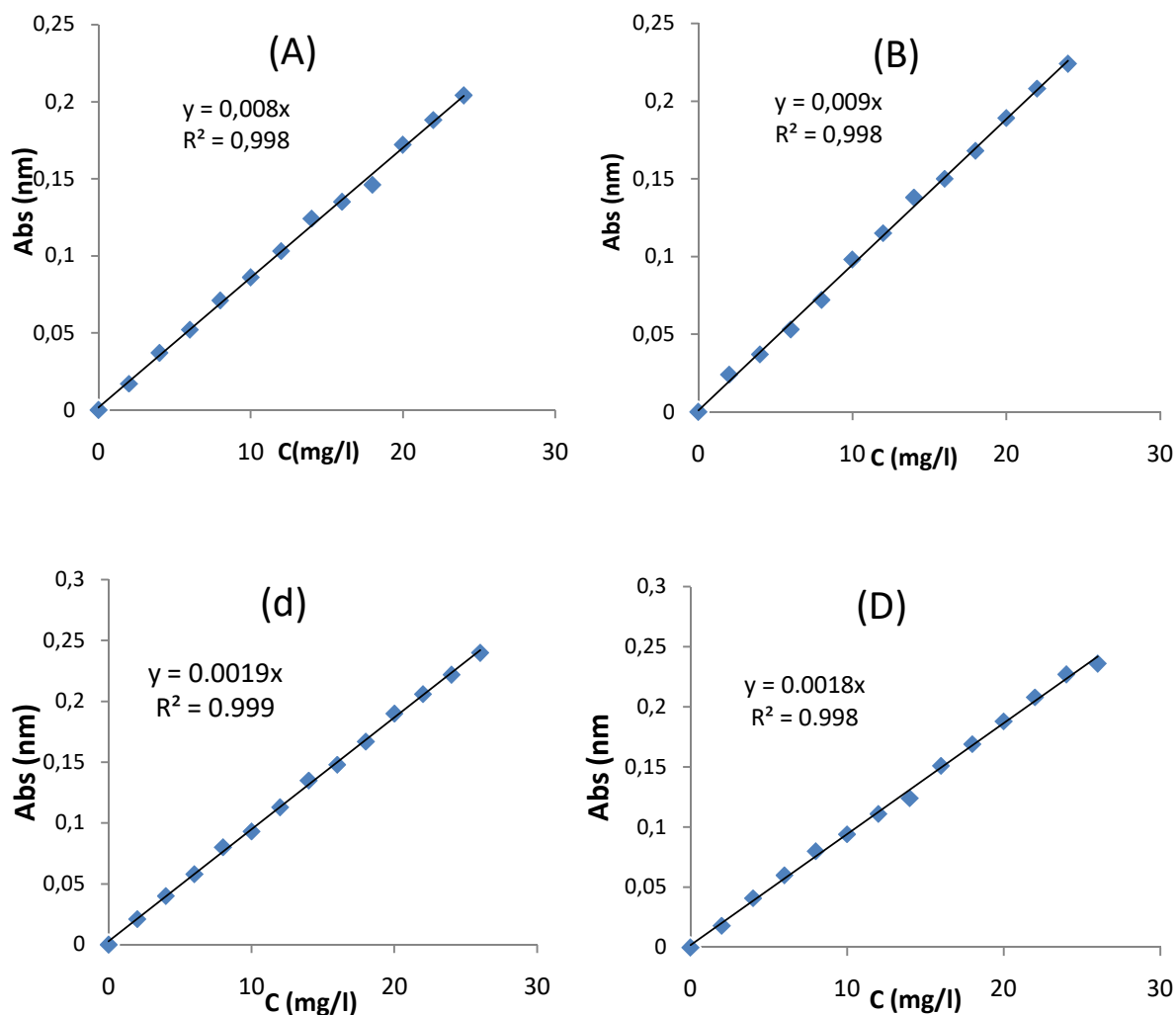


Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage des colorants utilisés :
(A) : BC pH=3 ; (B) : BC à pH=7 ; (C) : VC à pH=3 ; (D) : VC à pH=7

2.6.2. Protocoles expérimentaux

2.6.2.1. Cinétiques d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre (adsorbant/montm-Al-CTAB).

Les essais d'adsorption sont réalisés à température ambiante en utilisant des mélanges de 50 ml des solutions de chaque colorant BC ou VC de même concentration (20 mg/l préparée préalablement) et des masses d'adsorbant de 50 mg. Des prélèvements sont effectués à différents temps allant de 5 min à 24 heures. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées.

Les quantités d'adsorbées en milligrammes par gramme de chaque adsorbant sont données par la relation suivante :

$$q = (V_0/m) * (C_0 - C_e)$$

Où les paramètres suivants représentent :

- V₀ : le volume initial (ml)
- m : la masse d'adsorbant (g)
- C₀ : la concentration initiale (mg/l)
- C_e : la concentration résiduelle (mg/l)

2.6.2.2. Influence des paramètres

2.6.2.2.1. Effet de granulométrie

Pour examiner l'effet de la taille des grains sur l'adsorption de BC et VC, des études comparatives de cinétiques ont été effectuées sur la poudre COIAP et les grains COIAG de tailles (300-400 µm ; 700-800 µm).

Les conditions opératoires utilisées sont :

- C₀ = 20, 50, 100, 150 mg/l du colorant
- Temps de contact : allant de 5 min jusqu'à le temps de pseudo-équilibre de chaque colorant
- T = 16 ± 1°C
- pH_{6,5} pour le BC et pH_{6,2} pour le VC

2.6.2.2.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbant

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption des deux colorants est effectuée pour quatre valeurs de concentration à savoir 20 ; 50 ; 100 et 150 mg/l.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- $C_0 = 20, 50, 100, 150$ mg/l du colorant
- Dose = 1 g (adsorbant)/ 1 (soluté)
- Temps de contact : allant de 5 min jusqu'à le temps de pseudo-équilibre de chaque colorant
- $T = 16 \pm 1^\circ\text{C}$
- pH6,5 pour le BC et pH6,2 pour le VC

2.6.2.2.3. Effet de température

L'influence de la température de travail sur le taux d'adsorption du BC et VC a été étudiée. Ainsi, trois valeurs de température ont été mises en jeu à savoir 30; 40 et 50 °C avec les conditions opératoires suivantes:

- $C_0 = 20$ mg/L
- Dose = 1 g (adsorbant)/ 1 (soluté)
- Temps de contact : le temps de pseudo-équilibre de chaque colorant
- pH du milieu

2.6.2.2.4. Influence du pH

L'étude de l'effet du pH a été effectuée en utilisant différentes valeurs de pH comprises entre 3 et 9. L'ajustement du pH est réalisé avec l'hydroxyde de sodium ou de l'acide nitrique tout en maintenant les conditions opératoires sus-citées.

2.6.2.2.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont construites en utilisant des masses de montm-Al-CTAB (aussi bien pour la poudre que les grains) variant entre 5 mg à 100 mg en mélange avec des solutions du BC et VC de concentration initiale $C_0 = 20$ mg/l et des volumes de 100 ml à différents pH (3 ; 5; 7). Ce dernier est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

Les flacons placés sur le secoueur sont agités pendant la durée correspondant au temps de pseudo équilibre préalablement déterminé. Les différents prélèvements effectués sont filtrés puis analysés à la longueur d'onde maximale appropriée pour chaque colorant. Les concentrations résiduelles du BC et VC à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation des matériaux

3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une 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.

Le spectre en transmittance de l'argile pontée en poudre COIAP préparée est présenté sur la Figure 3.1 Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été prises en considération.

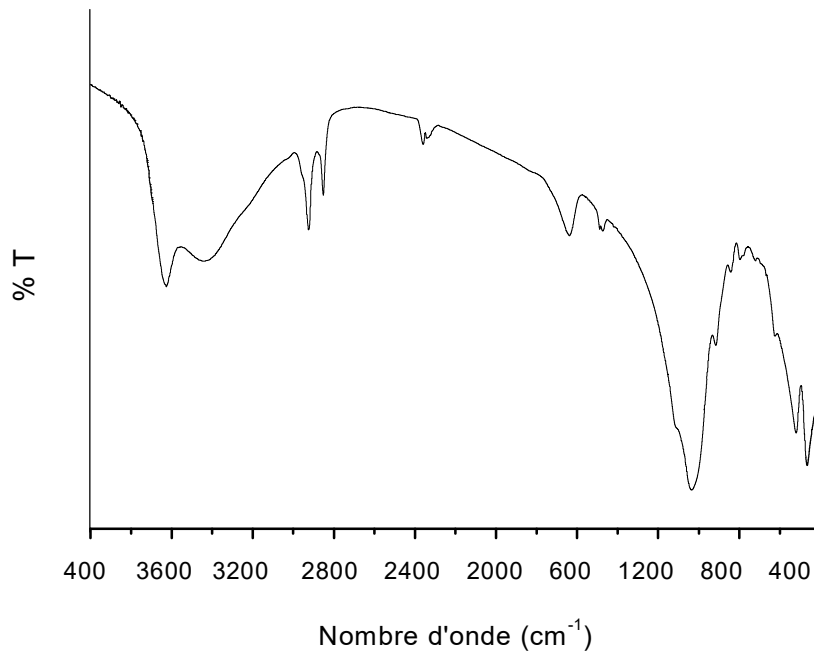


Figure 3.1: Spectre IR-TF du complexe montm-Al₁₃-CTAB.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références ainsi qu'à partir des données présentées dans la littérature sur les complexes argileux COIAP. L'examen de ce spectre montre qu'il est composé de quatre zones principales :

- Une raie d'absorption, située vers 3626 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attachés soit à l'ion Al⁺³ ou Mg⁺².

- Une large bande intense localisée entre 2923 et 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons $-\text{CH}_2$ dans les molécules d'ammonium quaternaires.
- Une bande de déformation (bending) dans le plan observée à 1639 cm^{-1} est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense centrée vers 1069 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

3.1.2. Zétamétrie pour le complexe montm- Al_{13} -CTAB en poudre

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique de l'argile pontée à différents pH (Figure 3.2).

❖ Présentation des résultats en fonction du pH

Les mobilités électrophorétiques de l'argile ont été déterminées uniquement sur des particules de granulométries comprises entre 5 et 63 μm . Pour les grains de tailles supérieures, les particules décantent dans la cellule de mesure du zétamètre et la détermination du potentiel zêta devient impossible.

De façon générale d'après Figure 3.2 nous distinguons trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante :

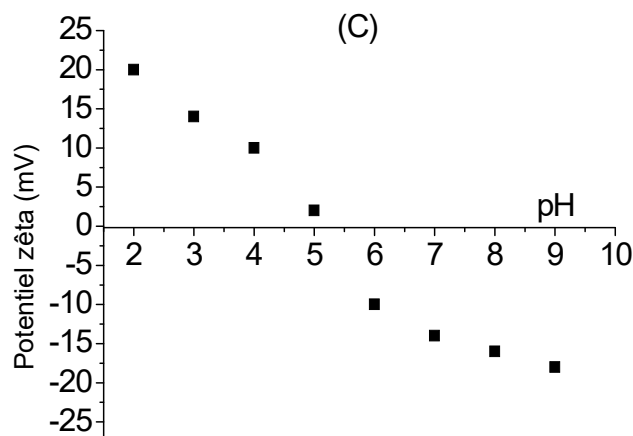


Figure 3.2 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm- Al_{13} -CTAB en poudre.

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement (entre 20 et -15 mV avec le pH) correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 5$) pour le mont- Al_{13} -CTAB sous forme de poudre.

- La seconde zone est située dans l'intervalle ($5 < \text{pH} < 7$)
- La troisième zone est localisée dans la plage ($7 < \text{pH} < 9$)

Le PIE de montm- Al_{13} -CTAB en poudre (COIAP) = 5,3

3.1.3. Potentiel zêta pour le complexe montm- Al_{13} -CTAB en grains

L'évolution du potentiel zêta des grains COIAG préparées en fonction du pH (Figure 3.3) montre clairement que la valeur de PIE des grains COIAG reste pratiquement inchangée (PIE = 5,3) par rapport à celle de la matrice COIAP (montm Al_{13} -CTAB sous forme de poudre).

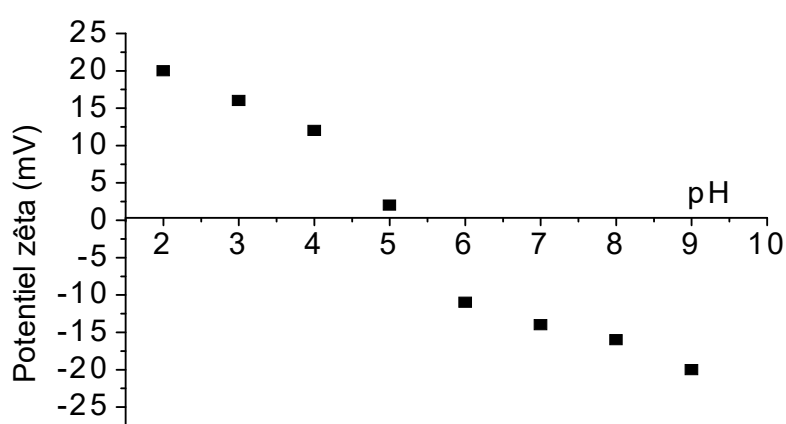


Figure 3.3 : Evolution du potentiel zêta des grains COIAG en fonction du pH.

A travers ces résultats, il apparaît clairement que la granulation humide du solide montm Al_{13} -CTAB par le polymère de silicone (utilisé comme solution liante) ne modifie pas les propriétés de surface de cette dernière [3].

3.2. Etude en système statique de l'adsorption des deux colorants

3.2.1. Cinétique d'adsorption

Les différents tests de cinétique d'adsorption de chaque colorant sur les différentes taille d'adsorbant que se soit en poudre COIAP $< 63 \mu\text{m}$ ou les grains COIAG (300-400 ; 700-800 μm) ont été effectués. Les différents résultats obtenus sont représentées sur les Figure 3.4 et 3.5.

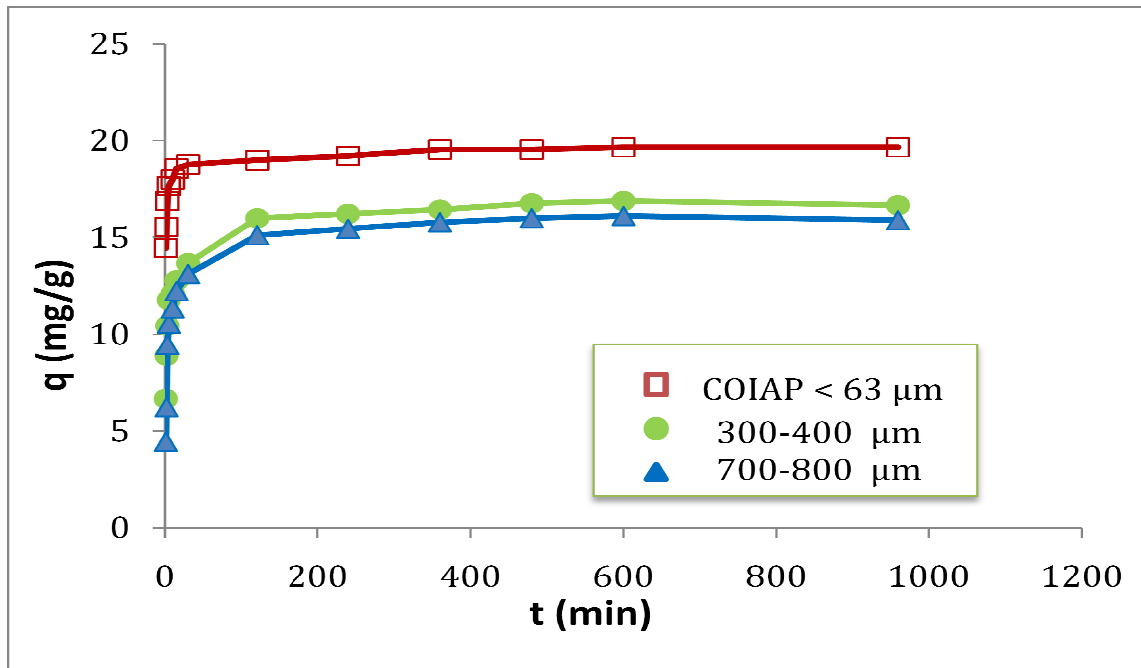


Figure 3.4 : Cinétiques d'adsorption du bleu cibacète sur les différentes fractions des argiles pontées utilisées.

L'examen de courbe montre clairement que la concentration du soluté sur les différentes fractions d'adsorbants utilisés décroît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

La première zone, située entre 5 min et 3 heures montre que l'adsorption commence très rapidement

La deuxième zone, située entre 3 et 20 heures, se représente sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation de l'adsorbant.

De point de vue cinétique, cette courbe montre aussi que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 3 heures pour la poudre, contrairement aux grains où les équilibres d'adsorption ne sont pas encore atteints.

L'examen comparatif des différentes tailles d'adsorbant montre de façon claire que les quantités adsorbées par les poudres COIAP sont supérieures à celles obtenues avec les grains. Ceci est dû aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption, où la surface spécifique est plus importante chez la poudre que celles des grains.

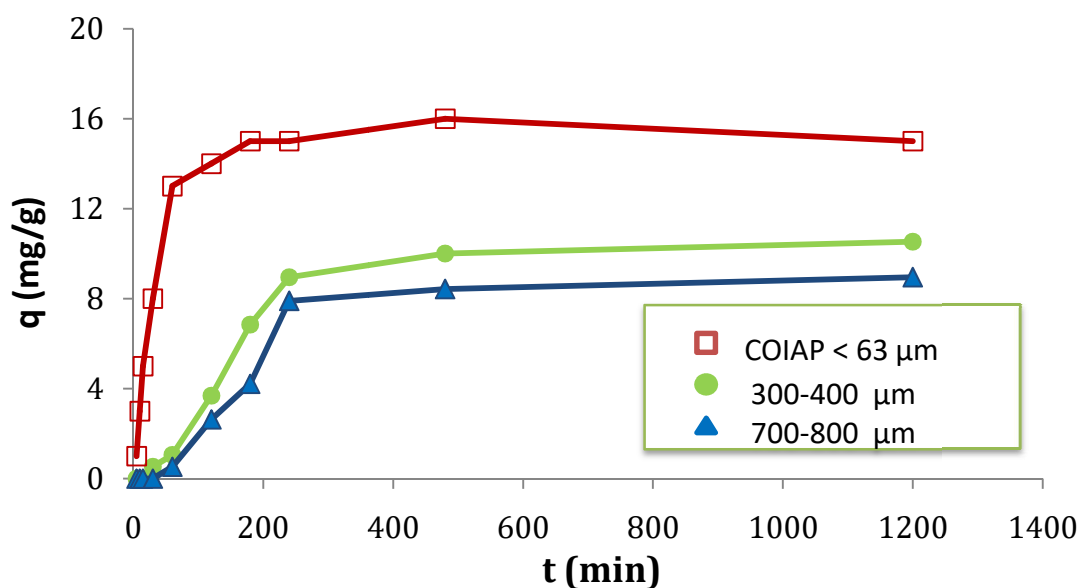


Figure 3.5 : Cinétique d'adsorption du violet cibacète sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.

L'étude des cinétiques d'adsorption du violet cibacète sur les différentes fractions d'adsorbant, montrent qu'au bout de 60 minutes, l'équilibre est atteint chez la poudre contrairement aux grains ou ils sont prolongés à un temps d'environ de 3 heures.

D'après les courbes présentées dans les Figures 3.4 et 3.5 nous pouvons constater que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des solides adsorbants utilisés. Ceci peut expliquer par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités. Les quantités adsorbées à l'équilibre du bleu sont supérieures à celles du violet cibacète.

3.2.2. Influence de la concentration initiale des colorants

Les Figures 3.7 et 3.8 ci-dessous présentent l'évolution de la quantité adsorbée des deux colorants à différentes concentrations initiales en fonction du temps.

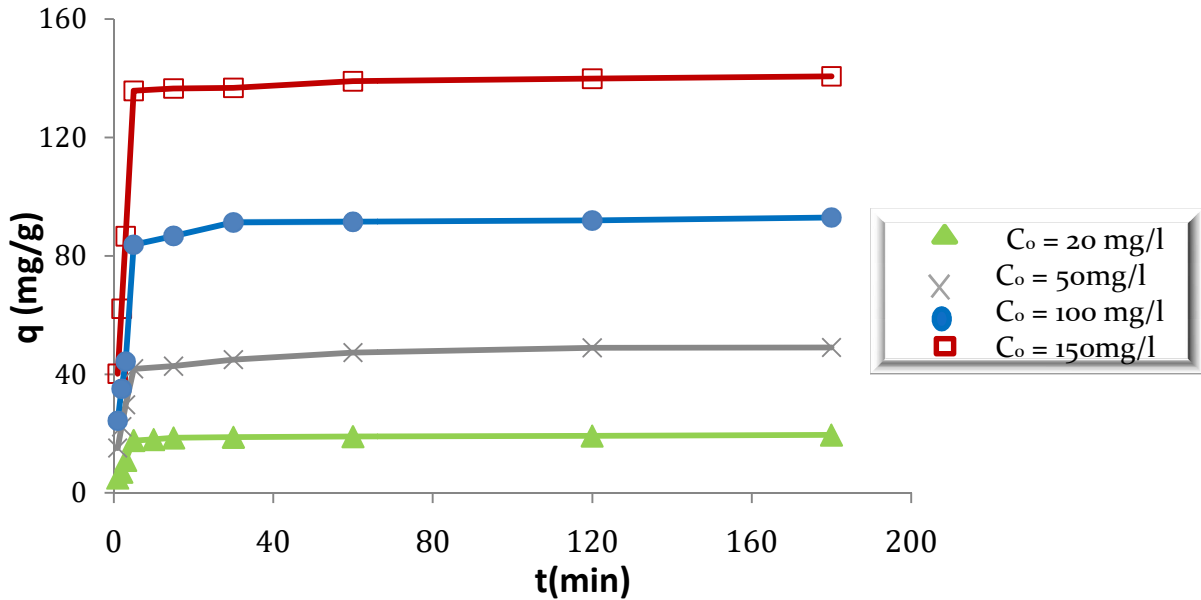


Figure 3.7 : Effet de la concentration initiale du BC dans l'adsorption sur COIAP

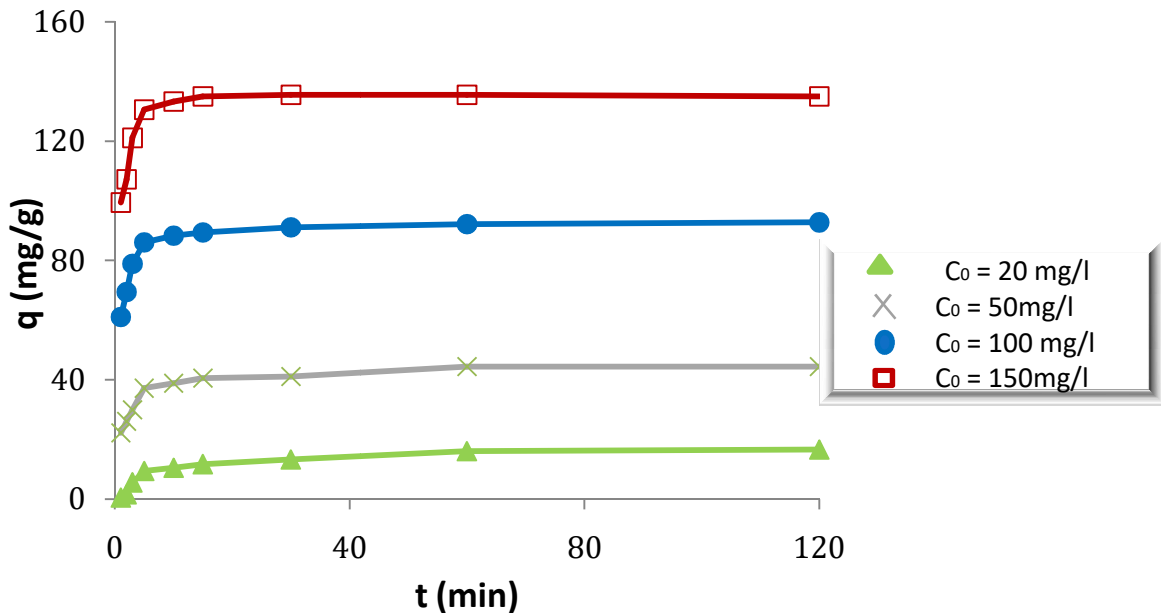


Figure 3.8 : Effet de la concentration initiale du VC dans l'adsorption sur COIAP

L'examen de ces courbes montre que les quantités adsorbées dépendent étroitement de la concentration initiale du colorant. Ainsi donc les quantités adsorbées de chaque colorant augmentent lorsque les concentrations initiales augmentent.

Ceci est justifié par le fait que l'augmentation de la concentration initiale pourrait induire une élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration et donc entraîner une augmentation de la diffusion des molécules d'adsorbat dans la surface des supports adsorbants.

3.2.3. Effet du pH

Les courbes correspondantes sont représentées dans les Figures 3.9 ; 3.10 suivantes.

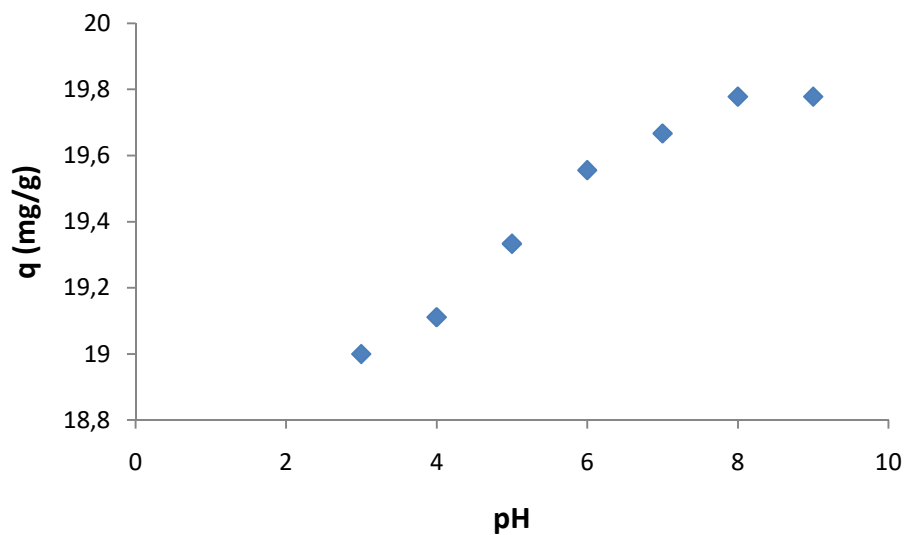


Figure 3.9 : Effet du pH sur l'adsorption de BC sur support COIAP

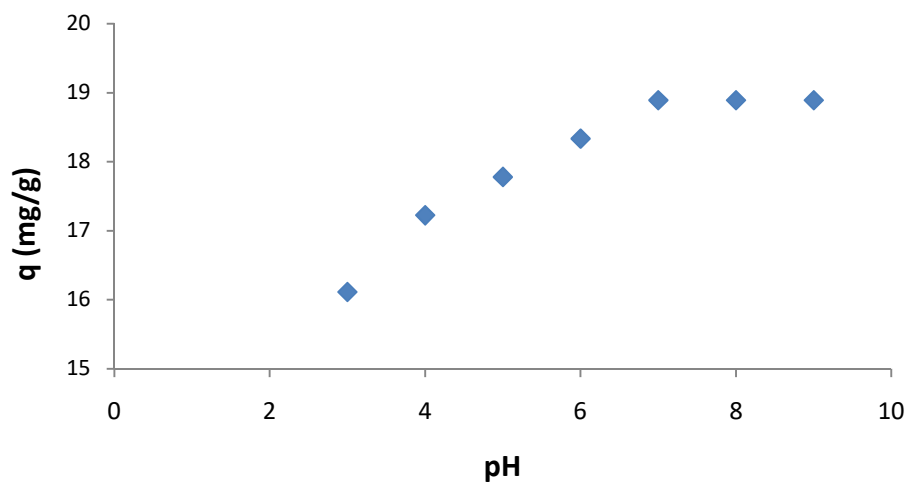


Figure 3.10 : Effet du pH sur l'adsorption de VC sur support COIAP

Les courbes obtenues montrent de façon générale que l'adsorption des deux colorants augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation de pH. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

Aux $\text{pH} > 6$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), la surface de l'adsorbant apparaît chargée négativement et la capacité d'adsorption augmente considérablement, Cette augmentation est due à des attractions électrostatiques sensiblement élevées entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Aux pH variant de 3 à 5 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), c'est la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant ce qui explique les faibles rétentions de l'adsorbé.

Au pH supérieur ou égale à pK_a , les quantités adsorbées restent constantes à cause de la précipitation du colorant

3.2.4. Influence de la température

Les résultats obtenus des quantités adsorbées des deux colorants en fonction de température sont présentés dans les Figure 3.11 et 3.12

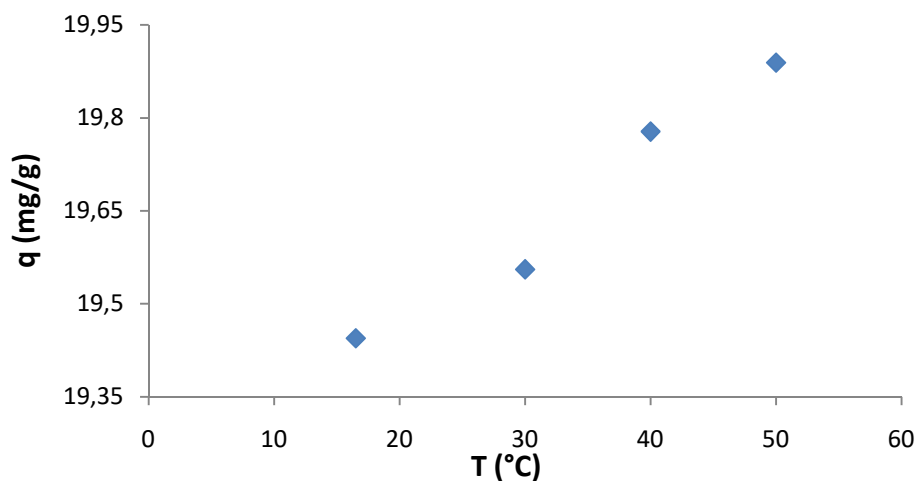


Figure 3.11 : Effet de la température sur l'adsorption de BC sur COIAP

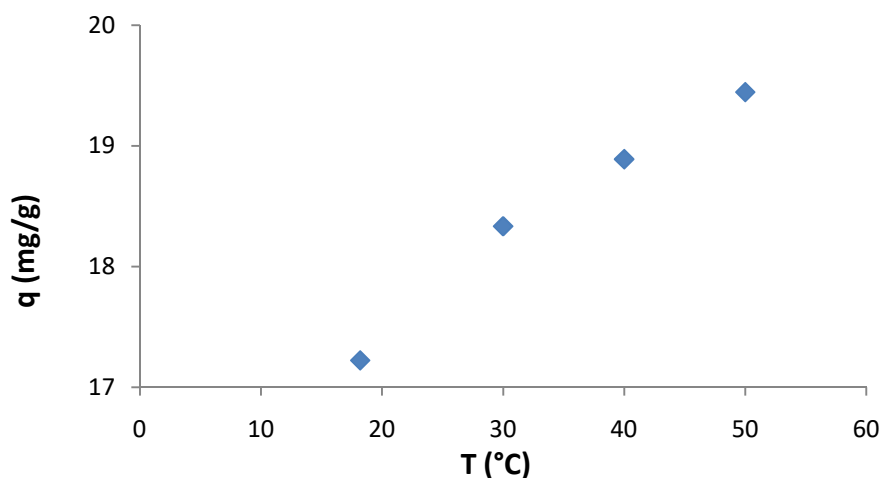


Figure 3.12 : Effet de la température sur l'adsorption de VC sur COIAP

Pour les deux colorants, ces courbes montrent clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ces dernières.

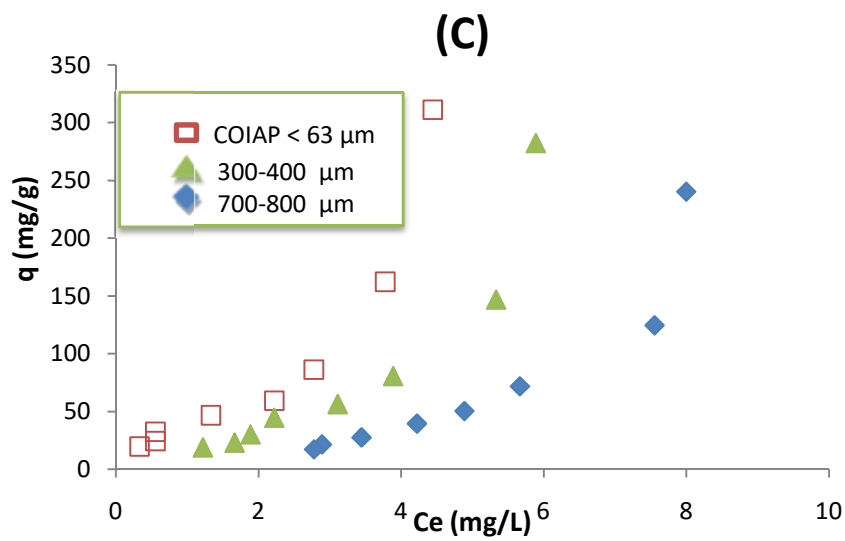
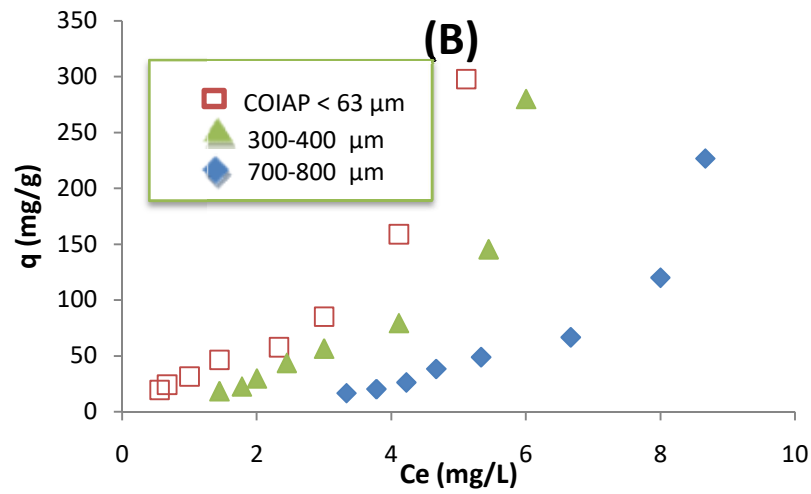
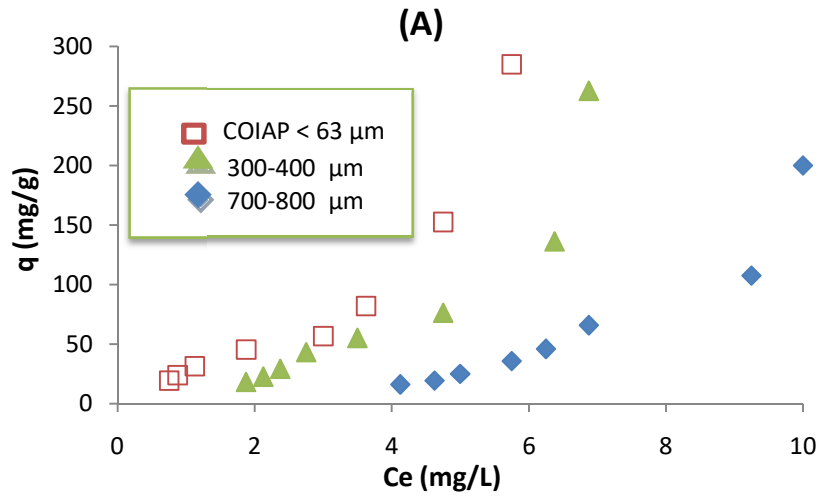
Les courbes montrent aussi que la rétention de l'adsorbat augmente avec la montée de la température. Ceci montre que le processus d'adsorption des deux colorants sur montm-Al-CTAB se fait avec des réactions spontanées et favorables qui montrent que les réactions sont endothermiques.

L'augmentation de la température de la solution favorise l'adsorption pour le BC et le VC. En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. En revanche, pour les températures élevées, un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption.

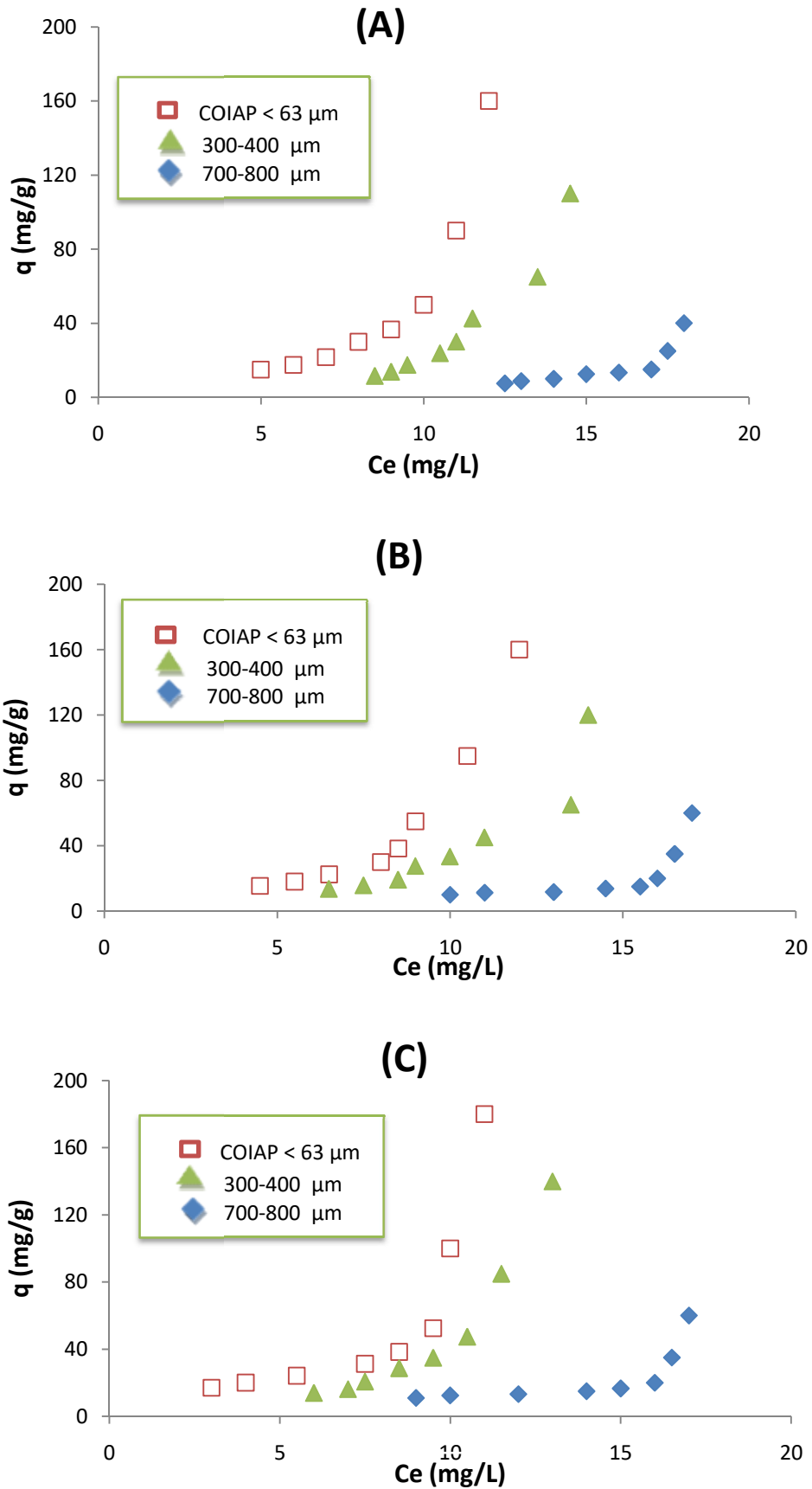
3.2.5. Isothermes d'adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption réalisées à différents pH sur les supports adsorbants en poudre (COIAP) et en grains (COIAG) sont donnés dans les tableaux présentés dans la partie (Annexe B.2).

Les Figures 3.13 et 3.14 regroupent les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption de BC et VC par les différentes fractions étudiées à différentes pH.



Figures 3.13 : Isothermes d'adsorption de BC sur les différentes fractions de l'argile pontée à différentes pH ; (A) : pH=3 ; (B) : pH=5 ; (C) : pH=7



Figures 3.14 : Isothermes d'adsorption de VC sur les différentes fractions de l'argile pontée à différents pH ; (A) : pH=3 ; (B) : pH=5 ; (C) : pH=7

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll pour les deux colorants sur les différentes fractions de l'adsorbant à différents pH.

L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'adsorption du BC et VC d'après les Figures 3.13 et 3.14 montre, de façon générale, que l'adsorption des deux colorants augmente considérablement, aux faibles concentrations résiduelles C_e lorsque le pH augmente (pH7)

L'étude comparative des isothermes d'adsorption (Figures 3.13 et 3.14) montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la taille des particules de l'argile pontée. En effet, une meilleure capacité d'adsorption du BC et VC à différents pH est obtenue lorsque la granulométrie est plus faible et ayant une surface de contact plus élevée

Conclusion générale

Notre objectif dans cette présente étude était de pouvoir utiliser des grains cohérents et uniformes COIMG à partir de complexes organo-inorgano-argileux sous forme de poudre (COIAP) dans l'élimination de deux colorants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Les grains sont obtenus grâce à la granulation humide dans un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement en utilisant un liant inerte (silicone).

L'étude des efficacités de ces grains dans l'adsorption du BC et VC a été effectuée en employant deux fractions des grains (300-400 ; 700-800 μm) et la poudre (COIAP). Les résultats expérimentaux des études cinétiques ont permis de montrer que la capacité d'adsorption dépend de la taille des grains qui est plus élevée avec la poudre et diminue avec l'augmentation de la taille des grains.

L'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir la concentration initiale du colorant, pH, la température a permis de conclure :

- La quantité adsorbée augmente au fur et à mesure la concentration initiale du colorant augmente
- L'augmentation du pH favorise l'adsorption du BC et VC jusqu'à un $\text{pH} = \text{pKa}$
- La température influe légèrement sur l'adsorption et l'adsorption est endothermique pour les deux colorants.

Globalement, l'étude des différents résultats d'adsorption a montré que les grains utilisées présente des capacités d'adsorption inférieures que celles réalisées sur la poudre.

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

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

ANNEXE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

BC	: Bleu Cibacète
VC	: Violet Cibacète
CTAB	: Cétyle Triméthyle Ammonium de Bromure
CIA	: Complexe inorgano-argileux
COIA	: Complexe organo-inorgano-argileux
COIAP	: Complexes organo-inorgano-argileux en poudre
COIAG	: Complexes organo-inorgano-argileux en grains
UV-Vis	: Ultra Violet-Visible
IRTF	: Infra rouge à transformé de Fourier

Annexe B

LES RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU VC ET BC SUR LES DIFFERENTES FRACTION DE L'ARGILE PONTEE

A.2. Isothermes d'adsorption

A.2.1. Isothermes d'adsorption du BC

pH=3

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	5,75	4,75	3,625	3	1,875	1,125	0,875	0,75
	q (mg/g)	285	152,5	81,87	56,61	45,31	31,33	23,95	19,25
300<d<400μm	Ce (mg/l)	6,87	6,37	4,75	3,5	2,75	2,37	2,12	1,87
	q (mg/g)	262,5	136,25	76,25	54,94	43,12	29,25	22,34	18,12
700<d<800μm	Ce (mg/l)	10	9,25	6,87	6,25	5,75	5	4,62	4,12
	q (mg/g)	200	107,5	65,62	45,78	35,62	24,9	19,21	15,87

pH=5

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	5,11	4,11	3	2,33	1,44	1	0,66	0,55
	q (mg/g)	297,77	158,88	85	57,72	46,38	31,54	24,16	19,44
300<d<400μm	Ce (mg/l)	6	5,44	4,11	3	2,44	2	1,77	1,44
	q (mg/g)	280	145,55	79,44	56,61	43,88	29,88	22,77	18,55
700<d<800μm	Ce (mg/l)	8,66	8	6,66	5,33	4,66	4,22	3,77	3,33
	q (mg/g)	226,66	120	66,66	48,84	38,33	26,19	20,27	16,66

pH=7

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	4,44	3,77	2,77	2,22	1,33	0,55	0,55	0,33
	q (mg/g)	311,11	162,22	86,11	59,2	46,66	32,27	24,30	19,66
300<d<400μm	Ce (mg/l)	5,88	5,33	3,88	3,11	2,22	1,88	1,66	1,22
	q (mg/g)	282,22	146,66	80,55	56,24	44,44	30,06	22,91	18,77
700<d<800μm	Ce (mg/l)	8	7,55	5,66	4,88	4,22	3,44	2,88	2,77
	q (mg/g)	240	124,44	71,66	50,32	39,44	27,48	21,38	17,22

A.2.2. Isothermes d'adsorption du VC

pH=3

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	12	11	10	9	8	7	6	5
	q (mg/g)	160	90	50	36,66	30	21,66	17,5	15
300<d<400μm	Ce (mg/l)	14,5	13,5	11,5	11	10,5	9,5	9	8,5
	q (mg/g)	110	65	42,5	29,97	23,75	17,43	13,75	11,5
700<d<800μm	Ce (mg/l)	18	17,5	17	16	15	14	13	12,5
	q (mg/g)	40	25	15	13,32	12,5	9,96	8,75	7,5

pH=5

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	12	10,5	9	8,5	8	6,5	5,5	4,5
	q (mg/g)	160	95	55	38,33	30	22,5	18,12	15,5
300<d<400μm	Ce (mg/l)	14	13,5	11	10	9	8,5	7,5	6,5
	q (mg/g)	120	65	45	33,3	27,5	19,09	15,625	13,5
700<d<800μm	Ce (mg/l)	17	16,5	16	15,5	14,5	13	11	10
	q (mg/g)	60	35	20	14,98	13,75	11,62	11,25	10

pH=7

	m (mg)	5	10	20	30	40	60	80	100
d < 63μm	Ce (mg/l)	11	10	9,5	8,5	7,5	5,5	4	3
	q (mg/g)	180	100	52,5	38,33	31,25	24,16	20	17
300<d<400μm	Ce (mg/l)	13	11,5	10,5	9,5	8,5	7,5	7	6
	q (mg/g)	140	85	47,5	34,96	28,75	20,75	16,25	14
700<d<800μm	Ce (mg/l)	17	16,5	16	15	14	12	10	9
	q (mg/g)	60	35	20	16,65	15	13,28	12,5	11

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Pankow J.F. (1991)- Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
2. Stumm W. (1992)- Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc, New York.
3. Cheknane. B., (2010) "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontée et de matériau inerte : Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique " thèse de doctorat, Université de Blida.
4. S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Powder Technol. 117 (2001) 3–39
5. T. Schæfer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size, Int. J. Pharm. 139 (1996) 139–148
6. A.C. Scott, M.J. Hounslow, T. Instone, Direct evidence of heterogeneity during high-shear granulation, Powder Technol. 113 (2000) 205–213
7. P. Vonk, C.P.F. Guillaume, J.S. Ramaker, H. Vromans, N. Kossen, Growth mechanisms of high-shear pelletisation, Int.J.Pharm. 157 (1997) 93-102
8. H. Rumpf, Grundlagen und Methoden des Granulierens, Chemie-Ingenieur-Technik 30 (1958) 144–158
9. H. Rumpf, Die Wissenschaft des Agglomerierens., Chemie-Ingenieur-Technik 46 (1974) 1–11
10. J.N. Israelachvili, D. Tabor, Van der Waals forces: theory and experiment, Progress of Surface and Membrane Science 7 (1973) 1–55
11. H. Schubert, Grundlagen des Agglomerierens. Chemie-Ingenieur-Technik 51 (1979) 266–277
12. J. Tomas, H. Schubert, Modeling of the strength and flow properties of moist soluble bulk materials, Proceedings of International Symposium on Powder Technology '81 Kyoto (1981), 118–124
13. J. Tomas, Zum Verfestigungsprozeß von Schüttgütern - Mikroprozesse, Kinetik-modelle und Anwendungen., Chemie-Ingenieur-Technik 69 (1997) 455–467
14. J. Tomas, Adhesion of ultra fine particles-A micromechanical approach, Chemical Engineering Science 62 (2007) 1997-2010
15. H. Rumpf, Agglomeration: the strength of granules and agglomerates, W.A. Keppner (1962)
16. W. Pietsch, Size enlargement by agglomeration, Wiley (1991)
17. D.M. Newitt, J.M.A. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation Trans.Instn.Chem.Engrs. 36 (1958) 422-442.
18. Newitt, D.M., Conway-Jones, J.M. A contribution to the theory and practice of granulation Trans.Instn.Chem.Engrs. 36 (1958) p. 422-442.
19. Kristensen, H.G., Schafer, T. Granulation, a review on pharmaceutical wet-granulation Drug Dev.Ind.Pharm. 13, 4&5 (1987) p. 803-872.

20. Holm P., Bonde, M., Wigmore, T. Pelletization by granulation in a roto-processor RP-2. Part I: Effects of process and product variables on granule growth Pharm.Tech.Eur. 8, 8 (1996) p. 22-36.
21. Vervaet, C., Baert, L., Remon, J.P. Extrusion-spheronisation. A literature review, Int.J.Pharm. (1995), 116 p. 131-146
22. Holm P. High shear mixer granulator in: Dilip M. Parikh (Edit):” Handbook of pharmaceutical granulation technology”, (1997), 81p. 151-204, New York.
23. D. Bika, M. Gentzler, J. Michaels, Mechanical properties of agglomerates, Powder Technol. 117 (2001) 98–112.
24. S. Keningley, P. Knight, A. Marson, An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour, Powder Technol. 91 (1997) 95–103
25. H. Eliassen, T. Schaefer, H. Kristensen, Effects of binder rheology on melt agglomeration in a high shear mixer, Int. J. Pharm. 176 (1998) 73–83
26. P. Knight, T. Instone, J. Pearson, M. Hounslow, An investigation into kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration. Powder Technol. 97 (1998) 246–257
27. S. M. Iveson, J.D. Litster, B. Ennis, Fundamental studies of granule consolidation. Part 1. Effects of binder content and binder viscosity, Powder Technol. 88 (1996) 15–20
28. K. van den Dries, O. de Vegt, V. Girard, H. Vromans, Granule breakage phenomena in a high shear mixer: influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity, Powder Technol. 133 (2003) 228–236
29. S. M. Iveson, J.D. Litster, B. Ennis, Fundamental studies of granule consolidation. Part 2. Quantifying the effects of particle and binder properties. Powder Technol. 99 (1998) 243–250
30. P. Knight, Structuring agglomerated products for improved performance, Powder Technol. 119 (2001) 14–2539-Iveson S.M., Lister J.D., Ennis B.J., Hapgood K. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. Powder Technol., (2001), 117, p.3-39.
31. Holm P., Jungersen O., Schafer T., Kristensen H.G. Granulation in high speed mixers: Part 1. Effects of process variables during kneading Pharm. Ind. (1983), 45 p. 806–811.
32. Schafer T., Mathiesen C. Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size Int. J. Pharm. (1996), 139, p.139–148.
- 33- Grim r.E. (1953)- *Clay mineralogy*, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et références incluses.
- 34- Ben Rhaïem H. (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d’hydratation au cours d’un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d’Etat de l’Université de Tunis II, 262 p.
- 35- Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000)– Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Elsevier Science*, 18, 133-161

- 36- Egloffstein T. A. (2001)- Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444.
- 37- Pédro G. (1994)– Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie*. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. *Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p.
- 38- S. Caillère, S. Hénin et M. Rrautureau – *Minéralogie des argiles* 2^{ème} édition.
39. Le Pluart L., (2002), « Nanocomposites époxyde/amine/montmorillonite : Role des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux » thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
40. Krishana G. B., Susmita S. G. “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review” *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 140, (2008), 114-131.
41. Bich. C., (2005), “Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique » thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
42. J.Jeffrey. Stevens, J.Sharon, J. Anderson and A.Boyd, *FTIR Study of competitive Water –Arene sorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals*, Vol. .N°3, 318-323, 1995..
43. Horio, M. , Suzuki, K. , Masuda, H. and Mori, T. (1991) Alkylation of Toluene with Methanol on Alumina-Pillared Montmorillonite. Suppression of Deactivation by Control of the Lateral Spacings of Pillars. *Appl. Catal.* 72 , pp. 109-118.
44. Suzuki, K. , Horio, M. and Mori, T. (1988) Preparation of Alumina-Pillared Montmorillonite with Desired Pillar Population. *Mat. Res. Bull.* 23 , pp. 1711-1718.
45. Suzuki, K. , Horio, M. and Mori, T. (1991) Preparation and Property of Zirconia-Pillared Montmorillonite Having Different Pillar Populations. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 , pp. 732-734.
46. Urabe, K. , Kenmoku, I. and Izumi, Y. (1996) Staging Control in Microporous Pillared Clay. *J. Phys. Chem. Solids* 57 , pp. 1037-1041.
47. Cheng, L. S. and Yang, R. T. (1997) Tailoring Micropore Dimensions in Pillared Clays for Enhanced Gas Adsorption. *Micropor. Mater.* 8 , pp. 177-186.
48. Hutson, N. D. , Hoekstra, M. J. and Yang, R. T. (1999) Control of Microporosity of Al₂O₃-Pillared Clays: Effect of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity. *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 , pp. 447-459.
- 49- Barrer R.M., MacLeod D.M. (1955)- *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1290.
- 50- Mortland M. M., Shaobai S. , Boyd S. A. (1986)- Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. *Clays Clay Miner.*, 34, 581-585.

- 51- Sapag K., Mendioroz S. (2001)- Physicochemical and Engineering Aspects. Colloids and Surfaces, 187-188,141-149.
- 52- Kloprogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L. (2002)- Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). Applied Clay Science, 20 157–163.
- 53- Gil A., Vicente M.A. (2000)- Microporous and Mesoporous Materials, 34, 115-125.
- 54- Sychev M., Shubina T., Rozwadowski M., Sommen A.P.B., De Beer V.H.J., Van Santen R.A.(2000)- Microp. Mesop. Mater, 37, 187-200.
- 55- Balci S., Gokcay E. (2002)- Mater. Chem. And Phys., 76, 46-51.
- 56- Fetter G., Tichit D., Menorval L.C., Figueras F. (1995)- Applied Catalysis A: General, 126, 165-176.
57. Noll, K.E., Gounaris, V. & Hou W.S. (1992), Adsorption technologie for air and water pollution control, Lewis Publishers.
58. Shu H. T., Scala A.A. and Yi Y.M.”Adsorption of small organic pollutant from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials”Sep, Purif. Technol., V. 11, (1997), pp.27-36.
59. Jiang J.Q., Cooper C. and Oukir S. “Comparison of modied montmorillonite adsorbents. Part I : Preparation, characterization and phenol adsorption”, Chemosphere, V. 47, (2002), pp. 711-716.
60. Wu P.X., Liao Z.W, Zhang H.F.and Guo J.G “Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water”. Environ. Inter., V.26, (May 2001), pp.401-407.
61. Wei Tan, Yihe Zhang, Yau-shan Szeto and Libing Liao. “ Anovel method to prepare chitosan /montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl-aluminium ligomeric cations.” Comp. Sci. and Tech. V.10(Octobre 2007).pp.1-4
62. Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M. et Khalaf H. « Elimination du pentachlorophenol et du diuron dans les eaux par emploi de montmorillonite pontées mixtesorgophiles » 4eme Congrès International GRUTTE , pp.23 novembre (2001) Limoges.France.
63. Bouras O, “Prpriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation” These de doctorat, université de Limoges, France. (2003)
64. Z. Boubberka., S. Kacha., M.Kameche., S.Elmaleh., Z.Derrich., (2005), Sorption study of acide dye from an aqueous solution using modified clays, Journal of Hazardous Matériaux B119(2005),pp117-124.
65. Qian.Y.Yue., O.L., B.Y.Gao., A.J.Yuan., Y.Wang (2006), Formation and characteristics of cationic-polymer-Bentonite, complexes As adsorbents for dyes-Applied clay science (Article In press), pp1-8.
66. Lian-Min S. and Meunier F; “adsorption, Aspects théorique” Technique de l’ingénieur.F .27.; (2003), pp. 300
67. J.Fripiat, J. Chaussion et A.Jelli ; « Chimie physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates » ; Eddition MASSON et CIE (1971)
68. C. E. Chittour ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2^{ème} Edition (1981) ;

P :97.

69. P.Trambouze et H. Vanalandghem ; « Les réacteurs chimiques » ; conception/ calcul/mise en œuvre ; Edition OPU (1984)
70. C. E. Chittour ; « Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide » ; Edition OPU ; Vol 2 (1992) ; pp : 377- 418
71. R.Papin ; technique de l'ingénieur ; j 2730 – 2734 (1988)
72. Mattson J.S., Mark H. B., “Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution”, Marcel DEKKER INC., (1971), 129-157. New York.
73. Weber W.J., (1972), “Adsorption in physical process of water quality control”, Ed. by METCALF. R. L. et PITZ J.N., Willey-Interscience, N.Y., chap 5, 199-259.
74. Bouabane E.H., (1993), ”Adsorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison des paramètres de l'adsorption obtenue à l'aide de différents modèles, thèse de doctorat, Université de Limoges.
75. K.Wilmanski. Lipinski, Journal of environnement engineering V.115 ; n°1, 1989.
76. Weber W.J., Smith J.M, “Simulation and design models for adsorption process” Environ. Sci.Technol., 21,(1987), 1040-1050.
77. M. Janson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, B. Delangh et P.Lecloirec (1996) Vanadium (IV) Sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. Wat. Res.,30,2,465.
78. W. J.Weber et J.C. Morris (1962). Advances in water pollution research: Ind. Proc. Int. Conf. on water pollution Symp. 2, 231-266.
79. C. Namasivayam et K. Ranganathan (1995). Removal of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide. Wat. Res., 29, 7, 1737-1744
80. O. Bouras, J. C. Bollinger, M Baudu , H. Khalaf., “Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays”, Appl. Clay Sci., 37, (2007), 240–250.
81. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”. Toxicol. Envi. Chemical., 70,(1999), 221-227.
- 82.Cheknane,B, M.Baudu, J-P. Basly, O. Bouras : « adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic-organic pillared clays ». Environmental Technology.31 (2010) 815-832
83. Ohshima, H., Henry's function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particlesJ. Colloid Interface Sci., 180, (1994), 299-301.