

32-660-3-3

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

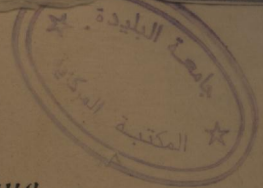
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة البليدة

Université de Blida

معهد الكيمياء الصناعية



double
32-660-3

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : **Mohamed HOUARI**

En vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie industrielle
Option : Génie de l'environnement

Thème

**ADSORPTION DE CERTAINS COMPOSES
ORGANIQUES SECONDAIRES DE
DESINFECTION SUR BENTONITES
PONTEES MODIFIEES**

Soutenu publiquement en Decembre 1998 devant le Jury :

Président :	M..R.KERBACHI	Professeur (E.N.P)
Examineurs:	M..M.AOUDIA	Professeur (I.C.I UB)
	M..M.BEZZINA	Maitre de conférences (I.C.I UB)
	M..M.N.MOULAI	Maitre de conférences (C.U MEDEA)
Rapporteur	M.. H.KHALAF	Professeur (I.C.I.UB)

Année universitaire :98/99

AVANT PROPOS

Le travail expérimental de cette étude effectué au laboratoire de valorisation des matériaux, de l'institut de Génie des procédés chimiques de l'Université de Blida.

Que **Mr. H. KHALLAF**, Professeur à l'Université de Blida, trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour m'avoir dirigé tout le long de ce travail, et pour ses conseils précieux, qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Qu'il me soit permis d'exprimer **Mr. O. BOURAS**, Maître assistant à l'Université d'Anvers, ma profonde gratitude pour l'aide financière qu'il m'a accordée durant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement l'équipe **GRAPHIC-ART**, cité 520 lgts pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée, pour leur conseils et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travail.

J'exprime ma vive gratitude à **Mr. R. KERBACHI** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie également Messieurs **Mr. M. AOUDIA**, Professeur I.C.I. de l'Université de Blida, **Mr. M. BEZZINA** Maître de conférences à l'I.C.I. de l'UB et **Mr. M. N. MOULAÏ** Maître de conférences au C. U. De Médéa, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger le présent travail.

Je ne saurai assez remercier l'équipe **GRAPHIC-ART**(**LYCE, SAMIR TOUFIK, SALAH et MOHAMED**), pour avoir mis à ma disposition tout son matériel informatique pour la réalisation technique de cette thèse.

Que **Melle N. ALLEL, Melle HADJ ZIANE, Mrs C. KAMEL et ABDELMALEK, RACHID, FOUAD et MOURAD**, me permettent de leur exprimer mon respect et mes remerciements pour leur sincères amitiés, qui pour moi, a toujours été un soutien moral certain.

ملخص.

لقد تم تحقيق الشروط المثلى (OH/Fe، عمر، فاعلية التسخين، و Fe/mont) لتحضير "المونتورنيت المعمدة" المنتقات من بنتونيت الغرب الجزائري بوجود محاليل متعدد هيدروكسيد الحديد (PCHF) و متعدد هيدروكسيد الألمنيوم (PCBA).

تجارب الإدمصاص لـ PPDs على المركبات المزدوجة التصعيد (mont-Mc(OH)-TA) و الإدمصاص لـ PCP على الصمود الثابت الحاوي لـ (mont-Al₁₁-CTAB) أثبتت:

1. قدرة إمتزاز عالية لـ PPDs على هذه المركبات.
2. إمتزاز PCP على العمود أظهرت أنه أحسن مردود للتخلص حقق تحت

الشروط التالية:

- إرتفاع 48 سم، $\phi > 0.63$ ملم و تدفق 0.2 ملم/دقيقة.
3. المعالجة الرياضية نوقشت بمعادلة شيلوف و مايكل بالنسبة للإدمصاص PCP، و بمعادلات: فرنديش، لوجمير و ردليش-بيترسون بالنسبة للمركبات PPDs.

Nomenclature.

q : quantité adsorbée (mole.g^{-1}).

K_F et n : constantes de Freundlich.

q_0 et K_L : constantes de Langmuir.

C : concentration de soluté (mole.l^{-1}).

X : fraction volumétrique des pores.

ρ_p : masse volumique de la particule.

D_p : coefficient de diffusion dans les pores ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

D_s : coefficient de diffusion en surface ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

R : rayon de la particule.

v : volume du bain.

m : masse d'adsorbant.

q_0^* : quantité adsorbée pour C_0 (bain infini); $q_0^* = \alpha.C$

\bar{q}_t : quantité globalement adsorbée à t .

E : taux d'avancement d'adsorption.

q_∞^* : quantité adsorbée à l'équilibre.

ω : coefficient de Paterpson (rapport de la capacité calorifique de la sphère à la capacité calorifique du bain).

q_s : quantité adsorbée à la surface du grain.

K: coefficient du transfert.

D_e : coefficient de diffusion effectif.

d_p : diamètre de la particule.

K_a et K_d : constantes de vitesse des réactions d'adsorption et de désorption.

D: diffusivité du soluté ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

η : viscosité de la solution (c.p).

T: température ($^{\circ}\text{C}$).

C_m : concentration de soluté à l'équilibre.

$t^{1/2}$: temps de "demi-réaction".

t_s : temps de saturation.

t_r : temps de rupture.

H_a : hauteur de la zone d'adsorption.

t_0 : temps nécessaire pour saturation de la première couche.

K_s : coefficient de SHILOV.

m: quantité d'adsorbant introduite dans la colonne.

m_0 : débit massique (Kg/s).

m_1 : quantité adsorbée par l'adsorbant.

A: Section de la colonne (m^2).

a: quantité adsorbée à l'équilibre par unité de volume de l'adsorbant.

f: coefficient de la courbe de réponse de SHILOV.

PCHF: polymère cationique hydroxyferrique.

Fe(OH)₃: polycactions hydroxyferrique.

H: hauteur du lit.

U_z: vitesse de déplacement de la zone d'adsorption (cm/s).

t_f: temps de formation de la zone d'adsorption (s).

F: fraction de la capacité résiduelle de la zone d'adsorption.

Symboles.

CEC: capacité d'échange cationique.

FTIR: Infrarouge à transformation de FOURIER.

DMMP: diméthyl méthyle phosphonate.

CDE: cis-dichloroéthylène.

UV: ultraviolet.

DO: densité optique.

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

l: épaisseur de la cuve d'adsorption.

I₀: intensité du faisceau incident.

I: intensité du faisceau transmis.

IR: infrarouge.

DRX: diffraction des rayons X.

PCBA: polyhydroxy à base d'aluminium.

COBD: carbone organique biodégradable.

PCHF: polymère cationique hydroxyferrique.

Fe(OH): polycations hydroxyferrique.

mont-Fe(OH): montmorillonites pontées par les polycations hydroxyferrique.

$n=(OH/Fe)$: rapport molaire de la base sur le sel ferrique.

λ_{max} : longueur d'onde maximale d'absorption (mm).

mont-: montmorillonites.

CTAB: cetyltriméthyl ammonium bromure

mont-Fe(OH)-CATB: montmorillonites pontées mixte.

PPDs: produits issus de la désinfection.

COVs: composés organique volatils.

THMs: trihalométhanes.

TTHMs: trihalométhanes total.

MON: matière organique naturelle.

COT: carbone organique total.

CT: coliformes totaux.

AAHs: acides acetiques halogénés.

ANHs: acetontriles halogénés.

GAC: charbon actif granulé.

TC: temps de contact.

COA: carbone organique assimilable.

COBD: carbone organique biodégradable.

POAs: procédés d'oxydation avancés.

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

PRODUITS SECONDAIRES DE DESINFECTION

I. PRODUITS SECONDAIRES DE DESINFECTION 1

1.1 Historique 5

1.2 LA CHIMIE DE FORMATION DE PPDs 9

1.2.1 Les facteurs influençant la formation des PPDs halogénés 13

1.3 Stratégies pour le contrôle de formation des PPDs halogénés 15

1.3.1 Contrôle des germes 16

1.3.2 L'Élimination de précurseurs 17

1.3.3 Oxygénants et désinfectants alternatifs 19

1.3.4 FMO 19

1.3.5 D 20

1.3.5.1 Peroxydation 20

1.3.5.2 Permanganate 22

1.3.5.3 Les POAC (Procédés d'Oxydation Avancés) 23

1.3.5.4 Lumière UV 23

1.4 CONCLUSION 25

SOMMAIRE

CHAPITRE II

ADSORPTION

1. PROPRIETES ADSORPTIVES 25

2. ADSORPTION DES LIQUIDES 26

2.1 Cas des solutions diluées 26

2.2 Modélisation des isothermes d'équilibre 27

2.3 Cinétique d'adsorption 28

2.4 Théorie de la vitesse d'adsorption 29

2.4.1 Cinétique du transfert interne 30

INTRODUCTION GENERALE _____ **1**

CHAPITRE I

PRODUITS SECONDAIRES DE DESINFECTION

1. PRODUITS SECONDAIRES DE DESINFECTION. _____ **5**

1.1 Historique. _____ **5**

1.2 LA CHIMIE DE FORMATION DE PPDs. _____ **9**

1.2.1 Les facteurs influençant la formation des PPDs halogénés : _____ **13**

1.3 Stratégies pour le contrôle de formation des PPDs halogènes . _____ **15**

1.3.1 Contrôle de sources _____ **16**

1.3.2 L'élimination de précurseurs _____ **17**

1.3.3 Oxydants et désinfectants alternatifs. _____ **19**

1.3.3.1 Monochloroamine. _____ **19**

1.3.3.2 Dioxyde de chlore. _____ **20**

1.3.3.3 L'ozonation _____ **22**

1.3.3.4 Permanganate. _____ **22**

1.3.3.5 Les POAs (Procédés d'Oxydation Avancés) _____ **23**

1.3.3.6 Lumière UV. _____ **23**

1.4 CONCLUSION. _____ **23**

CHAPITRE II

ADSORPTION

1. PROPRIETES ADSORPTIVES. _____ **25**

2. ADSORPTION DES LIQUIDES. _____ **26**

2.1 Cas des solutions diluées. _____ **26**

2.2 Modélisation des isothermes d'équilibre _____ **27**

2.3 Cinétique d'adsorption. _____ **28**

2.4 Théorie de la vitesse d'adsorption. _____ **29**

2.4.1 Cinétique du transfert interne. _____ **30**

2.4.2 Expression simplifiée de la cinétique d'adsorption. _____ 32

2.4.3 Représentation mathématique des isothermes d'adsorption. _____

2.4.3.1 Modèle de LANGMUIR. _____ **Erreur! Signet non défini.**

2.4.3.2 Modèle de FREUNDLICH. _____ **Erreur! Signet non défini.**

2.4.3.3 choix du modèle. _____ **Erreur! Signet non défini.**

3. ADSORPTION DYNAMIQUE _____ 38

3.1 Définition. _____ 38

3.2 Adsorption sur lit fixe. _____ 38

3.3 Evolution de la concentration dans un lit fixe. _____ 38

3.4 expressions mathématiques. _____ 39

3.4.1 Equation de SHILOV. _____ 39

3.4.1.1 Détermination du coefficient k. _____ 41

3.4.1.2 Calcul de la hauteur de la zone d'adsorption (Ha). _____ 44

3.4.1.3 L'activité statique as: _____ 45

3.4.1.4 L'activité dynamique ad: _____ 46

3.4.2 Equation de MICHAEL:

AffichageTexte ne doit pas comporter plus d'une ligne!

??

??

??Erreur! Aucun nom n'a

été donné au signet.????

??

??

??Erreur! Aucun nom n'a été

donné au signet.????

??

??

??Erreur! Aucun nom n'a été

donné au signet.????

??

??

??Erreur! Aucun nom n'a été donné

au signet.????

?? ONATTEINDRE _Toc406226830 54Erreur! Signet non

défini.

2.3 Les complexes organo-inorgano-argileux	58
2.4 Travaux sur les colorants.	62
2.5 Etude des Montmorillonite par la spectroscopie infrarouge (synthèse bibliographique).	63

CHAPITRE IV

MATERIELS ET METHODES

1. MATERIELS ET METHODES.	68
1.1 Présentation des produits et appareils.	68
1.1.1 réactifs et produits.	68
1.1.2 Appareils.	69
1.2 Méthode d'étude:	70
1.2.1 Spectrophotomètre ultraviolet et visible.	70
1.2.1.1 Appareillage.	71
1.2.1.2 Méthode d'analyse.	71
1.2.2 Spectrophotomètre infrarouge (IR):	71
1.2.2.1 Appareillage.	72
1.2.2.2 Préparation des échantillons.	72
1.2.3 Diffractomètre à Rayons X.	73
1.2.3.1 Généralités.	73
1.2.3.2 Appareillage.	73
1.2.3.3 Préparation des échantillons pour analyse:	74
1.3 Purification des bentonites.	74
1.3.1 Traitement préliminaire.	74
1.3.2 Principe.	75
1.3.3 Purification et élimination des sels résiduels.	76
2. SYNTHÈSE DES SOLUTIONS PONTANTES:	77
2.1 polyhydroxy aluminique cationique (PCBA):	77
2.2 polyhydroxy ferrique cationique (PCHF):	77
3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES INORGANO-MONTMORILLONITE	78
3.1 Préparation du complexe inorgano (Montm-Al ₁₃):	78
3.2 Préparation du complexe inorgano (Montm-Fe(OH)):	79

3.3 Préparation des solutions de tensioactif (CTAC et CTAB):	80
3.4 Synthèse des complexes argileux mixtes	81
3.5 Activation acide	81
4. ISOTHERMES D'ADSORPTION:	82
4.1 Adsorption sur batch	82
4.1.1 Adsorption des micropolluants en solution aqueuse:	82
4.1.2 Domaine de concentrations:	83
4.2 Méthode de dosage:	83
4.2.1 Etalonnage des solutions:	83
4.2.2 Etablissement des isothermes:	84
4.2.3 Calcul des quantités adsorbées:	85
4.2.4 Influence du temps de contact:	86
4.3 Adsorption dynamique sur lit fixe du PCP par le complexe (mont-Al ₁₃ -CTAB):	86
4.3.1 Techniques expérimentales:	87
4.3.1.1 Conditions opératoires:	87
4.3.1.2 Essai d'adsorption dynamique du PCP:	89

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

1. CARACTERISATION DES SOLUTIONS POLYMERIQUES (PCHF):	91
1.1 Etude des solutions polyhydroxy ferriques par l'UV-vis.	91
1.2 Influence de l'âge de vieillissement sur les solutions polymeriques PCHF (non dégazées):	93
1.3 Etude de l'influence du surchauffage sur les solutions PCHF:	98
1.3.1 Solutions non dégazées:	99
1.3.2 solutions dégazées:	100
1.3.3 Variation du pH des solutions polymériques PCHF.	101
2. MECANISME D'INTERCALATION:	102
2.1 Etude par diffraction D.R.X des montmorillonites-Me(OH):	102
2.2 Etude par spectrométrie I.R des montmorillonites pontées:	104
2.2.1 Affectation des bandes des mont-pontées:	104
2.2.2 Etude par I.R des complexes argileux pontées par le polymère Fe(OH):	106

AVANT PROPOS

Le travail expérimental de cette étude effectué au laboratoire de valorisation des matériaux, de l'institut de Génie des procédés chimiques de l'Université de Blida.

Que **Mr. H. KHALLAF**, Professeur à l'Université de Blida, trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour m'avoir dirigé tout le long de ce travail, et pour ses conseils précieux, qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Qu'il me soit permis d'exprimer **Mr. O. BOURAS**, Maître assistant à l'Université d'Anvers, ma profonde gratitude pour l'aide financière qu'il m'a accordée durant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement l'équipe **GRAPHIC-ART**, cité 520 lgts pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée, pour leur conseils et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travail.

J'exprime ma vive gratitude à **Mr. R. KERBACHI** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie également Messieurs **Mr. M. AODIA**, Professeur I.C.I. de l'Université de Blida, **Mr. M. BEZZINA** Maître de conférences à l'I.C.I. de l'UB et **Mr. M. N. MOULAÏ** Maître de conférences au C. U. De Médéa, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger le présent travail.

Je ne saurais assez remercier l'équipe **GRAPHIC-ART**, pour avoir mis à ma disposition tout son matériel informatique pour la réalisation technique de cette thèse.

Que **Melle N. ALLEL**, **Melle HADJ ZIANE**, **Mrs C. KAMEL** et **ABDELMALEK, RACHID, FOUAD** et **MOURAD**, me permettent de leur exprimer mon respect et mes remerciements pour leur sincères amitiés, qui pour moi, a toujours été un soutien moral certain.

3.3 Préparation des solutions de tensioactif (CTAC et CTAB):	80
3.4 Synthèse des complexes argileux mixtes	81
3.5 Activation acide	81
4. ISOTHERMES D'ADSORPTION:	82
4.1 Adsorption sur batch	82
4.1.1 Adsorption des micropolluants en solution aqueuse:	82
4.1.2 Domaine de concentrations:	83
4.2 Méthode de dosage:	83
4.2.1 Etalonnage des solutions:	83
4.2.2 Etablissement des isothermes:	84
4.2.3 Calcul des quantités adsorbées:	85
4.2.4 Influence du temps de contact:	86
4.3 Adsorption dynamique sur lit fixe du PCP par le complexe (mont-Al ₁₃ -CTAB):	86
4.3.1 Techniques expérimentales:	87
4.3.1.1 Conditions opératoires:	87
4.3.1.2 Essai d'adsorption dynamique du PCP:	89

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

1. CARACTERISATION DES SOLUTIONS POLYMERIQUES (PCHF):	91
1.1 Etude des solutions polyhydroxy ferriques par l'UV-vis.	91
1.2 Influence de l'âge de vieillissement sur les solutions polymeriques PCHF (non dégazées):	93
1.3 Etude de l'influence du surchauffage sur les solutions PCHF:	98
1.3.1 Solutions non dégazées:	99
1.3.2 solutions dégazées:	100
1.3.3 Variation du pH des solutions polymériques PCHF:	101
2. MECANISME D'INTERCALATION:	102
2.1 Etude par diffraction D.R.X des montmorillonites-Me(OH):	102
2.2 Etude par spectrométrie I.R des montmorillonites pontées:	104
2.2.1 Affectation des bandes des mont-pontées:	104
2.2.2 Etude par I.R des complexes argileux pontées par le polymère Fe(OH):	106

INTRODUCTION GENERALE

À partir des années 1960, l'accroissement de la consommation d'eau a rendu nécessaire l'utilisation plus massive des eaux de surface directement disponibles pour la production d'eau potable.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la mise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matières organiques d'origine naturelle, ou composés organohalogénés formés lors de la chloration, représentées par l'oxydabilité au permanganate de potassium dans les critères de qualité des eaux, l'application du traitement biologique par charbon actif, l'introduction de charbon actif en poudre en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en œuvre des procédés de traitement par filtration sur charbons actifs en grains.

Plus récemment, l'évidence des processus d'adsorption sur les argiles pontées de la matière organique et minérale au sein des filtres de l'argile pontée en grains ont conduit, depuis les années 1980, à promouvoir de nouvelles filières de traitement afin d'obtenir des qualités d'eau traitée répondant à des normes devenues de plus en plus sévères.

C'est ainsi que pourront être développés dans le futur des procédés associant une étape d'organisation suivie d'une filtration "biologique" sur l'argile pontée. Cette technique d'affinage de la qualité des eaux permet de combiner les propriétés

INTRODUCTION GENERALE

A partir des années 1960, l'accroissement de la consommation d'eau à rendu nécessaire l'utilisation plus massive des eaux de surface directement disponible pour la production d'eau potable.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matières organiques, d'origine naturelle, ou composés organohalogénés formés lors de la préchloration représentées par l'oxydabilité au permanganate de potassium dans les critères de qualité des eaux de distribution, la réduction de la micropollution organique a constitué durant ces trente dernières années un autre objectif de l'application du charbon actif. L'introduction discontinue de charbon actif en poudre en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en œuvre des procédés de traitement par filtration sur charbons actifs en grains.

Plus récemment, la remise en cause de la préoxydation chimique par le chlore ainsi que la mise en évidence des processus d'adsorption sur les argiles pontées de la matière organique et minérale au sein des filtres de l'argile pontée en grains ont conduit, depuis les années 1980, à promouvoir de nouvelles filières de traitement afin d'obtenir des qualités d'eau traitée répondant à des normes devenues de plus en plus sévères.

C'est ainsi que pourront être développés, dans le futur, des procédés associant une étape d'organisation suivie d'une filtration "biologique" sur l'argile pontée. Cette technique d'affinage de la qualité des eaux permet de combiner les propriétés

adsorbantes d'argiles pontées avec les processus biologiques de dégradation de la matière organique et les composés organiques volatils (COVs) ou produits par désinfection (PPDs).

Il est actuellement bien admis que les propriétés adsorbantes des argiles pontées permettent d'expliquer les abattements importants de la concentration en matière organique ainsi que les COVs et PPDs.

L'adsorption de molécules sur des surfaces solides est très répandue dans la nature. La mise en œuvre de ce phénomène sur des matériaux présentant des aires massiques suffisamment élevées a donné naissance à une large gamme de procédés industriels de transfert et de transformation, relatifs, spécialement, à l'épuration de liquides ou de gaz.

L'adsorption est un processus interactif; on peut distinguer la physisorption et la chimisorption en fonction des énergies interactives. Parmi les matériaux de transfert nous citons les argiles pontées dont les applications dans l'adsorption n'ont été connues que dans les dix dernières années. C'est ainsi qu'elles ont été utilisées dans le traitement de divers effluents (eau, solvants ...ect). La mise en place de procédés utilisant les argiles pontées demande une bonne connaissance des capacités et des vitesses d'adsorption vis à vis des molécules à éliminer du fluide à traiter. Ces vitesses et capacités dépendent de la nature du ou des composés à extraire, mais aussi de la structure et du mode de mise en œuvre de ces argiles pontées.

L'adsorption est un processus multiétape qui implique les diffusions externe, interne, la fixation superficielle et le transfert de chaleur dans le système.

Celle-ci montre que la diffusion externe correspond au transfert de masse à travers un double film: Un film liquide de la solution vers la surface du support et un autre film superficiel entourant le grain; la diffusion interne s'effectue par les diffusions poreuses et superficielle.

En général, l'étude des équilibres d'adsorption permet d'apprécier les capacités du matériaux à adsorber diverses molécules à traiter. C'est le critère le plus simple pour déterminer la faisabilité d'un processus. D'autre part, l'efficacité du système d'adsorption dépend aussi fortement de la vitesse d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption est devenue nécessaire, pour optimiser l'utilisation d'un adsorbant dans un cadre technico-économique, en conséquence, la modélisation de l'adsorption sur des argiles pontées et l'étude des interactions adsorbat-adsorbant, surtout à l'état d'équilibre.

Notre présent travail comporte deux grandes parties:

Partie théorique.

- Les composés organiques volatils(COVs) et les produits issus de la désinfection (PPDs).
- L'adsorption sur batch et dynamique.
- Les argiles pontées (synthèse bibliographique).

Partie expérimentale.

La première partie consiste à la caractérisation des solutions polymériques par l'UV-Visible , détermination des conditions optimum du pontage , et par la suite, préparation des matrices adsorbantes à base de montmorillonite pontées par les polyhydroxy-férriques et le tensioactif (CTAB) symbolisé "mont-Fe(OH)-CTAB".

La deuxième partie porte sur l'établissement des isothermes d'adsorption et sur la modélisation de la cinétique d'adsorption en discontinu. Nous appliquons divers modèles théoriques, nous cherchons à préciser, dans le cas d'une série de composés organiques aromatiques volatils, et d'autres produits issus de la désinfection (PPDs), l'applicabilité et surtout à montrer les limitations d'utilisation de ces modèles.

La troisième étape porte dans le cas d'une molécule test le Pentachlorophénol, un modèle du procédé d'adsorption en continu sera exploité en s'appuyant sur les résultats expérimentaux.

PARTIE

théorique

produits secondaires de désinfection

PARTIE

théorique

produits secondaires de désinfection

1. PRODUITS SECONDAIRES DE DESINFECTION.

1.1 Historique.

Les trihalométhanes (THMs) se rangent dans la première classe des produits secondaires de désinfection PPDs halogénés identifiés dans les eaux de consommation (Rook 1974; Bellar et al. 1974) [1].

L'oxydation des ions bromures présent dans l'eau par le chlore provoque la formation des acides hypobromures qui ont été révélés comme responsables de la formation des espèces de THMs bromés.

De plus, il a été montré que les concentrations de THMs dans les eaux potables ont été corrélées aux concentrations de carbone total dans les eaux brutes.

Les matières organiques naturelles (MON) telles que les substances d'acide humiques existant en quantités variables dans les eaux d'alimentation, constituent la majeure composante du carbone total (COT) dans la plupart des eaux.

Aussi, elles s'identifient comme étant les principaux précurseurs avec lesquels, le chlore et le brome réagissent pour produire les THMs (Christman et al.1983)[2].

En 1976, l'institut American de cancérologie a identifié le chloroforme comme étant un produit cancérogène. Ce qui a conduit en 1979 l'USEPA à établir une réglementation des THMs . Ainsi La concentration maximale admissible pour les trihalométhanes total (TTHMs) est de l'ordre de 0.1mg/l (100µg/l) .

L'adoption de cette concentration de 100 µg/l pour les TTHMs est jugée comme étant un compromis sur les considérations de la santé publique qui doivent être tenues en compte avec les considérations technologiques et économiques.

Par ailleurs, un rapport a été établi ,faisant intervenir la chloration de l'eau par exemple en diminuant les concentrations de chlore ou bien en déplaçant le point de chloration, ce qui pourrait accroître les risques de la santé publique dues aux maladies infectieuses.

Jusqu' à aujourd'hui, les effets des espèces individuelles des THMs sur la santé humaine n'étaient pas vraiment connus, d'ou la décision d'établir une réglementation des THMs totaux est devenue indispensable.

Dans ce contexte, il a été suggéré de réviser dans le futur la concentration maximale admissible de 100µg/l pour les THMs, et surtout de recenser le maximum d'informations concernant les effets des espèces individuels des THMs.

A noter que certains pays proposent des concentrations admissibles de l'ordre de 10-25 µg/l des TTHMs.

Il est connu aussi que les THMs ne présentent pas la seule classe issue des produits de désinfection (PPDs) halogénés produites par la chloration des eaux.

Depuis 1974 [1] [7] de nombreuses études ont montrés l'existence d'une relation entre la concentration des halogénés organiques totaux (TOX) qui restent dans l'eau et l'incidence de certaines maladies telles que le cancer du colon.

Selon (Krasner et al.1989) [3], les acides di-et trichloroacétiques ont été identifiés comme étant la seconde majeure classe de PPDs présentes dans les eaux chlorées.

D'autres classes de PPDs halogénés ont été identifiées en faibles concentrations telles que les haloacétonitriles, les halocétones, les chloropicrines, les chlorures de cyanures et les chlorures hydratés.

En 1987 l'Académie National des sciences d'US, a publié plusieurs études menées sur des animaux concernant un nombre important de PPDs halogénés qui possèdent des effets assez nocifs sur la santé humaine. Ainsi, l'acide dichloroacétique est considéré plus cancérigène que les THMs, (Bull et Kopfler 1991[4]; Regli et al. 1992 [5]).

Pour leur part, (Kronberg et al.1988)[6] proposent d'autres classes tels que les Furanone halogénés, MX(3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone) qui présentent des effets extrêmement mutagènes, même à des faibles concentrations de l'ordre de 0.05 µg/l.

Par ailleurs, plus d'une centaine des PPDs halogénés identifiés par (Stevens et al.1989)[6] mais fréquentés existent à des faibles concentrations et sont liés directement à la concentration des halogénés organiques totaux (TOX) qui restent difficilement identifiables.

Depuis 1974 [1] [7], de nombreuses études ont montrées l'existence d'une relation directe entre les effets sur la santé humaine et la spécificité des composés organiques halogénés, ainsi que les PPDs spécifiques. Actuellement, certaines épidémologies (ANS d'US 1987 ; Morris et al.1992)[8] montrent qu'il existe une grande affinité entre les eaux de consommation chlorées et certaines maladies telles que le colon, le cancer.

Pour répondre à la norme de 100µg/l établie pour les TTHMs, les usines d'alimentation en eau potable a adopté différentes stratégies dans plusieurs pays. Ainsi pour respecter la nouvelle réglementation, des modifications ont été effectuées dans la plupart des processus de traitement en déplaçant le point de chloration en aval, dans la chaîne de traitement (depuis la chloration des eaux brutes jusqu'à la chloration des eaux destinées à la consommation), en diminuant des doses en chlore, et des chloroamines comme alternative de désinfection primaire ou bien secondaire à la place du chlore libre (Mc Guire et Meadow 1989)[3].

Malgré les résultats positifs obtenus pour respecter la limite maximale des TTHMs (100 µg/l) , plusieurs questions restent toujours posées sur la qualité microbiologique de l'eau traitée éventuellement compromise après ces modifications.

Pour s'assurer de cette qualité microbienne de l'eau de consommation , l'USEPA a établi toute une série de lois de réglementation des procédés de traitement des eaux de surfaces (RPTES), ainsi que les coliformes totaux (CT) ,(US.EPA 1989).

Récemment (Siddiqui et Amy 1993 ;Krasner et al. 1993a)[9][10] ont réévalué la concentration maximale admissible (CMAs) de 10-25 µg/l pour la série des THMs et des PPDs halogénés. Pour des concentrations supérieures à 25 µg/l, ces composés présentent des effets sur la santé humaine, car la présence des bromates du chloroforme et de l'acide dichloroacétique ont été identifiés comme étant des produits cancérogènes.

A la même période Regli et al. 1992[5,11,12] , ont montré que l'utilisation de dioxyde de chlore comme oxydant qui résulte lors de la formation des chlorites cause une toxicité chez les animaux. D'autres facteurs affectant la régulation des PPDs sont aussi responsables en grande partie des maladies à transmission hydriques (Le chevalier et al.1991)[13].

Tous ces problèmes ont conduit certains auteurs en 1992 Regli et al. [5] et sous la direction de l'USEPA à poser le problème suivant :

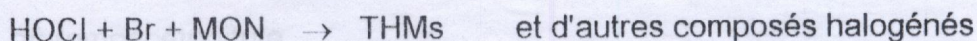
les risques associés aux composés PPDs halogénés sont directement liés avec les maladies microbiennes par l'approche suivante:

1. manques de données sur la variété de composés PPDs halogénés et l'absence des mécanismes associés à leurs formation durant la chloration des eaux.
2. Insuffisance d'informations concernant la nature des composés non identifiés associés au TOX estimés à 50% .
3. Manque de données sur les PPDs formés à partir du procédé d'ozonation ou l'utilisation du dioxyde de chlore.
4. Manque de certitudes sur les effets liés à la santé humaine des divers PPDs identifiés , ainsi que les espèces de THMs ;
5. Manque de données sur les virus Giardia et cryptosporidium cysts.

Ces facteurs incertains qui restent posés ont permis à (Means et Krasner 1993)[14] de la même équipe d'USEPA, de poursuivre leurs recherches afin de proposer une approche de réglementation des PPDs dans les eaux de consommation. Ce procédé dit(Reg Neg) a été initié en septembre 1993.

1.2 LA CHIMIE DE FORMATION DE PPDs.

La formation des THMs et d'autres composés PPDs halogénés est illustré par l'équation générale suivante:



La majorité de composés PPDs halogénés identifiés dans les eaux de consommation sont:

- Trihalométhanés (THMs)

chloroforme

Bromodichlorométhane

Dibromochlorométhane

Bromoforme

- **Acides Acétiques halogénés(AAHs)**

Acide monochloroacétique

Acide dichloroacétique

Acide trichloroacétique

Acide monobromoacétique

Acide dibromochloroacétique

Acide tribromoacétique

Acide bromochloroacétique

Acide dibromodichloroacétique

Acide dibromochloroacétique

- **Acétonitriles halogénés (ANHs)**

dichloroacétonitrile

trichloroacétonitrile

dibromoacétonitrile

tribromoacétonitrile

bromochloroacétonitrile

- **Cyanures halogénés**

cyanures chlorés

cyanures bromés

- **Picrines halogénés**

Picrines chlorés

Picrines bromés

- **Cétones halogénés**

- **Aldéhydes halogénés**

- **Phénols halogénés**

- **MX(3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)**

Comme il a été indiqué précédemment, la matière organique naturelle (MON) est le principal précurseur organique avec lequel les halogénés réagissent pour donner naissance aux produits de désinfection (PPDs).

En l'absence des ions bromures (Br^-), seulement les produits chlorés peuvent se former, tandis qu'en présence des ions de Br^- , le chlore libre oxyde rapidement le brome en acide hypochloreux (HOBr), qui par la suite réagit avec la MON pour donner des produits de substitution mixtes chloro-brome.

La gamme étendue de l'incorporation de brome dans les produits (PPDs) dépend généralement de la concentration des ions Br^- relative à la quantité de chlore libre dans le système d'alimentation des stations.

Il est à remarquer que l'augmentation de la concentration en brome provoque celle de la gamme d'incorporation du brome, surtout dans le cas des eaux ayant des concentrations élevées en brome (supérieure à 1mg/l).

Ainsi, il est possible de provoquer la formation, en première lieu, des espèces bromées comme le bromoforme et l'acide dibromoacétique.

En 1989, aux Etats-Unis (Krasner et al.) [3] le district Metroplitan de l'eau du sud de la Californie et la société James M. Montgomery [15] de construction et d'Engineering se sont intéressés à identifier les PPDs dans les eaux destinées à la consommation. Sur les 35 usines de traitement choisis la classe prédominante des PPDs était les THMs. La seconde classe dominante était les acides acétiques halogénés (AAHs). La concentration moyenne des TTHM était de l'ordre de 36 µg/l.

Pour sa part (Seymons et al. 1975), ont trouvé une concentration de 41 µg/l alors que en 1988 (Mc Guire et Meadow)[16] avance une concentration de l'ordre de 39 µg/l. A noter que la concentration moyenne des AAHs est seulement de 17 µg/l, soit approximativement la moitié de celle des TTHMs.

Récemment certains auteurs (Cowman et Singer 1994) [17] ont utilisé des solutions synthétiques commerciales et ont montré l'existence du bromodichloro- et l'acide bromochloroacétique dans les eaux à des concentrations importantes, même avec des faibles concentrations en brome (inférieure à 0.05 mg/l), alors que pour des concentrations plus élevées en brome, ces mêmes produits deviennent les formes dominantes des AAHs.

Dans une autre étude présentée par (Singer et al. 1992)[8], les concentrations de AAHs les plus élevées sont celles des acides di- et trichloroacétique. Ces résultats sont dues à la chloration des eaux à des pH faibles pendant le traitement.

Ceci est contradictoire avec les résultats proposés par (Krasner et al. 1989) [3] qui suggèrent que la formation des AAHs augmente lorsque le pH décroît alors que la formation des THMs croit avec l'augmentation des pH.

1.2.1 Les facteurs influençant la formation des PPDs halogénés PPDs:

- le pH,
- le temps de contact,
- la température saisonnière,
- la nature et la concentration de la MON,
- la dose de chlore, et celle du chlore résiduel,
- la concentration du brome.

Une discussion détaillée de ces facteurs est fournie par (Singer 1994)[17] ou seulement quelques points cités ci-dessous sont soulignés ici :

1- En plus l'influence du pH sur les THMs et la formation des AAHs, le taux de formation de TOX diminue avec l'augmentation du pH . Dans ce cas une grande partie des halogènes PPDs tend à s'hydrolyser à des pH alcalins (>8).

2- La formation des THMs et AAHs croit avec l'augmentation du temps de contact. Celle-ci continue dans le système de distribution des eaux aussi longtemps que le chlore libre résiduel persiste. Une partie de ces PPDs halogènes sous forme des haloacétonitriles et des halocétones, se forme rapidement lors de la chloration. Dans ces conditions leurs concentrations restent constantes dans le système de distribution à cause de l'hydrolyse et les réactions en continue avec le chlore résiduel.

3- Les effets saisonniers influent sur la quantité et l'étendue de la formation de PPDs . Ceux-ci peuvent être expliqués par les considérations de température . Ainsi les réactions cinétiques sont plus rapides pendant les mois d'été et la demande en chlore assez élevée cause une consommation de chlore plus importante.

Le contraire est admis durant les périodes pluviales, une seconde considération est celle de la nature des précurseurs organiques qui varient en fonction des saisons et la concentration en brome.

4-La MON est le principal précurseur des PPDs ou la formation des PPDs est directement proportionnelle à la concentration de la MON. Les caractéristiques de cette dernière ont un impact sur la formation de PPDs. Celles-ci comprennent généralement des substances hydrophobes et hydrophiles due à la détérioration des matières végétales ,y compris les algues.

La nature et la distribution de ces matières hydrophiles et hydrophobes, différent selon le type de végétation lessivé et les espèces d'algues dans les eaux .

Les concentrations de carbone organique total et l'absorbance d'ultra-violet ont été choisies comme éléments utiles de substitution pour déterminer les précurseurs PPDs (Singer et al.1994)[17].

5- La quantité et la distribution des PPDs est influencée par la dose de chlore et la concentration résiduelle du chlore libre . Les doses et les concentration résiduelle élevées favorisent la formation de AAHs sur THMs.

6- L'incorporation du brome dans les PPDs halogènes augmente avec l'augmentation en concentration des ions Br⁻.

Un nombre important de ces facteurs a été incorporé dans certains équations prédictives de PPDs utilisées par l'EPA [15]. Celle-ci a établi une réglementation nommée "Reg Neg" dans le but d'estimer l'impact des concentrations maximales de

contamination (CMCs) sur l'industrie d'eau d'alimentation et de déterminer les utilités du procédé de traitement d'eau.

L'équation suivante est tirée à partir d'un programme de simulation d'une unité de traitement des eaux d'EPA (MALCOM PIRNIE, 1992) [19].

$$TTHM = 0,00309 [(TOC) (UV - 254)]^{0,44} (Cl_2)^{0,409} (t)^{0,26} (T)^{1,06} x$$

$$(PH-2,6)^{0,71} \cdot (Br+1)^{0,036}$$

1.3 Stratégies pour le contrôle de formation des PPDs halogènes.

Les stratégies pour le contrôle de formation des halogènes PPDs comprennent :

- Contrôle de la source
- Elimination des précurseurs
 - ◇ Coagulation.
 - ◇ Adsorption sur charbon actif granulé (GAC).
 - ◇ Filtration par membrane.
- Oxydation et désinfection alternative.
 - ◇ Chlore combiné (monochloramine)
 - ◇ Ozone
 - ◇ Dioxyde de chlore
 - ◇ Permanganate
 - ◇ POAs (procédé d'oxydation avancée)
 - ◇ Lumière UV

- Stripping à l'air.

Les différentes stratégies citées précédemment sont relatives à la généralisation de la réaction de formation de PPDs. Les stratégies de contrôle de source impliquent la gestion de ces eaux pour diminuer les concentrations de MON et du brome.

D'une manière similaire, l'élimination des précurseurs consiste à des stratégies qui visent à réduire la concentration de la MON. A noter que, l'utilisation du couple (oxydant, désinfectant) peut remplacer l'usage de chlore.

La quatrième option, "le stripping à l'air", consiste à éliminer des espèces THMs après leur formation. En général cette technologie est admise seulement aux PPDs volatils (c'est à dire THMs... et autres) et ne peut pas être utilisée pour contrôler les autres halogènes des PPDs où la plupart ne sont pas volatils.

1.3.1 Contrôle de sources

Il a été démontré par plusieurs chercheurs (OLIVER et SHINDLER 1980; HOECHN et al. 1980; WACHLER et ANDELMAN 1984; KARIMI et SINGER 1991) [20] que la croissance d'algues conduit à la production des PPDs. En conséquence, pour contrôler la formation des PPDs, il faut surveiller les entrées nutritives dans les sources d'eau de consommation, afin de limiter la croissance potentielle des algues.

Le brome conduit directement à des quantités très étendues de formation des PPDs halogènes avec un taux très élevé et conduit aussi à la formation des espèces de PPDs nuisibles. Il nécessite un développement des barrières structurales et hydrodynamiques à l'intrusion des eaux salées qui peuvent être plus bénéfiques.

Généralement, et pour la plupart des eaux naturelles destinées à la distribution, une fraction hydrophobique constitue approximativement 30-70% de teneur en TOC (carbone organique total) (SINGER et HARTINGTON 1993) [22]

Une étude récente [SINGER et al., 1993],[21] a montré que le concept connu, sous la dénomination " stockage aquifère et récupération" (SAR) peut réduire les concentrations des PPDs halogènes dans les eaux de consommation. Ainsi en drainant les eaux brutes à partir des sources, et durant les saisons où la qualité est bonne (normalisée), le stockage d'eau traitée dans les aquifères est contrôlé puis récupéré pour y être distribué aux consommateurs. Ceci permet de réduire (voire éliminer) les THMs et les AAHs formées durant le traitement.

1.3.2 L'élimination de précurseurs

Les précurseurs de PPDs sont réduits par coagulation, l'adsorption sur charbon actifs (GAC) et filtration sur membrane. Les sels d'aluminium et de fer s'avèrent de bons coagulants pour la MON [SINGER en 1989;][7]. Pour l'utilisation d'aluminium, le pH optimum s'étend de 5,5 à 6,0 dans les eaux de faible alcalinité (concentration de CaCO_3 inférieure à 50 mg/l).

L'addition de l'aluminium diminue progressivement le pH dans la gamme de l'optimum de telle façon à provoquer la coagulation effective de la MON. Dans la plupart des cas, la réduction de la turbidité effective n'est pas compromise. Pour les eaux de très faibles alcalinité, l'addition concurrente d'une base telle que NaOH est nécessaire pour maintenir le pH dans la gamme désirée.

Dans le cas des eaux d'alcalinité élevée ($[\text{CaCO}_3]$ supérieure à 100 mg/l), et les eaux tampon, l'ajout des quantités d'aluminium est nécessaire afin de diminuer le pH vers le point optimal.

L'ajout d'un acide tel que l'acide sulfurique avec l'aluminium est indispensable pour éliminer le maximum de la MON [22].

Généralement, et pour la plupart des eaux naturelles destinées à la distribution, une fraction hydrophobique constitue approximativement 30-70% de teneur en TOC (carbone organique total) (SINGER et HARRINGTON 1993) [22].

En conséquence, l'efficacité de réduction de COT par coagulation dépend généralement de sa teneur et de l'alcalinité des eaux brutes.

La stratégie de coagulation pour éliminer les précurseurs des PPDs, est d'une considération importante. Comme les doses de coagulant augmentent, les technologies de récupération de fer ou d'aluminium nécessitent une considération plus particulière.

L'adsorption sur CAG et la filtration sur membrane sont des technologies alternatives dans l'élimination de la MON. Malheureusement, elles sont coûteuses, et dans la plupart des cas, l'élimination de la MON par CAG ne peut être accompli à un degré important dans le système d'adsorption sur lit fixe. Celui-ci exige:

- un lit séparé de post filtration.
- un temps de contact supérieur à 15 minutes.

Des fréquences de régénération dans l'ordre de trois à six mois. L'efficacité du coût d'élimination de MON par l'adsorption sur CAG peut être minime en diminuant le pH des eaux tout en augmentant les doses d'aluminium durant le prétraitement.

Dans la plupart des temps il est à signaler que les procédés membranaires rencontrent un problème sérieux de colmatage et par conséquent sont d'un coût relativement élevé [23].

Récemment en 1994 RICHARDSON et ses collègues [25] ont montré que le dioxyde de chlore réagit avec la MON pour produire des quantités importantes des PPDs similaires à celles produites par l'ozonation de la MON.

Le traitement avec ClO_2 n'a pas été étudié extensivement, par conséquent l'impact sur la santé publique reste toujours d'un grand danger.

1.3.3 Oxydants et désinfectants alternatifs.

1.3.3.1 Monochloroamine.

Le (NH_2Cl) ne produit pas des quantités appréciables des PPDs connus, mais il provoque la formation de quelques acides dichloroacétiques et des grandes quantités chlorures de cyanure [SMITH et al. 1993; COWMAN et SINGER 1994] [17] [24]. Il exige des temps de contact plus élevés que le chlore libre mais cependant il est considéré comme un désinfectant primaire pour l'utiliser dans les unités de traitement. C'est un faible oxydant et moins efficace pour le contrôle de goût et d'odeur ou pour l'oxydation de manganèse et du fer. Le monochloramine comme désinfectant secondaire est utilisé dans le but d'éliminer les croissances biologiques dans les réseaux de distribution.

1.3.3.2 Dioxyde de chlore.

Le dioxyde de chlore (ClO_2) est considéré comme un bon oxydant pour des valeurs de TC relativement basses. Il est efficace pour le contrôle de goût, d'odeur et l'oxydation de fer et de manganèse.

Le dioxyde de chlore ne produit pas des PPDs halogènes à aucun degré, excepté pour chlorite (ClO_2^-) ou 50-70% de ClO_2 consommé se trouve réduit en chlorite.

Récemment en 1994 RICHARDON et ses collègues [25] ont montré que le dioxyde de chlore réagit avec la MON pour produire des quantités importantes des PPDs similaires à celles produites par l'ozonation de la MON.

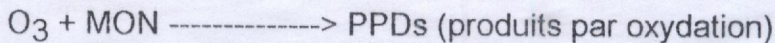
Le traitement avec le ClO_2 n'a pas été étudié extensivement, par conséquent l'impact sur la santé publique reste toujours d'un grand danger.

1.3.3.3 L'ozonation

L'ozone (O_3) est l'oxydant le plus efficace et le plus utilisé comme désinfectant dans le traitement des eaux. Il nécessite un temps de contact (TC) faible, mais le taux de désinfection est basée sur l'ozone moléculaire résiduel instable. Par conséquent, l'ozone considéré comme un bon désinfectant primaire alternatif au chlore libre. Il doit être utilisé simultanément avec un désinfectant persistant secondaire, comme NH_2Cl .

L'utilisation de (l'ozone et NH_2Cl) respectivement comme désinfectant primaire et secondaire, entraîne une diminution de la formation des PPDs halogènes.

Plusieurs chercheurs [25] ont montré que l'ozone réagit avec les MON et produisent toute une variété de (DBPs) selon la réaction suivante:



Les produits issus par oxydation telles que:

- Aldehydes
 - ◇ Formaldéhyde
 - ◇ Acétoaldehyde
 - ◇ Glyoxal
 - ◇ Méthyl Glyoxal
- Aldo et Keto acides
 - ◇ Acide Pyruvique
- Acides
 - ◇ Acide Oxalyque

◇ Acide Succinique

◇ Acide Formique

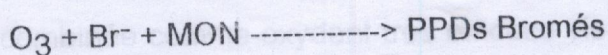
◇ Acide acétique

• Peroxydes d'hydrogène

Parmi tous ces produits, les seuls concernés vis-à-vis la santé humaine jusqu'à ce jour sont les aldehydes (Bull et Kopfler, 1991) [4]. Peu d'informations sont disponibles, pour estimer les risques liés à la santé humaine et l'exposition des aldehydes. Tous les PPDs produits par oxydation citées auparavant sont en grande majorité biodégradables et contribuent à la formation du carbone organique assimilable (COA), ou au carbone organique biodégradable (COBD) contenus dans les eaux.

La matière organique biodégradable permet la croissance des nuisances biologiques dans les bassins de floculation, de sédimentation, filtres et le système de distribution s'ils ne sont pas proprement contrôlés. L'un des moyens de contrôles efficace de ces croissances est l'utilisation de la filtration biologique active (RECKHOW et al.,) [18].

L'ozone oxyde le Br^- , pour produire l'acide hypobromé (HOBr), qui réagira à son tour avec les MON pour donner naissance à des composés bromés analogues aux composés chlorés (PPDs) cités précédemment (SIDDIQUI et AMMY, 1993) [9].



Les PPDs bromés inclus :

• Bromate

• Bromoforme

Acides Acétique Bromés

- Picrine Bromés
- Acétonitriles Bromés.

De plus, l'hypobromite (OBr^-) en équilibre avec l'acide hypobromé peut être oxydé d'avantage par l'ozone pour produire des bromates très cancérigènes dont la concentration maximal admise(CMA) est fixée à 10 mg/l.

1.3.3.4 Permanganate.

D'autre part le permanganate (Mn O_4^-) est un oxydant efficace pour le contrôle des goûts, des odeurs et de l'oxydation du Fer et du Manganèse. Cependant, c'est un pauvre désinfectant et il n'est pas approuvé pour ce but. La consommation de permanganate entraîne à la formation de dioxyde de manganèse [$\text{MnO}_2(\text{s})$] insoluble, qui peut créer des problèmes, dans l'unité de traitement et des systèmes de distribution.

1.3.3.5 Les POAs (Procédés d'Oxydation Avancés)

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) impliquent l'application des couples peroxyde d'hydrogène et de l'ozone, de la radiation UV et ozone, ou la radiation d'UV et le peroxyde. L'objectif étant de produire des espèces libres de radicaux très réactifs et qui peuvent oxyder des variétés contaminantes dans l'eau.

POAs est combinée comme oxydant très efficace vis-à-vis du goût, d'odeur et de contaminants organiques synthétisés tels que les trichloroéthylène et la triazine.

Ces oxydants seules sont d'une efficacité certaine vis-à-vis du chlore libre mais ils sont inefficaces dans la désinfection. Les formes des PPDs produites par l'POAs sont similaires à ceux générés par l'ozone seul, y compris les bromates.

1.3.3.6 Lumière UV.

La lumière UV est un désinfectant efficace envers les virus et les bactéries (WOLFE, 1990) [26] et Singer [27]. Ce procédé nécessite une alimentation en eau avec des basses turbidité, et de faibles concentrations des substances absorbantes d'UV (eau souterraine non colorée, eaux de surfaces filtrées), afin de permettre la pénétration de la radiation à travers l'eau et éviter de salir des lampes.

Certaines recherches effectuées sur le rôle de la lumière UV ont permis de la considérer comme un désinfectant résiduel et comme un désinfectant primaire.

L'application de la lumière UV et le monochloroamine respectivement comme désinfectants primaire et secondaire entraîne une désinfection efficace des PPDs halogénés connus.

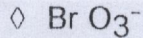
La réaction UV seule n'est pas un désinfectant confiant pour les Giardia et les cryptosporidium cysts. Cependant son application est limitée aux eaux souterraines et aux eaux de surface bien filtrées.

1.4 CONCLUSION.

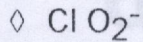
En résumé, chaque désinfectant peut engendrer des risques envers la santé humaine, dues aux PPDs issus par l'oxydation dont la classification se résume comme suit:

- Chloration
 - ◇ THMS
 - ◇ HAAS

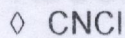
- Ozonation



- Chloration par dioxyde



- Chloroamines



Les composés organiques volatils qui engendrent les trihalométhanes et les autres composés organiques halogénés sont produits durant la chloration des eaux de consommation. Beaucoup de ces composés testés sur les animaux ont été identifiés au laboratoire, comme agents cancérigènes. En effet, les études épidémiologiques montrent que la population qui consomme des eaux chlorées, semble présenter des indices de cancer surtout dans les appareils urinaires et digestifs, en comparaison avec celle qui n'a pas consommé des eaux non chlorées.

Tout phénomène d'adsorption est exothermique et il s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbent.

L'adsorption physique due à de faibles interactions, comme les forces d'attraction de VAN DER WAALS, est réversible, peu spécifique et s'accompagne d'une faible variation d'énergie. La chaleur d'adsorption est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction des gaz ($8-10 \text{ kcal mole}^{-1}$). Cette adsorption est caractérisée par une grande vitesse, généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La désorption est totale et est aussi aisée.

adsorption

1. PROPRIETES ADSORPTIVES.

Lorsque des molécules sous forme de vapeur, de gaz ou de liquide sont en contact avec la surface d'un solide, elles se fixent sur cette surface. Cette fixation qui correspond à une concentration des molécules d'adsorbant à l'interface est appelée adsorption, par opposition à l'absorption qui est un phénomène de profondeur. La sorption englobe ces deux phénomènes.

Pour les solides microporeux, l'adsorption est quelquefois désignée par le terme de "persorption".

Tout phénomène d'adsorption est exothermique et il s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

L'adsorption physique, due à de faibles interactions, comme les forces d'attraction de VAN DER WAALS, est réversible, peu spécifique et s'accompagne d'une faible variation d'énergie. La chaleur d'adsorption est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction des gaz ($8-10 \text{ kcal.mole}^{-1}$). Cette adsorption est caractérisée par une grande vitesse, généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La désorption est totale et est aussi aisée.

L'adsorption chimique est généralement irréversible et s'accompagne d'une forte variation d'énergie. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques: 20 à 100 kcal.mole⁻¹. La désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en mono- ou multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclue la possibilité de couches multimoléculaires.

C'est avec les gaz que les phénomènes d'adsorption et de la désorption ont été les mieux étudiés.

2. ADSORPTION DES LIQUIDES.

Les charbons actifs sont utilisés depuis longtemps pour les applications en phase liquide, soit pour éliminer, dans un liquide, des impuretés donnant des colorations, des odeurs, des mousses ou gênant des cristallisations, soit pour concentrer ou récupérer un soluté dans un mélange liquide.

Parmi ces utilisations nous citons le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques tels que les herbicides, les insecticides, les phénols, PPDs, ...ect.

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer les charbons actifs par d'autres adsorbants naturels, économiques et efficaces telque les smectites pontées.

2.1 Cas des solutions diluées.

L'adsorption sur un adsorbant (charbon actif ou smectites pontées...) des polluants organiques en solution aqueuse est un domaine qui a été très étudié. Etant donné la faible solubilité de ces polluants organiques, les isothermes sont limitées à un petit domaine de concentration de quelques p.p.m jusqu'au gramme par litre.

2.2 Cinétique d'adsorption.

2.2 Modélisation des isothermes d'équilibre

Dans la mise en œuvre d'un matériau adsorbant et pour le dimensionnement d'un réacteur, il est nécessaire de disposer de la capacité d'adsorption et de la vitesse d'adsorption.

La représentation des isothermes peut s'appuyer sur des modèles à deux, à trois ou à plus de constantes. Les diverses expressions mathématiques empiriques généralement admises pour décrire ces isothermes d'adsorption qui ont été proposées. Ainsi les équations:

2 constantes :

$$\text{Freundlich(F)} \quad q = K_F C^{1/n} \quad (1-1)$$

Ou par analogie, avec l'isotherme en phase gazeuse, celle de:

$$\text{Langmuir(L)} \quad q = q_0 \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1-2)$$

Linéarisable sous deux formes: en $1/q$ en fonction de $1/C$ (forme I)
ou en C/q en fonction de C (forme II).

3 constantes

$$\text{Redlich-peterson (1959) (R.P.)} \quad q = (A C / (1 + B C r)) ; r < 1 \quad (1-3)$$

$$\text{Jossens-Myers (1978) (JM)} \quad q = (q/Hm) \exp(Fm.q.p) \quad (1-4)$$

q : quantité adsorbée: (mole.g⁻¹ ou g.g⁻¹).

K_F et n : constantes de Freundlich.

q_0 et K_L : constantes de Langmuir.

C : concentration de soluté: (g.l⁻¹ ou mole.l⁻¹)

2.3 Cinétique d'adsorption.

Au niveau des particules de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption du soluté, peut être décomposé en plusieurs étapes:

1. diffusion externe qui correspond au transfert du soluté, du sien de la solution à la surface externe des particules.
2. diffusion interne qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
3. réaction de surface qui correspond à l'adsorption du soluté sur la surface du solide.
4. migration en surface qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

Dans le cas d'une adsorption à travers un lit d'adsorbant (adsorption dynamique), une autre étape diffusionnelle peut intervenir : elle correspond à la dispersion axiale dans la phase liquide qui traverse la couche de particules [28].

Chacune de ces étapes peut, dans des conditions données, contrôler le processus global d'adsorption. En principe, on ne peut pas agir sur la diffusion qui a lieu à l'intérieur des particules (étapes 2,3 et 4) car elle est indépendante des conditions de mise en œuvre de l'adsorption.

Par contre, la diffusion externe, peut être négligée dans certains cas. La réaction de surface, est considérée comme très rapide et pour de nombreux auteurs [29,30,31,32], la vitesse d'adsorption en solutions aqueuses de micropolluants organiques par les charbons actifs ou autres adsorbants est limitée, par l'étape de diffusion interne.

De nombreuses équations le plus souvent très lourdes à manier ont été proposées pour le calcul des coefficients de diffusion.

2.4 Théorie de la vitesse d'adsorption.

Il est connu et nous l'avons confirmé dans cette étude, que l'équilibre d'adsorption est assez long à atteindre avec les charbons actifs, en particulier avec les solutions aqueuses de composés organiques volatils. Généralement, il faut plusieurs heures, même avec l'agitation et avec de petites graines d'adsorbants de faibles dimensions.

Il est important de connaître cette cinétique d'adsorption, tant du point de vue pratique pour la mise en œuvre de l'adsorbant (quantité d'argile pontée et temps de contact nécessaire pour obtenir une telle diminution de concentration en micropolluants) que du point de vue théorique (facteurs physiques et chimiques influençant la vitesse d'adsorption, autres que la dimension des particules).

Il est généralement admis que l'acte même d'adsorption (et de désorption) est très rapide et ce qui limite la vitesse de l'adsorption concerne le transfert des molécules à adsorber du milieu liquide vers les particules du solide adsorbant (transfert interparticulaire ou transfert externe) et le transfert de ces molécules au sein des particules de l'adsorbant quand il est poreux (transfert intraparticulaire ou transfert interne).

Le transfert externe est lié à la vitesse de déplacement relative des particules et du milieu liquide et son influence peut donc être négligée dans certaines conditions de mise en œuvre de l'adsorbant (forte agitation des particules). Dans ce cas, seul reste le transfert interne pour imposer la vitesse, transfert interne sur lequel on ne peut plus agir en principe.

Nous nous sommes donc fixés à étudier la vitesse d'adsorption, en évitant de faire intervenir la résistance au transfert externe.

2.4.1 Cinétique du transfert interne.

Le mécanisme de diffusion à l'intérieur d'une particule poreuse adsorbante fait appel à deux modèles:

- Diffusion dans la phase liquide remplissant les pores ou diffusion interne;
- diffusion dans la phase adsorbée ou diffusion de surface;

Pour une particule sphérique, les relations de base, dans ces deux cas, sont les suivantes:

Diffusion dans les pores (D.P.)

$$\chi \cdot D_p \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \chi \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t} \quad (1-5)$$

Diffusion de surface (D.S.)

$$D_s \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-6)$$

C: concentration du soluté dans le fluide, à l'intérieur des pores, à la distance r du centre de la particule, exprimée en grammes (ou en moles) par litre.

q: concentration du soluté dans la phase adsorbée à la distance r, exprimée en grammes (ou en moles) par gramme de solide.

χ : fraction volumétrique des pores.

$$n = \rho_p \cdot q$$

ρ_p : masse volumique de la particule.

D_p : coefficient de diffusion dans les pores ($m^2.s^{-1}$).

D_s : coefficient de diffusion en surface ($m^2.s^{-1}$).

q est relié à C par l'équation de l'isotherme d'adsorption:

$$q = \Phi.(c)$$

En imposant les conditions initiales et finales, l'équation de l'isotherme d'adsorption (généralement du type Langmuir ou Freundlich), la quantité d'adsorbant globalement adsorbée dans la particule de rayon R est donnée par l'expression suivante:

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \cdot \int_0^R q_r \cdot r^2 \cdot dr \quad (1-7)$$

Et en reliant \bar{q} à la concentration dans la phase liquide par:

$$\bar{q} = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (1-8)$$

L'intégration des équations (1-5) et (1-6) n'est possible qu'à l'aide de moyens de calcul assez lourds.

Le problème devient encore plus complexe quand on considère la possibilité de transfert par diffusion parallèle simultanée [33] dans les pores et en surface. Les quelques études faites dans ce domaine montrent que dans certains cas c'est la diffusion dans les pores qui contrôle la cinétique [34] et que dans d'autres cas c'est la diffusion de surface (migration en surface) qui constitue l'étape limitante du processus d'adsorption, en particulier pour les charbons actifs [29, 31, 32].

Cependant des difficultés apparaissent quand on compare les résultats expérimentaux et les courbes cinétiques théoriques.

En particulier, le coefficient D_s serait très dépendant de la concentration et diverses expressions de cette diffusivité ont été proposées afin de retrouver les résultats expérimentaux.

2.4.2 Expression simplifiée de la cinétique d'adsorption.

La résolution des équations cités précédemment est facilitée en admettant des simplifications telles que:

- isotherme d'adsorption linéaire: $q=\alpha.t$.
- concentration constante en cours du temps, dans la phase liquide (cas du bain infini).
- adsorption irréversible.

Avec les hypothèses (a) et (b), les équations (1-5) et (1-6) deviennent formellement identiques à celle qui concernent le transfert de chaleur d'un bain à température constante à une sphère plongée dans ce bain. L'intégration devient classique [29, 30] et conduit à l'expression:

$$E = \frac{\bar{q}_t}{q_0^*} = 1 - \frac{\partial}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_t}{R^2}\right) \quad (1-9)$$

E: représente l'avancement de l'adsorption.

q_0^* : est la quantité adsorbée pour la concentration C_0 du bain infini, c'est la quantité atteinte théoriquement au bout d'un temps infini et qui vaut $q_0^*=\alpha.C$

\bar{q}_t : est la quantité globalement adsorbée au temps t.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1-13)$$

La courbe donnant E en fonction de :

$$\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{R^2}$$

à été indiquée par Eagle et Scott [36].

On montre que pour de faibles temps d'adsorption, plus précisément pour des valeurs de $D \cdot t / R^2$ inférieures à 0,15, on peut écrire :

$$E = 6 \left(\frac{D \cdot t}{\pi \cdot R^2} \right)^{1/2} - \frac{3D \cdot t}{R^2} \quad (1-10)$$

ou même

$$E = \frac{6}{R} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1-11)$$

et pour des temps d'adsorption au contraire très grands :

$$E = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 D}{R^2} \cdot t \right) \quad (1-12)$$

Ces expressions permettent d'atteindre facilement un coefficient de diffusion effectif, D_e . cependant du point de vue expérimental, il est difficile de mesurer q_t en maintenant une concentration C_0 constante.

Par contre, il est relativement simple de faire des cinétiques d'adsorption par la méthode du bain infini. En suivant la variation de la concentration de l'adsorbât dans ce bain, au cours du temps, on détermine les quantités globalement adsorbées, \bar{q}_t , en fonction du temps par la relation :

$$\bar{q}_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (1-13)$$

m: masse de l'adsorbant (g)

V: volume de la solution (cm³).

Dans ce cas, l'expression de l'avancement de l'adsorption se déduit des variations de concentration de l'adsorbât dans le bain par:

$$E = \frac{\bar{q}_t}{q_\infty^*} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} \quad (1-14)$$

Les variables C_0 , C_t , C_∞ , \bar{q}_t , q_0^* et q_∞^* sont explicitées dans la figure N°(1.1), suivante:

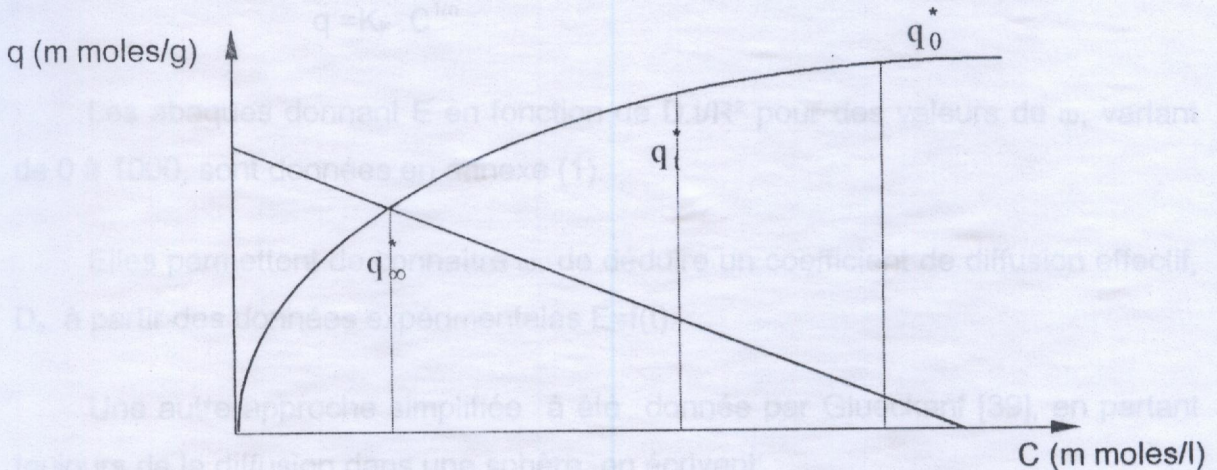


Figure (1.1) : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration

Dans ces expériences avec un bain fini, la simplification (b) ne joue plus et même en maintenant la simplification (a) soit une isotherme linéaire, l'expression de E en fonction du temps est plus complexe que celle que nous avons vue précédemment (relation (1-5)).

Ce cas a été traité par Dryden et Kay [37] à partir des calculs que Patersson [38] avait fait dans le cas de transfert de chaleur dans une sphère plongée dans un bain fini. Une nouvelle variable apparaît celle qui mesure l'état du système au cas du bain infini.

Ces auteurs proposent que le coefficient ω que Paterson avait utilisé dans ces abaques donnant E en fonction de $D.t/R^2$ représentent le rapport de la capacité calorifique de la sphère à la capacité calorifique du bain.

$$\omega = \frac{m.K_f}{V} \frac{C_0^n - C_\infty^n}{C_0 - C_\infty} \quad (1-15)$$

m: Vitesse de l'adsorbant.

V: Volume du bain.

K_F et n: constantes données par l'isotherme de Freundlich de l'adsorbât:

$$q = K_F . C^{1/n}$$

Les abaques donnant E en fonction de $D.t/R^2$ pour des valeurs de ω , variant de 0 à 1000, sont données en annexe (1).

Elles permettent de connaître ω , de déduire un coefficient de diffusion effectif, D_e , à partir des données expérimentales $E=f(t)$.

Une autre approche simplifiée à été donnée par Glueckauf [39], en partant toujours de la diffusion dans une sphère, en écrivant:

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_s - \bar{q}_t) \quad (1-16)$$

q_s : quantité adsorbée à la surface du grain en contact de la solution dans le bain (fini ou infini).

\bar{q}_t : quantité globalement adsorbée au temps t, comme défini plus haut par la relation (1-7) et (1-16).

K: coefficient du transfert relié à un coefficient de diffusion effectif D_e , et au diamètre d_p de la particule par:

$$K = 60 \cdot \frac{D_e}{d_p^2} \quad (1-17)$$

La relation (1-16) exprime en fait une cinétique liée à une différence de potentiel linéaire. Une relation faisant intervenir une différence de potentiel quadratique a été proposée par Vermeulen [40]:

$$\frac{d\bar{q}_t}{dt} = K \cdot \frac{(q_s^2 - \bar{q}_t^2)}{2\bar{q}_t} \quad (1-18)$$

Enfin, certains auteurs considèrent que l'étape d'adsorption proprement dite est en fait une étape déterminante dans la cinétique d'adsorption, en tenant compte du double mouvement des molécules qui s'adsorbent et des molécules qui se désorbent.

Ce double mouvement a été étudié soit en faisant intervenir un mécanisme diffusionnel [40, 41] soit en admettant de classiques lois de cinétique chimique en considérant que l'adsorption est équivalente à une réaction chimique équilibrée. Ce dernier point de vue a surtout été abordé à propos de certaines études de cinétiques d'échanges d'ions avec des résines [42, 43].

Dans ce dernier cas, en admettant que les vitesses d'adsorption et de désorption sont toutes deux d'ordre 1, on arrive à l'expression suivante [44]:

$$q = q_\infty [1 - \exp(-K_a + K_d)t] \quad (1-19)$$

K_a et K_d sont les constantes de vitesse des "réactions" d'adsorption et de désorption.

Parmi ces diverses approches simplifiées de la cinétique de l'adsorption, nous n'avons trouvé d'exemples d'application pratique que dans le cas des relations (2-7) et (2-9) avec Rosene [46] et avec Dedrick et Coll [45]. Dans le cas de l'utilisation des abaques de Paterson [38] avec Dryden et Kay [37] et dans le cas où l'adsorption



3. ADSORPTION DYNAMIQUE

est considérée comme une réaction chimique équilibrée avec Aminou et Coll

3.1. Définition [44].

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé en continu par un courant d'adsorbé [26].

Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorption. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. Dans cette adsorption dynamique l'équilibre est rarement atteint.

3.2. Adsorption sur lit fixe.

Cette méthode est la plus utilisée pour effectuer une opération d'adsorption. Elle consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant et se déroule de manière semi-continue et cyclique. Chaque cycle correspond essentiellement à :

- une adsorption au cours de laquelle la charge est envoyée sur l'adsorbant frais.
- Une désorption (régénération) au cours de laquelle l'adsorbât est débarrassé de l'adsorbant [46] et l'adsorbant est reactivé.

3.3. Evolution de la concentration dans un lit fixe.

Au cours de l'adsorption dans un lit fixe, l'évolution de la concentration se déroule de la manière suivante :

Soit une solution liquide de concentration C_0 à traiter par un adsorbant ayant une hauteur de lit H . L'opération se fait en quatre étapes comme le montre la figure (1-3) et figure (1-4).

3. ADSORPTION DYNAMIQUE

3.1 Définition.

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans du lit d'adsorbant traversé en continu par un courant d'adsorbat [26].

Dans d'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorption. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. Dans cette adsorption dynamique l'équilibre est rarement atteint.

3.2 Adsorption sur lit fixe.

Cette méthode est la plus utilisée pour effectuer une opération d'adsorption. Elle consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant et se déroule de manière semi-continue et cyclique. Chaque cycle correspond essentiellement à:

- une adsorption au cours de laquelle la charge est envoyée sur l'adsorbant frais.
- Une désorption (régénération) au cours de laquelle l'adsorbât est débarrassé de l'adsorbant [46], et l'adsorbant est reactivé.

3.3 Evolution de la concentration dans un lit fixe.

Au cours de l'adsorption dans un lit fixe, l'évolution de la concentration se déroule de la manière suivante:

Soit une solution liquide de concentration C_0 à traiter par un adsorbant ayant une hauteur de lit H . L'opération se fait en quatre étapes comme le montre la figure (1-3) et figure (1-4).

déplacement parallèle, la hauteur H_a de la zone d'adsorption est constante et $dH/dt = 0$.

La figure (1-3a): correspond à l'instant où le liquide (fluide) pénètre dans la colonne. La première couche de bas de l'adsorbant reçoit une solution à concentration C_0 , tend rapidement vers un équilibre avec la charge, la concentration à la sortie $C_a = 0$.

La figure (1-3b): montre qu'à l'instant voisin de l'état précédent, les couches du bas du lit commencent à se saturer progressivement et C_b devient égal ($C_b = \epsilon$) à la sortie du lit.

La figure (1-3c): correspond au temps de rupture (t_r) où la zone d'adsorption atteint l'extrémité de la colonne, c'est à ce moment là qu'on arrête l'adsorption et qu'on passe à la désorption.

La figure (1-3d) correspond au temps de la saturation (t_s), c'est le temps au bout duquel la concentration de l'effluent est pratiquement égale à celle de la charge.

Entre le temps de rupture (t_r) et le temps de saturation (t_s) la concentration varie brusquement [46].

3.4 expression mathématiques.

3.4.1 Equation de SHILOV.

D'après la théorie contemporaine de l'adsorption dynamique on peut concevoir deux étapes:

1^{ère} étape: formation de la zone d'adsorption (la première couche se sature jusqu'à l'équilibre).

2^{ème} étape: déplacement de la zone :

On distingue trois cas de déplacement de la zone d'adsorption (H_a):

déplacement parallèle: la hauteur H_a de la zone d'adsorption est constante a $dH_a/dt = 0$.

Elargissement de la zone d'adsorption $dH_a/dt > 0$.

Contraction de la zone d'adsorption $dH_a/dt < 0$.

Pratiquement, on rencontre plus souvent le cas où le déplacement du front de l'adsorption est parallèle. Dans le cas, on utilise l'équation de Shilov pour un processus réel de la forme $t_r = t_0 + K(H-H_0)$. (1-19)

t_0 : temps nécessaire pour saturation de la première couche.

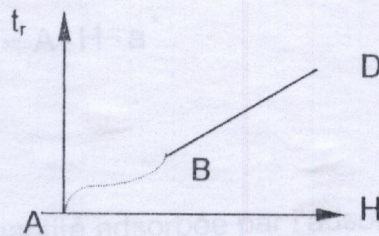


Figure (1.2): Evolution du temps de rupture (t_r) en fonction de la hauteur de lit d'adsorbant (H).

La courbe précédente qui présente l'évolution du temps de rupture (t_r) en fonction de la hauteur de lit d'adsorbant (H), se divise en deux portions;

- la portion AB correspond à la formation de la zone d'adsorption;
- la portion BD correspond à l'équation de Shilov.

Pour un processus idéal, la courbe AD sera une droite et l'équation (1-19) se traduit à la forme suivante:

$$t_r = K.H. \dots \quad [1-20]$$

3.4.1.1 Détermination du coefficient k.

Le coefficient K est calculée théoriquement de la manière suivante: connaissant le temps de rupture (t_r) et la concentration initiale C_0 on pourra déterminer la quantité d'adsorbant introduite dans la colonne.

$$m = \dot{m} \cdot t_r \cdot C_0$$

m : représente la quantité introduite dans la colonne.

\dot{m} : le débit massique du composant inerte (kg/s).

La quantité adsorbée par l'adsorbant est donnée par l'expression suivante:

$$m_1 = A \cdot H \cdot a^*$$

ou:

m_1 : représente la quantité adsorbée par l'adsorbant.

A : la section droite de la colonne (m^2).

a^* : la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de volume de l'adsorbant (kg adsorbat/ m^3).

Figure (1.3): Evolution des concentrations au cours de l'adsorption sur lit fixe en

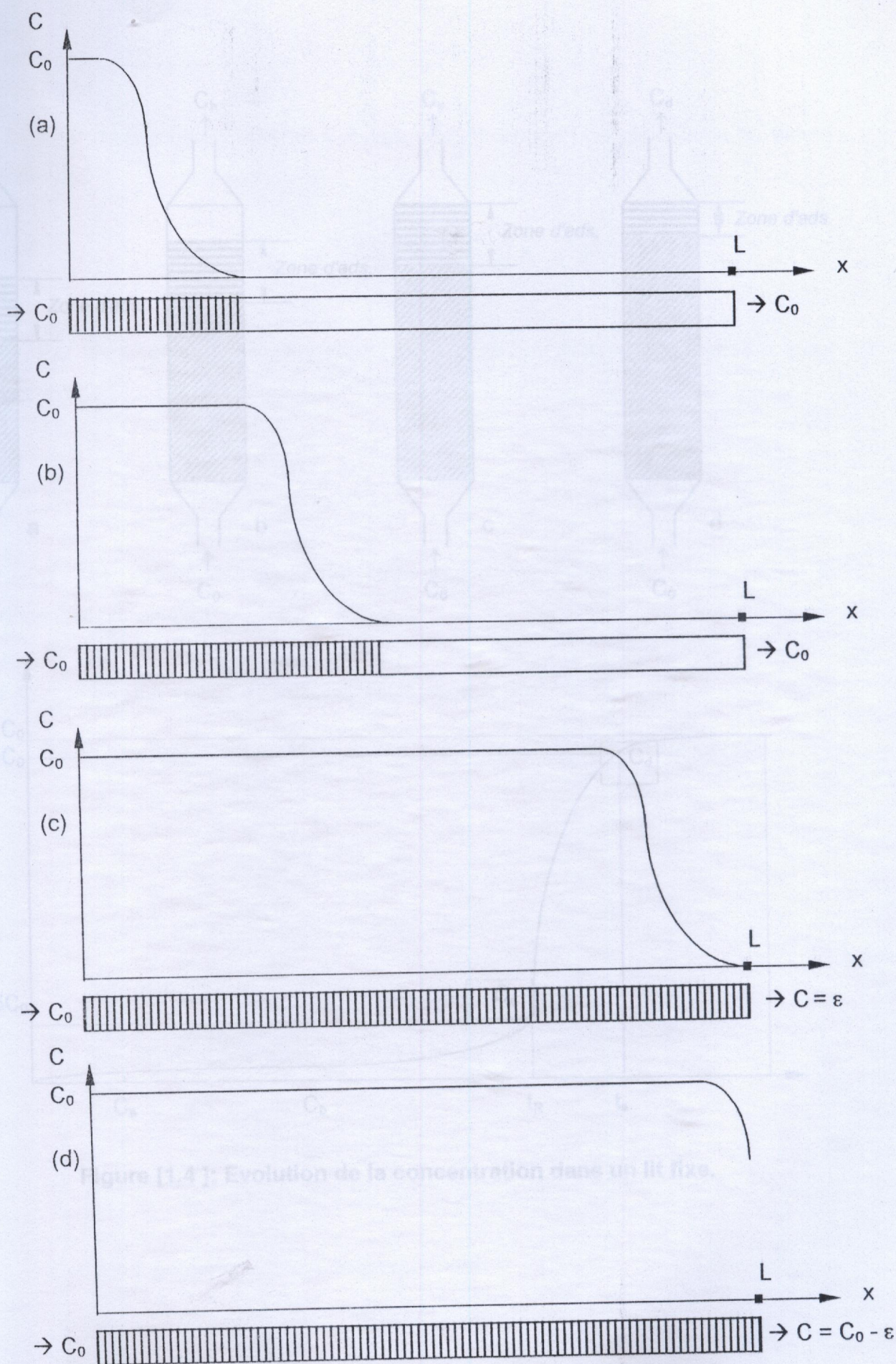


Figure (1.3): Evolution des concentrations au cours de l'adsorption sur lit fixe en

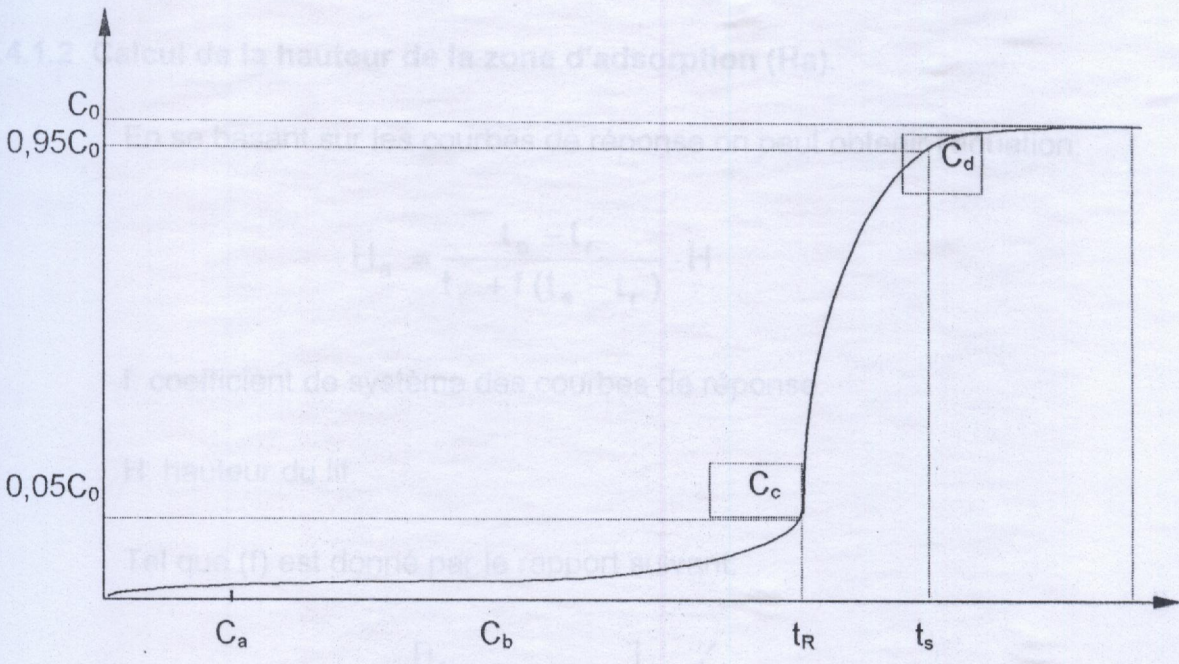
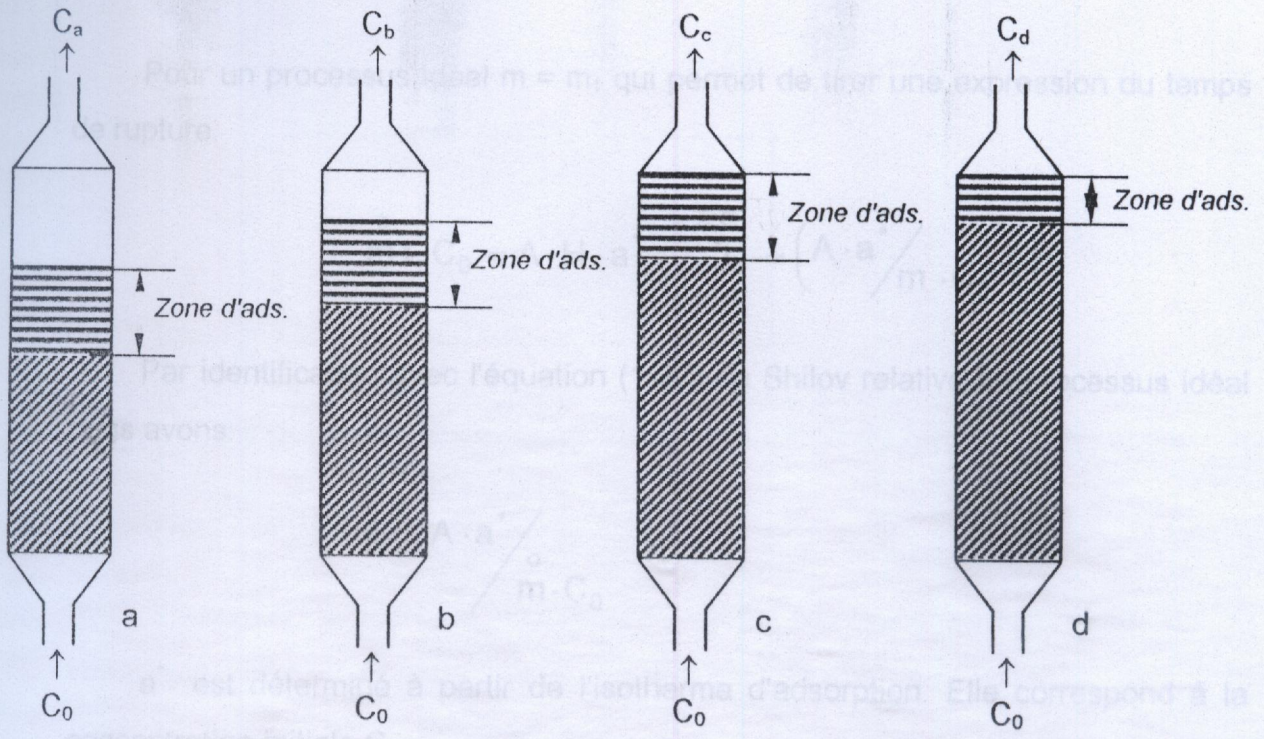


Figure [1.4]: Evolution de la concentration dans un lit fixe.

Pour un processus idéal $m = m_1$ qui permet de tirer une expression du temps de rupture.

$$m \cdot t_r \cdot C_0 = A \cdot H \cdot a^* \quad t_r = \left(\frac{A \cdot a^*}{m \cdot C_0} \right) \cdot H$$

Par identification avec l'équation (1-20) de Shilov relative au processus idéal nous avons:

$$K = \frac{A \cdot a^*}{m \cdot C_0}$$

a^* est déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption. Elle correspond à la concentration initiale C_0 .

3.4.1.2 Calcul de la hauteur de la zone d'adsorption (H_a).

En se basant sur les courbes de réponse on peut obtenir l'équation:

$$H_a = \frac{t_s - t_r}{t_r + f(t_s - t_r)} \cdot H$$

f: coefficient de système des courbes de réponse.

H: hauteur du lit.

Tel que (f) est donné par le rapport suivant:

$$f = \frac{\left[\int_{t_r}^{t_s} (C_0 - C) dt \right]}{C_0(t_s - t_r)}$$

Comme il peut être calculé graphiquement:

Figure (1.6): Evolution de la concentration en fonction du temps de passage.

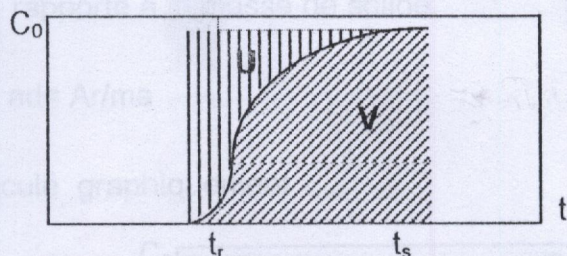


Figure (1.5): Evolution de la concentration en fonction du temps de passage.

Avec : $f=(U/(U+V))$

d'autre part le degré de saturation d'un lit est déterminé par la formule suivante:

$$ds=(H- f.Ha)/H$$

3.4.1.3 L'activité statique a_s :

Par définition l'activité statique (a_s) est la quantité adsorbée jusqu'au temps de saturation (t_s) rapporté à la masse de solide.

$$A_s = A_s / m_a$$

m_a : représente la masse de lit

A_s : est donnée par l'aire représenté dans la figure (1.6)

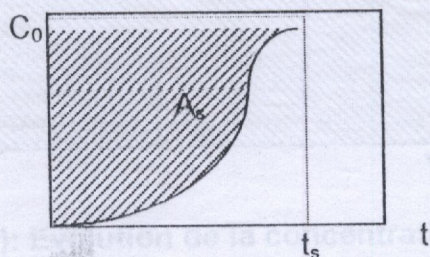


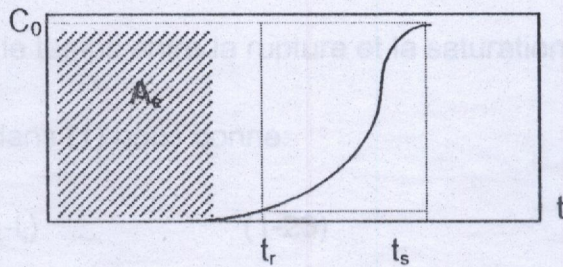
Figure (1.6): Evolution de la concentration en fonction du temps de passage.

3.4.1.4 L'activité dynamique ad:

ad est donnée par le rapport de la quantité adsorbée jusqu'au temps de rupture (t_r), rapporté à la masse de solide.

$$ad = A_r / m_a$$

A_r : calculé graphiquement



Figure(1.7): Evolution de la concentration en fonction du temps de passage.

3.4.2 Equation de MICHAEL:

selon MICHAEL [48], on peut calculer la hauteur de la zone d'adsorption H_a de la manière suivante :

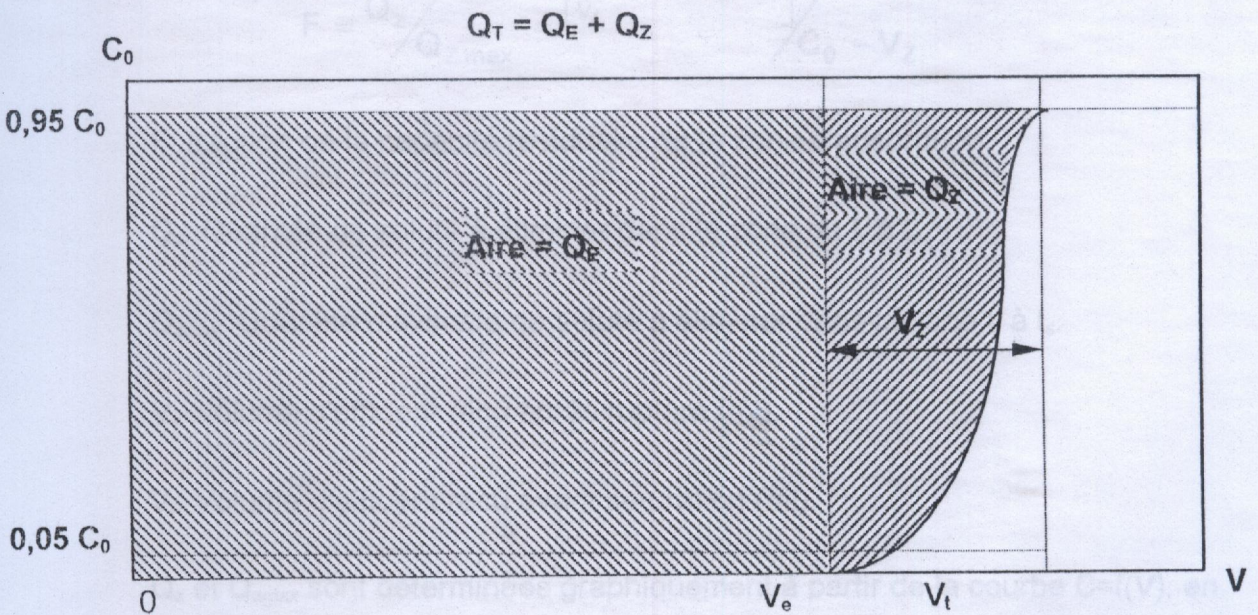


Figure (1.8): Evolution de la concentration du polluant en fonction du volume selon le modèle de MICHAEL [48].

$$H_a = U_z \cdot t_z \quad (1-21)$$

$$U_z = H/(t-t_f) \quad (1-22)$$

avec U_z : représente la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption (cm/s).

t_f : représente le temps de formation de la zone d'adsorption (s).

t_s : représente le temps de saturation.

t_z : représente le temps entre la rupture et la saturation.

l'équation(2) dans (1) nous donne:

$$H_a = (H \cdot t_z)/(t_f - t_r) \quad (1-23)$$

le temps au bout duquel se forme la zone d'adsorption est donné par l'expression suivante:

$$t_f = (1-F) \cdot t_z$$

$$F = \frac{Q_z}{Q_{zmax}} = \frac{\int_{V_e}^{V_t} (C_0 - C)dv}{C_0 \cdot V_z}$$

F: fraction de la capacité résiduelle de la zone d'adsorption.

Q_z : Quantité de soluté à éliminer dans la zone de t_r à t_s .

Q_{zmax} : Quantité maximale de soluté à éliminer dans la zone t_r à t_s .

V_e : volume d'effluent reçu après rupture (ml).

V_t : Volume d'effluent reçu avant saturation (ml).

Q_z et Q_{zmax} sont déterminées graphiquement à partir de la courbe $C=f(V)$, en remplaçant l'équation (4) dans (3) nous obtenons la relation:

$$H_a = (t_r \cdot H) / (t_t - (1-F) \cdot t_z) \quad (1-24)$$

$$t_z = V_z / (U_l \cdot A_s) \quad (1-25)$$

$$t_t = V_t / (U_l \cdot A_s) \quad (1-26)$$

La combinaison des équations (1-24), (1-24) et (1-25) donne:

$$H_a = (V_z \cdot H) / (V_t - (1-F) \cdot V_z) \quad (1-27)$$

3.4.3 Facteurs influençant l'adsorption dynamique:

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption dynamique telles que:

- Hauteur du lit:

Pour une hauteur de lit élevée, le temps de contact entre adsorbât-adsorbant est élevé, d'où un accroissement éventuel du rendement.

- Nature de l'adsorbant:

Les adsorbants, ont un rôle spécifique vis à vis de l'adsorbât, par exemple le gel de silice est un adsorbant énergique de l'eau contrairement au charbon actif qui ne l'est pas car il a une faible affinité pour l'eau [48].

- Granulométrie:

La diminution de la granulométrie a un effet majeur sur l'augmentation du rendement de la colonne [49].

- Vitesse superficielle:

L'augmentation de la vitesse superficielle entraîne une diminution du rendement de la colonne. Par contre du point de vue industrielle, son abaissement est défavorable, pour cela, il faut déterminer une optimale expérimentalement [49].

- Nature de l'adsorbât:

L'adsorbât se fixe sur l'adsorbant selon son affinité, donc la nature de l'adsorbât a un effet important sur le rendement.

- Solubilité:

De nombreuses études [47],[48] ont montré que lors de la diminution de la solubilité d'un corps dans un liquide, l'adsorption par le solide s'en trouve accrue.

1. LES ARGILES PONTEES

Elles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle est assez considérable grâce à l'ensemble des propriétés très particulières :

- capacité de dispersion et de formation des colloïdes
- capacité d'échange cationique (CEC) et anionique (CEA)
- adsorption des corps organiques et minéraux
- le gonflement parfois très important

D'autre part, elles jouent un rôle fondamental en géologie sédimentaire et en agriculture. Ainsi la technologie humaine a mis à profit les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la biochimie.

Parmi ces minéraux argileux on peut distinguer deux classes importantes :

- les montmorillonites dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$
- les vermiculites, la taille des particules excède $2 \mu\text{m}$

La montmorillonite est décrite structuralement à partir de la pyrophyllite figure (Annexe 2), dont le feuillet élémentaire $3\text{SiAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ se compose d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques.

Les argiles pontées

1. LES ARGILES PONTEES:

Elles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle est assez considérable grâce à l'ensemble des propriétés très particulières:

- capacité de dispersion et de formation des colloïdes,
- capacité d'échange cationique (CEC) et anionique (CEA),
- adsorption des corps organiques et minéraux,
- le gonflement parfois très important.

D'autre part, elles jouent un rôle fondamental en géologie sédimentaire et en agriculture. Ainsi la technologie humaine a mis à profit les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la biochimie.

Parmi ces minéraux argileux on peut distinguer deux classes importantes :

- les montmorillonites dont la taille des particules est inférieure à 2 μ .m
- les vermiculites : la taille des particules excède 2 μ .m

La montmorillonite est décrite structurellement à partir de la pyrophyllite figure (Annexe2), dont le feuillet élémentaire $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ se compose d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques.

Dans le feuillet, des substitutions atomiques principalement en couche octaédrique où l'aluminium Al peut être remplacé par un cation divalent, dans la plupart du temps le magnésium. Aussi il existe dans la nature des montmorillonites qui contiennent des traces de fer ou de manganèse CAILLERE et HENIN [51].

Les substitutions atomiques se passent en couches octaédriques où les ions Al, Fe, trivalent se remplacent par l'ion Mg, alors qu'en couche tétraédrique le silicium est remplacé par l'aluminium.

Ces diverses substitutions donnent au feuillet une charge négative compensée par des cations appelés cations compensateurs comme Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ... qui se fixent dans l'espacement interfoliaire. Généralement, les déficits de charge sont élevés pour les vermiculites que dans les montmorillonites.

Les cations compensateurs sont facilement déplacés en présence d'un excès d'une solution saline, d'où le nom des cations échangeables. La capacité d'échange cationique (CEC) détermine le nombre de cation fixé par l'argile à la saturation et s'exprime en meq / 100 g.

Généralement les liaisons interfoliaires sont assurées par des forces électrostatiques, ainsi que les liaisons d'hydrogène entre les atomes d'oxygène du feuillet élémentaire et les protons des molécules d'eau adsorbées.

La force de ces liaisons dépend de plusieurs facteurs, en général du potentiel électrostatique du cation.

2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.

Ces dernières années, de nombreuses recherches se sont succédées dans le seul but de développer une nouvelle génération de matériaux adsorbants à base d'argiles naturelles appelés complexes argileux inorganiques et organo-inorganiques. Celles-ci sont préparées initialement par intercalation d'espèces minérales hydroxymétallique à partir des métaux tels que Al, Fe, ... et ou par de grandes molécules organiques (tensioactifs) entre les feuillets des minéraux argileux gonflants.

2.1 *Complexe organo-argileux.*

Plusieurs études menées sur les argiles, mises en contact avec plusieurs composés chimiques, confèrent aux argiles des propriétés d'adsorption et de gonflement assez considérables.

En 1964, BRINDLEY et al [52] ont étudié que l'adsorption de certains alcools (C_2 à C_{18}) par la montmorillonite et ont montré l'existence de deux séries d'espacement faible (14 \AA à 17 \AA) et d'autres plus importantes (30 \AA à 50 \AA). Celles-ci sont fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule adsorbée.

La première série est interprétée par la présence de deux couches adsorbées parallèlement à la surface du feuillet, tandis que la deuxième série s'explique par la disposition de la chaîne orientée selon un angle plus ou moins grand par rapport à la surface et par des rotations carbone-carbone.

De leur part, FRIPIAT et al [53] ont utilisé des montmorillonites acides et des montmorillonites sodiques et calciques dans l'adsorption des monoamines, des diamines. Les résultats obtenus ont montré que dans la montmorillonite acide, l'adsorption se réalise par l'intermédiaire de l'alkylammonium ou l'alkyldiamonium.

D'autre part, la chaîne carbonée semble être perpendiculaire à la surface du feuillet dans le cas des monoamines, tandis que le plan contenant la chaîne carbonée est parallèle au feuillet pour les diamines.

Ailleurs YARIV et HELLER [54] ont relié l'adsorption de certains amines cycliques et aromatiques l'aniline et le cyclohexylamine qui s'intercalent facilement dans montmorillonite à la différence de pK_b entre les deux amines cités précédemment, du à un phénomène de protonation .

Cette hypothèse de protonation des amines cycliques est bien confirmée par SWOBODA et KUNZE [55] dans les beidellites qui est due à substitution de charge tétraédrique.

De même pour MORTLAND et H. FARMER [56] , les protons générés par la dissociation de l'eau interfoliaire peuvent se partager systématiquement entre deux molécules de pyridine suffisamment proches.

Plusieurs chercheurs pensent que l'acidité de Brønsted, (présence de protons dans l'espace interlamellaire), provient de la dissociation de l'eau coordonnée au cation. Tandis que l'acidité de lewis, semble avoir pour origine le bord des feuillets où la coordinence six de l'aluminium n'est pas satisfaite.

Pour le cas des réactions d'oxydo-réduction, où il y a présence d'un transfert d'électrons qui s'opère entre la molécule adsorbée et la surface, la présence d'un métal à deux degrés de valence dans la couche octaédrique favorise ce type de réactions.

Certains auteurs sont arrivés à conclure que seuls les sites de Brønsted sont responsables de l'initiation de la réaction, Ainsi SALOMON et ROSSER [57] postulent, en effet, la présence d'un radical-anion lors de la polymérisation formé par la cession d'un électron à un site de LEWIS.

Actuellement, on considère que les deux types de sites sont impliqués dans ce genre de réactions. D'où l'idée de créer des pores dans le plan (a, b) des argiles par l'insertion d'espèces minérales (oxydes métalliques), c'est à dire d'essayer de reprendre la notion des tamis moléculaires en la limitant à la bidimensionnalité.

2.2 Complexes smectite-polyhydroxymétalliques:

Ces dernières années, un nombre assez important de travaux ont été publiés sur l'insertion des espèces inorganiques.

En 1980, MORTLAND et PINNIVAIA [58] se sont intéressés à intercaler la silice dans la montmorillonite, la vermiculite et l'hectorite à partir de silicium trisacétylacétonate et de polychlorosiloxanes.

Pour leur part, MU JU SHENG et RICH [59] ont intercalé la montmorillonite par l'hydroxyde d'aluminium de rapport OH/Al compris entre 0 et 1,35 en échangeant au préalable l'argile par les ions Al^{3+} puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ceci leur a permis d'observer une diminution de la CEC en fonction de la quantité d'aluminium fixée due à la présence de polymères $Al(OH)$ chargés.

De son côté PA HO HSU [60] en se basant sur le mélange des solutions d'hydroxydes d'aluminium d'acidités différentes, avec l'argile, pense que les complexes $Al(OH)$ se fixent sur les sites d'échanges de force différentes dans les montmorillonites.

BATES et ses coéquipiers [61], ont obtenu des complexes vermiculite-hydroxyde d'aluminium et ont proposé des formules de polymères interfoliaires de type: $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ ou $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$.

Ce n'est qu'en 1978, LAHAV et al.[62] ont pu avoir des équidistances élevées de l'ordre de 18\AA par l'intercalation des espèces $Al(OH)$ relativement

volumineux qui se transforment au cours du chauffage à 500 °C en "piliers" d'hydroxydes d'aluminium.

- BROWN et NEWMAN en 1973 (63) ont examiné la quantité d'aluminium susceptible d'être fixée après leur insertion. Selon ces auteurs, lorsque le rapport molaire OH/Al de la solution hydroxy-aluminium augmente la quantité de l'aluminium $Al_x(OH)_y$ échangeable diminue.
- Un peu plus tard, MC BRIDE en 1977 (64) ainsi que KARICHHOFF en 1979 concluraient à la fin de leur étude que l'argile pourrait devenir un matériau idéal pour éliminer les composés aromatiques.
- DIB et ses coéquipiers en 1978 (65) ont préparé des mélanges non traités de Kaolinite + argile) qu'ils ont utilisé par la suite comme adsorbants dans l'élimination de certains hydrocarbures aromatiques solubles dans l'eau.

Les résultats obtenus ont montré que l'argile non traité ne peut être dans tous les cas un adsorbant pour éliminer des composés aromatiques en milieu aqueux.

- S. YAMANAKA et G. W. BRIDLEY en 1979 (66) ont publié une étude sur la synthèse d'une montmorillonite hydroxyde de Nickel. Les résultats diffractométriques montraient que l'espacement basal (D_{001}) du produit solide ainsi formé de 14,8 °Å à 100 °C qui croit à 17 °Å durant le traitement par l'éthyle glycol et sous un chauffage à 500 °C.
- BRINDLEY et CHIN-KAO en 1980 (67) discutaient dans leur travaux la formation, la composition et les propriétés des complexes montmorillonites préparés par intercalation des smectites au moyen d'hydroxydes d'aluminium et de magnésium avec des rapports moléculaires OH/Al et OH/Mg respectivement compris entre 0 à 3 et 0 à 2.

Au delà de ces valeurs, l'addition excessivement de NaOH provoque la formation des précipités $Al(OH)_3$ et $Mg(OH)_3$.

- Ailleurs, MING SHIN TZOU en 1983 (68) ont synthétisé de nouveaux types de catalyseurs à base d'argile en intercalant la montmorillonite par des polycations d'hydroxyde de chrome et de fer.

Les résultats publiés montrent que les propriétés physico-chimiques de ces matériaux dépendant du vieillissement et de la température des solutions intercalantes.

Les complexes obtenus se caractérisent par de grandes distances basales de l'ordre de 25 \AA et 17 \AA respectivement pour le fer et le chrome.

- Dans un autre travail, SWAHNEY et ses coéquipiers en 1985 (69) se sont intéressés à l'adsorption en milieu gazeux (azote, air) de trois composés phénoliques (orthométhyl, méthaméthyl et orthochlorophénol) sur la bentonite de WYOMING.

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption et la polymérisation sont beaucoup plus importantes dans l'air que l'azote et que le degré de polymérisation du phénol est réalisé selon l'ordre suivant:

$Fe^+ > Al^+ > Ca^+ > Na^+$ bentonite.

- D'autre part T. WOLF et al en 1986 (70) montraient que les argiles ont la capacité d'éliminer les matières humiques qui peuvent se trouver dans les effluents secondaires issues des traitements biologiques des eaux usées.
- MORTLAND et son équipe en 1986 (71) ont modifié les bentonites de WYOMING par des tensioactifs cationiques à chaînes courtes

(triméthylammonium) et les ont utilisé pour adsorber certaines composés phénoliques.

- Dans un autre travail, cette même équipe en 1986 (72) ont étudié l'adsorption du phénol et ses dérivés chlorés par les complexes triméthyl ammonium.

Les résultats ont montré que le phénol n'est pas totalement adsorbé par ces complexes, contrairement au trichlorophénol fortement fixé.

- KENZU SUZUKI et al. en 1988 (73) intercalaient des oligomères hydroxy-aluminiques en présence d'une solution et d'alcool polyvinylique et constatent que les quantités d'alcool et d'oligomères ajoutées dans les montmorillonites augmentent fortement la porosité du matériau.

- De leur côté KODAMA et ses coéquipiers en 1988 (74) traitaient la montmorillonite avec les solutions polyhydroxy-aluminiques âgées de 18 heures.

- A la même époque PINNAVAIA et ses coéquipiers en 1988 (75) se sont intéressés à utiliser les beidellites et les montmorillonites pontées par les polymères hydroxy aluminique $Al(OH)$ dans l'adsorption de toute la série des chlorophénols (mono-di-tri-tétra et pentachlorophénol) et le degré d'adsorption varie selon la séquence suivante :

Mono - <di- <tri- <tetra-< pentachlorophénol.

- PLEE et FRIPIAT en 1988 (76) ont consacré leur étude au pontage de deux types de smectites (montmorillonite et beidillite) et ont montré que l'influence de la dialyse sur le pontage est considérable puisque l'équidistance basale est fonction du nombre de dialyses effectués.

- A. BELLAOUI et ses coéquipiers en 1990 (77) ont ponté la montmorillonite de Wyoming par polycation de galium. La solution pontante est préparée par titrage d'une solution de nitrate de galium par des quantités appropriées de carbonate de sodium (Na_2CO_3) solide selon le rapport molaire $\text{Na}/\text{Ga} = 2$. Le produit solide formé caractérisé par la diffraction aux rayons X et la méthode de B.E.T.

2.3 Les complexes organo-inorgano-argileux

Les résultats obtenus ont montré que cette montmorillonite pontée présente une distance basale de 19 Å à 200 °C qui décroît à 17,8 Å à 500 °C avec une augmentation de la surface spécifique de 240 M^2/g (200 °C) jusqu'à 290 M^2/g (500 °C).

En Algérie, de nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine, ainsi:

- Z. CHEMAT, en 1991 (78) a intercalé le cétyle triméthyle ammonium de bromure (CTAB) dans deux types de montmorillonites minérales Algériennes et les a testés dans l'adsorption du para-nitrophénol et l'acide picrique en solution aqueuse.
- O. BOURAS en 1992 (79) réussit à préparer des matériaux type "montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ " "montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB".

Les premiers matériaux inorgano-argileux se caractérisent par des distances basales de 19 Å et de grandes surfaces spécifiques ($>200\text{m}^2/\text{g}$) et de bonne stabilité thermique. Les complexes organo-inorgano-argileux très hydrophobes et argonophiles ont été caractérisés aussi par DRX, BET et I.R.

- De leur côté, M. HOUARI en 1992 (80) a effectué une étude sur la calcination à différentes températures de ces complexes et a confirmé la grande stabilité thermique, par la suite, il les a testés dans l'adsorption des chlorophénols. Selon les résultats obtenus, l'efficacité des complexes argileux mixtes est confirmée au même titre que le charbon actif.

- Dans le même axe de recherche, H. ZOUIGHIR en 1993 (81) s'est intéressé à la synthèse de complexes argileux pontés mixtes avec le même polymère $Al_x(OH)_y$ et en faisant varier le tensioactif cationique (chlorure de céthyl triméthyl ammonium (CTAB), chlorure de lauryl diethyl benzyl ammonium (LDB), chlorure de lauryl pyridium (C) et chlorure de lauryl trimethyl ammonium (L.T)).

L'application a été orienté vers l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba. Les résultats obtenus montraient que la matrice (montmorillonites- Al_{13} -CTAB) s'avérait efficace et a été choisie comme meilleur adsorbant puisque le taux d'adsorption a été élevé comparable à celui obtenu avec le charbon actif.

- K. BENKHEDDA et KEDDOURI en 1993 (82) sont arrivés à fixer des chlorophénols et des nitrophénols sur les matrices suivantes: montm- Al_{13} -CTAB, montm- Al_{13} -chlorure benzothonium, montm- Al_{13} -dodécyl benzène sulfonate de sodium (montm- Al_{13} -SDBS) par la suite, elles ont étudiées l'influence du pH sur l'adsorption et ont montré qu'un pH acide favorise d'avantage l'adsorption de ces micropolluants.
- Pour sa part, Y. MAHDI en 1993 (83) s'est intéressé à intercaler la même montmorillonite avec un polycation hydroxyde de chrome et le même tensioactif.

L'application a été orienté vers la purification de l'acide phosphorique de Annaba.

Les résultats obtenus montraient une adsorption de 20 mg de M.O par gramme des complexes montm-Cr-CTAB non calciné.

- S. SAADAoui en 1994 (84) s'est intéressé au pontage de la bentonite par une solution polyhydroxy-Nickel. Les produits obtenus caractérisés par DRX présentaient une distance basale de l'ordre 15,1 °A, des mesures de surface spécifique (BET) de l'ordre de 150 cm²/g stables thermiquement même à la température de la calcination 500 °C. Le complexe inorganique synthétisé (montm-Ni(OH)) traité par le bromure de céthyl triméthyl ammonium (CTAB) a été testé dans l'adsorption du pentachlorophénol. Les résultats réalisés montrent au taux de rétention de l'ordre de 150 µmoles de PCP par grammes de solide.
- Dans les mêmes années; A. BERREZEG et D. GHRIBI (85) ont étudié le pontage de la bentonite de M'ZILA par une solution polymérique à base de titane (PCBT) par la suite, elles ont intercalé un mélange de deux solutions (PCBT et la CTAB). Les essais d'adsorption élevés de l'ordre de 648 µmoles/g pour concentration résiduelle de 5 µmoles/l.
- Ailleurs MAOUI et ses coéquipiers en 1994 (86) se sont intéressés au pontage de la bentonite de Maghnia par des polycations de chrome préparés préalablement. Selon ces auteurs, le pontage de cette argile a conduit à un solide microporeux possédant de grandes surfaces spécifiques de l'ordre de 885 cm²/g et se caractérisent à 500 °C. La matrice montmorillonite-polymère de chrome (montm-Cr(OH)) a été testée dans la réaction catalytique et l'hydrogénation de mono-oxyde de carbone.
- Pour sa part, A. EL MELLOUH en 1995 (87) a consacré son étude à la séparation du citrale à partir d'une huile essentielle.

La séparation a été effectuée sur deux matériaux bentonite-Na, montm- Al_{13} utilisés comme phase stationnaire. D'autres paramètres telles que la hauteur du lit, la nature de la granulométrie de la bentonite ont été examinés.

*De leur côté, I. ALMI et L. ANNOU en 1996 (88) se sont intéressés au problème du mélange xylène de la raffinerie de Skikda. Ainsi, elles ont préparées plusieurs matrices adsorbantes à base de montmorillonite Algérienne et ont montré à la fin que la montmorillonite activée par l'acide sulfurique permettait d'obtenir le plus grand taux de réduction d'oléfine causant cette coloration.

- F. AOUDIA et N. BOUMAHDJ en 1996 (89) se sont intéressés à tester une nouvelle matrice adsorbante à base de kaolinite pontée (kaolinite- $Fe(OH)$) dans l'adsorption dynamique du chloroforme sur lit fixe.

Les résultats obtenus montrent un taux de réduction de 97% et une réduction de concentration de chloroforme jusqu'à 3 mg/l dans les conditions suivantes ($D_c = 1$ cm, $H = 40$ cm, $1 < \varphi < 1,25$ mm et $\varphi_{moy} = 0,6$ ml/min).

- De leur part, N. CHENNOUF et Dj. BELKASS en 1996 (90) se sont intéressées à l'adsorption d'un colorant anionique utilisé dans l'unité textile de Boufarik par les matériaux montm- Al_{13} -CTAB. Dans leur travail, les paramètres pH du milieu et le rapport CTAB/montm- Al_{13} ont été optimisés.

Les résultats des tests d'adsorption du colorant bleu F_3R confirment l'efficacité de ces adsorbants au même titre que le charbon actif.

- L. TAHA et F. HAIRECH en 1997 (91) ont étudié l'adsorption de l'ortho-xylène sur les matrices montm- $Fe(OH)$ -CTAB et montm- $Fe(OH)$. Cette étude a montré de forte rétention adsorbant-adsorbat avec des taux de réduction de 84% et 87% respectivement pour les matrices montm- $Fe(OH)$ -CTAB et montm- $Fe(OH)$.

- M. RAFAI et S. BELKACEM en 1997 (92) ont examiné l'adsorption des deux composés organiques volatils (1,2 dichloroéthane et chlorobenzène) sur les complexes organo-inorgano montmorillonite. La caractérisation de différentes matrices obtenus a été faite par I.R. Les tests d'adsorption sur batch du chlorobenzène montrent que le complexe montm-H⁺ obtenu par traitement à l'acide sulfurique s'avérait très efficace pour éliminer ces composés organiques volatils.
- N. DJAKOUN et Z. TIGRE en 1997 (93) ont consacré leur travail à l'élimination de certains composés phénoliques (phénol et aniline) en milieu aqueux sur des matrices montm-Fe(OH)-CTAB.

L'adsorption sur cet adsorbant a donné des résultats de l'ordre de 55 et 40 μ moles/g respectivement pour le phénol et l'aniline. L'adsorption dynamique du phénol par ascension sur lit fixe pendant une durée de 11 jours a permis d'obtenir un taux de réduction de l'ordre de 60%, une hauteur de la zone d'adsorption $H_a = 4$ cm et une fraction de la capacité résiduelle de la zone d'adsorption $F = 0,5$.

2.4 Travaux sur les colorants.

- M. S EL GHEND en 1995 (94) a étudié l'adsorption de certains colorants (bleu basique 69 et rouge basique 22) à partir de solution aqueuse sur une patte naturelle. Les résultats ont montré que le taux d'adsorption est contrôlé par un coefficient de transfert de masse externe K_s . Celui-ci varie linéairement avec la vitesse d'agitation, la taille des particules de la patte et la masse employé.
- J. LEBEK et W. WLADYSLAW en 1996 (95) ont examiné l'adsorption de quelques colorants textiles (cationiques et anioniques) sur la lignite durant la précipitation de cette dernière. Les résultats obtenus sont de 1,4 g/ 1 g de lignite correspondant à un taux d'élimination de 99,6%.

- Y. S. CHOI et J. H. CHO en 1996 (96) ont étudié l'adsorption du bleu basique sur vermiculite dans le but de décolorer une eau usée.

Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption de la vermiculite augmente avec la diminution de la taille des particules et avec la diminution de la taille des particules et avec l'augmentation de la température et de l'intensité de l'agitation.

Appliqué au traitement des eaux résiduaires textiles, S. KACHA, MS OUALI et S. EL MALEH en 1997 (97) montraient que la bentonite intercalée à l'aluminium a donné des résultats très intéressants puisque la réduction de colorant s'avérait supérieur à 95%.

2.5 Etude des Montmorillonite par la spectroscopie infrarouge (synthèse bibliographique).

José J. FRIPIAT (1994) et al.[98] ont étudié le mécanisme de rétention des polluants organiques et inorganiques par les argiles.

Ainsi le mécanisme d'adsorption de cis- ou bien trans-1,2 dichloroéthylène (CDE ou TDE) à l'état vapeur sur les smectites hydratées (hectorites) saturée par les ions Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{2+} , Ag^{+} et Na^{+} ont été exploitées en mesurant simultanément le taux de rétention des chlorohydrocarbure ainsi que l'établissement des isothermes de désorption d'eau grâce à l'enregistrement des spectres IR des phases adsorbantes.

L'Hectorite hydratée saturée par les cations divalents a pu adsorber environ 55% de CDE et 35% de TDE mieux que ceux saturés par des cations monovalents. Ils ont bien remarquable que la quantité des chlorohydrocarbures adsorbées est fonction de l'état d'hydratation d'espèce interfoliaire de l'argile. Dans le cas ou cette argile hydratée n'adsorbe pas les produits CDE ou TDE, un long dégazage, à température ambiante, ou sous un chauffage à 100 °C a été effectué.

Les bandes caractéristiques d'argile avant et après adsorption du chlorohydrocarbures sont peu comparables.

Le rapport du taux de la quantité d'eau désorbée à la quantité de chlorohydrocarbure adsorbé varie de 0,22 à 0,34.

Le déplacement du centre de gravité de la bande d'hydratation d'eau (de vibrations OH) présente un nombre d'onde assez élevé et la bande de liaison de vibration asymétrique C-Cl présente une fréquence assez petite, ceci a permis de suggérer que la formation des ponts d'hydrogènes entre le (TDE) et l'eau est la seule force qui conduit à l'adsorption et que l'interaction dipôle ne joue pas un rôle important.

Dans l'adsorption, de la majorité de ces constituants inorganiques dans les sols est constitués par la fraction d'argile.

Celle-ci possèdent des surfaces spécifiques très larges, et une structure minéralogique très riche (porteuse) de charges cationiques.

Parmi les composés toxiques dans l'environnement il y les cations des éléments de métaux lourds comme le Cd, Hg ou bien le Pb qui sont facilement échangeables avec les ions Na ou Ca et occupent leurs sites. De plus, les argiles peuvent fixer une très grande classe de molécules organiques à cause de leurs grandes surfaces spécifiques et les interactions de Van der Waals ion-dipôle ou dipôle-dipôle.

Ces interactions résultent de l'effet (synergistique) causé par les polluants inorganiques et par les polluants organiques. Le pourcentage d'argile dans les sols est rarement saturé par les métaux lourds, mais généralement hydraté.

Les interactions intermoléculaires entre les polluants organiques avec les surfaces des argiles minéralogiques peuvent conduire à jouer un rôle crucial

ultérieurement dans les systèmes de transformations chimiques, biologiques, transport et rétention de ces contaminants.

Ceci est spécialement vrai si on considère les composés organiques volatils ou la diffusion dans la phase vapeur est significative.

Récemment, l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et Roman (Bowen et al., 1988) [99] FTIR, gravimétrique (Johnston et al., 1992) [100] et infrarouge à diffusion réflecteur (Aochi et al. 1992) [101]. Ces techniques spectroscopiques sont utilisées pour exploiter les interactions du dimethyl méthyle phosphonate (DMMP) et 1,2-dibrométhane (E.D.B.) qui sont absorbés par les surfaces d'argiles minérales, respectivement Bowen et al. (1988 [99] ont analysé les spectres d'infrarouge qui présente des déplacements de bandes de vibrations du DMMP après adsorption.

Ils suggèrent que la majorité d'interactions entre l'argile minérale et les molécules DMMP sont entraînées (provoqués) par interaction du dipôle ionique de la liaison phosphate-oxygène ($P = O$) avec les espèces cationiques et non pas par l'intermédiaire des sphères hydratées.

Johonston et al. (1992) [100] sont arrivés à conclure que les molécules d'eau au voisinage de la surface de la Montmorillonite sont fortement influencés par le type de cation métallique échangeable de la , molécules d'eau contenues dans l'argile.

Pour leur part, Aochi et al. (1992) [101] ont montré que la constante diélectrique du milieu augmente la structure oblique de EDB qui devient relativement plus stable (moment dipolaire = 0) cette structure est du à l'effet du moment dipolaire. Ils ont indiqués que cette tendance de la structure oblique du EDB et constante dans la pyrophyllite, Smectite, et l'illite mais pas pour les kaollinites. Aussi ils ont suggéré que la rétention préférentielle de la structure oblique de l'EDB dépend généralement de l'exposition des surfaces, de la

disponibilité des espaces micro-mésopore, et des forces attractives opérationnelles avec celle des espaces poreux.

La considération des effets, diélectrique sur la conformation en population de 1,2-dichloroéthanes ont été avancé par Mizushina et al. (1949) [102], [103].

Il a été établi que dans le cas des argiles gonflantes telque les montmorillonites, les composés organiques adsorbés dans les espacements interfoliaires de ces argiles pour donner des complexe organo-argileux (Theng 1974) [104].

De nombreuses réactions d'argiles avec des substances organiques ont été étudiés par Rausell-colom et Serratosa (1987) [105].

Récemment Boyd et al. (1988) [106], Zielke et Pinnavaia (1988) [107] Sawhney et Gent (1991) [108], Michot et Pinnavaia (1990) [108] et Jaynes et Boyd (1990) [108] ont montré que les interactions d'adsorption entre les polluants organiques (e.g halohydrocarbones et les hydrocarbonés aromatiques) et les argiles minérales présentent un facteur très important pour (résoudre) le sort des contaminants organiques quand ils diffusent à travers les sols.

matériels et méthodes d'études

PARTIE

EXPERIMENTALE

- hydroxyde de sodium NaOH (98% NENTECH, U.K. Merck)
- carbonate de sodium Na_2CO_3
- bicarbonate de sodium NaHCO_3 (99% BDH Chemical, Eynand)
- chlorure de fer FeCl_3 (98% Panreesc, Espana)
- nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% cristallisé, E. Fluka)
- NaCl (99% pur, Anetar)
- $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (Chemica)
- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ (prolabo)
- Acide sulfurique (99.5% Fluka AG)

matériels et méthodes d'études

1. MATERIEL ET METHODES.

1.1 Présentation des produit et appareils.

1.1.1 réactifs et produits.

- bentonite brute de Roussel (Maghnia)
- hydroxyde de sodium NaOH (98% NENTECH, U.K., Merck)
- carbonate de sodium Na_2CO_3 .
- bicarbonate de sodium NaHCO_3 (99% BDH Chemical, Eyland).
- chlorure de fer FeCl_3 (98% Pancreac, Espanâ).
- nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, cristallisé, E. Fluka).
- NaCl (99% pur, Analar)
- $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (Chemica)
- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ (prolabo)
- Acide sulfurique (99.5% ,Fluka AG)



- Chlorure d'Aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (99% ,E.MERCK,Cristallisé).
- Bromure de cetyltriméthyl d'ammonium (CTAB) (90% Prolabo).

- Chlorure de cetyltriméthyl d'ammonium (CTAC , Prolabo).

- Pentachlorophénol (99% Chémica)

- Eau distillé.

- bromo-phénol. (98%, Chémica)

- phénol(99.5%, FLUKA, AG)

- Aniline (99%, Chémica)

- chlorobenzène (pur ,Chémica)

- orthoxylène (pur 99%, Chémica)

- Acide benzoïque (pur 99%, Chémica)

1.1.2 Appareils.

- agitateurs mécanique.

- centrifugeuse.

- pompe péristaltique.

- pompe à vide.

- secoueur.

- Etuve.

- pH mètre (cathode au calomel).

- Spectrophotomètre infrarouge IR (FTIR).

- Spectrophotomètre ultraviolet UV.
- Diffraction (DRX).

1.2 Méthode d'étude:

1.2.1 Spectrophotomètre ultraviolet et visible.

L'ultraviolet et le visible permettent le développement des spectres électronique des molécules.

La partie du spectre utilisée en chimie organique s'entend de:

- 200-400 nm pour l'UV.
- 400-800 nm pour le visible.

La concentration des solutions est déterminée par la méthode spectrophotométrique en appliquant la loi de Beer-Lambert suivante:

$$D_0 = \epsilon^* \cdot L \cdot C = \log(I_0/I)$$

avec:

I_0 : faisceau incident.

I : faisceau transmis.

D_0 : densité optique.

ϵ^* : coefficient d'extinction molaire.

L : longueur de chemin optique.

C : concentration.

1.2.1.1 Appareillage.

Toutes nos mesures (trois mesures pour chaque échantillon) concernant les solutions polyhydroxyferrique PCHF fournissant des polycations symbolisés par

Fe(OH), ainsi que la lecture des absorbances des composés organiques étudiés, ont été effectuées par un appareil du type "SPECORD M40" comprenant:

- Une source d'intensité I_0 (lampe de tungstène et de d'érium).
- Un monochromateur (filtre, prisme, réseau).
- Un détecteur.
- Des cuvettes en quartz d'épaisseur $l = 1\text{cm}$.

1.2.1.2 Méthode d'analyse.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé, permet de balayer directement les densités optiques (DO) en fonction de la longueur d'onde, ces densités optiques varient de 0 à 1,7 correspondant à une concentration en micro-polluants ne dépassant pas en général une m.mole/l (produit sous forme de traces).

Nous établissons par la suite la droite représentant la densité optique (DO) au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration (C_i) en $\mu\text{moles/l}$.

La concentration C_x d'une solution inconnue correspondant à la densité DO est déterminée graphiquement par extrapolation.

1.2.2 Spectrophotomètre infrarouge (IR):

La spectrophotomètre (IR) est une méthode d'analyse (classique), qui peut compléter l'étude par la diffraction (D.R.X) car elle permet d'atteindre en plus l'organisation des atomes dans la maille élémentaire, d'autre élément comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette.

En ce qui concerne les produits adsorbés dans l'espace interfoliaire la spectroscopie IR semble beaucoup mieux adapter à l'étude de leur comportement physico-chimique que la diffraction des rayons X.

La préparation des échantillons des silicates a pour but d'obtenir l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la nature et la quantité des produits adsorbés.

1.2.2.1 Appareillage.

Les spectres d'absorption IR sont réalisés entre les fréquences (nombre d'onde) de 4000 et 400 cm^{-1} sur spectrophotomètre IR Philips modèle PU9714 piloté par ordinateur P3202.

Le domaine IR $50 < \mu < 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ notamment à celui de l'infrarouge moyen $100 < \mu < 4000\ \text{cm}^{-1}$ correspond au domaine des états d'énergie vibratoires et rotationnels des molécules en fonction des constantes moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes intra-atomiques, le moment d'inertie autour de certains axes ... etc.

1.2.2.2 Préparation des échantillons.

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons (poudre fines séchée à 40 °C) avec du bromure de potassium KBr à 105 °C.

Ainsi nous broyons 300 mg de KBr pur et sec avec 1 mg du produit solide à étudié . le mélange est comprimé sous vide à température ordinaire, permet d'obtenir une pastille solide transparente. Cette dernière, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau. Les absorptions résultantes sont analysées en fonction du nombre d'onde.

Les échantillons étudiés sont rendus en poudre très fine à l'aide d'un broyage dans un mortier en agate.

1.2.3 Diffractomètre à Rayons X.

1.2.3.1 Généralités.

L'examen aux rayons X peut fournir par diffraction des renseignements importantes. En effet, il révèle la forme cristalline (dimension de la maille élémentaire, position des atomes) et les espèces minéralogiques (calcite, quartz, Feldspah...ect).

L'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse des argiles est celle des agrégats orientées sur des lames en verre qui permet une sédimentation préférentielle des feuillets dans le plan 001. Ainsi le diffractomètre donne des pics intenses et symétriques, dont l'orientation obéit à la loi de BRAG suivante:

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

1.2.3.2 Appareillage.

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque PHILIPS comprenant:

- un générateur PW de tension de 40 Kv et d'une intensité de 30 Ma.
- un goniomètre vertical PW 1840.
- un anticathode en cuivre.
- une fente variable automatique réception 0.1 mm.

Les domaines explorées (2θ): 2 à 70 ° pour les échantillons bruts et purifiés et de 1 à 10° pour les autres échantillons.

1.2.3.3 Préparation des échantillons pour analyse:

Les échantillons étudiés sont rendus en poudre très fine à l'aide d'un broyage dans un mortier en agate.

Les suspensions (0.1% de bentonite dans l'eau distillée) préparées sont déposées sur les lames de verre (3.9/2.6 cm²) initialement lavées et séchées à une température de 100-110 °C. L'étalement de ces suspensions s'effectue lentement après le séchage à l'air libre (24 heures). Nous récupérons par la suite ces lames orientées dans une étuve (40°C) à l'abri des perturbations extérieures.

Par cette méthode, les feuillets montmorillonitiques sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.

1.3 Purification des bentonites.

1.3.1 Traitement préliminaire.

Notre travail consiste à traiter une bentonite Algérienne provenant du gisement ROUSSEL (Maghnia).

La première étape à réaliser est le traitement de ces bentonites dans le but de les débarrasser des impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite, ... etc) et de remplacer tous les cations échangeables de natures diverse par le sodium (bentonites homoioniques sodiques) symbolisées par (montm-Na). Ce traitement préliminaire permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies ($\emptyset < 2\mu\text{m}$).

Le procédé de purification commence par la dispersion d'une masse (m) en grammes de l'échantillon de bentonite dans un volume V (litres) d'eau distillée, soumis à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète des suspensions.

Ces échantillons sont rendus homoioniques sodiques (bentonites - Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

1.3.2 Principe

L'analyse granulométrique a pour objet de déterminer la répartition des diamètres de grains d'une poudre.

Les méthodes par sédimentation sont basées sur la lois de Stockes qui donne la vitesse de chute d'une particule sphérique dans un liquide en fonction:

- du diamètre de la particule.
- de la différence entre les masses volumiques de la poudre et du liquide.
- de la viscosité du liquide.

Le mouvement de particules est uniforme si la résistances subie par celles-ci est équilibrée par leur poids apparents.

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_m - \rho_l) g = 6 \pi \eta r v \quad \rightarrow \quad V = 2r^2 (\rho_m - \rho_l) g / 9 \eta$$

$$V = d^2 (\rho_m - \rho_l) g / 18 \eta$$

Ou:

g: l'accélération de la pesanteur.

d: le diamètre de la poudre.

ρ_m et ρ_l : les masses volumétriques de la poudre et du liquide.

η : les viscosité dynamique du liquide.

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

Par un calcul simple, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction bentonitique dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide de cette pipette.

Après chaque prélèvement nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que nécessaire.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en siphonnant par l'orifice de la pipette nous recueillons la fraction initialement inclus dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant entraîner, par turbulence, les fractions situées en dessous de cette orifice.

1.3.3 Purification et élimination des sels résiduels.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation du solide devient très difficile. Pour cette raison, nous procédons à une séparation par ultracentrifugation.

Au vu de cette opération, nous constatons que même la fraction colloïdale (la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$) contient encore des impuretés sous forme de cristobalite, quartz et probablement de calcite.

Par cette méthode, nous récupérerons uniquement la montmorillonite, la couche gonflante sus-jacente du solide, que nous symboliserons dans la suite par Mont-Na.

2. SYNTHÈSE DES SOLUTIONS PONTANTES.

2.1 polyhydroxy aluminique cationique (PCBA).

La préparation de la solution polymérique appelée PCBA fournissant des polycations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{17}$ a été décrite antérieurement par O. BOURAS (79).

La polymérisation de l'ion Al^{3+} est réalisée selon les conditions opératoires suivantes:

*. Un rapport molaire OH/Al = 1,8

*. Une concentration finale en aluminium = 0,1 M

*. L'âge du PCBA = 48 heures

Dans cette synthèse, nous procédons à la titration de la solution de chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) de concentration 0,5 M par une solution hydroxyde de sodium (Na OH) de 0,225 M à l'aide d'une pompe peristaltique fonctionnant à débit discontinu (goutte à goutte) de 1,5 ml/min.

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution d'aluminium est réalisée par agitateur muni d'une tige en verre afin d'éviter la surcalinité locale des solutions et surtout la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide $[Al(OH)_3]$.

2.2 Polyhydroxy ferrique cationique (PCHF):

Dans la suite de notre travail, nous appellerons toutes les solutions synthétisés par "PCHF", et les polycations hydroxy-ferriques correspondant par "Fe(OH)". Ceux-ci sont préparées grâce à la titration d'une solution de nitrate ferrique de concentration 0,4 mole/l par des solutions basiques différents de NaOH; Na_2CO_3 , et de $NaHCO_3$ de concentration de 0,2 mole/l selon un rapport molaire OH/Fe varie de 0-2, avec une concentration finale en fer égale à 0,2 mole/l.

Le titrage est effectué avec un débit de 0,6 ml/mn à l'aide d'une pompe péristaltique. Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution de fer est réalisée par un agitateur mécanique muni d'une tige en verre afin d'éviter la suralcalinité locale et surtout la formation de l'hydroxyde de fer solide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Toutes les solutions "PCHF" préparées ont été suivies et contrôlées quotidiennement. Ainsi, nous avons examiné l'évolution de la longueur d'onde, du pH et de la couleur en fonction du temps de vieillissement de ces solutions.

3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES INORGANO-MONTMORILLONITE.

Le but de ce travail est de synthétiser des complexes montmorillonitiques pontés caractérisés par de grandes distances basales et stables thermiquement.

3.1 Préparation du complexe inorgano (*Montm-Al₁₃*).

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation de ce complexe ont été optimisées antérieurement par O. BOURAS (79) qui sont :

- L'âge du PCBA = 48 heures
- Un rapport molaire Al/Montm - Na = 4 m.moles/g
- Concentration finale en aluminium = 0,1 M
- Suspension argileuse = 0,5 %

Les suspensions montmorilloniques (0,5%) ont été bien homogénéisées pendant une heure avant qu'elles soient titrées goutte à goutte (8,1 ml/mn) à l'aide d'une pompe péristaltique par les solutions PCBA âgées de 48 heures sous agitation mécanique rapide et continue.

A la fin de titration, nous laissons les montmorillonites en contact des polymères Al_{13} pendant 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Le mélange est soumis à une filtration sous vide afin de récupérer les complexes montmorilloniques déjà flocculés.

Après filtration sous vide et plusieurs lavages à l'eau distillée (5 fois) les montmorillonites intercalées sont séchées dans une étuve à $40^{\circ}C$ pendant 4 à 5 heures.

Les complexes inorgano-montmorillonites obtenus sont symbolisés par (Montm- Al_{13}).

3.2 Préparation du complexe inorgano (Montm-Fe(OH)).

Les conditions opératoires ci-dessous sont utilisées pour préparer les matrices montm-Fe(OH):

- Rapport molaire OH/Fe= 2
- Rapport Fe/Mont = 0-50 m .moles/g
- Age des solutions PCHF = 4 heures (après chauffage à reflux)
- Concentration finale de Fe = 0,2 M
- Suspension argileuse = 0,5%

Par analogie, nous avons effectué un pontage selon les rapports Fe/Montm =(0-50)m.moles/g et en maintenant constants les autres paramètres.

Nous préparons une suspension montm-Na à 1% que nous soumettons à une bonne agitation et que nous titrons par la suite goutte à goutte avec le PCHF à l'aide d'une pompe péristaltique selon un débit de 10,8 ml/min.

A la fin du titrage et après un repos de 2 heures, nous filtrons sous vide cette suspension floculée immédiatement après nous effectuons plusieurs lavage à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des polycations ferriques en excès.

Le complexe argileux symbolisé par Montm-Fe (OH) obtenu est séché à 40°C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure par les produits organiques volatils.

3.3 Préparation des solution de tensioactif (CTAC et CTAB).

Les tensioactifs cationiques que nous avons utilisé sont le chlorure de trimethyl-ammonium-(CTAC) connu commercialement dans l'industrie sous le nom de dehyquet A et existe sous forme liquide dont la substance active est de 24 à 26% ,et le bromure de céthyl triméthyl-ammonium- (CTAB) .

- La formule chimique $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15} - \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{X}$, X=Cl et Br

- masse moléculaire de CTAC et CTAB est respectivement 319,45 et 363.9 g/mole.

- la concentration micellaire critique (CMC) du CTAC et CTAB est respectivement $0,85 \times 10^{-3}$ mole/l et $0,89 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Nous avons préparé une solution suffisante de ce tensioactif ayant une concentration de 2 g/l que nous avons homogénéisé avant utilisation.

3.4 Synthèse du complexe argileux mixte.

Le but de cette partie est la préparation des complexes à la fois hydrophobes et organophiles.

Le complexe Montm-Me(OH)-TA (Me: Al₁₃, Fe(OH) et TA: CTAC, CTAB) est réalisé selon les conditions suivantes :

- Un rapport molaire TA/(Montm - Me(OH)) = 5 mmole/g
- Suspension (Montm-Me(OH)) = 0,5 %
- Solution (TA) de concentration C₀ = 2 g/l

Après avoir homogénéisé la suspension du complexe Montm-Me(OH) (0,5%) pendant environ 1 heure, nous la titrons par la solution de TA à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 8,1 ml/min et sous agitation mécanique.

A la fin de la titration, l'agitation est suivie pendant 3 heures. Le complexe obtenu est filtré sous vide et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la description de l'excès de tensioactif qui existe sous forme de mousse. Les produit ainsi obtenus Montm-Me(OH)-TA sont séchés à 40°C pendant 24 heures et sont récupérés pour les testes d'adsorption ultérieures.

3.5 Activation acide.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique comme deux agent d'activation. Ainsi, nous mélangeons 30 grammes des échantillons Bentonitique (Maghnia) avec 300 ml d'acide chlorhydrique (7N) et (2N) pour H₂SO₄ à une température de 70°C pendant une durée de 2 heures.

Nous maintenons l'agitation pendant toute la durée choisie afin d'éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux.

4. ISOTHERMES D'ADSORPTION.

4.1 Adsorption sur batch.

4.1.1 Adsorption des micropolluants en solution aqueuse.

L'étude de l'adsorption des composés organiques en solution dans l'eau présente un cas particulier de l'adsorption des mélanges binaires. Sur le plan pratique, elle correspond au cas très important de la dépollution des eaux polluées par les composés organiques volatils (COVs).

Nous avons étudié un certain nombre de composés organiques dont le choix a été motivé, d'une part, par leur caractère plus ou moins nocif et, d'autre part, par le problème de la facilité de leur dosage dans l'eau utilisant la spectrométrie ultraviolet qui constitue une méthode de dosage relativement commode, l'eau étant un solvant transparent dans l'ultraviolet.

Dans ces conditions, les agents organiques présentent un spectre U.V. très net peuvent être aisément dosés. C'est le cas en particulier des dérivés aromatiques tels que les dérivés du benzène. Il se trouve que de nombreux dérivés du benzène sont justement des agents en pollution industrielle, tels l'o-xylène, le chlorobenzène, l'acide benzoïque, le bromophénol, le phénol, le pentachlorophénol et autres.

Cette étude de l'adsorption des solutions aqueuses diluées des composés aromatiques comprendra deux parties:

- a) L'adsorption sur batch de ces micropolluants (cités - dessus)par les matrices argileuses suivantes traitées préalablement et préparées par pontage:

Mont-Me(OH), Me(OH) (Al₁₃ ou Fe(OH)) Mont-Me(OH)-TA, TA(CTAB
CTAC), Mont-H⁺.

Pour plus d'informations sur l'efficacité, nous nous sommes proposés de tester l'adsorption de ces polluants sur charbon actif commercial dans les mêmes conditions de laboratoire.

b) Adsorption dynamique sur lit fixe du pentachlorophénol classé comme produits organique secondaire issue de la désinfection (PPDs) , considéré comme micropolluant très dangereux même à l'état de traces.

4.1.2 Domaine de concentrations.

Le spectrophotométrie que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques en fonction de la longueur d'onde. Ces densités optiques varient entre 0 et 2 . Pour les dérivés benzéniques que nous voulions étudier, les coefficients molaires d'adsorption, ϵ , varient entre 970 et 7800 [109] au maximum de la bande d'adsorption utilisée qui se situe entre 260 et 530 nm.

4.2 Méthode de dosage.

4.2.1 Etalonnage des solutions.

La même méthode est utilisée pour tous les composés étudiés, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de laquelle, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celle-ci sont par la suite analysées par la spectrophotométrie ultraviolet. Nous établissons alors la droite représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration C_i .

On trouve bien la droite représentée par la relation classique:

$$DO = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Nous avons obtenu des spectres très nets caractérisés par des λ_{\max} et de ϵ_{\max} , que nous pouvons comparer avec ceux de la littérature. Les différentes valeurs sont indiquées dans le tableau (2.1):

Tableau (2.1): Valeurs de λ_{\max} et de ϵ_{\max} pour les différents composés organiques étudiés .

Composés	λ_{\max}) _{th} (nm)	ϵ_{\max}) _{th} m ² .mol/l	λ_{\max}) _{exp} (nm)
o-xylène	265	199,5	256
Chlorobenzène	258	134,8	257
Acide benzoïque	270	114,8	273
Bromophénol	275	275,4	270
Phénol	245	130	269.7
Penta Chlorophénol	302	416,8	219.3
Aniline	234,5	143	229.6

4.2.2 Etablissement des isothermes.

En général, nous avons utilisé des solutions mères de concentration différentes.

Ces solutions mères sont préparées en grande quantité étant donné le nombre important de mesures à faire sur les différents types d'adsorbants utilisés, pour cette étude d'adsorption en solution aqueuse diluée.

Dans une série de petits flacons de 250 ml, nous introduisons une masse (m) d'adsorbant, variant de 0 à 1 g, à laquelle nous ajoutons un volume (100 ml) de solution de concentration connue. Ces flacons sont fermés et laissés pendant un temps de contact moyen (6 heures) sous agitation. L'étude de l'influence du temps de contact, nous a montré que l'équilibre d'adsorption est généralement atteint pour tous les produits après 6 heures de contact.

Nous prélevons alors, une certaine quantité de la solution surnageante, que nous filtrons et que nous analysons par spectrométrie ultraviolet dans les memes conditions de travail, ceci nous permet d'avoir la concentration à l'équilibre C_{∞} .

4.2.3 Calcul des quantités adsorbées.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit adsorbé. En effet, si (m) grammes d'adsorbant sont mis en contact avec un volume V(ml) d'une solution de concentration C_0 , la quantité de produit adsorbée exprimée en μ moles ou (mg) par de solide adsorbant est donnée par:

$$q = (C_0 - C_{\infty}) \cdot (V/m)$$

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenu en traçant la courbe:

$$q = f(C_{\infty})$$

Pour différentes valeurs de m cette isotherme représente la capacité d'adsorption de la montmorillonite- pontée vis-à-vis d'un tel composé.

4.2.4 Influence du temps de contact:

L'étude de l'adsorption d'une solution d'un composé dans l'eau par un tel adsorbant nous a permis de voir l'influence du temps de contact sur les quantités adsorbées.

L'étude à été menée de manière à déterminer les quantités du composé adsorbé depuis la mise en contact jusqu'à 24 heures. La quantité adsorbée des composés étudiés est pratiquement la même que celle adsorbée à partir de 6 heures. Cela est obtenu en traçant $C_{\infty} = f(t)$ ou bien $q = f(t)$. Ainsi nous pouvons estimer que l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 6 heures de contact.

4.3 Adsorption dynamique sur lit fixe du PCP par le complexe (mont-Al₁₃-CTAB):

Dans une série de burette de volumes 50 ml et de diamètre extérieur 1,1 cm, Couvertes par du papier aluminium, nous avons placé les grains d'adsorption (montm-Al₁₃-CTAB) et diamètre \varnothing (mm) selon la hauteur désirée.

La solution polluante synthétique de PCP de concentration initiale de 40 μ moles/l passe à travers ce lit d'adsorbant par percolation grâce à une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 0,2 ml/mn. Les solutions traitées à la sortie de la colonne sont analysées par la spectrophotométrie ultraviolette à la longueur d'onde appropriée ($\lambda = 219,5$ nm).

Dans cette partie de notre travail, nous avons tenu étudié les paramètres suivants:

Tableau(2.2): Paramètres des tests d'adsorption dynamique étudiés.

Granulométrie \varnothing (mm)	hauteur du lit H (cm)	masse d'adsorbant m(g)
$0.63 < \varnothing < 0.8$	10	5
$0.8 < \varnothing < 1$	28	10
$1 < \varnothing < 1.25$	48	21
		31.5

Nous signalons à ce passage que le lit fixe a été réalisé par plusieurs couches superposées d'adsorbant montm-Al₁₃-CTAB et des billes de verres de 1 mm de diamètres.

4.3.1 Techniques expérimentales.

4.3.1.1 Conditions opératoires générales.

Comme indiqué dans la figure (2.1), le montage expérimental consiste à faire passer la solution synthétique de PCP (40 $\mu\text{moles/l}$) à travers le lit fixe.

Les conditions utilisées dans cette manipulation sont les suivantes:

- Hauteur de la colonne $H = 50 \text{ cm}$.
- diamètre externe de la colonne $D = 1,1 \text{ cm}$.
- débit de passage $Q = 0,2 \text{ ml/min}$.
- diamètre de grains de l'adsorbant "montmorillonites- Al_{13} -CTAB" varié.
- le rapport massique bentonite/billes = 1 (g/g).

Trois techniques citées ci-après ont été utilisées dans ces essais d'adsorption dynamique du PCP.

a) Première technique.

Dans cette méthode, nous avons placé les grains l'adsorbant "montm- Al_{13} -CTAB" selon une hauteur ($H = 10 \text{ cm}$) entre deux couches de billes de verre ($h = 2 \text{ cm}$) comme le montre la figure (2.1) concernant les essais (1) et (2).

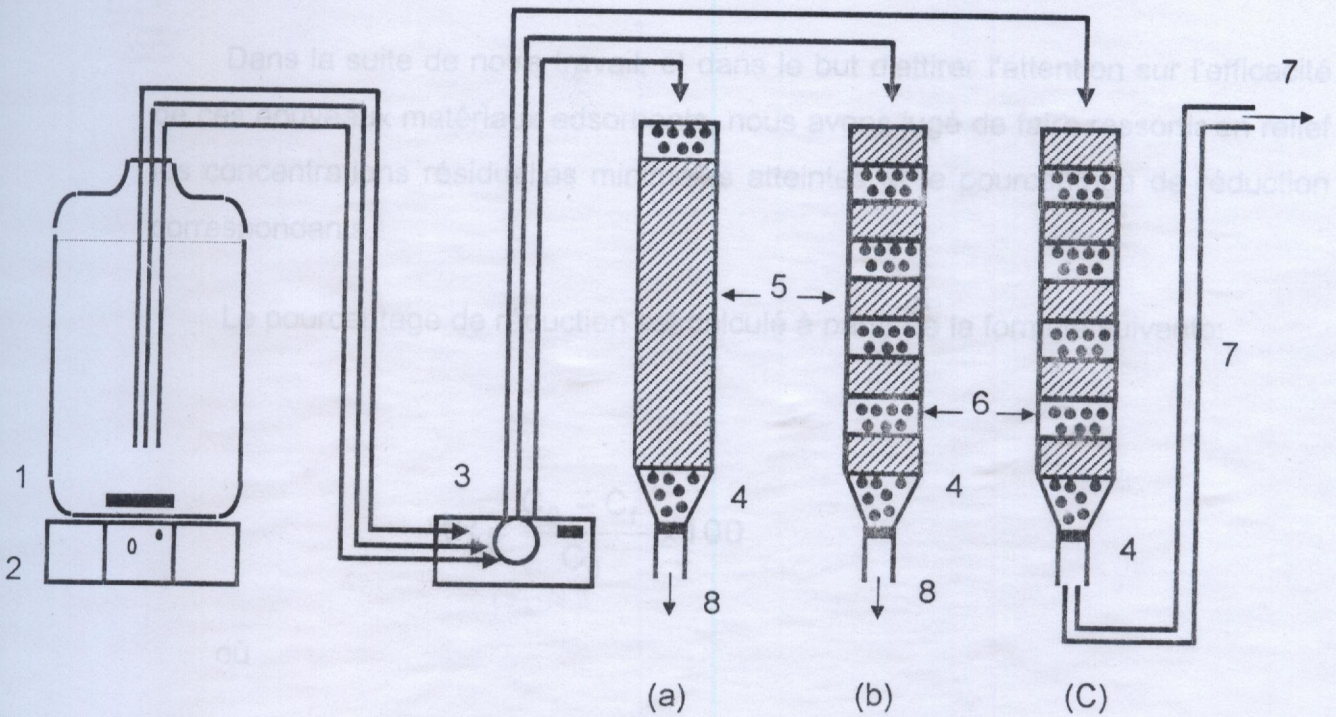
b) Deuxième technique.

Comme l'indique la figure (2.1) concernant les essais (3) et (4), le lit est préparé par plusieurs couches superposées d'adsorbant montm- Al_{13} -CTAB et les billes de verre, selon un rapport massique adsorbant/billes = 1 (g/g).

c) Troisième technique.

Dans cet essai, nous nous sommes proposés d'ajouter en plus à ce montage un tuyau à la sortie de la burette comme le montre la figure (2.1) dans les essais (5) et (6).

4.3.1.2 Essai d'adsorption dynamique du PCP.



- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1- Bâche d'alimentation | 5- Bentonite |
| 2- agitateur électromagnétique | 6- Billes de verre |
| 3- pompe péristaltique | 7- tuyau |
| 4- Lit adsorbant | 8- Prise d'essai |

Figure (2.1) : Dispositif d'adsorption du PCP sur lit fixe de Mont-Al¹³-CTAB.

c) Troisième technique.

Dans cet essai, nous nous sommes proposés d'ajouter en plus à ce montage un tuyau à la sortie de la burette comme le montre la figure (2.1) dans les essais (5) et (6).

4.3.1.2 Essai d'adsorption dynamique du PCP.

Dans la suite de notre travail, et dans le but d'attirer l'attention sur l'efficacité de ces nouveaux matériaux adsorbants, nous avons jugé de faire ressortir en relief les concentrations résiduelles minimales atteintes et le pourcentage de réduction correspondants.

Le pourcentage de réduction est calculé à partir de la formule suivante:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

où

C_0 : représente la concentration initiale.

C_f : représente la concentration finale de soluté.

Tableau (2.3): Conditions opératoires des essais d'adsorption dynamique du PCP sur lit fixe de montmorillonites-Al₁₃-CTAB.

Essais	Essai I	Essai II	Essai III	Essai IV	Essai V	Essai VI
Diamètre externe de la colonne (cm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Débit de passage Q(ml/mn)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
m (g)	10	10	5	5	31.5	21
H (cm)	10	10	10	10	48	28
Ø (mm)	1 < Ø < 1.25	0.63 < Ø < 0.8	0.8 < Ø < 1	0.63 < Ø < 0.8	0.8 < Ø < 1.25	0.6 < Ø < 0.8
Rapport massique argile/billes(g/g)	1	1	1	1	1	1

On utilise comme des L₂S₃ d'hydrolyse des solutions (0.1 Fe³⁺) pour l'obtention des polymères d'hydroxyde de Fe(III).

Des différentes quantités de bases utilisées sont ajoutées au solution 0.2 M Fe Cl₃ ou bien Fe(NO₃)₃·9H₂O afin d'obtenir un rapport molaire OH/Fe dont la gamme est comprise entre 0 et 2.5 tout en évitant la phénomène de précipitation. Ces solutions intercalaires solées des bases hydroxydiques obtenues sont barbotées par de l'azote afin d'éliminer les gaz CO₂ piégés.

Il est bien remarquable qu'avec l'augmentation du rapport OH/Fe la couleur des solutions change du jaune (OH/Fe = 0) vers le brun foncé (OH/Fe > 1) en passant par l'orange (OH/Fe = 0.5).

Ce changement de la couleur est due principalement à la continuité de la réaction de polymérisation [110].

Lorsque la base utilisée est le chlorure ferrique, nous remarquons une précipitation des hydroxydes à partir de la valeur OH/Fe = 1.5 qui augmente rapidement avec l'augmentation du rapport molaire OH/Fe.



résultats et discussions

1. CARACTERISATION DES SOLUTIONS POLYMERIQUES (PCHF):

1.1 Etude des solutions polyhydroxy ferriques par l'UV-vis.

Les bicarbonates de sodium, les carbonates de sodium et la soude sont utilisés comme des bases d'hydrolyse des solutions du Fer(III) pour l'obtention des polymères d'hydroxyde de Fe(III).

Des différentes quantités de bases utilisées sont ajoutées aux solutions (0,2 M Fe Cl₃ ou bien Fe(NO₃)₃.9H₂O) afin d'obtenir un rapport molaire OH/Fe dont la gamme est comprise entre 0 et 2,5 tout en évitant le phénomène de précipitation. Ces solutions intercalantes salées des bases hydroxyferriques obtenues sont barbotées par de l'azote afin d'éliminer les gaz CO₂ piégés.

Il est bien remarquable qu'avec l'augmentation du rapport OH/Fe la couleur des solutions change du jaune (OH/Fe = 0) vers le brun foncé (OH/Fe > 1) en passant par l'orange (OH/Fe = 0,5).

Ce changement de la couleur est due principalement à la continuité de la réaction de polymérisation [110].

Lorsque la base utilisée est le chlorure ferrique, nous remarquons une précipitation des hydroxydes à partir de la valeur OH/Fe = 1,5 qui augmente rapidement avec l'augmentation du rapport molaire OH/Fe.

Les spectres d'absorption électroniques des solutions salées (de nitrate et de chlorure) montrent que pour toutes la gamme du rapport molaire OH/Fe, comprise entre 0 à 2 et après un âge de vieillissement de 24 heures sous les conditions normales de laboratoire donnent les valeurs de $\lambda_{max} = 870 \pm 30$ nm, celles-ci augmentent en fonction du rapport molaire OH/Fe. Comme le montre les valeurs dressées dans le tableau (2.4) ci-après.

Ainsi, nous remarquons que les valeurs λ_{max} sont proche de 900 nm pour les valeurs du rapport OH/Fe compris entre (1,5 à 2) qui avoisine celle de Saltman Spiro Ball [111] .Ceci nous permet de conclure que nos solutions intercalantes possèdent des espèces polycationiques de même nature que ceux préparés par Spiro et al;[110].

Tableau(2.4): λ_{max} (nm) des solutions ferriques hydrolysées, et variation de pH pour les différentes rapport $n = OH/Fe$, solution âgées de 24 h à T=25°C sans dégazage , cellule 1 cm.

OH/Fe	Na ₂ CO ₃						NaHCO ₃						NaOH					
	FeCl ₃			Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O			FeCl ₃			Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O			FeCl ₃			Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		
	λ_{max}	pH _i	DO _i	λ_{max}	pH _i	DO _i	λ_{max}	pH _i	DO _i	λ_{max}	pH _i	DO _i	λ_{max}	pH _i	DO _i	λ_{max}	pH _i	DO _i
0	810	-	-	810	-	-	810	-	-	810	-	-	810	-	-	810	-	-
0,5	878,2	1,44	0,069	830,6	1,56	0,076	878,2	1,45	0,052	830,6	1,61	0,058	878,2	1,76	0,044	877,2	1,29	0,073
1	878,2	1,59	0,087	877,2	1,65	0,093	878,2	1,60	0,071	877,2	1,69	0,075	878,2	1,78	0,060	877,2	1,65	0,076
1,5	878,2	1,76	0,104	877,2	1,81	0,112	878,2	1,72	0,086	877,2	1,77	0,093	878,2	1,80	0,078	877,2	1,79	0,083
2	878,2	2,10	0,108	877,2	2	0,115	878,2	1,84	0,090	877,2	1,90	0,096	878,2	1,83	0,083	880,3	1,93	0,0906

1.2 Influence de l'âge de vieillissement sur les solutions polymériques PCHF (non dégazées):

Les solutions polymériques polyhydroxyferriques sont préparées à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ajoutant des quantités appropriées de carbonates de sodium (Na_2CO_3), bicarbonate de sodium NaHCO_3 et NaOH à deux solutions: nitrates de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 0,1 M) ou de chlorure de fer (FeCl_3).

L'objectif étant d'obtenir des solutions pontantes d'hydroxyferriques avec différents rapports molaires $n = \text{OH}/\text{Fe}$ qui varient de 0 à 2 moles d'ions OH^- par mole d'ions Fe^{+3} .

Dans un premier lieu, ces solutions ne sont pas dégazées et nous nous sommes intéressés à étudier de la variation de la densité optique en fonction de l'âge de maturation.

Pour cela; nous avons effectué des balayages en utilisant le spectrophotomètre UV-visible dans l'intervalle (400 - 900 nm).

Les spectres obtenus par balayage sont illustrés dans les Figures (2.2) et (2.3) pour les solutions PCHF préparés à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivement, et les résultats correspondant représentent la variation de pHi et DOi en fonction des rapports molaires n ; sont dressés dans le tableau (2.4).

L'examen de ces figures montre clairement que toutes les solutions intercalantes présentent deux bandes d'absorption nettement distinctes.

La première présente un maximum d'absorption aux alentours de 830 nm et la deuxième aux environs de 878 nm.

Les faibles rapports molaires ($n = 0,5$) donnent un maximum qui se situe à $\lambda_{\text{max}} = 787,2\text{ nm}$, surtout pour les solutions polymériques préparés à partir de (Na_2CO_3) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Avec l'augmentation du rapport molaire, la couleur des solutions change du jaune vers l'orange brun-foncée comme il a été signalé précédemment. Cette longueur d'onde maximale se déplace vers 878 nm qui devient majoritaire par rapport à $\lambda_{\max} = 830$ nm.

D'autre part, la densité optique augmente en fonction de l'augmentation du rapport molaire (n) comme le montre les spectres suivants.

FIGURE (2-3) Spectres d'absorption UV-Vis des solutions PHE fraîches.
a) Na_2CO_3
b) NaHCO_3
c) NaOH

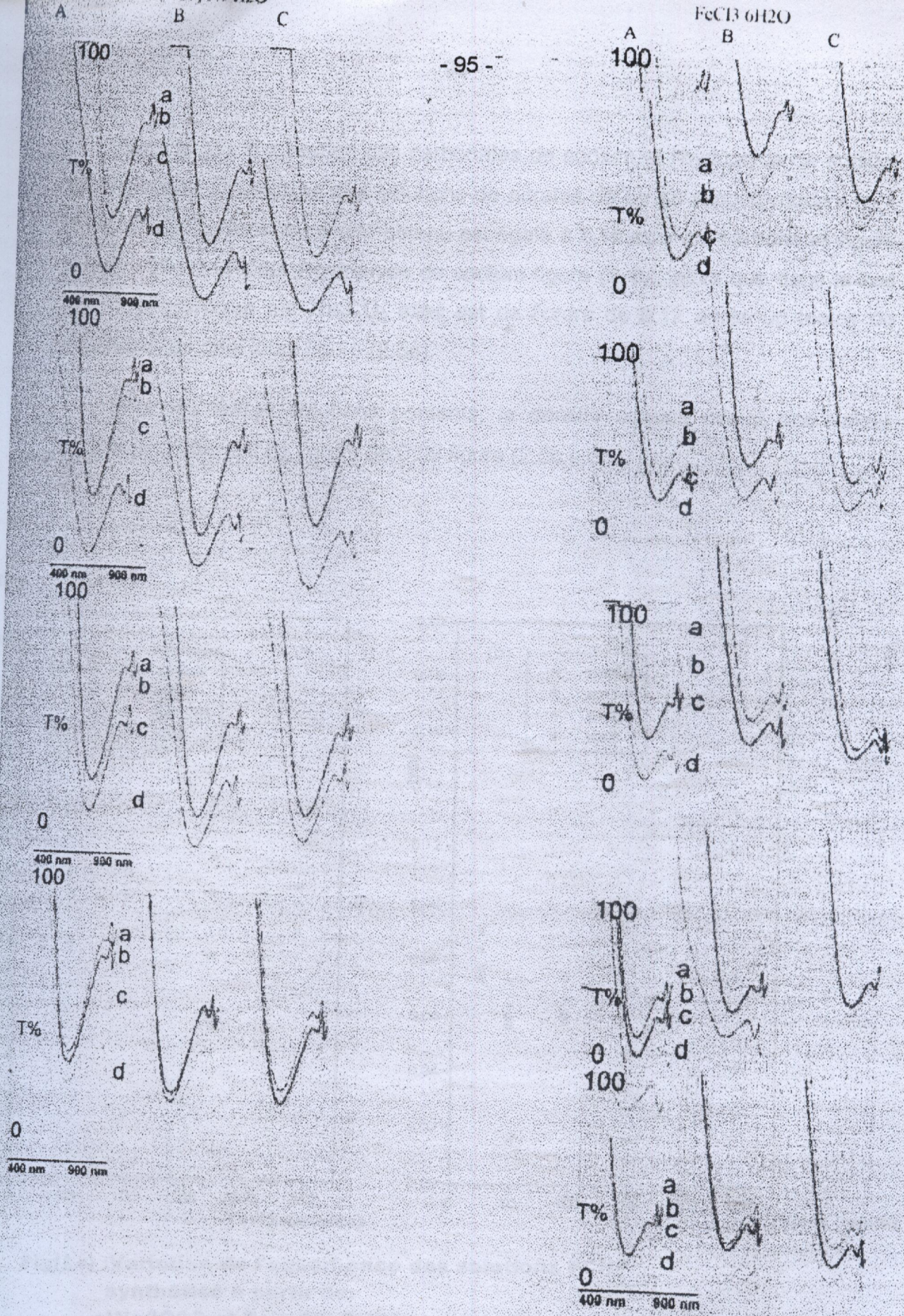
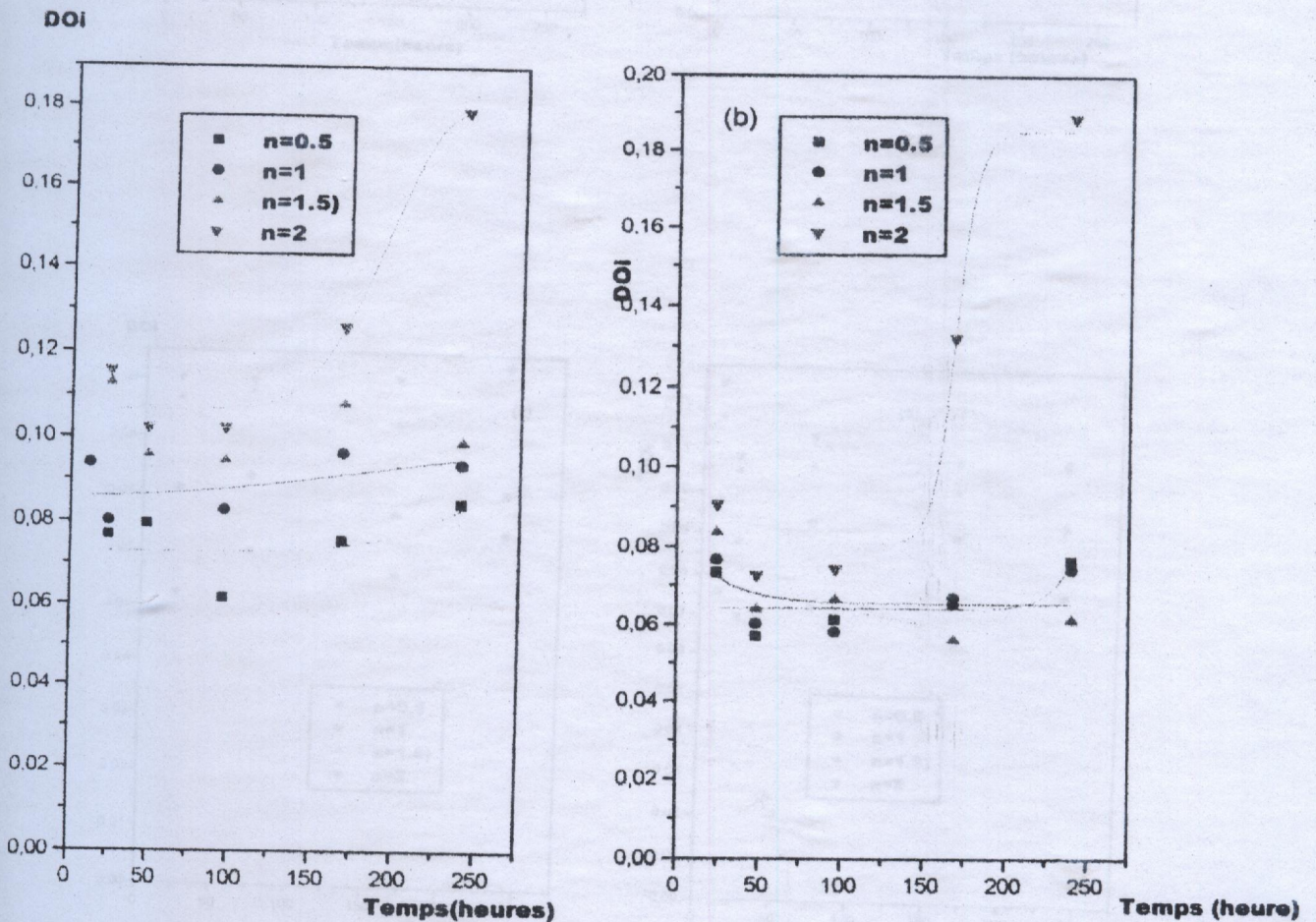


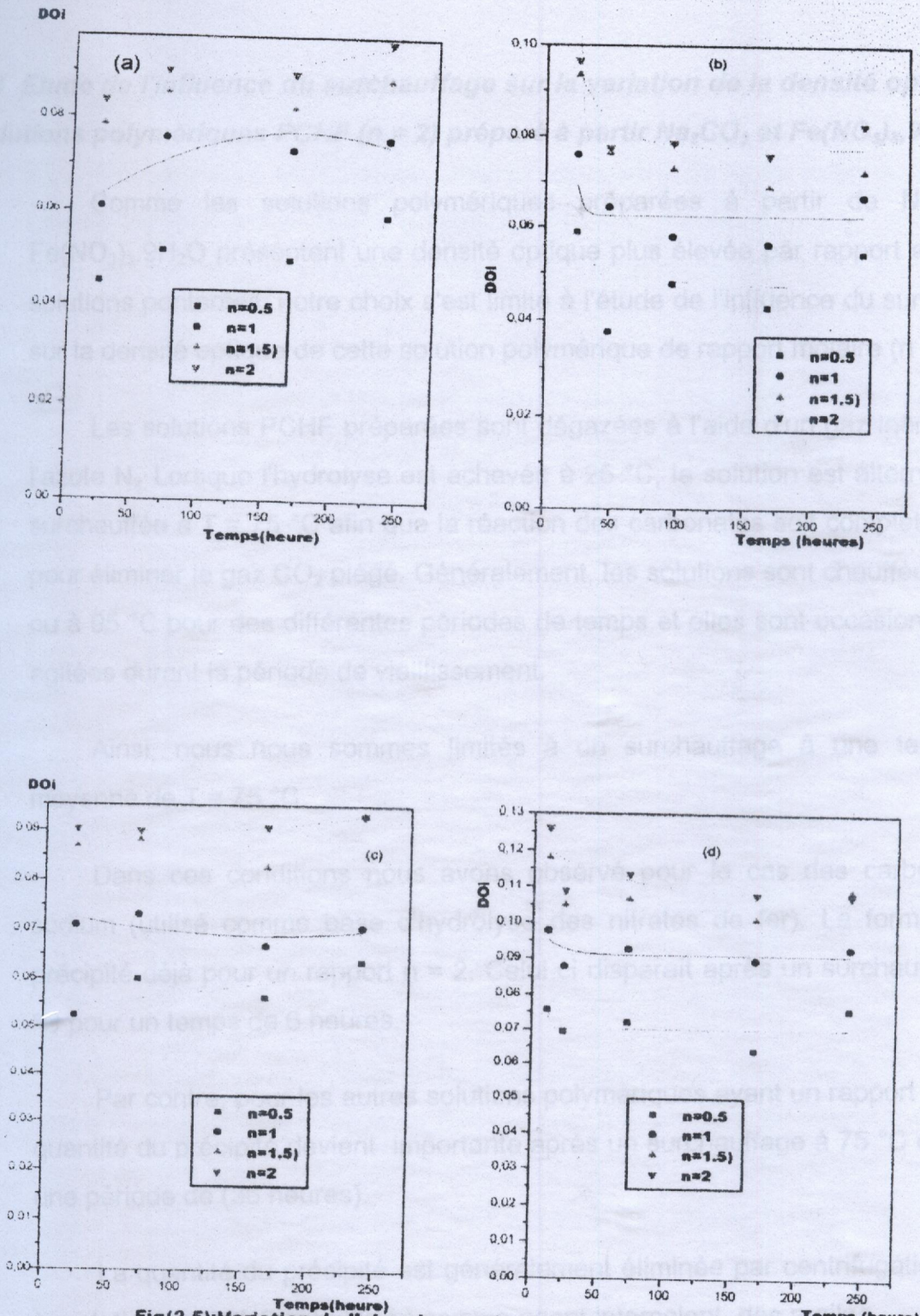
FIGURE (2-3) : Spectres d'absorption UV-VIS des solutions PCHF fraîches :
a) $n=2$, b) $n=1.5$, c) $n=1$, d) $n=0.5$.
A) Na_2CO_3
B) NaHCO_3
C) NaOH

Dans le cas d'utilisation des carbonates de sodium et l'hydroxyde de sodium comme bases d'hydrolyse des solutions de nitrates de fer de rapport molaire ($n = 2$), la densité optique maximale obtenu est égale à 0,18 pour les carbonates figure (2.4a), et de 0,19 pour l'hydroxyde de sodium figure (2.4b), alors que dans le cas du FeCl_3 hydrolyse par Na_2CO_3 elles est de l'ordre de 0,12 après un temps de maturation de neuf jours figure (2.5a).

Pour les autres solutions pontants, la densité optique atteint une valeur maximale seulement de l'ordre de 0,09 figure (2.5b,c,d) .



Fig(2.4) :Variation de l'absorbance des solutions PCHF synthétisé à partir de:
a) Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
b) NaOH et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Fig(2.5):Variation de l'absorbance des solutions PCHF synthétisées à partir de:
a)NaOH et FeCl₃, b)NaHCO₃ et Fe(NO₃)₃·9H₂O
c)NaHCO₃ et FeCl₃, d)Na₂CO₃ et FeCl₃

1.3 Etude de l'influence du surchauffage sur la variation de la densité optique des solutions polymériques PCHF ($n = 2$) préparé à partir Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

Comme les solutions polymériques préparées à partir de Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ présentent une densité optique plus élevée par rapport aux autres solutions pontantes, notre choix s'est limité à l'étude de l'influence du surchauffage sur la densité optique de cette solution polymérique de rapport molaire ($n = 2$).

Les solutions PCHF préparées sont dégazées à l'aide d'un gaz inerte tel que l'azote N_2 . Lorsque l'hydrolyse est achevée à $25\text{ }^\circ\text{C}$, la solution est alternativement surchauffée à $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$ afin que la réaction des carbonates soit complète et aussi pour éliminer le gaz CO_2 piégé. Généralement, les solutions sont chauffées à $60\text{ }^\circ\text{C}$ ou à $95\text{ }^\circ\text{C}$ pour des différentes périodes de temps et elles sont occasionnellement agitées durant la période de vieillissement.

Ainsi, nous nous sommes limités à un surchauffage à une température moyenne de $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions nous avons observé pour le cas des carbonates de sodium (utilisé comme base d'hydrolyse des nitrates de fer). La formation d'un précipité déjà pour un rapport $n = 2$. Celui-ci disparaît après un surchauffage à $75\text{ }^\circ\text{C}$ pour un temps de 6 heures.

Par contre, pour les autres solutions polymériques ayant un rapport $n = 2,5$; la quantité du précipité devient importante après un surchauffage à $75\text{ }^\circ\text{C}$ et pendant une période de (36 heures).

La quantité du précipité est généralement éliminée par centrifugation lorsque la solution de PCHF est utilisée comme agent intercalent des argiles.

1.3.1 Solutions non dégazées:

A travers tous ces résultats obtenus (tableau 2.5), nous remarquons que la densité optique de la solution polymérique ($n = 2$, surchauffée à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$), non dégazée varie légèrement de 0,11 au début du chauffage à 0,13 après 4 heures de surchauffage.

Tableau (2.5): Variation de DO_1 de la solution polymérique ($n=2$) non dégazée, préparé à partir de Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps de chauffage à reflux ($T=75^{\circ}\text{C}$).

t_i (h)	0	1h,15mn	1h,30mn	2h	4h
λ (nm)	810	878.2	878.2	878.2	878.2
DO_1	0.1146	0.1154	0.128	0.128	0.137

1.3.2 solutions dégazées:

Pour la solution polymérique de rapport ($n = 2$) préparé à partir (Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dégazage avec N_2 pendant 5 minutes, chauffée à reflux jusqu'à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 6 heures, les résultats sont dressés dans le tableau (2.6).

La densité optique augmente progressivement à partir de 0,17 après une heure de surchauffage ($T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) est atteint finalement sa valeur maximale de l'ordre de 0,9 après 4 heures et cela pour un âge de vieillissement de 2 heures figure (2.6a). Avec l'augmentation de l'âge de vieillissement au delà de 2 heures, la DO reste pratiquement constante. Au delà de ce temps la valeur de la DO chute pour un âge de 10 jours. Cette chute devient considérable après un temps de vieillissement de 14 jours figure (2.6a).

La solution polymérique PCHF ($n = 2$ traiche dégazée à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), surchauffé à $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ montre une diminution de pH de la solution de 2 à 1,21

Tableau (2.6): L'influence du chauffage à reflux sur la DO de la solution polymérique (n=2), préparé à partir de $(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 après dégazage avec N_2 .

T_{ii} (h)	0	0.5	1	1H10mn	1H40mn	2	2H30mn	4H	5H	6H
pH _i	2.54	2.00	1.77	1.68	1.34	1.33	1.25	1.25	1.22	1.21
λ_{max} (mn)	810	878	878.2	878.2	878.2	878.2	878.2	878.2	878.2	878.2
DO _i			0.1692	0.1990	0.244	0.33		0.9169		

Tableau (2.7): Variation de la densité optique en fonction de l'age de vieillissement de la solution polymérique (n=2) préparé à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 chauffée à $T=75^\circ\text{C}$.

DO _i 10 Jours	0.1798	0.1875	0.1912	0.2011	0.1781	0.1425	0.1168	0.1168
DO _i 14 Jours	0.1258	0.1219	0.1276	0.1370	0.1238	0.1275	0.0701	0.0624

1.3.3 Variation du pH des solutions polymériques PCHF.

Dans le tableau (2.4), nous présentons les valeurs de pH des solutions polymériques PCHF fraîches en fonction des rapport molaires (n).

Ainsi nous notons une légère augmentation des pH en fonction de l'augmentation des rapports n, tandis que la longueur d'onde d'absorption maximale reste pratiquement constante et elle est de l'ordre de 878,2 nm.

La solution polymérique PCHF (n = 2 fraîche dégazée à $T= 25^\circ\text{C}$), surchauffé à $T = 75^\circ\text{C}$ montre une diminution de pH de la solution de 2 à 1,21

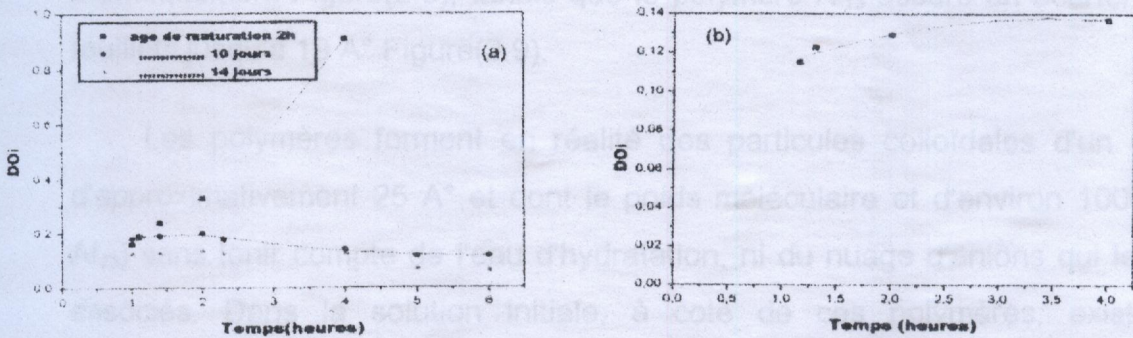
(tableau (2.6)), après 6 heures de surchauffage .

2. MECANISME D'INTERCALATION

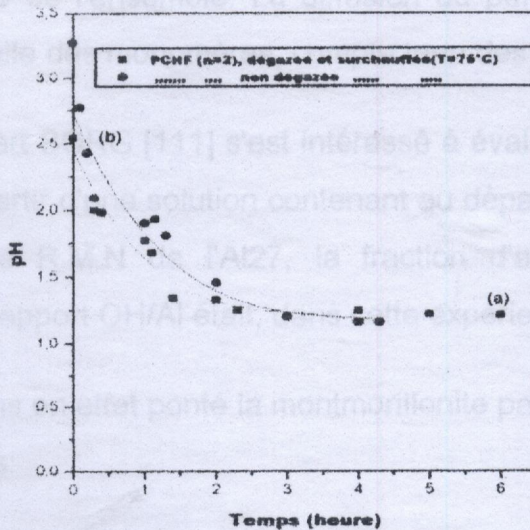
Avec l'augmentation de la durée du surchauffage, cette diminution en pH s'accompagne d'une augmentation très rapide et d'une façon presque linéaire de la densité optique pour la même longueur d'onde d'absorption maximale de 878,2 nm, Ces résultats sont illustrées sur la figure (2.7a). Et pour les solutions fraîches non dégazés Figure (2.7b).

2.1 Etude par diffraction D.R.X des montmorillonites $Mt(OH)$

En se basant sur tous ces résultats, nous remarquons qu'il est relativement très avantageux d'utiliser les carbonates de sodium comme base d'hydrolyse.



Fig(2.6):Influence du chauffage sur la DOI des solutions PCHF(n=2), préparées à partir de Na_2CO_3 et $Fe(NO_3)_9H_2O$
a) solution dégazée, chauffée à $T=75\text{ }^\circ C$.
b) solution non dégazée, chauffée à $T=75\text{ }^\circ C$.



Fig(2.7):Variation du pH de la solution PCHF (n=2) synthétisée à partir de Na_2CO_3 et $Fe(NO_3)_9H_2O$

2. MECANISME D'INTERCALATION.

Arrivé à ce niveau de notre travail, il semble important de proposer, sur la lumière des résultats précédents, un mécanisme plausible pour expliquer le pontage d'une montmorillonite par les polymères polyhydroxymétalliques.

2.1 Etude par diffraction D.R.X des montmorillonites-Me(OH).

Il semble en effet bien que seuls les polymères Fe(OH) sont susceptibles de fournir des équidistance basales très élevées de l'ordre de 30 Å stables thermiquement Figure(2.8), tandis que le polymère Al₁₃ assure un écartement des feuillets jusqu'à 19 Å Figure(2.9).

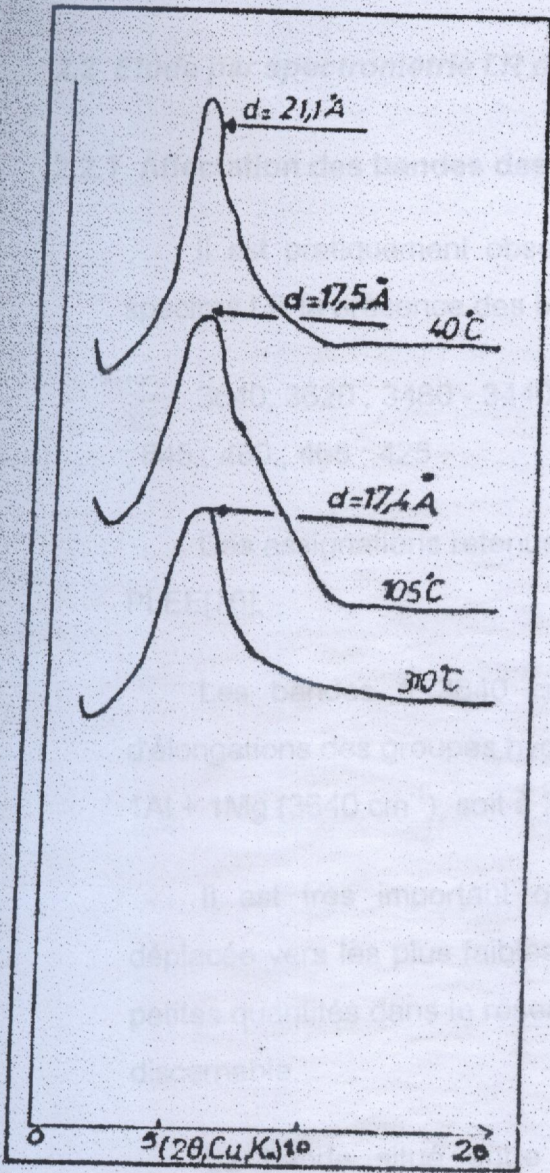
Les polymères forment en réalité des particules colloïdales d'un diamètre d'approximativement 25 Å et dont le poids moléculaire est d'environ 1000g (pour Al₁₃) sans tenir compte de l'eau d'hydratation, ni du nuage d'anions qui leurs sont associés. Dans la solution initiale, à côté de ces polymères, existent des monomères dont le poids moléculaire est de deux ordres de grandeur plus faible. Les polymères ainsi que les monomères peuvent diffuser dans l'espace interlamellaire des tactoïdes en déplaçant les ions de sodium qui assuraient l'électroneutralité de l'ensemble. La diffusion du polymère est cependant retarder par rapport à celle des monomères, compte tenu des différences de taille.

Pour sa part BORG [111] s'est intéressé à évaluer la variation de la proportion relative d'Al₁₃ partir d'une solution contenant au départ 0,23 mole/l en mesurant par la spectroscopie R.M.N de l'Al²⁷, la fraction d'aluminium contenue dans les polymères. Le rapport OH/Al était, dans cette expérience de 1,6.

Nous avons en effet ponté la montmorillonite par un hydroxyde d'aluminium de rapport suivants:

$$\text{OH/Al} = 2, \quad \text{Al/Argile} = 4 \text{ m mole/g.}$$

المجلة
 20.m.mole/g



(a)

FIGURE (2-9): Raie d001 de la montm-Al(OH) montrant l'influence de la temperature sur distance basale

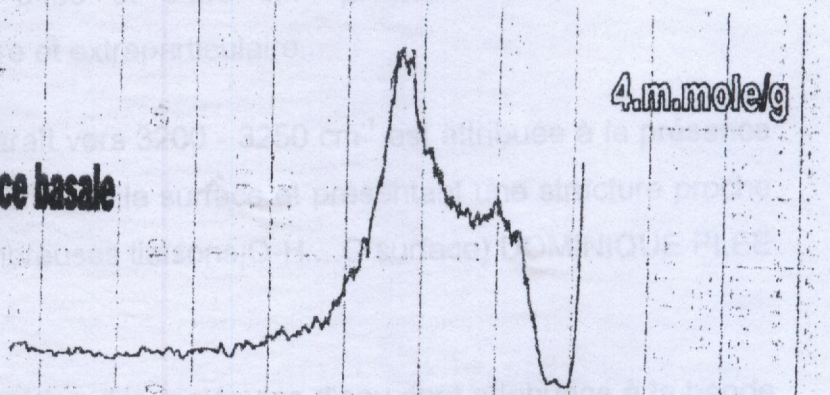
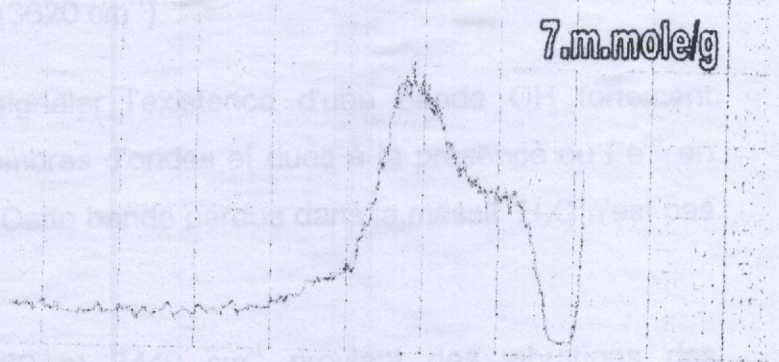
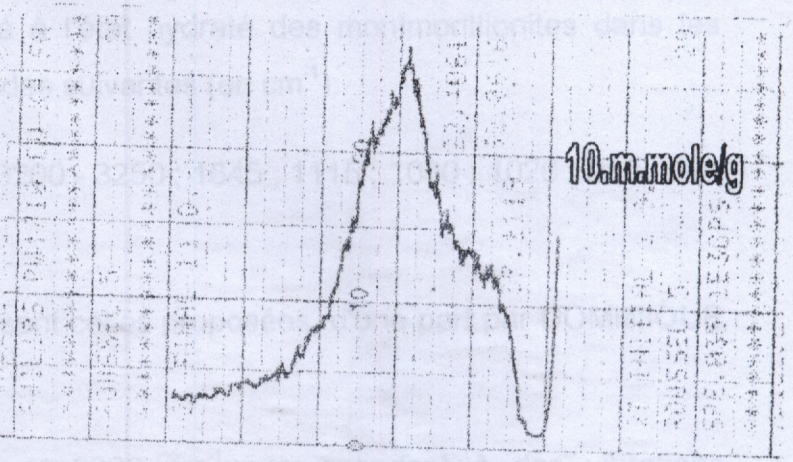
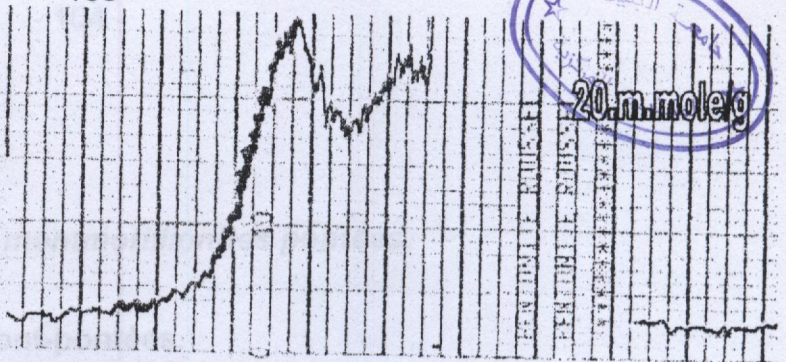


FIGURE (2-8): Raies d001 des montm-pontées par la solution PCHF(n=2) montrant l'influence de rapport Fe(OH)/montm sur la distance basa

2.2 Etude par spectrométrie I.R des montmorillonites pontées.

2.2.1 Affectation des bandes des mont-pontées.

Il est pratiquement observé à l'état hydraté des montmorillonites dans les spectres I.R la présence des bandes suivantes (en cm^{-1}):

3640; 3620 ; 3460 - 3440 ; 3200 - 3250 ; 1645 ; 1115 ; 1080 ; 1020 ; 915 ; 880 ; 845 ; 480 ; 468 ; 425 .

Ces assignations retenues sont celles proposées, d'une part par DOMINIQUE PLEE[76].

Les bandes à 3640 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} correspondent à des vibrations d'élongations des groupes hydroxydes de la couche octaédrique coordonnés, soit à $1\text{Al} + 1\text{Mg}$ (3640 cm^{-1}), soit à 2Al (3620 cm^{-1}).

Il est très important de signaler l'existence d'une bande OH fortement déplacée vers les plus faibles nombres d'ondes et dues à la présence du Fe^{3+} en petites quantités dans le réseau. Cette bande perdue dans le massif H_2O n'est pas discernable.

La bande située entre 3460 et 3440 cm^{-1} provient des vibrations des hydroxydes de l'eau interfolaire et extraparticulaire.

La faible bosse qui apparaît vers $3200 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la présence d'une monocouche d'eau adsorbée à la surface et présentant une structure proche de la glace (présence de nombreuses liaisons O-H...O surface) DOMINIQUE PLEE [76].

Les vibrations de déformation des molécules d'eau sont attribuées à la bande 1645 cm^{-1} . Tandis que les vibrations d'élongation qui apparaissent entre 1115 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} sont affectées aux liaisons Si-O-Si.

Trois de ces dernières vibrations d'élongation (1115 cm^{-1} ; 1040 cm^{-1} ; 1020 cm^{-1}) sont reliées à des modes de vibration dans le plan du feuillet.

La quatrième (1080 cm^{-1}) à un mode de vibration perpendiculaire au plan de feuillet.

La bande située entre 915 cm^{-1} à 625 cm^{-1} est liée aux vibrations de déformation OH. Ces modes de vibrations concernent les modes dans le plan d'un OH coordonné à 2 Al^{3+} (915 cm^{-1}); d'un OH coordonné à $1\text{ Al}^{3+} + 1\text{ Mg}^{2+}$ (845 cm^{-1}), d'un OH coordonné à $1\text{ Al}^{3+} + 1\text{ Fe}^{3+}$ (880 cm^{-1}).

D'après [76] la bande située au environ de 625 cm^{-1} est attribuée à la vibration de groupes hydroxydes qui sont perpendiculaires au plan des feuillets.

Les autres vibrations concernent les vibrations de déformation des Si-O-Al à 525 cm^{-1} ; Si-O à 480 cm^{-1} ; Si-O-Mg à 468 cm^{-1} et Si-O-Fe à 425 cm^{-1} .

En dernier, on peut observer l'existence de deux bandes supplémentaires assez faibles que l'on pourrait attribuer à des vibrations Al-O-H du palier qui sont situées à 940 et 815 cm^{-1} dans les montmorillonites pontées non calcinées.

2.2.2 Etude par I.R des complexes argileux pontées par le polymère Fe(OH).

Nous reproduisant par les figures (2.10,11) les spectres d'adsorption I.R des différents échantillons étudiés, essentiellement ceux pontées par le polymère PCHF préparée à partir de (NaOH et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et d'un rapport molaire

$n = \frac{\text{OH}}{\text{Fe}} = 2$ après dégazage suivie d'un surchauffage de 4 h, figure (2.10). La

figure (2.11) présente les spectres I.R des échantillons pontée par le polymère PCHF préparé à partir de Na_2CO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($n= 2$; dégazé et surchauffé à $T=75^\circ\text{C}$ pendant 4 h).

L'examen de ces spectres montre que les deux types d'échantillons présentent presque les mêmes bandes d'absorption caractéristiques à la phase argileuse avec des légères modifications au niveau des impuretés cristallines (quartz, calcite... etc.).

Les assignations que nous avons retenues sont pratiquement les mêmes que celles proposées par PLEE [76] et FRIPIAT [52]. Nous retrouvons très classiquement les bandes caractéristiques des phyllosilicates dioctaédriques dans les différents spectres I.R suivants:

Les bentonites brutes figure (2.12) utilisées dans notre travail présentent en Infrarouge des bandes d'absorption bien visibles relatives aux impuretés cristallines sous forme de quartz ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) dont l'intensité diminue après purification spectre (a).

Celles relative à la calcite CaCO_3 ($1420-1470\text{ cm}^{-1}$) s'atténuent fortement dans le cas des échantillons purifiés, ce qui prouve la bonne purification.

Les bandes situées entre:

- ($3400-3700\text{ cm}^{-1}$) est attribuée au groupement OH de la famille minérale telle que la montmorillonite. Cette bande d'absorption s'élargit dans le cas des complexes argileux pontés Figure (2.11) et Figure (2.12) qui signifie l'augmentation des interactions OH présent dans l'espèce intercalant.
- ($1400-1680\text{ cm}^{-1}$) correspondent aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau de substitution, et aux vibrations des liaisons OH de l'eau adsorbée.
- Tandis que la bande comprise entre ($900-1130\text{ cm}^{-1}$) est liée à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium.

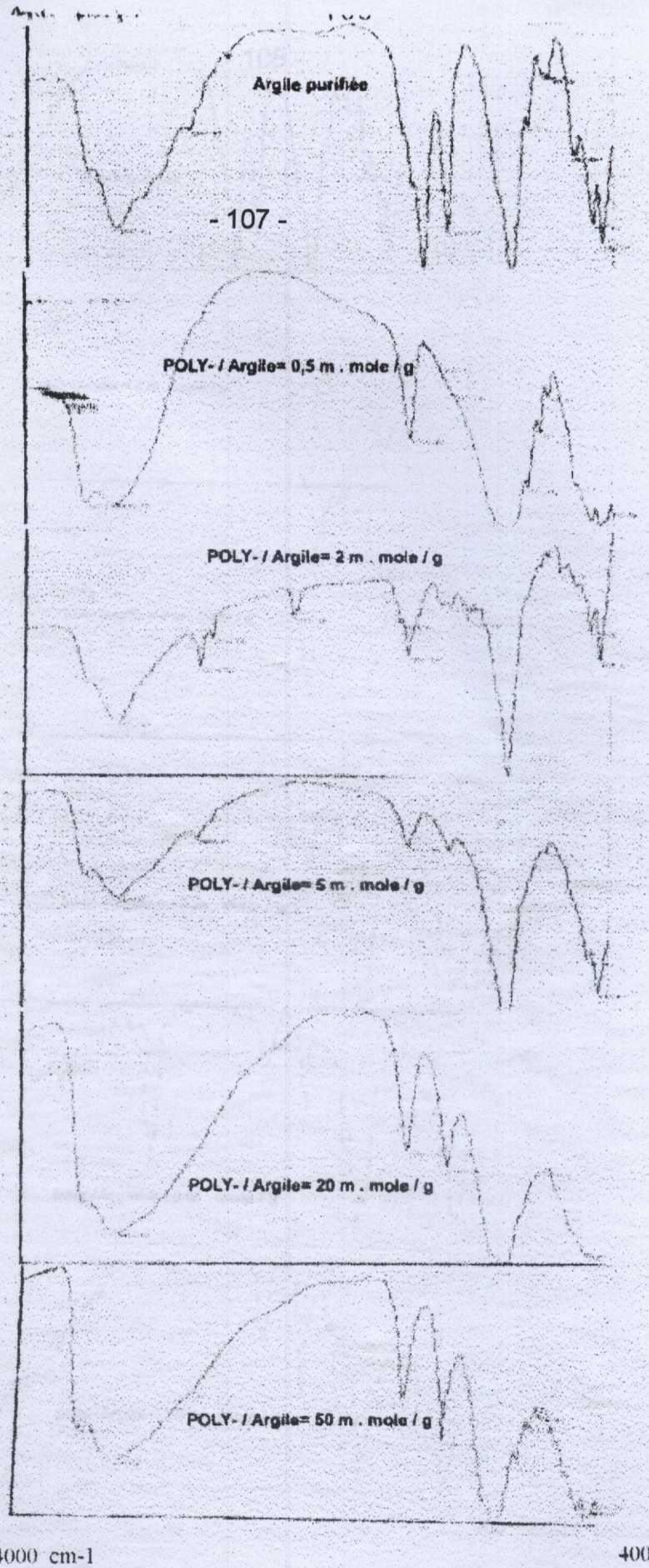


FIGURE (2.10) : Spectres infra-rouges des montm-ponçées par les polycations a base de NaOH et $Fe(NO_3)_9H_2O$

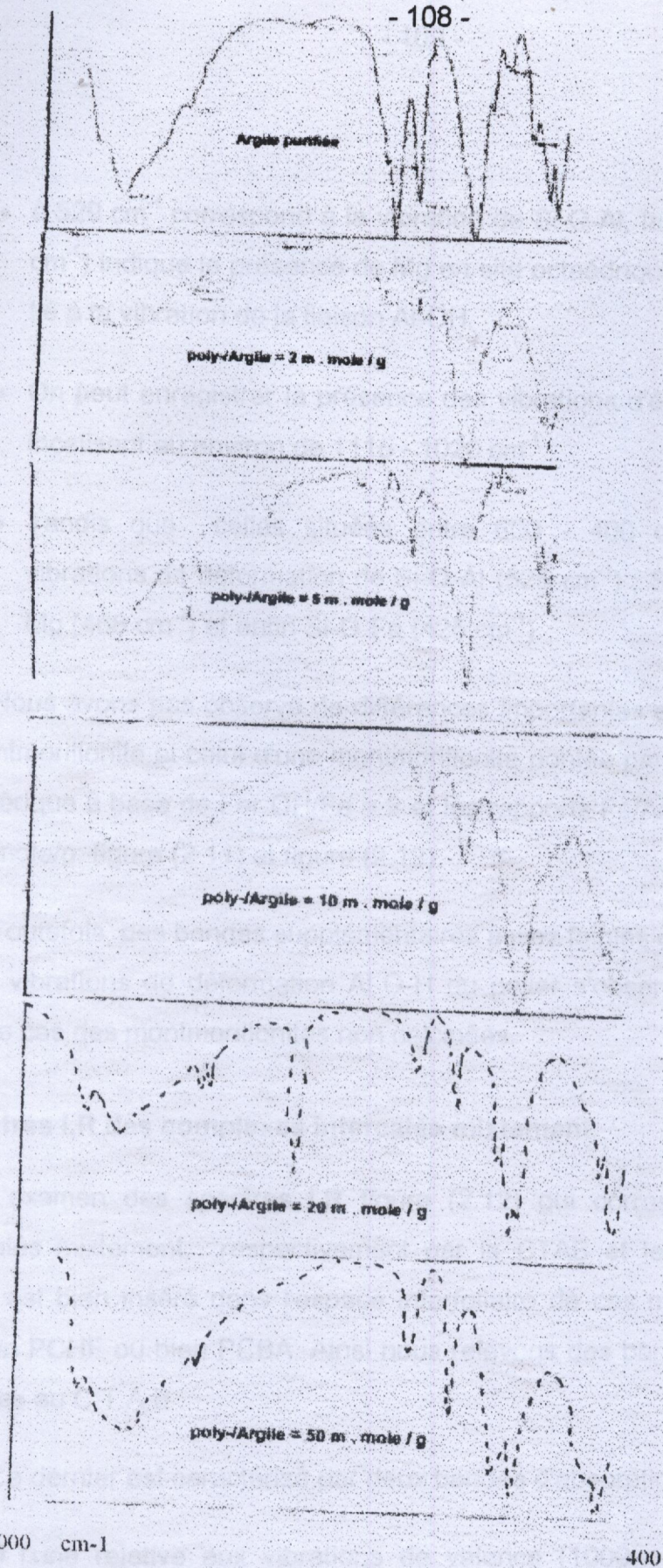


FIGURE (2.11) : Spectres infra rouges des montm-pontées par les polycations préparés à partir de Na₂CO₃ et Fe(NO₃)₃·9H₂O (n=2).

- à 529 cm^{-1} correspond à la vibration de Si-O-Al, la bande entre (460 à 480 cm^{-1}) indique la présence de Mg en site octaédrique et le pic à 916 cm^{-1} est lié à la vibration de la liaison Al-OH.
- On peut enregistrer la présence des vibrations d'élongation Si-O-Si qui se localisent au environ de $1115 - 1020\text{ cm}^{-1}$.
- Tandis que celles situées entre $600 - 400\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de déformation de Si-O-Al (525 cm^{-1}) ; Si-O (480 cm^{-1}) , Si-O-Mg (468 cm^{-1}) et enfin Si-O-Fe (425 cm^{-1}).

Nous avons pas observé de différences importantes entre les spectres I.R de la montmorillonite et celui d'une montmorillonite pontée par exemple par la solution polymérique à base de Fer OH/Fe = 2 et les rapports Fe/Argile compris entre 0,5 à 50 m mole/g; figure (2.11) et figure (2.12).

Toutefois, des bandes supplémentaires assez faibles que 'on pourrait attribuer à des vibrations de déformation Al-O-H du palier s'observent à 940 et 815 cm^{-1} dans le cas des montmorillonites non calcinées.

2.2.3 Spectres I.R des complexes intercalés mixtement.

L'examen des spectres I.R figure (2.12) qui correspond aux échantillons intercalés mixtement, respectivement par le CTAB et le CTAC. Montre que le CTAB est bien inséré dans l'espace interfoliaire de ces minéraux pontées par la solution PCHF ou bien PCBA. Ainsi nous relevons des bandes caractéristiques ou relatives au C.T.A.B .

Ce dernier est caractérisé par deux bandes d'absorption principales:

- l'une relative aux vibrations de valence ($1000 - 3000\text{ cm}^{-1}$) l'autre aux vibrations de déformation ($700 - 1500\text{ cm}^{-1}$).
- la bande ($1000 - 900\text{ cm}^{-1}$) est attribuée à la vibration de la liaison Al-OH.

■ la bande située à (3000 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-H.

■ Et enfin le double épaulement $(2800 - 3000\text{ cm}^{-1})$ sont affectées aux liaisons $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \text{N}$.

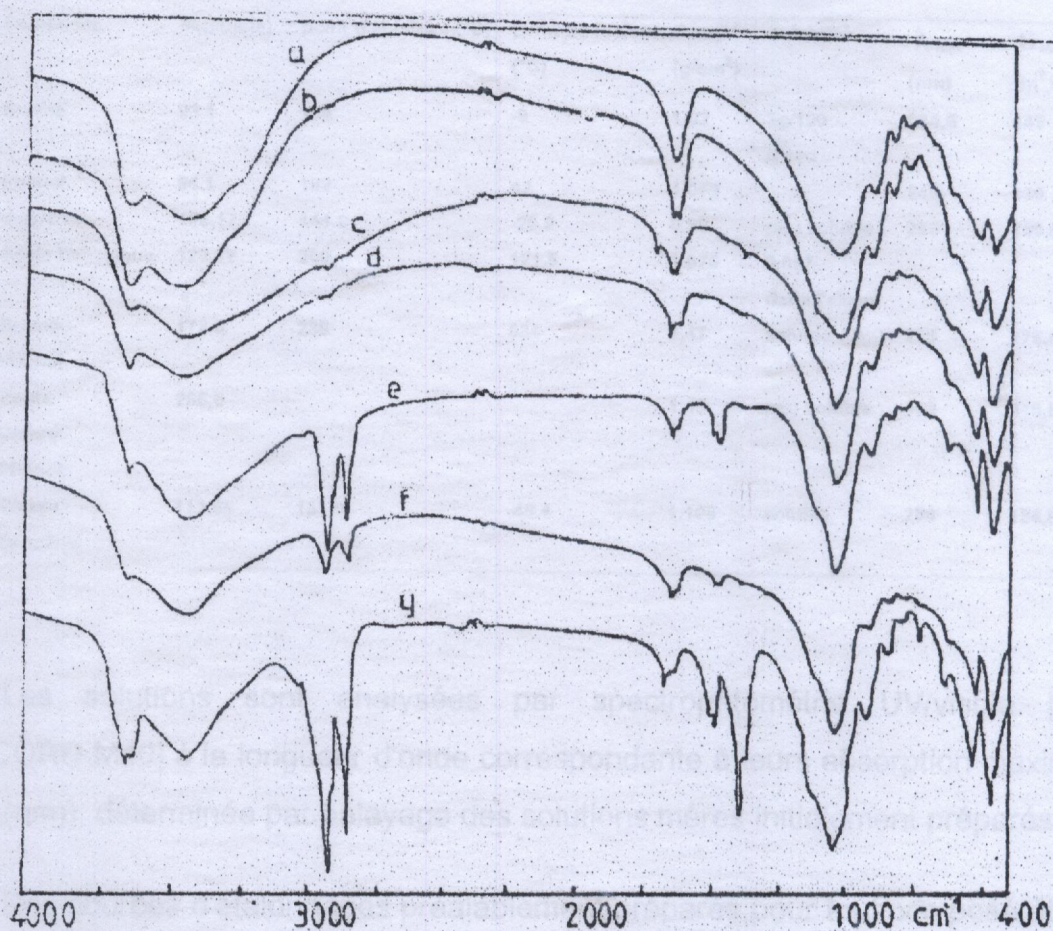


FIGURE (2-12) : Spectres infra-rouges des échantillons de montm-(ROUSSEL) pontées :

- a) échantillon brut
- b) échantillon purifié
- c) montm-Fe(OH)
- d) montm-Fe(OH)-Al₁
- e) montm-Fe(OH)-CTAB
- f) montm-Fe(OH)-Al₁₃-CTAB

3. TESTS D'ADSORPTION SUR BATCH.

3.1 Méthode Analytique.

Les molécules aromatiques absorbent dans l'ultra-violet avec un grand coefficient d'extinction moléculaire, voir tableau (2.8).

Tableau(2.8): Caractéristiques des composés organiques étudiés[113]

N°	Composés	M(g/mole)	point d'ébullition(°C)	point de fusion (°C)	densité (g/cm ³)	solubilité	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (m ² .mole ⁻¹)
1	Aniline	93.1	184	-6	1.02	3g/100 d'eau	234,5	143
2	Phénol	94.1	182	42	1.059		245	130
3	o-xylène	106.17	144.2	-25.2	0.88	peu soluble	265	199,5
4	Acide benzoïque	122.12	250	121.5	1.075	0.057 dans l'alcool		
5	Bromo Phénol	172.9	238	634	1,47	soluble	275	275,4
6	Penta Chloro Phénol	266,5			1,49	peu soluble	302	416,8
7	Chloro Benzène	112.56	131.9	-45.4	1.106	soluble	258	134,8

Les solutions sont analysées par spectrophotométrie UV/visible [type SPECORD-M40] à la longueur d'onde correspondante à leurs absorption maximale (λ_{max} (nm)), déterminée par balayage des solutions mères initialement préparés.

Des courbes d'étalonnages préalablement préparés pour tout composé étudié (voir Annexe N°3), permet de déterminer les concentrations résiduelles en solution. Les concentrations élevées sont analysées après dilution.

3.1.1 Présentation des résultats expérimentaux.

Les résultats des cinétiques d'adsorption sont données dans l'annexe(N°3), et illustrés par les figures(2.13a) à (2.13d) donnent les courbes des isothermes des cinétiques d'adsorption pour les concentrations initiales de l'ordre de :

Composé	o-xylène	acide benzoïque	bromo phénol	phénol	PCCP	aniline	chloro benzène
C(μmole/l)	1180	8.18	100	70	40	30	200

Pour des différents composés organiques étudiés, on note que l'équilibre est atteint au bout de 5 heures(o-xylène, phénol et l'alinine), et 10 heures pour le (chlorobenzène et PCP), ceci avec les différents adsorbants utilisés.

Tandis que les figures (2.14a) à (2.14d) présentent les évolutions des cinétiques d'adsorption aux concentrations résiduelles, en fonction du temps, dont les résultats sont portés dans l'annexe(N°3).

L'examen des résultats obtenus montrent l'obtention des quantités maximales fixés expérimentalement, nettement différents d'un adsorbant à un autre comme le montre le tableau suivant:

Tableau (2.9): Valeurs des capacités d'adsorption des différents matériaux.

	charbon actif	montm-Fe(OH)	mont-Fe(OH)-CTAC	Montmorillonites-Fe(OH)-CTAB
O-xylène	1194(mg/g)	1000 (mg/g)	136 (mg/g)	870 (mg/g)
bromophénol			60 (μ mole/g)	
A-benzoïque	321 (μ mole/g)		240(μ mole/g)	
PCP		15.2 (μ mole/g)		340 (μ mole/g)
Phénol				210 (μ mole/g)
Aniline				78 (μ mole/g)
	montm-H ⁺ (HCl;1N)	montm-H ⁺ (HCl;7N)	montm-H ⁺ (H ₂ SO ₄ ;2N)	montm-Al ₁₃ -CTAB
Chlorobenzène	10 (mg/g)	10(mg/g)	10(mg/g)	10(mg/g)

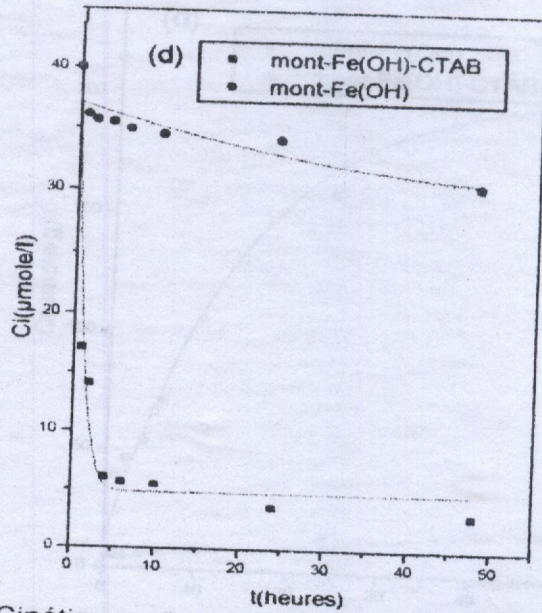
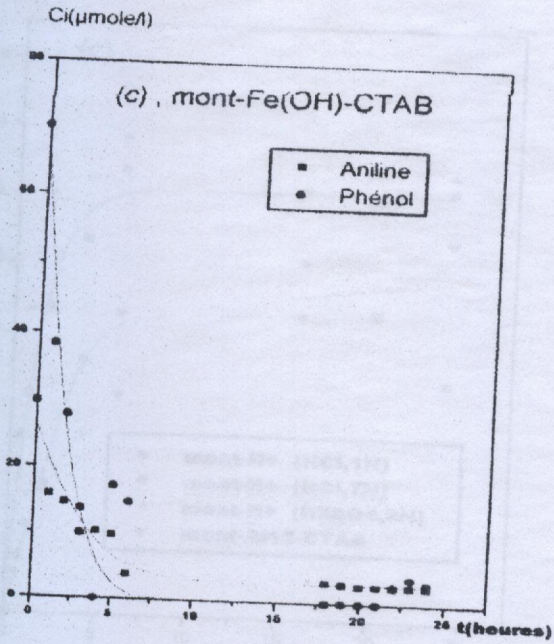
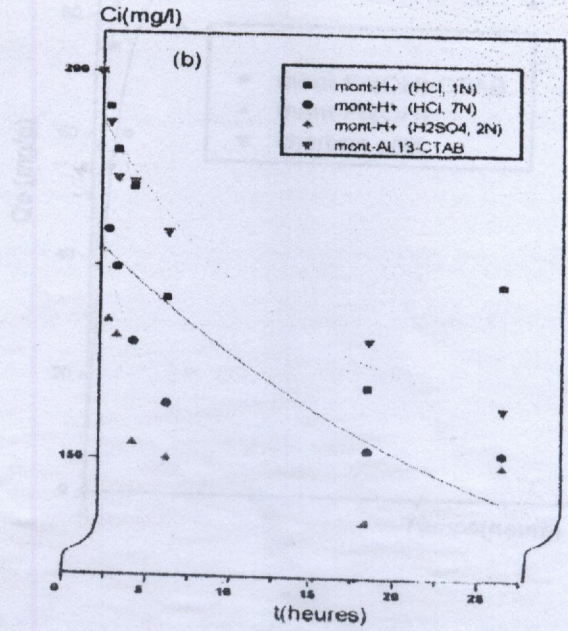
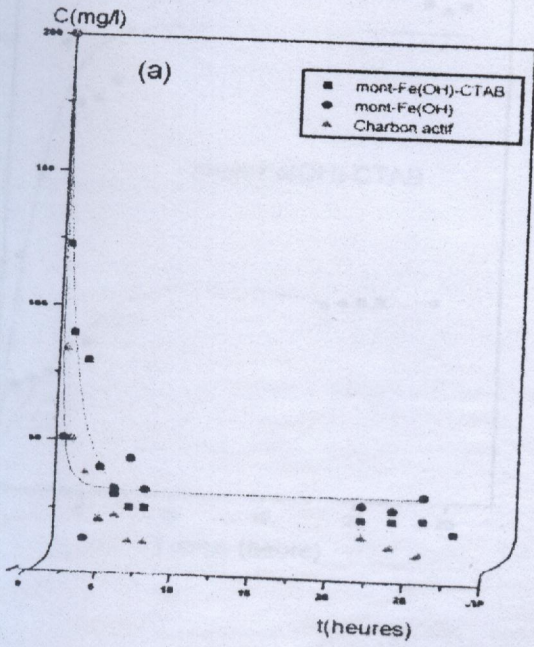
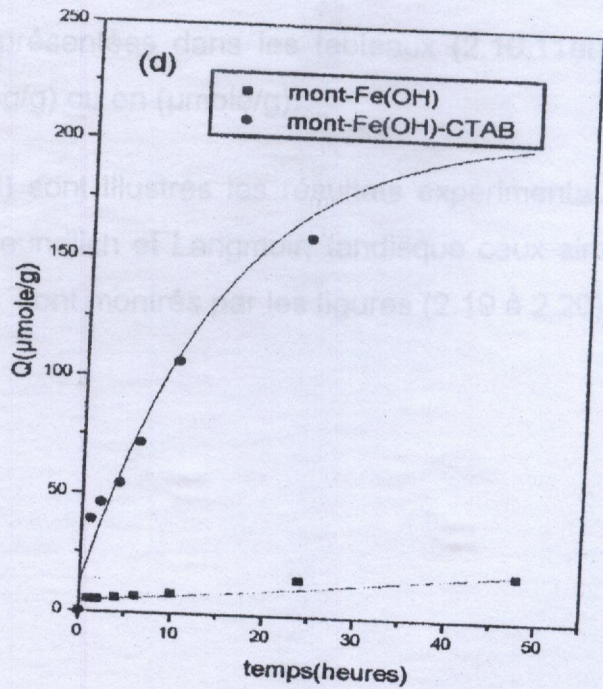
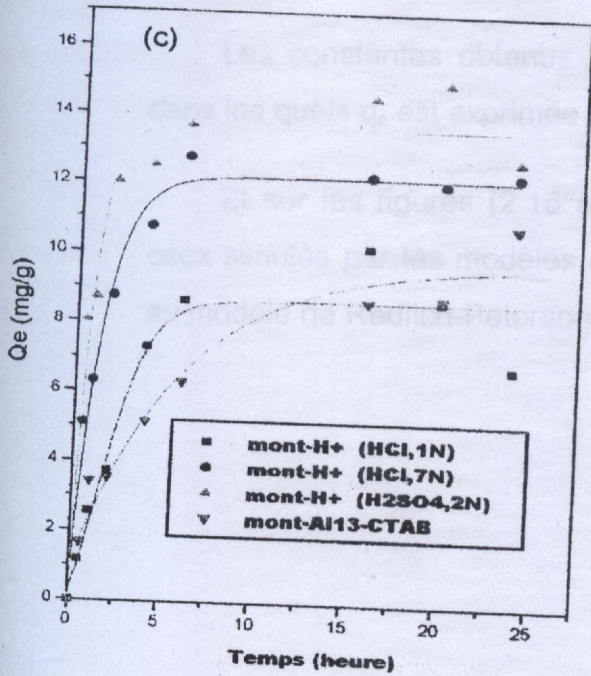
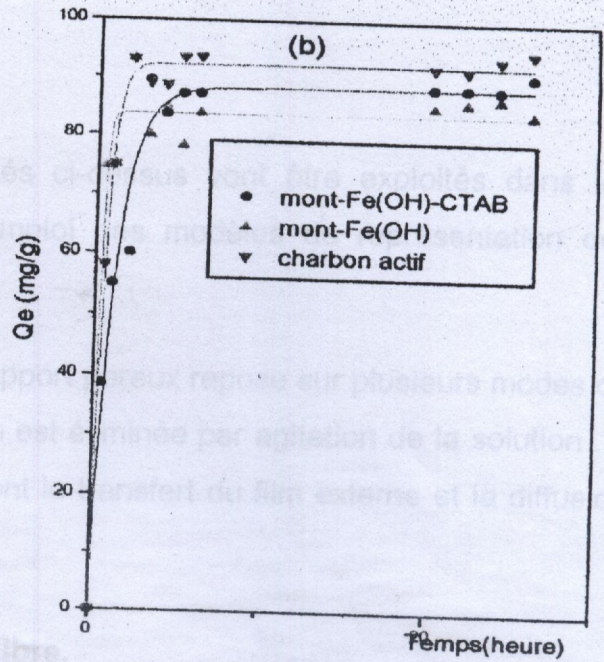
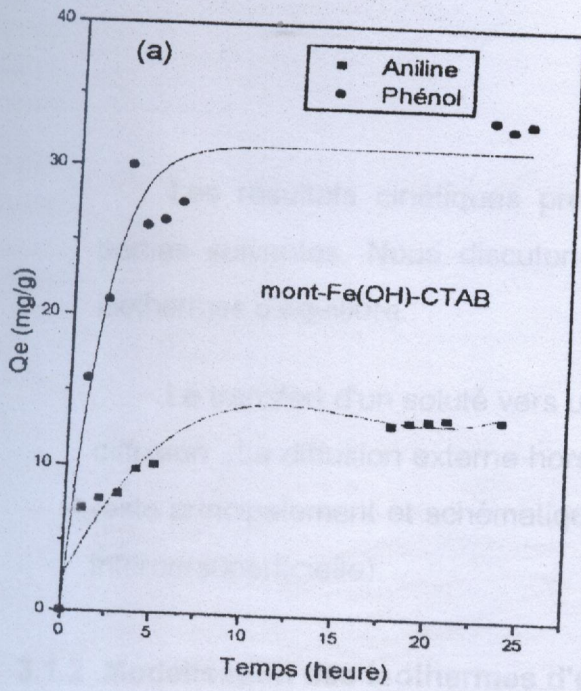


Fig (2.13): Cinétiques d'adsorption de:
a) o-xylène, b) chlorobenzène, c) phénol, aniline
d) pentachlorophénol



Fig(2.14): Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps
 a) l'aniline et le phénol, b) l'o-xylène
 c) chlorobenzène d) pentachlorophénol

Les résultats cinétiques présentés ci-dessus vont être exploités dans les parties suivantes. Nous discutons l'emploi des modèles de représentation des isothermes d'équilibre.

Le transfert d'un soluté vers un support poreux repose sur plusieurs modes de diffusion . La diffusion externe hors film est éliminée par agitation de la solution . Il reste principalement et schématiquement le transfert du film externe et la diffusion interne(superficielle).

3.1.2 Modélisation des isothermes d'équilibre.

Les formes mathématiques généralement admises pour décrire les isothermes d'adsorption sont déjà cités auparavant.

Notons que pour les constantes de l'équation de RP , on les obtient par analyse numérique d'après la méthode au sens des moindres carré Annexe(4).

Les constantes obtenus sont présentées dans les tableaux (2.10,11et 12), dans les quels q_e est exprimée en (mg/g) ou en (μ mole/g).

Et sur les figures (2.15 à 2.18) sont illustrés les résultats expérimentaux et ceux simulés par les modèles de Freundlich et Langmuir, tandisque ceux simulés au modèle de Redlich-Peterson (RP) sont montrés par les figures (2.19 à 2.20).

**Tableau(2.10): Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation
du modèles de Freundlich**

composés	CA		montmorillo nites- Fe(OH)		montmorillo nites- Fe(OH)- CTAB		mont- Fe(OH)- CTAC	
	K _r	n	K _F	n	K _F	n	K _F	n
o-xylène	5 10 ⁻¹⁹	0.11	3.05 10 ⁻⁵	0.5	1.5 10 ⁻⁹	0.26	0.45	0.71
Acide- benzoïque	1.8 10 ⁻²¹	0.12					0.35	10.01
bromo phénol							32.8	1.08
Aniline					7.51	2.27		
phénol					4 10 ⁻⁹	0.05		
PCP			1.8 10 ⁻¹⁵	0.098	24.5	0.57		

Freundlich $q = K_f \cdot C_e^{1/n}$, $(\ln q = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e)$

**Tableau (2.11): Valeurs des coefficients de Langmuir obtenus pour les différents
adsorbants .**

composés	charbon actif				mont-Fe(OH)				Mont-Fe(OH)-CTAB				mont-Fe(OH)- CTAC			
	Forme(I)		forme(II)		forme(I)		forme(II)		Forme(I)		forme(II)		forme I		FormeII	
	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L	q _o	K _L
o-xylène	111	8.10 ⁻³	125	7.10 ⁻³	0.02	77	27	0.4	70.6	70.3	0.21	123	10	10 ⁴	200	6.10 ⁻³
Abenzoïque	14	13.6 10 ⁻⁴	16.5	13.8 10 ⁻⁴									400	10 ³	500	6 10 ⁻⁴
brSomophénol													31.5	0.24	74	0.83
Aniline									20.8	1.13	17.5	1.4				
phénol									15.9	5.2	200	0.3				
PCP					0.97	0.025	0.53	0.026	143	0.18	119	0.2				

Linéarisation :

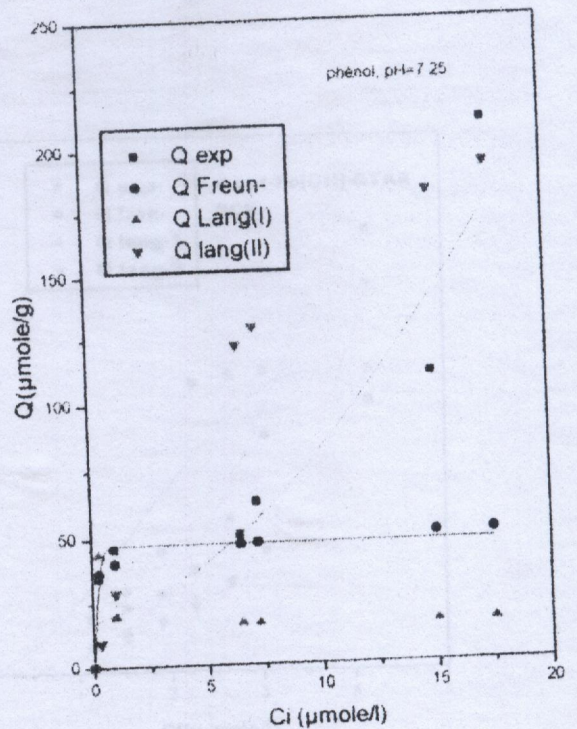
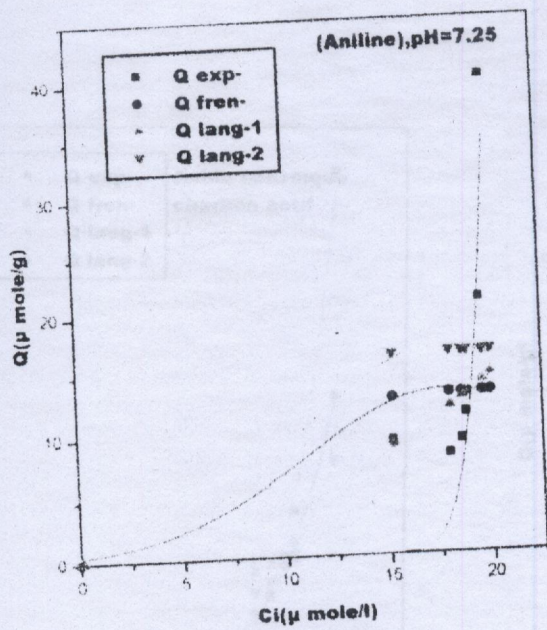
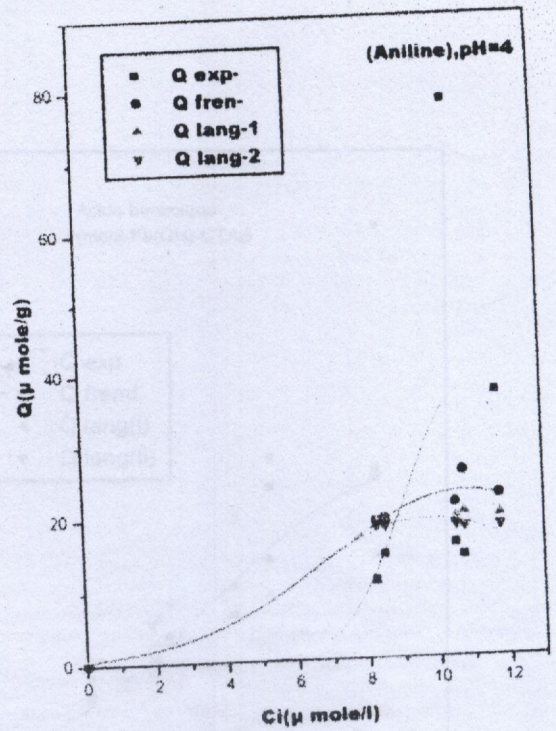
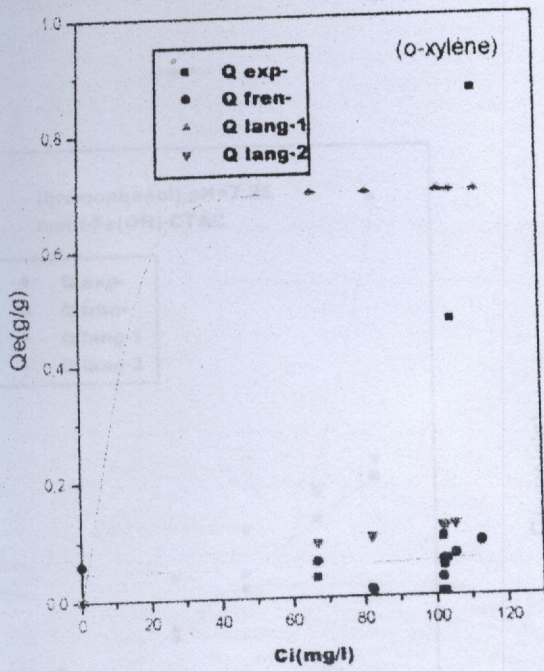
$$(C/q) = 1/(q_0 K_L) + C/q \quad \text{forme (II)}$$

$$(1/q) = 1/q_0 + (1/q_0 K_L) * (1/C) \quad \text{forme(I)}$$

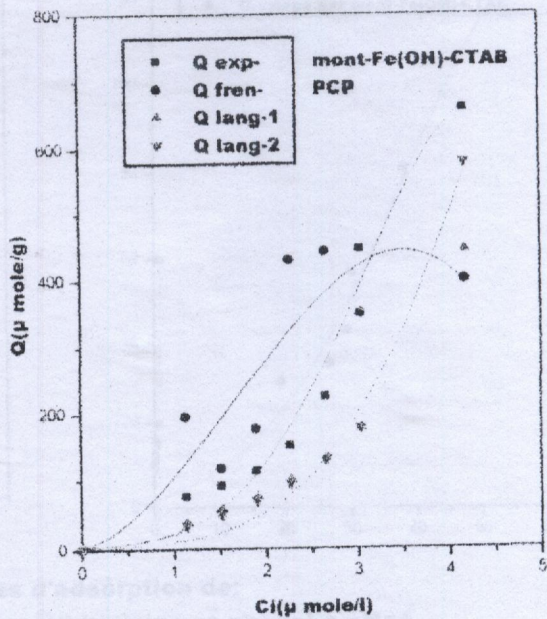
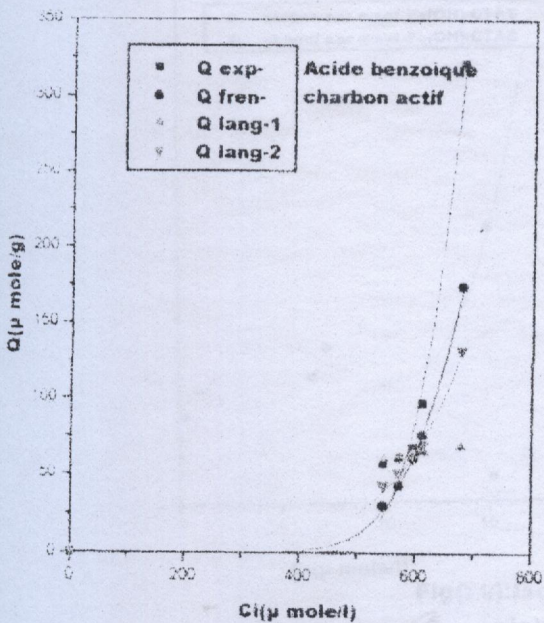
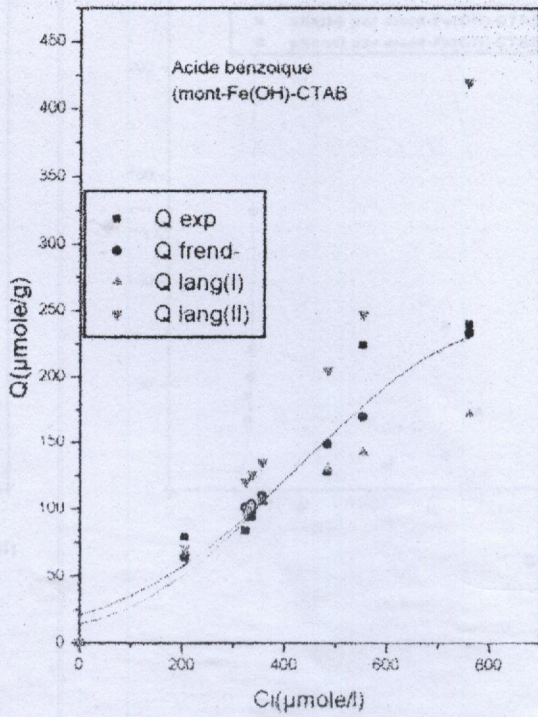
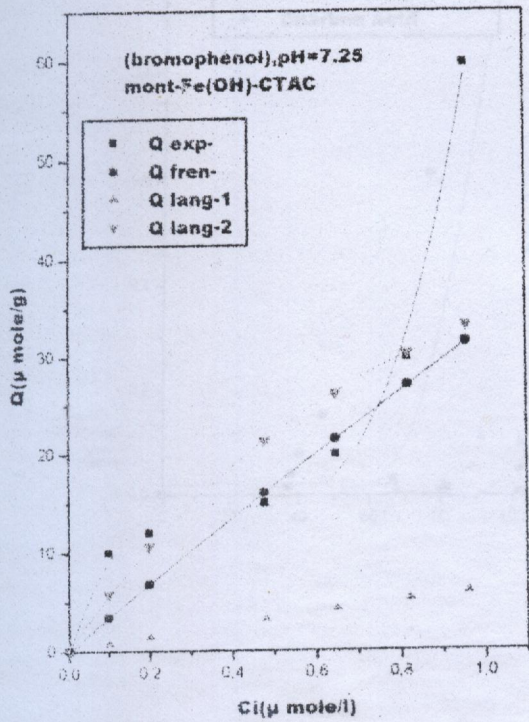
Tableau (2.11): Les coefficients de redlich-peterson obtenus pour les différents matrices adsorbantes

	charbon actif			montm-Fe(OH)			montm-Fe(OH)-CTAB			montm-Fe(OH)-CTAC		
	RP			RP			RP			RP		
	A	B	r	A	B	r	A	B	R	A	B	r
o-xylène	$4 \cdot 10^{-5}$	$30.9 \cdot 10^{-3}$	0.81	$0.56 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.63	$1.3 \cdot 10^{-2}$	3.74	0.3	1.28	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.94
Acide benzoïque	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$	0.97							$1.25 \cdot 10^{-2}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	00.29
bromo phénol										100	3.6	0.83
Aniline							25	5.62	0.4			
phénol							1.3	0.3	0.97			
PCP				$2.4 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	0.86	25	in	0.96			

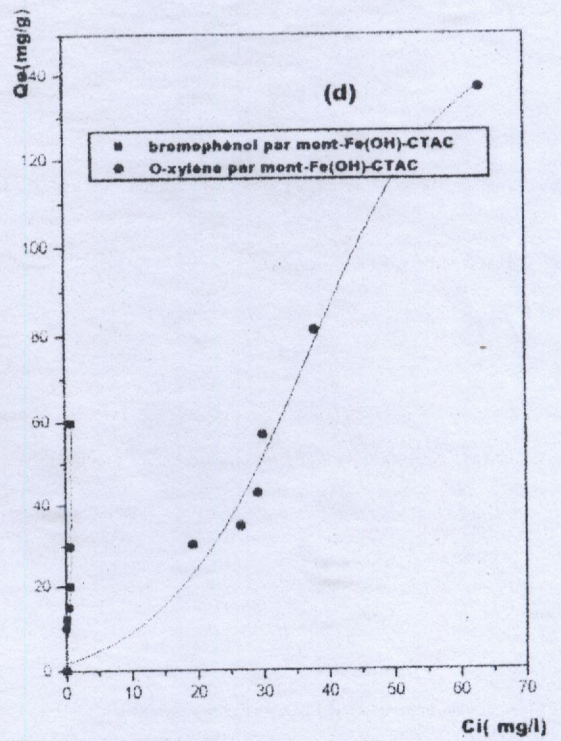
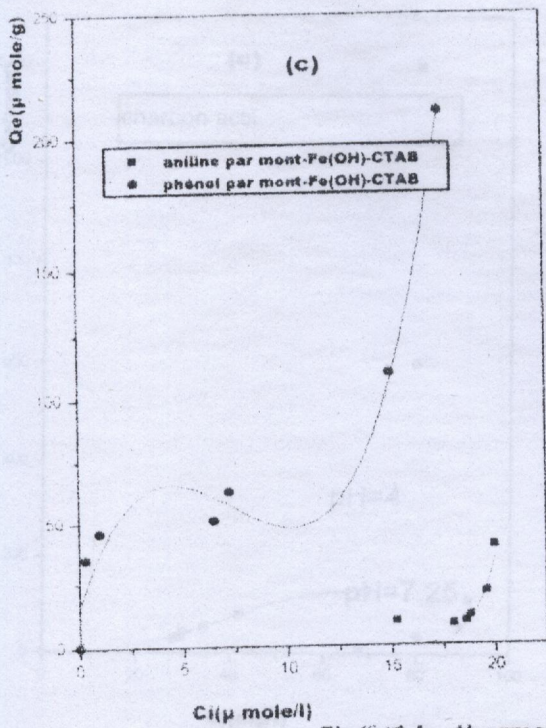
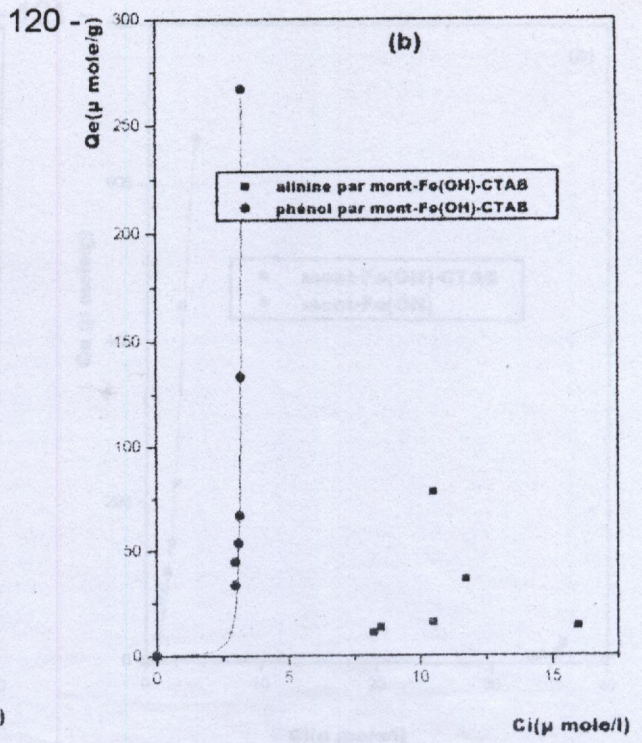
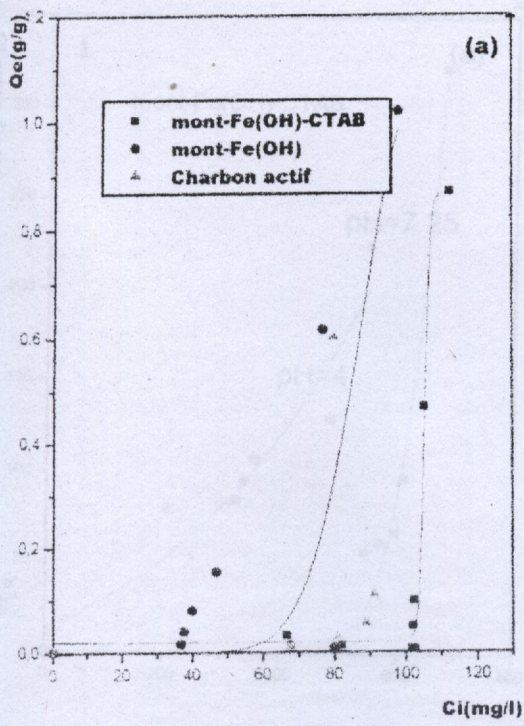
Fig2 : (a) Isothermes d'adsorption par mont-Fe(OH)-CTAB adaptés aux modèles de Freundlich et langmuir



Fig(2. 15): Isothermes d'adsorption par mont-Fe(OH)-CTAB adaptés aux modèles de Freundlich et langmuir



Fig(2.16): Isothermes d'adsorption par mont-Fe(OH)-CTAB et mont-Fe(OH)-CTAC



Fig(2.17): Isothermes d'adsorption de:
 (a):o-xylène , (b):alanine et phénol à pH=4
 (c):alanine et phénol à pH=7.25
 (d):bromophénol et o-xylène à pH=7.25

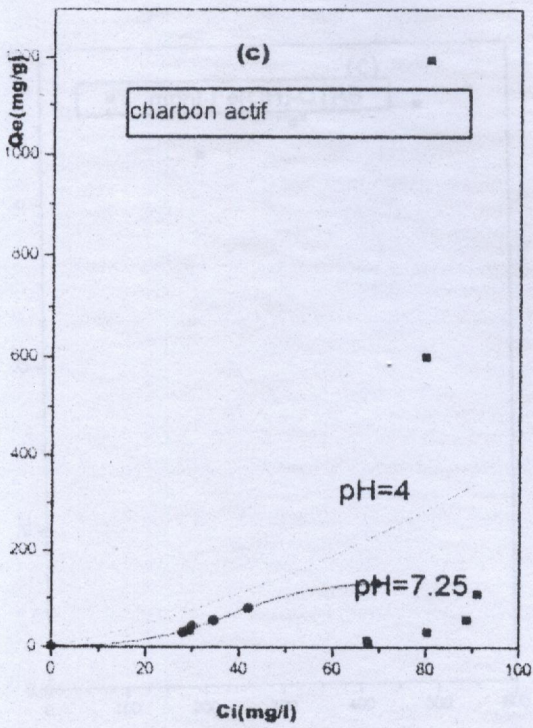
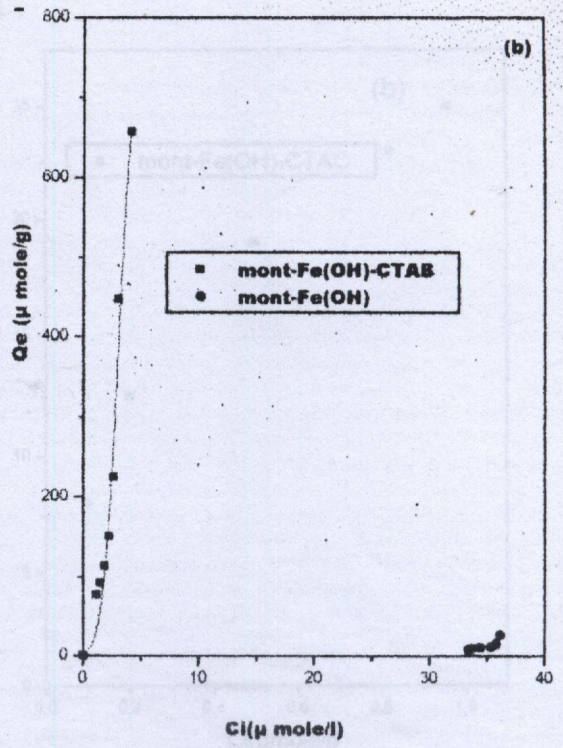
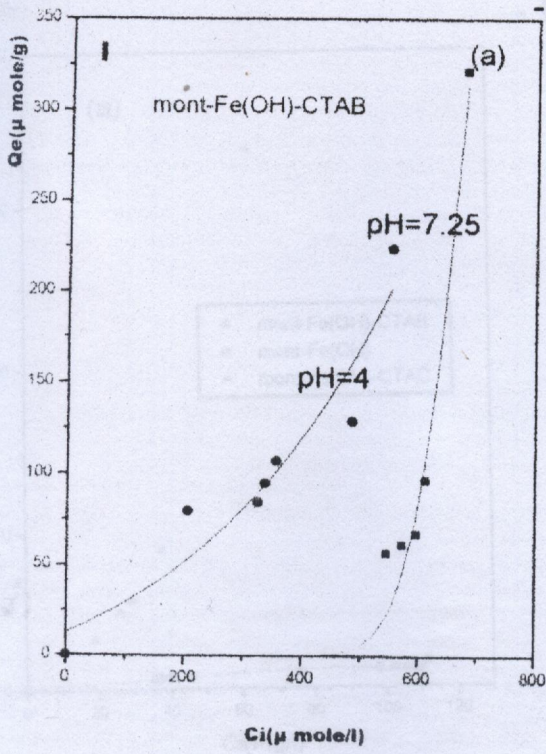
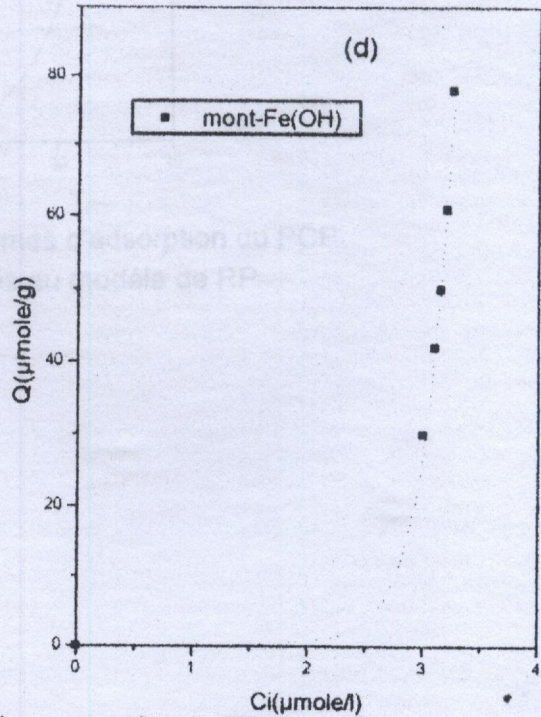
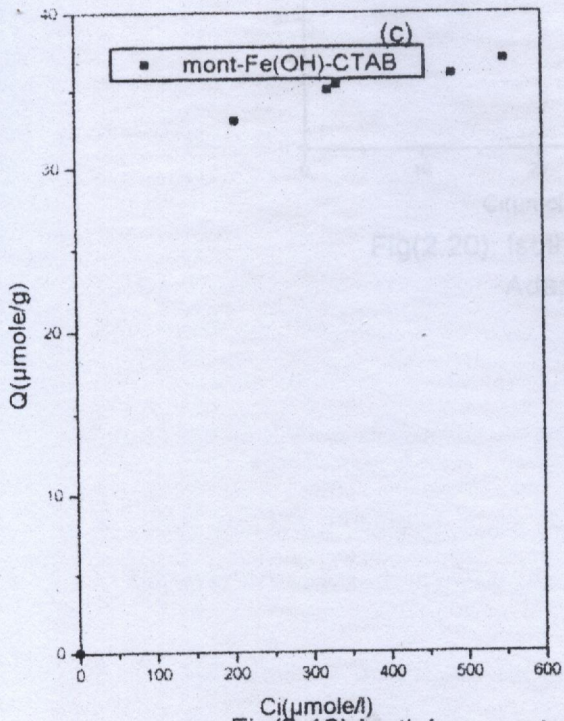
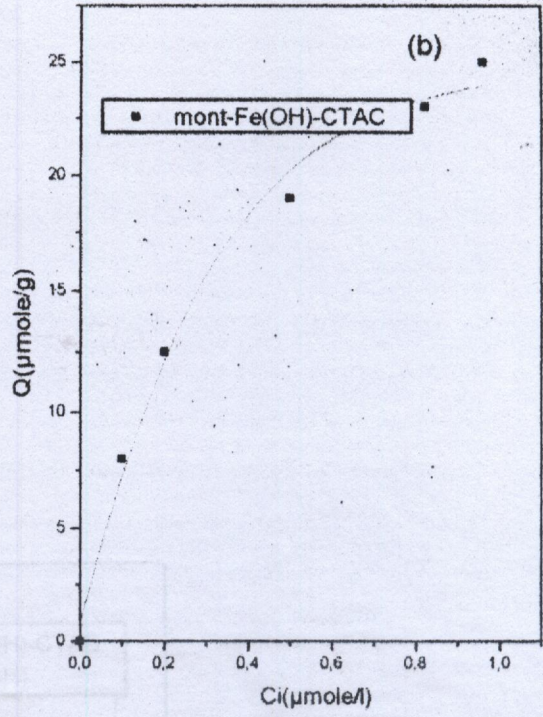
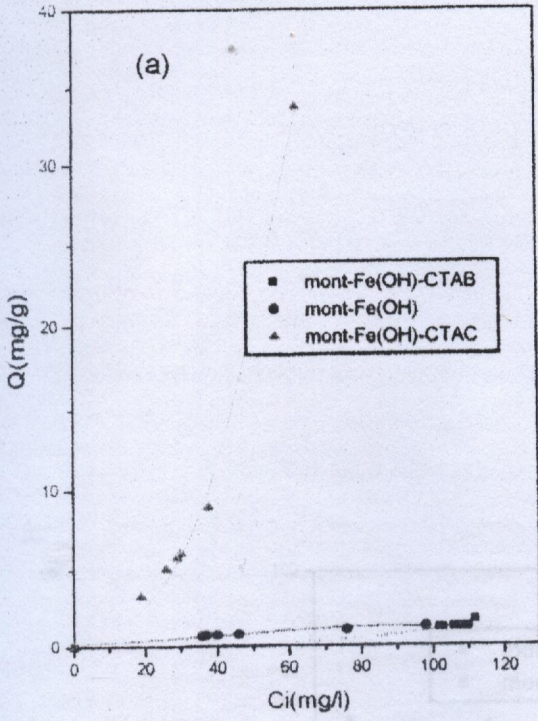


Fig 2.18): Isothermes d'adsorption de:
(a):acide benzoique , (b):PCP
(c):o-xylène , (d): chlorobenzène



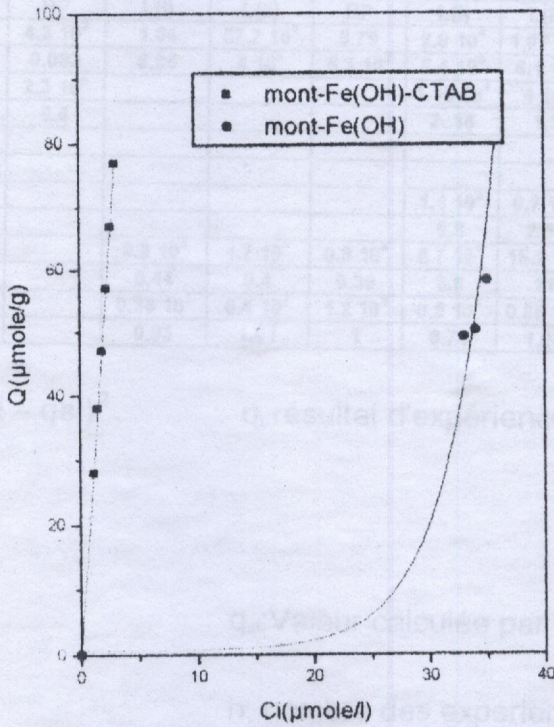
Fig(2.19): Isothèmes adaptés au modèle de RP:

a) l'o-xylène , b) bromophénol
c) Acide benzoïque , d) phénol

3.1.3 validation des résultats d'adsorption

Des résultats statistiques de la somme des carrés des écarts absolus et relative sont présentés d'une manière précise dans le tableau suivant.

Tableau (2.12): Les écarts entre l'expérience et le modèle.



Fig(2.20): Isothermes d'adsorption du PCP Adaptés au modèle de RP

selon les résultats obtenus, on remarque

- Que les équations à deux paramètres ne correspondent pas aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations des solutions varient fortement.
- La description des isothermes d'adsorption par les équations de Langmuir et de Freundlich est moins bonne que les autres équations à trois paramètres bien que la linéarité de l'équation de l'équation de Langmuir soit satisfaisante comme l'atteste les isothermes d'adsorption.

3.1.3 Validation des résultats d'adsorption.

Des résultats statistiques de la somme des carrés des écarts absolus et relatifs sont présentés d'une manière précise dans le tableau suivant:

Tableau (2.12): Les écarts entre l'expérience et le modèle.

	Charbon actif			montm-Fe(OH)			mont-Fe(OH)-CTAB			mont-Fe(OH)-CTAC		
	S1	S2	RP	L(I)	L(II)	RP	L(I)	L(II)	RP	L(I)	L(II)	RP
o-xylène	71 10 ²	1.06 10 ⁴	4.3 10 ²	1.64	57.7 10 ²	0.79	2.9 10 ⁴	1.07 10 ³	0.7	0.5 10 ³	0.22 10 ³	
Acide benzoïque	0.2	1.55	0.082	6.85	4 10 ⁶	5.3 10 ²	5.4 10 ⁵	6.1 10 ⁵	210	0.088	0.043	
bromo phénol	4.2	8.73	9.4				1.15 10 ⁴	4 10 ⁴	0.4 10 ⁴			
Aniline							2..16	1.3	14.3			
Phénol										36 10 ²	0.71 10 ²	7.6 10 ²
PCP										2.15	0.19	0.28
							1.4 10 ³	0.7 10 ³	0.8 10 ³			
							6.8	2.56	1.3			
				0.9 10 ⁴	1.7 10 ⁴	0.9 10 ⁴	5.7 10 ⁴	15.2 10 ⁴	2.8 10 ⁴			
				0.44	0.4	0.39	3.6	11	0.98			
				0.36 10 ³	0.4 10 ³	1.2 10 ³	0.8 10 ⁵	0.85 10 ⁵	7.1 10 ⁵			
				0.93	1.61	1	0.74	1.04	45.8			

$$S1 = \sum_{i=1}^n (q_i - q_{si})^2$$

q_i: résultat d'expérience

q_{si}: Valeur calculée par l'isotherme

n: nombre des expériences

$$S2 = \sum_{i=1}^n ((q_i - q_{si}) / q_i)^2$$

selon les résultats obtenus, on remarque:

- Que les équations à deux paramètres ne conviennent pas aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations des solutés varient fortement:
- La description des isothermes d'adsorption par les équations de Langmuir et de Freundlich est moins bonne que les autres équations à trois paramètres bien que la linéarisation de l'équation de l'équation de Langmuir soit satisfaisante comme l'atteste les isothermes d'adsorption.

- La représentation de Freundlich diverge avec l'adsorption expérimentale pour des concentrations à l'équilibre importantes.
- une excellente prévision dans toute la gamme des concentrations exploitées peut être obtenue par l'équations de RP.
- Les équations de Langmuir (sous forme I) et de Freundlich sont satisfaisantes en faible taux de recouvrement. Il existe une différence sensible entre l'équation de langmuir selon la forme de son exploitation. La linéarisation sous la forme (I) conduit à une somme d'écart absolu au carré légèrement plus grande que celle relative à la forme (II). Par contre, la somme d'écart relatif au carré est beaucoup plus petite que la forme (II).
- Cela revient à dire que le mode de linéarisation intervient dans les présentations des résultats expérimentaux. Il traduit qu'il sera raisonnable de choisir plutôt la linéarisation sous forme (I) en faibles concentrations d'équilibre et la forme (II) dans le cas contraire.
- Les résultats obtenus nous permettent de proposer un classement d'adsorption par la **mont-Fe(OH)-CTAC**:

*suivant le paramètre K_f obtenu de l'isotherme de Freundlich:

bromophénol > o-xylène > acide benzoïque

*suivant le paramètre q_0 obtenu à partir de l'isotherme de langmuir:

forme (I): Acide benzoïque > bromophénol > o-xylène

forme (II): bromophénol>o-xylène>Acide benzoïque

*suivant le paramètre (A/B) obtenu à partir de l'isotherme de RP:

o-xylène >bromophénol>Acide benzoïque

• **sur la montmorillonites-Fe(OH)-CTAB:**

* suivant K_f : PCP>Aniline>phénol>o-xylène

* suivant q_0 : forme (I): Aniline>phénol>o-xylène>PCP

forme (II): Aniline >o-xylène>phénol>PCP

* suivant (A/B) : phénol>Aniline>o-xylène>PCP

• **sur mont-Fe(OH):**

* suivant K_f : o-xylène>PCP

* suivant q_0 : forme (I): o-xylène>PCP

forme (II) : o-xylène>PCP

* suivant (A/B): o-xylène>PCP

• **sur charbon actif**

*suivant K_f : o-xylène >A. Benzoïque

* suivant q_0 : forme (I) : A.benzoïque>o-xylène

forme (II) : o-xylène >A.benzoïque

*suivant (A/B) A.benzoïque>o-xylène

Les présentations de la sélectivité des différentes matrices adsorbantes vis à vis de l'**o-xylène** nous permet de les classées selon la séquence suivante :

- suivant K_F : mont-Fe(OH)-CTAC > mont-Fe(OH) > mont-Fe(OH)-CTAB > C.A
- suivant q_0 :

L(I): mont-Fe(OH) > mont-Fe(OH)-CTAB > C.A > mont-Fe(OH)-CTAC

L(II): C.A > mont-Fe(OH)-CTAB > mont-Fe(OH) > mont-Fe(OH)-CTAC

- suivant (A/B): mont-Fe(OH)-CTAC > mont-Fe(OH) > C.A > mont-Fe(OH)-CTAB

l'acide benzoïque:

- suivant K_f : mont-Fe(OH)-CTAC > C.A
- suivant q_0 : L(I): mont-Fe(OH)-CTAC > C.A

L(II) : C.A > mont-Fe(OH)-CTAC

- suivant (A/B): C.A > mont-Fe(OH)-CTAC

Ce classement permet d'obtenir l'ordre d'adsorbabilité suivant :

1) mont-Fe(OH)-CTAC

brophénol > o-xylène > Acide benzoïque

2) mont-Fe(OH)-CTAB

Aniline > o-xylène > phénol > PCP

3) mont-Fe(OH) o-xylène > PCP

4) charbon actif o-xylène > A. benzoïque

3.1.4 Détermination du paramètre de Hall(R_i).

Les capacités d'adsorption q_0 des différentes matrices adsorbantes vis à vis des composés étudiés qui sont montrés dans le tableau (2.13), sont confirmées par le paramètre R_i de Hall qui se présente sous la forme suivante:

$$R_i = 1/(1 + K_f \cdot C_0)$$

Lorsque R_i est compris entre 0 à 1, l'isotherme est favorable.

Tableau (2.13): Valeurs de R_i calculés pour les deux formes de langmuir.

composés	charbon actif		montm-Fe(OH)		mont-Fe(OH)-CTAB		mont-Fe(OH)-CTAC	
	L(I)	L(II)	L(I)	LL(II)	LL(I)	L(II)	L(I)	L(II)
o-xylène	0.095	0.107	$-1.1 \cdot 10^{-5}$	$-2.17 \cdot 10^{-5}$	$-1.5 \cdot 10^{-5}$	$-6.8 \cdot 10^{-6}$	$-8.4 \cdot 10^{-6}$	-0.164
Acide benzoïque	0.988	1.011					2.74	20.7
bromo phénol							0.04	0.012
Aniline					0.028	0.012		
phénol					0.004	0.05		
PCP			0.5	0.49	0.12	0.11		

Les valeurs données au tableau précédent confirment la bonne disponibilité des matrices adsorbantes à l'adsorption des composés organiques volatils.

3.1.5 Détermination des constantes de diffusion et de vitesse d'adsorption.

L'adsorption d'un composé se produit selon trois étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse globale:

1° Diffusion extragranulaires de matière (Transfert de la phase liquide vers la surface des grains).

2° Transfert de matière intragranulaires (transfert de matière dans la structure poreuse depuis la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

3° Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée immobile.

Pour chacune de ces étapes, il est possible de déterminer les différents paramètres liés au transfert de matière liquide - solide.

Ces paramètres sont :

1° Les constantes de vitesse d'adsorption K (min^{-1}):

$$\ln\left(\frac{C_e - C_t}{C_e}\right) = -Kt$$

2° La constante de vitesse de diffusion K^l (min^{-1}):

$$\frac{C_t}{C_0} = -K^l t^{0,5}$$

3° Les coefficients de diffusion intraparticulaire D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$):

$$E(t) = \frac{C_e - C_t}{C_0 - C_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{P=1}^{\infty} \frac{1}{P^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 P^2 t}{r_0^2}\right)$$

$E(t)$: Fraction de polluant adsorbé au temps t .

Nous avons : $E(t) = 0$ pour $t = 0$

$E(t) = 1$ pour $t = \infty$

La formule simplifiée permet d'écrire :

$$E(t) = 1 - \exp\left(\frac{(-D\pi^2 t)^{0,5}}{r_0^2}\right), \text{ ou encore:}$$

$$\text{Ln}(1 - E^2(t)) = \frac{-D\pi^2 t}{r_0^2}$$

4°) Le coefficient de transfert de manière extragranulaire β :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{1}{1+mk} = \text{Ln}\left(\frac{mk}{1+mk}\right) - \left(\frac{1+mk}{mk}\right)\beta S_s t$$

Le tableau N° (2.14) donne les valeurs obtenues pour les divers matrices adsorbantes.

Tableau N° (2.14) Valeurs des paramètres des matrices adsorbantes utilisées.

Composés	paramètres	charbon actif	mont-Fe(OH)	montmorillonites- Fe(OH)-CTAB	mont-Fe(OH)-CTAB
O-xylène	K(mn ⁻¹)	0.9	0.77		0.83
	K'(mn ^{-0.6})	0.089	0.099		0.054
	D(cm ² /s)	2.8 10 ⁻⁸	1.52 10 ⁻⁸		3.2 10 ⁻⁸
Chlorobenzène	K(mn ⁻¹)	1.04	0.89	0.88	0.92
	K'(mn ^{-0.6})	0.0303	0.035	0.024	0.034
	D(cm ² /s)	1.7 10 ⁻⁸	1.4 10 ⁻⁸	1.01 10 ⁻⁸	1.5 10 ⁻⁸
mont-Fe(OH)-CTAB	K(mn ⁻¹)			0.14	
	K'(mn ^{-0.6})	0.18		0.12	
	D(cm ² /s)	0.09		1.2 10 ⁻⁸	
		1.72			
		10 ⁻⁸			
				Aniline	PCP

Les valeurs de K représentatif de la vitesse d'adsorption sont du même ordre de grandeur pour les matrices adsorbantes utilisées pour l'adsorption de l'oxygène.

A titre d'exemple K est égal à $0,90 \text{ min}^{-1}$ pour le cas d'oxygène adsorbé sur charbon actif, alors qu'il est de $0,83 \text{ min}^{-1}$ pour la matrice montm-Fe(OH)-CTAB.

Les valeurs de constantes de vitesse de diffusion K' varient d'une façon remarquable pour tous les cas étudiés. La structure géométrique des molécules organiques semble avoir une influence sur la vitesse de diffusion. Les valeurs obtenues pour l'oxygène adsorbé par la montm-Fe(OH)- est proche de celle du charbon actif, tandis que celle de la montm-Fe(OH)-CTAB est nettement inférieure, faisant ressortir l'influence de la surface externe du type d'adsorbant et sa structure poreuse, mais aussi les phénomènes d'échanges qui s'effectuent rapidement en surface, conduisant ainsi à des valeurs de K' identiques pour ce type de molécule.

La diffusion extragranulaire représentée par le coefficient $\beta \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$ est plus significative que le coefficient K' qui fait intervenir l'air spécifique du matériau, la capacité maximale d'adsorption ainsi que la masse de charbon utilisée. Les valeurs de β obtenues confirment les résultats précédents, c'est à dire qu'une meilleure approche de la disponibilité des matrices adsorbantes préparées à partir d'argile pontées par les polyhydroxyferriques et le tensioactif vis à vis du charbon actif.

Les cinétiques d'adsorption sont le plus souvent contrôlées par la diffusion intraparticulaire avec transfert des molécules organiques à l'intérieur des matériaux. Elle complète la diffusion de film, représentée précédemment par β . Le coefficient de diffusion intraparticulaire dépend du diamètre moyen des particules, du temps de réaction, de la répartition poreuse du matériau et de la concentration initiale des composés. Il est déduit en portant $\ln(1-E^2(t))$ en fonction de t. La pente

de la droite conduit à la valeur de D, suivante :

$$D_{(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})} = -\frac{r_0^2}{\pi^2} \text{ pente.}$$

La comparaison des valeurs de D pour les divers matériaux doit se faire sur des bases de travail identiques, relatives à la granulométrie, la concentration du soluté et les conditions pratiques de l'expérimentation.

3.2 modelisation des résultats d'adsorption.

Nous avons fait appel à plusieurs méthodes, pour interpréter nos résultats.

3.2.1 utilisation de la methode de dryden et kay [37].

Il est en principe facile d'utiliser cette méthode, si l'avancement de la réaction est connu en fonction du temps et de ω , ω représentant l'écart entre le bain fini et le bain infini.

$$E = \frac{\overline{q_t}}{q_\infty} \quad (1-8)$$

On a vu que ω , selon Dryden et Kay est exprimé par:

$$\omega = \frac{m \cdot f}{V} \frac{C_0^n - C_\infty^n}{C_0 - C_\infty} \quad (1-14)$$

avec:

$$q = K_F \cdot C^{1/n}$$

Cette expression de ω peut être facilement transformée en faisant intervenir q_0^* , la quantité adsorbée pour la concentration C_0 et q_∞^* , la quantité adsorbée à l'équilibre, pour la concentration d'équilibre C_∞ .

Soit:

$$\omega = \frac{q_0^* - q_\infty^*}{q_\infty^*}$$

Nos expériences nous permettent de connaître immédiatement q_0^* et q_∞^* donc ω .

Les coefficients de diffusion effectifs, D_e , ainsi déterminés sont indiqués dans le tableau(2.15).

Les variations de D_e observées en fonction de E et éventuellement de w (donc de m/v) peuvent provenir de la non-linéarité des isothermes figure. Nous rappelons que l'équation proposée par Paterson [38] s'applique en fait à des isothermes linéaires.

Cependant, ces valeurs sont tout à fait comparables à celles indiquées par certains auteurs [44, 45].

Néanmoins ces valeurs expérimentales de D_e , sont trop faibles quand on les compare à la diffusivité des molécules étudiés dans l'eau.

Cette diffusivité peut être calculée à l'aide de la relation de Wilke et Chang [44].

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(X \cdot M)^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot V^{0,6}}$$

D: diffusivité du soluté à la dilution infini ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

η : viscosité de la solution (centipoise).

T: température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

V: volume molaire du soluté au point d'ébullition normal ($\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$), on obtient une diffusivité de l'ordre de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $293 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

Le volume V est estimé en effectuant la somme des volumes atomiques [44] des éléments qui constituent la molécule adsorbée.

Tableau (2.15): Valeurs moyenne du coefficient D_e ($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

	C.A	MONT-FE(OH)	MONT-FE(OH)- CTAB
O-XYLENE	3.8	4.48	3.2
ANILINE			5.2
PHENOL			4.33

3.2.2 utilisation de la relation de gluekauf.

Glueckauf [39] à proposé la relation simplifiée:

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_s - \bar{q}_t) \quad [1.15]$$

Où on pose que la vitesse d'adsorption $\frac{dq_t}{dt}$ est proportionnelle à la différence entre la "concentration superficielle" à la surface externe de la particule, q_s et la "concentration superficielle" moyenne dans la particule \bar{q}_t .

Si on admet une agitation parfaite des particules dans nos expériences, q_s est sans cesse égale à q^* , en équilibre avec la concentration C_t du bain à l'instant t et qui est donnée par:

$$q^* = \phi \cdot (C)$$

D'autre part, à l'instant t , \bar{q}_t est donné par le bilan:

$$\bar{q}_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m}$$

On peut écrire l'équation précédente sous la forme:

$$\frac{d\bar{q}_t}{dt} = K(q_t - \bar{q}_t)$$

Nous pouvons voir, d'après la figure (1.1), où nous avons indiqué la représentation de ces différents termes, que la différence $(q_t - \bar{q}_t)$ diminue progressivement de q_0 à zéro.

L'intégration de la relation (1-15) devient simple si on admet que la variation de q_t entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale C_∞ , est linéaire.

Soit:

$$q^* = a + b \cdot c$$

En portant dans la relation (1-15) les expressions de q_t^* et de \bar{q}_t , on trouve alors:

$$\frac{1}{K} \frac{d\bar{q}_t}{dt} = q_0^* - \left[1 + b \frac{m}{V} \right] \cdot \bar{q}_t$$

Qui est intégrée et en posant:

$$\bar{q}_t = 0 \text{ pour } t = 0$$

$$\bar{q}_t = q_\infty^* \text{ pour } t = t_\infty$$

amène à:

$$\bar{q}_t = q_\infty^* (1 - e^{-\beta t})$$

avec:

$$\beta = K \left(1 + b \cdot \frac{m}{V} \right)$$

Cette relation peut être réécrite sous forme:

$$\frac{q_{\infty}^* - \bar{q}_t}{q_{\infty}^*} = \frac{C_t - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = 1 - E = A = e^{-\beta t}$$

Ce qui permet de vérifier facilement cette relation en portant:

$$\log\left(\frac{C_t - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}}\right) = \text{fonction du temps, soit:}$$

$$\log(A) = -\frac{\beta}{2,3} \cdot t$$

Le temps de "demi-réaction" (correspondant à un avancement de 50 % de l'adsorption) est donné par:

$$t^{1/2} = \frac{0,69}{\beta}$$

Ce temps de "demi-réaction" varie avec la quantité d'adsorbant utilisé, lors des expériences, c'est-à-dire avec le rapport m/V .

Soit:

$$t^{1/2} = \frac{0,69}{\left[1 + b \cdot \frac{m}{V}\right] \cdot K}$$

Il est bien remarquable que $t^{1/2}$ diminue lorsque m augmente.

On a cherché à estimer les valeurs de β en fonction de m/V ; à partir de nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de (A) en fonction du temps sont portées dans le tableau suivant Annexe (4).

La figure (2.21) qui donne la variation de $\log(A)$ en fonction du temps, montre que les points expérimentaux ne se trouvent pas sur des droites passant par l'origine.

Tableau (2.16): Coefficients de diffusion D_e (méthode de bain infini)

Il apparaîtra donc que la simplification de Glueckauf est la simplification d'une isotherme linéaire qui n'aboutisse pas à une représentation valable de la cinétique observée ici.

Par contre, nous pouvons utiliser $\log(A)$ en fonction du temps dans le cadre de l'utilisation de la méthode avec bain infini, pour la détermination du coefficient de diffusion D_e .

En effet, nous avons vu que pour des temps d'adsorption suffisamment élevé, on avait:

$$E = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{R^2} \cdot t\right)$$

Ce qui s'écrit:

$$1 - E = A = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D}{R^2} \cdot t\right)$$

Enfin:

$$\log(A) = -0,22 - \frac{\pi^2 \cdot D}{2,3 \cdot R^2} \cdot t$$

On admet que pour nos expériences faites avec de faibles valeurs de m/V et donc de ω , on se rapproche suffisamment du bain infini, et donc pouvoir utiliser cette relation.

On voit qu'il est très possible de faire passer des droites par l'ordonnée à l'origine (-0.3 ,pour l'o-xylène et -0.25, pour le chlorobenzène, le phénol, l'aniline).

A partir de pente de ces droites nous déduisons les coefficients de diffusion effectifs suivants:

Tableau (2.16): Coefficients de diffusion D_e (méthode de bain infini)

a) o-xylène

$m/V=0.5 \text{ g.l}^{-1}$	C.A	mont-Fe(OH)	mont-Fe(OH)-CTAB
$D_e (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) 10^{+9}$	2.74	3.73	4.78

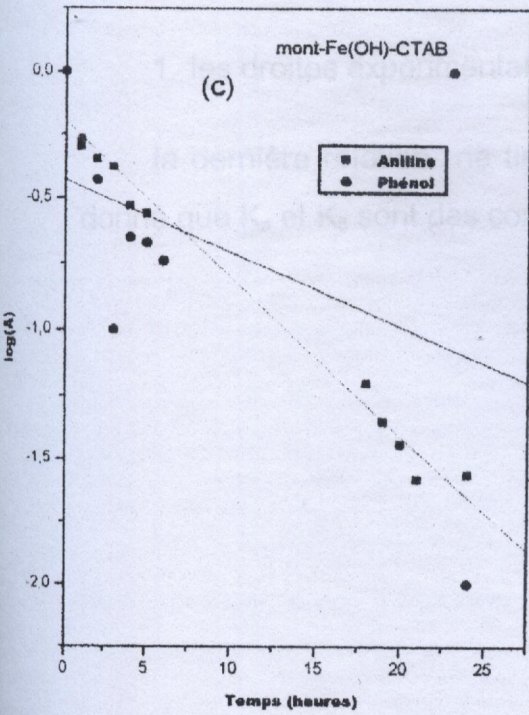
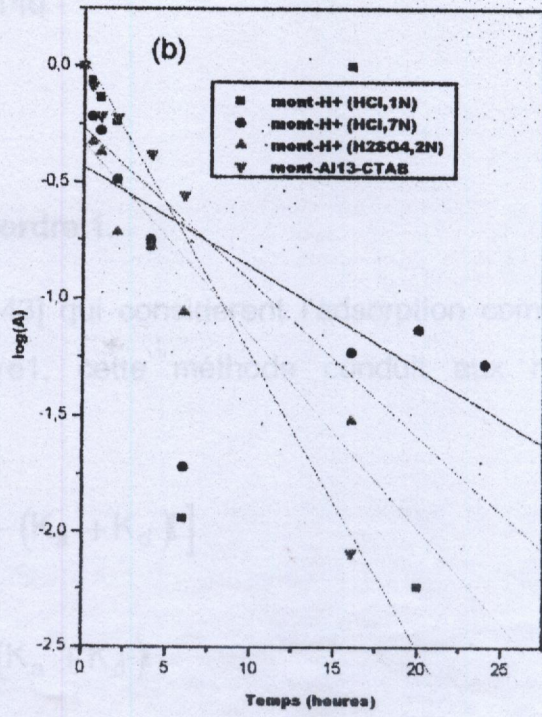
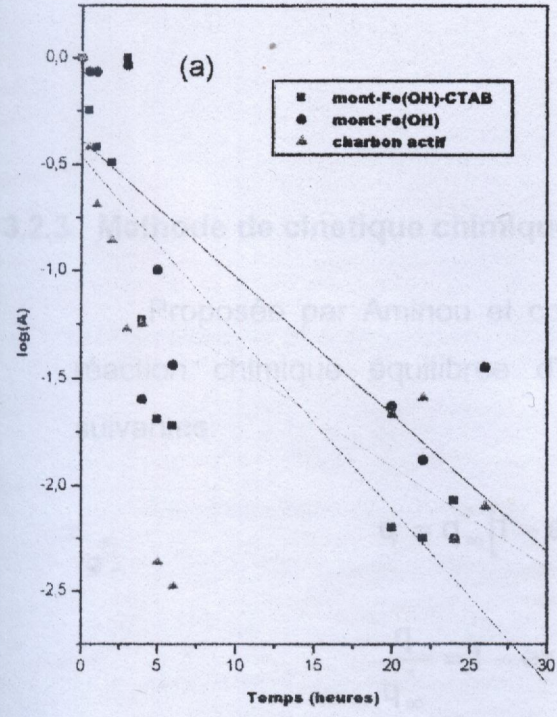
b) chlorobenzène

$m/V=0.5 \text{ g.l}^{-1}$	Mont- H^+ (HCl,1N)	mont- H^+ (HCl,7N)	mont- H^+ (H_2SO_4)	mont- Al_{13} -CTAB
$D_e (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) 10^{+9}$	3.8	2.5	4.78	7.4

c) montmorillonites-Fe(OH)-CTAB

$m/V=0.5 \text{ g.l}^{-1}$	phénol	Aniline	o-xylène
$D_e (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) 10^{+9}$	1.6	3.5	4.78

Fig(2.21) Variation de $\log(A)$ en fonction de temps
 a) o-xylène
 b) chlorobenzène, c) (phénol et l'aniline)



Fig(2.21):Variation de $\log(A)$ en fonction du temps
a)l'o-xylène
b)chlorobenzène , c)(phénol et l'aniline)

3.2.3 Methode de cinetique chimique d'ordre 1.

Proposée par Aminou et coll. [43] qui considèrent l'adsorption comme une réaction chimique équilibrée d'ordre 1, cette méthode conduit aux relations suivantes:

$$q = q_{\infty}^* [1 - \exp-(K_a + K_d)t]$$

$$\frac{q}{q_{\infty}^*} = 1 - \exp-(K_a + K_d)t$$

Soit:

$$\log(A) = -\frac{(K_a + K_d)t}{2,3}$$

n'est pas valable au moins pour deux raisons:

1. les droites expérimentales ne passent pas par l'origine;

la dernière relation ne tient pas compte de l'influence du rapport m/V étant donné que K_a et K_d sont des constantes.

4. RESULTATS D'ADSORPTION DYNAMIQUE.

4.1 interprétation des résultats.

- Essai 1.

Les résultats obtenus par l'analyse U.V. permettent de tracer la courbe de percée $c = f(t)$ présentée dans la figure(2.22). L'évolution de la concentration résiduelle de la solution polluante PCP en fonction du temps de passage, montre une diminution de la concentration initiale de 40 $\mu\text{moles/l}$ jusqu'à environ 10 $\mu\text{moles/l}$ correspond à un pourcentage de réduction de 75% pour une durée de fonctionnement de 15 min.

Cette concentration continue à diminuer jusqu'à atteindre une valeur de 6 $\mu\text{moles/l}$ soit un pourcentage de réduction de 85% pour une durée de fonctionnement avoisinant 28 heures.

Au delà de ce temps la concentration résiduelle commence à augmenter jusqu'à atteindre la valeur initiale de 40 $\mu\text{moles/l}$ indiquant, par là, la saturation du lit; après une durée de fonctionnement de 5 jours.

Essai 2:

Nous représentons par la figure (2.22) la courbe de percée correspondant à l'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps de passage à travers le lit d'adsorbant.

Nous signalons à ce passage que l'expérience à échoué à cause du blocage de l'écoulement de la solution polluante. Ce phénomène est dû probablement aux tassements des grains de petites tailles dont le diamètre est inférieur à 0,8 mm.

Cependant les premiers points de la courbe de percée, montrent que la concentration résiduelle minimale de (2 $\mu\text{moles/l}$) est atteinte au bout de 15 heures, qui correspond à un taux de réduction de 95% .

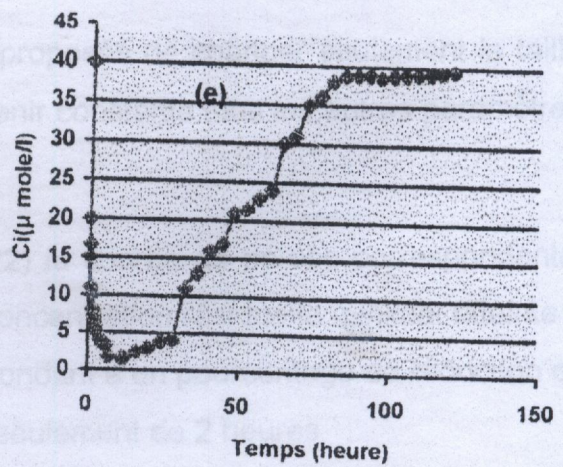
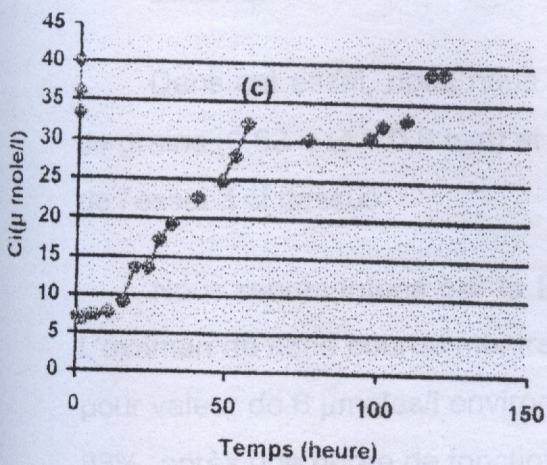
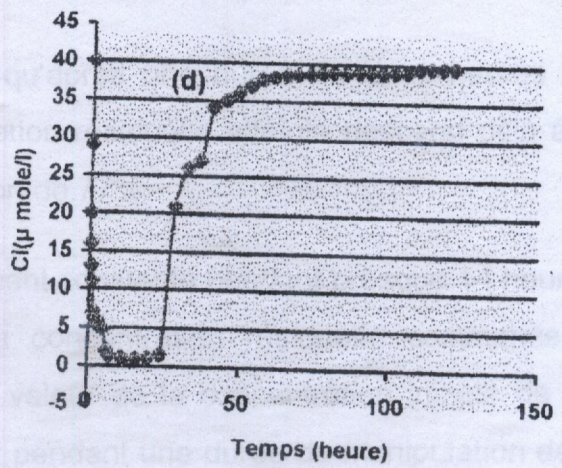
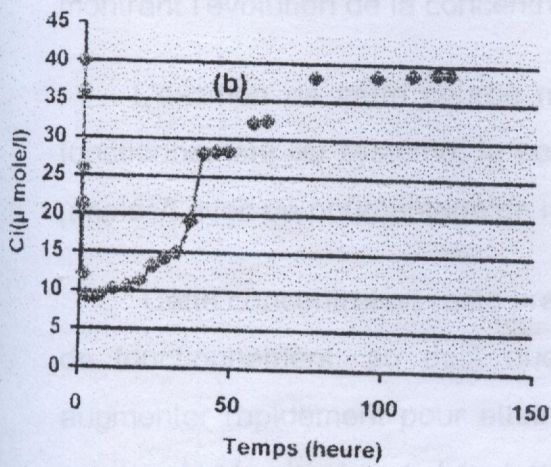
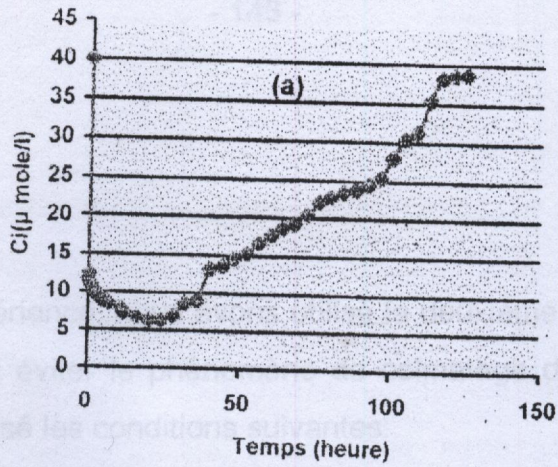
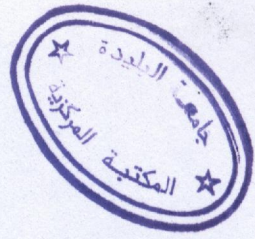


FIGURE (2-22) : évolution de la courbe de percée pour l'adsorption dynamique du PCP sur lit fixe de « mont- AL_3 -CTAB ». a, b, c, d, et e (essai 1, 3, 4, 5 et 6) respectivement



Essai 3.

Dans cette expérience, nous avons utilisé la deuxième technique (couche par couche) en espérant éviter le phénomène de colmatage du lit d'adsorbant. Pour cela, nous avons utilisé les conditions suivantes:

Nous représentons par la figure (2.22), ci-après la courbe correspondante montrant l'évolution de la concentration en fonction du temps.

L'examen de cette courbe montre qu'après une durée de deux heures de fonctionnement du système, la concentration résiduelle atteinte descend déjà à 9 $\mu\text{moles/l}$ avec un pourcentage de réduction de 77%.

Cette concentration reste pratiquement constante pendant presque 14 heures de fonctionnement, au delà duquel, la concentration résiduelle commence à augmenter rapidement pour atteindre la valeur de la concentration initiale de 40 μmoles . L'adsorbant se sature totalement pendant une durée de manipulation de 5 jours environ.

Essai 4.

Dans cet essai, nous nous sommes proposés de changer seulement la taille de grains ($0,63 < \varnothing < 0,8 \text{ mm}$) et de maintenir constants tous les autres paramètres de l'essai 3 ci dessus.

Nous représentons par la figure (2.22) la courbe de percée correspondante. L'examen de cette courbe montre que la concentration résiduelle minimal atteinte a pour valeur de 6 $\mu\text{moles/l}$ environ, correspondant à un pourcentage de réduction de 83%, après une durée de fonctionnement seulement de 2 heures.

Au delà de ce temps, nous remarquons une stabilisation de la concentration pendant une durée d'écoulement de 30 heures suivie par une augmentation brusque de la concentration résiduelle indiquant, par là, le commencement de la saturation du lit.

Celle-ci est atteinte lorsque la concentration atteint la valeur initiale de 40 $\mu\text{moles/l}$ correspondant à une durée de fonctionnement totale de 6 jours.

Essai 5.

Pour s'assurer la mouillabilité totale du lit, nous avons choisi d'utiliser la troisième technique et ceci, dans le but d'augmenter le temps de contact entre adsorbant-adsorbant.

La courbe de réponse présentée dans la figure (2.22) montre clairement une réduction de la concentration jusqu'à une valeur très faible de 1 $\mu\text{moles/l}$ environ correspondant à un pourcentage de réduction de 97,5% pour une durée de fonctionnement de 13 heures.

Cette concentration résiduelle reste pratiquement inchangée pendant un temps de passage de 45 heures, au delà duquel le lit commence à se saturer et la concentration s'accroît et atteint la valeur initiale de $C_0 = 40 \mu\text{moles/l}$. L'adsorbant se sature complètement après 7 jours de fonctionnement.

Essai 6.

La représentation graphique de ces résultats (courbe de réponse) dans la figure (2.22) donne une courbe décroissante traduisant la diminution brutale de la concentration de soluté dans phase liquide jusqu'à une valeur de 2 $\mu\text{moles/l}$ environ (%R = 95%) pendant une durée de 21 heures de fonctionnement.

Cette concentration reste constante avec le même pourcentage de réduction 95% jusqu'à une durée de 54 heures, au delà laquelle elle commence à augmenter pour atteindre la concentration initiale de 40 $\mu\text{moles/l}$.

Le lit d'adsorbant utilisé se sature totalement après 8 jours d'adsorption dynamique sur lit fixe du soluté PCP étudié.

4.2 Optimisation des paramètres influençant l'adsorption dynamique.

Dans le but d'exploiter encore plus nos résultats, nous nous sommes proposés d'étudier comparativement les différents systèmes.

4.2.1 Influence de la hauteur.

Nous représentons par le tableau (2.17) ci-après, les différents résultats obtenus.

Tableaux (2.17): Pourcentage de réduction du PCP en fonction de la hauteur du lit.

Hauteur (cm)	% réduction	Temps fonctionnement
$H_1 = 10$	77	5 jours
$H_2 = 48$	97,5	7 jours

L'examen de ce tableau montre généralement qu'à chaque fois que la hauteur du lit adsorbant est grande, le temps de contact est élevé et le pourcentage de réduction est meilleur.

4.2.2 Influence de la granulométrie.

La granulométrie joue un rôle important dans l'adsorption dynamique sur un lit fixe à cause de la porosité, du contact entre adsorbat-adsorbat... etc.). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (2.18) suivant.

Tableau (2.18): Pourcentage de réduction du PCP en fonction de la granulométrie.

Taille des grains (mm)	% réduction	Temps fonctionnement
$0,63 < \varnothing < 0,8$	83	6 jours
$0,8 < \varnothing < 1$	77	5 jours

D'une manière générale, l'adsorption du PCP par le complexe montm-Al₁₃-CTAB augmente toujours avec la diminution de la taille des grains du lit comme le prouve les résultats obtenus.

4.2.3 Influence de la masse.

Ce paramètre est en relation étroite avec la hauteur du lit. Ainsi, nous augmentons la masse d'un lit adsorbant cela conduit automatiquement à l'augmentation à la fois de la hauteur du lit d'adsorbant et du temps de contact entre adsorbant-adsorbant ce qui implique forcément une bonne rétention du soluté PCP par cet adsorbant, figure (9).

Le tableau (2.19) Ci-après montre les différents résultats obtenus.

Tableau(2.19): Pourcentage de réduction du PCP en fonction de la masse d'adsorbant.

La masse (g)	% réduction	Temps fonctionnement
21	95	8 jours
5	77	5 jours

4.2.4 Exploitation des résultats de SHILOV.

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé l'équation de SHILOV afin d'exploiter davantage nos résultats expérimentaux.

Pour faciliter les calculs, nous avons fait recours à une programmation informatique par ordinateur. Le traitement des données a été effectué en utilisant la méthode numérique dite méthode de trapèze; celle-ci nous a permis de choisir l'organigramme suivant:

Le traitement des données par ordinateur nous a permis de calculer les paramètres suivants:

Nous regroupons dans le tableau (2.20) ci-après les résultats obtenus désirés à l'aide d'un programme informatique reproduit dans l'annexe (6).

Tableau(2.20): Calcul des paramètres K, f, H_a, d°_s, a_s, et a_d selon SHILOV.

Essai	K	F	H _a	d° _s	a _s	a _d
1	2,8	0,572	11,236	0,357	237,248	87,362
3	1,8	0,43	15,069	0,352	296,948	10,724
4	1,4	0,402	19,582	0,212	323,672	89,485
5	0,937	0,373	36,640	0,715	386,510	299,124
6	1,607	0,512	29,769	0,455	167,750	75,900

4.2.4.1 Paramètre f.

L'examen des résultats obtenus par l'équation de SHILOV présentés dans le tableau (2.20), montre clairement que les valeurs de f varient entre 0,37 et 0,57. Ces valeurs sont considérées comme acceptables puisqu'elles s'approchent de la valeur théorique' (f = 0,5) avancée par SHILOV .

Nous citons à ce passage, que le cas idéal est caractérisé par le facteur ou le coefficient f proche de zéro.

A travers ces résultats, nous constatons que la plus faible valeur de ce coefficient concerne l'essai d'adsorption N°5 caractérisé par une hauteur du lit la plus élevée ($H = 48$ cm).

4.2.4.2 Paramètre H_a .

Selon la théorie, la hauteur de la zone d'adsorption ne doit en aucun cas être supérieure à la hauteur du lit. Or, d'après les résultats obtenus dressés dans le tableau (2.20), nous constatons nettement que toutes les valeurs de la hauteur de la zone d'adsorption (H_a) sont supérieures à la hauteur du lit (H), à l'exception de celle 5^{ème} essai caractérisé par les paramètres suivants: ($H = 48$ cm, $H_a = 36$ cm).

Sur la base de ces résultats, nous pouvons prétendre que l'augmentation de la hauteur du lit donne des résultats en parfait accord avec la théorie, celle-ci avance en effet la règle suivante:

- la hauteur du lit être supérieure à moins trois fois à celle de la zone d'adsorption ($H = 3H_a$).

4.2.4.3 Paramètre d_s .

Le degré de saturation est calculé selon SHILOV de la manière suivante:

$$d_s = (H - fH_a)/H.$$

La valeur de ce degré doit être toujours comprise entre zéro et un ($0 < d_s < 1$). Nous pouvons prétendre à une bonne adsorption que si la valeur de d_s s'approche de l'unité ($d_s = 1$).

En examinant les résultats regroupés dans le tableau (III.4), nous constatons que la meilleure valeur du degré de saturation concerne toujours l'essai N°5 puisque $d_s = 0,715$. Ainsi, nous pouvons dire que l'augmentation de la hauteur du lit (H) conduit à vérifier la théorie de SHILOV.

Il est bon de signaler à ce passage que les résultats obtenus appuient notre argument de départ et sont en parfait accord avec ceux déjà obtenus avec les paramètres: hauteur de la zone d'adsorption (H_a) et coefficient K de SHILOV.

Le calcul de hauteur de la zone d'adsorption donne une valeur

4.2.4.4 Paramètres a_s et a_d .

$H_a = 53,82 \text{ cm}$

Il est clair que pour un cas idéal, l'activité statique doit être égale à l'activité dynamique ($a_s = a_d$). Dans nos expériences, nous constatons que seul l'essai d'adsorption N°5 obéit à cette condition, et par conséquent confirme de nouveau les hypothèses que nous avons avancé précédemment.

4.2.5 Exploitation des résultats selon MICHEAL.

Avec cette méthode, nous nous sommes proposés de calculer la hauteur de la zone d'adsorption (H_a). Nous reproduisons par la figure (10) ci-après la courbe de percée $c = f(v)$, la variation de concentration résiduelle en fonction de volume.

Selon MICHEAL, nous pouvons calculer H_a de la manière suivante

Les paramètres Q_z et Q_{zmax} sont calculés graphiquement, nous obtenons ainsi:

$$Q_z = 8,59 \mu\text{moles}$$

$$Q_{zmax} = 576 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 23,04 \mu\text{moles}$$

$$\text{et } F = 0,373$$

A ce stade de calcul, nous constatons que la valeur de F est très proche du cas expérimental le plus rencontré selon MICHEAL qui est $F = 0,5$. D'autre part, le cas idéal est caractérisé par $F = 0$.

$$\text{avec } V_E = 540 \text{ cm}^3.$$

$$V_T = 1116 \text{ cm}^3.$$

$$H = 48 \text{ cm}.$$

$$F = 0,373.$$

$$V_z = 576 \text{ cm}^3.$$

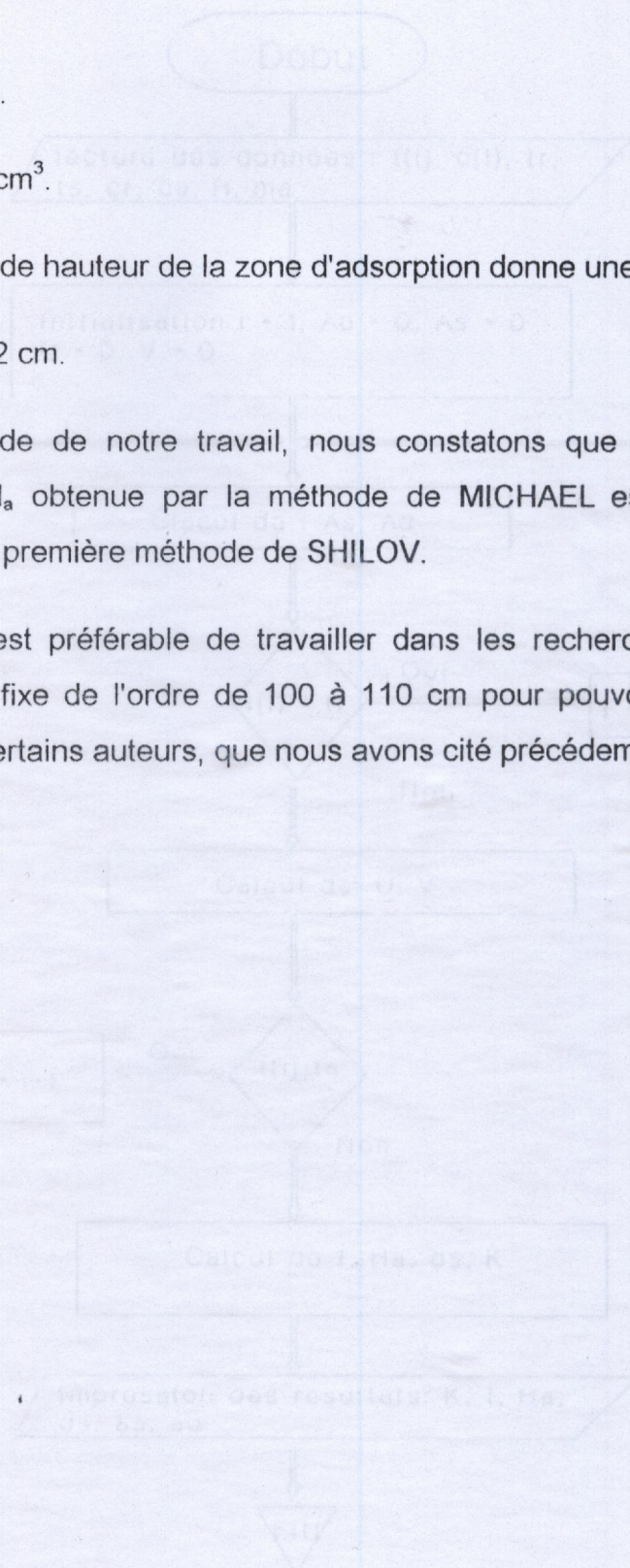
Le calcul de hauteur de la zone d'adsorption donne une valeur.

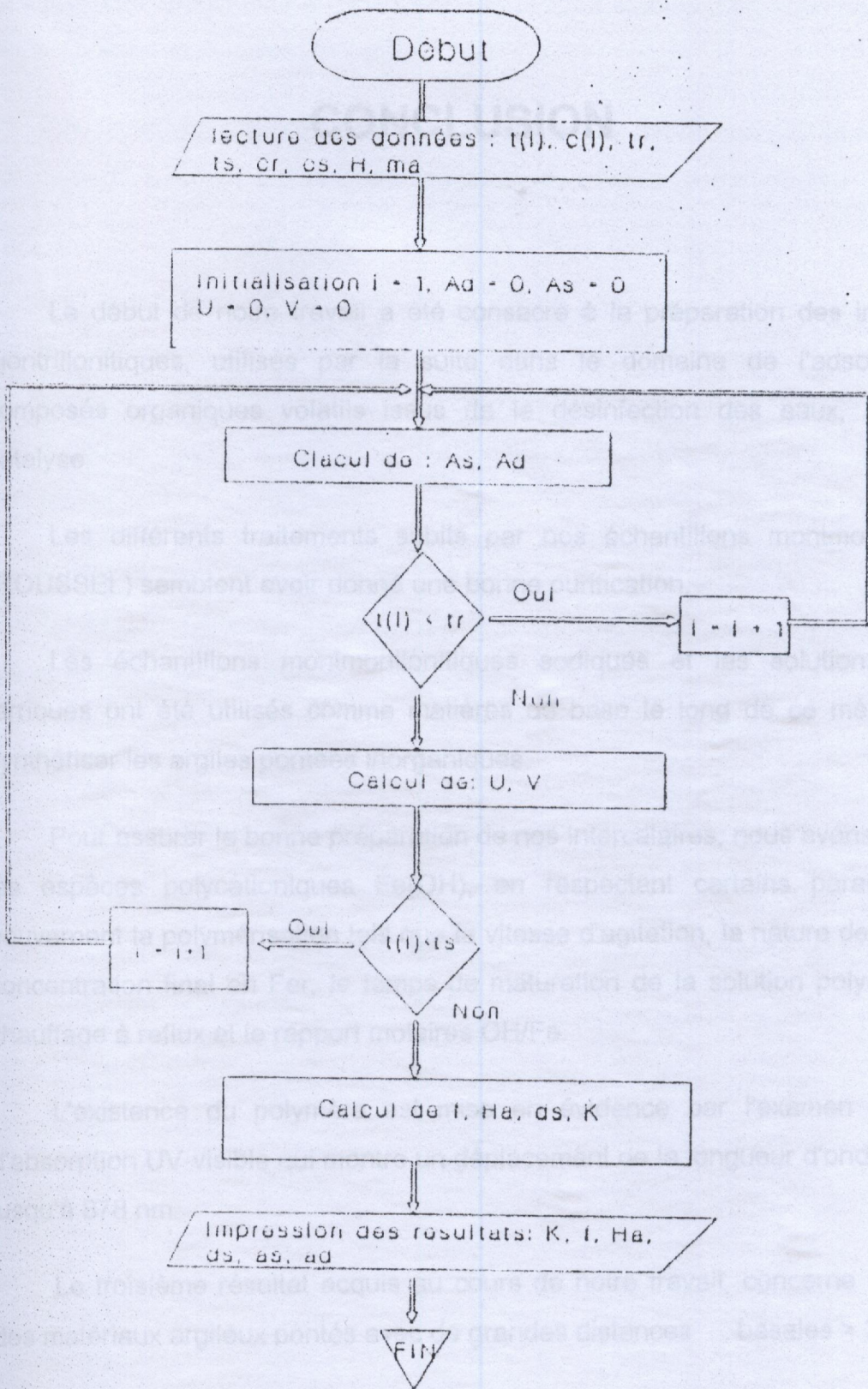
$$H_a = 63,62 \text{ cm}.$$

A ce stade de notre travail, nous constatons que la valeur de la zone d'adsorption H_a obtenue par la méthode de MICHAEL est la même que celle obtenue par la première méthode de SHILOV.

Ainsi, il est préférable de travailler dans les recherches futures avec une hauteur de lit fixe de l'ordre de 100 à 110 cm pour pouvoir vérifier la condition avancée par certains auteurs, que nous avons cité précédemment à savoir.

$$H = 3H_a.$$





CONCLUSION

Le début de notre travail a été consacré à la préparation des intercalaires montmorillonitiques, utilisés par la suite dans le domaine de l'adsorption des composés organiques volatils issus de la désinfection des eaux, et dans la catalyse.

Les différents traitements subits par nos échantillons montmorillonitiques (ROUSSEL) semblent avoir donné une bonne purification.

Les échantillons montmorillonitiques sodiques et les solutions hydroxy-ferriques ont été utilisés comme matières de base le long de ce mémoire pour synthétiser les argiles pontées inorganiques.

Pour assurer la bonne préparation de nos intercalaires, nous avons synthétisé les espèces polycationiques $Fe(OH)_3$, en respectant certains paramètres qui gouvernent la polymérisation tels que la vitesse d'agitation, la nature de la base, la concentration final en Fer, le temps de maturation de la solution polymérique, le chauffage à reflux et le rapport molaires OH/Fe .

L'existence du polymère est mise en évidence par l'examen du spectre d'absorption UV-visible qui montre un déplacement de la longueur d'onde maximale jusqu'à 878 nm.

Le troisième résultat acquis au cours de notre travail, concerne la synthèse des matériaux argileux pontés avec de grandes distances basales $> 30 \text{ \AA}$.

L'analyse physico-chimique de ces matériaux, montre que le pontage est irréversible (C.E.C. $\approx 4 \text{ meq/100 g}$) et se caractérisant par de très importantes

surfaces spécifiques entre 214 et 270 m²/g et stables thermiquement même à des températures élevées (217 m²/g à 500 °C)[79].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Par l'analyse spectroscopie infra-rouge, nous avons montré l'insertion des molécules C.T.A.B et C.T.A.C sur les matériaux types montm-Fe(OH) et montm-Al₁₃.

Les derniers résultats obtenus sont très encourageants montrent de très grandes affinités de l'adsorbant mont-Fe(OH)-CTAB envers les composés organiques volatils étudiés (o-xylène, bromophénol, phénol, et l'aniline) ainsi que l'affinité de la matrice montm-Al₁₃-CTAB envers le pentachlorophénol, par rapport au charbon actif.

Au terme de cette étude, il est conseillé de suivre ce travail en appliquant ces adsorbants pour l'ensemble des micropolluants organiques volatils susceptibles de polluer les eaux et de faire les études:

- Adsorption dynamique sur lit fixe.
- Elargissement des essais d'adsorption sur toute la série des composés PPDs.
- L'utilisation des modèles mathématiques pour faciliter la conception des unités industrielles de filtration .
- Détermination des différents paramètres qui gouvernent la cinétique d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bellar, T.A , Lichtemberg, J.J. et al .(1974). "The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water." J. Am. Water Assoc.,66,703.
- [2] Christman,R.F., et al.(1983). "Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination." Envir. Sci. Technol., 17(10), 625.
- [3] Krasner,S.W., Mc Guire, M.J., et al,(1989). "The occurrence of disinfection by-products in US drinking water." J. Am. Water Works Assoc., 81(8),41.
- [4] Bull, R.J., and Kopfler, F.C. (1991). "Health effects of disinfectants and disinfection by-products." American water works Association Research Foundation, denver, colo.
- [5] Regli, S., Zhang, X., et al. (1992). "Framework for decisionmaking : an EPA perspective." Rep. No. EPA 811-R-92-005, U.S.Environmental protection agency (EPA), Washington, D.C.
- [6] Kronberg, A.A., et al. (1989). "By-products of chlorination at ten operating utilities." Disinfection by-products : current perspectives, American Water Works Association, Denver, colo., 23-61.
- [7] Singer, P.C., and Chang, S.D. (1989). "Correlations between THMs and total organic halides formed during drinking water treatment." J. Am. Water works Assoc., 81(8),61.
- [8] Morris, R.D., et al. (1992). "Chlorination, Chlorination by-products and cancer : a meta-analysis." Am.J. Public Health, 82(7), 955.

- [9] Siddiqui, M.S., and Amy, G.L. (1993). "Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions." J. Am. water works Assoc., 85(1),63.
- [10] Krasner, S.W., et al. (1993). "Formation and control of bromate during ozonation of water containing bromide." J. Am. Water works Assoc., 85(5),62.
- [11] Werdcho, K.S, et Singer, P.C. (1987). "Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP, and the formation of inorganic by-products." J. Am. Water works Assoc., 79(9), 107.
- [12] Couri, D., Abdel.Rahman, M.S., et al. (1982). "Toxicological effects of chlorine dioxide, chlorite, and chlorate." Envir. Health perspectives, 46,13.
- [13] Lechavellier, M.W., et al. (1991). "Occurrence of giardia and cryptosporidium in surface water supplies." Appl. Envi. Microbiol., 75, 2610.
- [14] Means, E.G., and Krasner, S.K. (1993). "D.DBP regulation : issus and ramifications." J. Am. Water works Assoc., 85(2),68.
- [15] James M. Montgomery com. Eng. Inc. (1991) . "Disinfection/Disinfection by products and model project." Ame. Water works Assoc., Denver, colo.
- [16] Mc guire, M.J., et al. (1988). "AWWARF trihalomethane survey." J. Ame water works assoc., 80(1),61.
- [17] Cowman , G.A., and Singer, P.C. (1994). "Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of humic extracts." Proc., Annu. Conf., Am. water works Association, Denver, colo.

- [18] Reckhow, D.A., et al. (1992). "Control of disinfection by-products and AOC by ozonation and biologically active in-line direct filtration." Proc., Am. Water works Assoc. Ann4. Conf., American water works Association, Denver, colo.
- [19] Malcolm Pirnie Inc. (1992). "Water treatment plant simulation " program. Version 1.21. User's manual USEPA, Washington, D.C.
- [20] Karimi, A.A., et al. (1991). "Trihalomethane formation in open reservoirs." J. Am. Water works Assoc., 83(3),84.
- [21] Singer, P.C. (1993). "Formation and characterization of disinfection by-products." Safety of water disinfection : balancing microbial risks, G.F. Craun, ed., Int. Life Sciences Inst. Press., Washington, D.C., 201-219.
- [22] Singer, P.C., and Harrington, G.W. (1993). "Coagulation of DBP precursors: theoretical and practical consideration." Proc., water quality technol. Conf., Am. WWA., Denver, colo., 1-19.
- [23] Laine, J.M., Jacangelo, J.G., et al. (1993) "Influence of bromide on low-pressure membrane filtration for controlling DBPs in surface waters." J. Am. WWA., 85(6),87.
- [24] Lieu, N.I., et al. (1993). " Optimizing chloramine disinfection for the control of nitrification." J. Am. WWA., 85(2),84.
- [25] Richardson, S.D., et al. (1994). "Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water." Envir. Sci. Technol., 28(4),592.
- [26] Wolfe, R.L., (1990). "Ultraviolet disinfection of potable water." Envir. Sci. Technol., 24(6), 768.

- [27] Singer, P.C. (1996 a). "Control of disinfection by-products in drinking water." J. Of Env. Eng., vol. 120, N°4, 1996.
- [28] N.K.HIESTER et T.Vermeulen Chem. Eng. Prog. : 1952.48.(10).505
- [29] W.A.Beverloo, G.M. Pierik et K.C.A.M.Luyben "Fundamentals of Adsorption" Proc. Of the Engineering Foundation conf. :1983.95 Ed.A.L.Myers et G.Belfort.
- [30] H.Blasinski et J.Zazmierczak Chem.Eng.Commun.:1984.25.351
- [31] W.J.Weber Jr., A.M.ASCE et J.C.Morris
- [32] Proc. Am. Soc., Civil Eng., J.San.Eng.Div. : 1963.89.SA2.31
- [33] M.Suzuki et K.Kawazoe J. Chem.Eng. Japan :1975.8.(5).379
- [34] H.Moon et W.Kook Lee J. Coll. Interface Sci.: 1983.96.(1).162
- [35] C.Costa et A.Rodrigues "Fundamentals of Adsorption" Proc. of the Engineering Foundation Conf. : 1983.163. Ed .A.L.Myers et G.Belfort .
- [36] S.Eagle et J .W.Scott Ind. Eng.Chem.: 1950.42.(7).1287
- [37] C.E.Dryden et W.B. Kay Ind.Eng.Chem.:1954.46.(11).2294
- [38] S.Paterson Proc. Phys .Soc., London : 1947.59.50
- [39] E.Glueckauf Tran. Far. Soc.,: 1955.51.1540
- [40] T.Vermeulen Ind. Eng .Chem. :1953.45.(8).1664
- [41] J.F.Baret J.Phys. Chem.: 1968.72.(8).2755
- [42] K.J. Mysels J.Phys . Chem.: 1982.86.(23).4648
- [43] H.C.Thomas "Ion exchange" Ed. Nachod, Academic Press :1949

- [44] T. Aminou , J. Guenzet et L. Gbenou Chede Bull. Soc. Chim.: 1983.11-
12.285
- [45] R.L. Dedrick et R.B. Beckman Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.
:1967.63.(74).68
- [46] M.R. Rosene Adv. Chem. Series : 1983.202.203
- [47] B. Abid "Adsorption sur lit fixe de charbon actif " P.F.E E.N.P(1981).
- [48] Alan ,S. Michales "Simplified method of interpreting Kinetik data in fixed
bed ion exchange ". Industries and Engineering Chimistry Vol :44 N° 08.
- [49] S.E. Chitour "Chimie des Surfaces, Introduction à la Catalyse ". 2^{ème} edition
O.P.U Alger, 1981
- [50] J. Mallevalle, M. Dore et J.Delaat "Mode de l'élimination de quelques
composés organiques simples par filtration sur charbon actif en grains".
- [51] S. Caillere et S. Henin (1963) "Minéralogie des Argiles, Masson et Cie.
- [52] G.W. Brindley et S.Ray (1964) "Complexes of Ca-montmorillonite With
Primary monohydric alcohols (Clays Organic Studies VIII), Am.
Mineralogist, 49.106-115.
- [53] J.J. Fripiat, A. Servais et A. Leonard(1962) "Etude de l'adsorption des
amines par la montmorillonite", Bull. Société Chimique de France, 617-644.
- [54] S. Yariù et L. Heller (1970) "Sorpton of hexylamine by montmorillonite",
Israil, J.CHEM., 8. 935-945.

- [55] A.R.Swoboda et G.W.Kunze (1968) "Réactivity of montmorillonite surfaces with weak organic bases, soil sci. Soc. Am. Proc., 32, 806-811.
- [56] V.C.Farmer et M.M.Mortland (1966) "An Infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite, J. Chem. Soc., 344-351.
- [57] D. H. SALOMON et M. J. ROSSER (1965) "Reactions catalyzed by minerals, I. Polymerization of styrene, J. Appl. Polym. Sci. 9, 1261-1271.
- [58] T. ENDO M. M. MORTLAND et T. J. PINNAVAIA (1980) "Interaction of silica in smectite, clays and clays minerals", vol. 28, N°2, p. 105-109.
- [59] MU JU SHEN et C. I. RICH (1962) "Aluminium fixation in montmorillonite, soil science soc. Proc, 1962.
- [60] PA HO HSU (1968) "Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxy - aluminium interlayers, clays and clays minerals" 1968, vol. 16, p. 303-311.
- [61] PA HO HSU et T. F. BATES (1964) "Fixation of hydroxy - aluminium polymers by vormiculite, soil. Science society proceeding 1964, p. 763-769.
- [62] N. LAHAV, U. SHANI et J. SHABTAI (1978) " cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy - aluminium montmorillonite, clays and clays minerals, vol. 26, N°2, p. 107-115.
- [63] BROWN et NEWMAN "The reaction of soluble aluminium with montmorillonite chop 10 de in soils environments" soil science society of American 1973.

- [64] M. C. BRIDE M. B. PINNAVAIA, T. JAND MORTLAND "Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension" *adv. Environ scitchnol.* Vol. 8, 1979.
- [65] ELDIB, M. B. ETAL "Rôle of adsorbants in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters (GB) vol. 12, 1978.
- [66] S. YAMANAKA and G. W. BRINDLEY *clay minerals* 21-24-26, 1979.
- [67] G. BRINDLEY and CHIN KAO "Formation, composition and properties of Rydroxy-Al and Hydroxy-Mg montmorillonite" *clays and clays minerals* vol. 28 N°6 435-443, 1980.
- [68] MING SCHIN TZOU "clay catalysis pillored by metal Hydroxy-polymers" dissertation, 1983.
- [69] B. L. SWAHNEY "Vapor-phaseosorption and polymerization of phenols by smectite in air and nitrogen" *clays and clays minerals*, vol. 33, N°2, 1985.
- [70] T. WOLF, T. DEMIKEL, E. R. BAUMANN, "Adsorption of organic pollutant on montmorillonite treated with amines" *J. W. Pef.* Vol. 58, N° 1, 1986.
- [71] MORTLAND, Bays S. A. "Ureactivity on a clays-organic complex" *soil sci. Soc. American journal* vol. 49, 1986.
- [72] Mortland, Max.M, and Boyd "Clays organic complexes us adsorbents for phénol and chlorophénol" *clays and clay minéraux* vol.34,N°5, 1986.
- [73] K. Suzki, T .Mori and K.Kawase "Préparations of delimitated clay having a narrow micro-pore ditribution inthe pressence of hydroxy-aluminum cations and polyviny alcool" *clays and clay minéraux* vol.36,N°5, 1988.

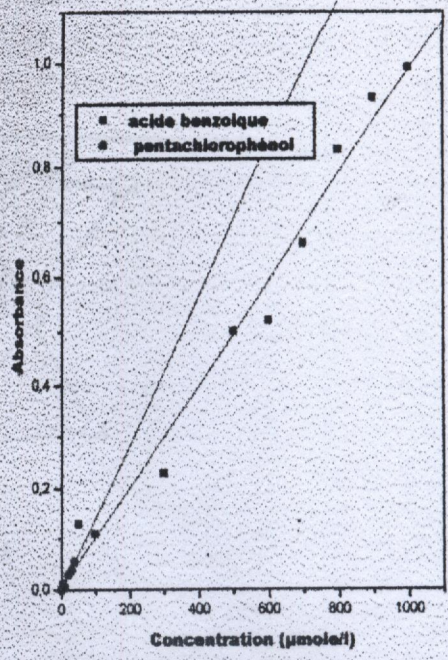
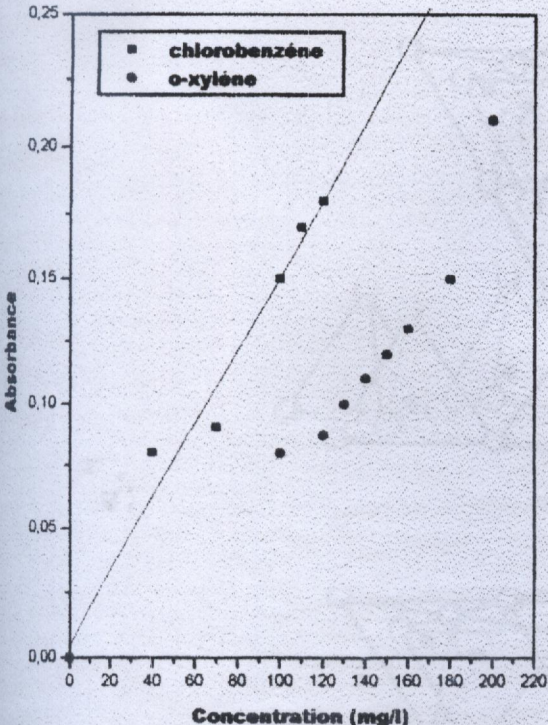
- [74] S. Shan and Kodama "réactions of polynuchdroxy-aluminum cations with montmorillonite and the formation of 28 °A pillared complex" clays and clay mirerals vol.36 N°3, 97-402,1988.
- [75] Richard, and J Pinnavaia "Modified clays of chlorophénols of pillared déliminated and hydroxy interlayerd smectites" clays and clay mirerals vol.36 N°3, 189-200,1988.
- [76] D. Plee, L .Catined and J.J Fripiat" Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution" clays and clay mirerals vol.35 N°2, 81-88,1987.
- [77] B.Belloui ,and D.Plee" Gallium containing pillared interlayer clays and catalitic properties applied catalysis"clays and clay mirerals vol.63, 7-10,1990.
- [78] Z.Chemat "Adsorption du tensioactif (CTAB) par une bentonite algérienne modifiée" mémoire de fin d'étude, UTB juin 1990.
- [79] O.BOURAS, H. KHALAF et al. "Synthesis and characterization of Al-pillard and cationic surfactant modified Al-pillard Algerian bentonite" Journal Microporous Materials vol. 8, 141-150, 1997.
- [80] H. KHALAF, M. HOUARI et O. BOURAS "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillard Algerian bentonite" Journal of Toxicology and Enviromental Chemistry, 1997.
- [81] H.Zoughir "Application des bentonites pontées mixtes dans le prétraitemrnt de H₃PO₄ de annaba" , Mémoire de fin d'étude, UTB, 1993.
- [82] K. Benkhada et N.Kaddouri "Adsorption des chlorophénoles et nitrophénoles par denouveaux adsorbants synthétisés à base de bentonite algérienne "Mémoire de fin d'étude ,UTB, 1993

- [83] M.Mahdi, "Contribution à la préparation des bentonites intercalées avec un polycation hydroxy de chrome" Mémoire de fin d'étude, UTB, 1993.
- [84] S. Saadaoui " Contribution à la préparation des bentonites intercalées avec un polycation hydroxy de Nickel" Mémoire de fin d'étude , UTB, 1994.
- [85] A. Berezeg et D. Ghribi "Synthèse et caractérisation d'une montmorillonite pontée à base de titane et son application à l'adsorption du pentachlorophénol" Mémoire de fin d'étude , UTB, 1994.
- [86] Maoui, Z. Derriche "Etude d'un catalyseur à base de bentonite pontée au chrome" 3^{ème} colloque Fronco-magrébien du catalyse Rabat, 1994.
- [87] A. El Mellouhi "Adsorption de citral par les argiles" Mémoire de fin d'étude, UTB, 1995.
- [88] I. Almi et L. Annou, "Décoloration du mélange xylène de la raffinerie de SKIKDA par adsorption sur bentonites algérienne modifiées" Mémoire de fin d'étude, UTB, 1996.
- [89] A. Aoudia et N. Boumahdi , "adsorption du chloroforme sur lit fixe à base de Kaolinite Algérienne modifiée par pontage", Mémoire de fin d'étude ,UTB, 1996.
- [90] N.Chennouf et D.Belkas "Adsorption de certains colorants par l'argile acidifié" Mémoire de fin d'études, UTB, 1995.
- [91] L.Taha et F.Hairech " Application des complexes bentonitiques modifiés dans l'élimination de l'o-xylène "Mémoire de fin d'étude, UTB, 1997.
- [92] M.Rafai et S.Belkacem "Adsorption des composés organiques volatils (1-2dichloroéthane et chlorobenzène) par des matrices à base de bentonite algérienne activée" Mémoire de fin d'étude, UTB, 1997.

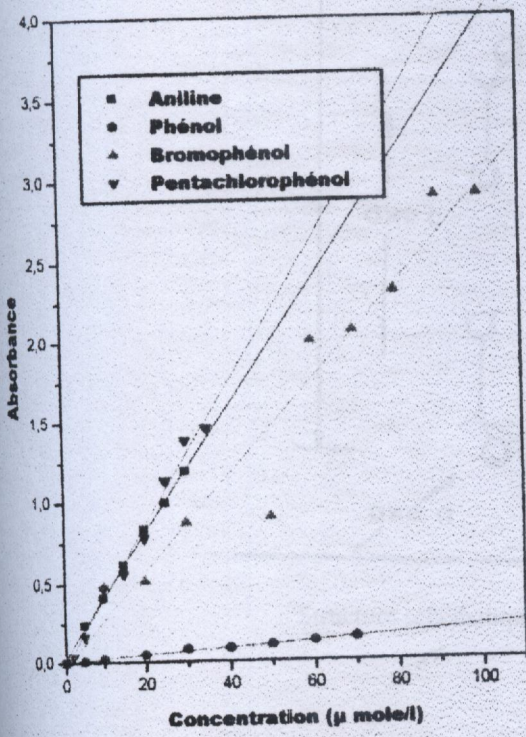
- [93] N.Djaknoun et Z.Tigre "Utilisation des complexes organo-inorgano-montmorillonite dans l'adsorption du phénol et l'aniline" Mémoire de fin d'étude , UTB,1997
- [94] M.S. El Ghend "Adsorption Kinetics of cationic Dyes stuffs onto naturel clay" Adsorption science et technology ,ISSN 0263-6174, CODEN ASTEZ? Vol13,N° 4,pp 295-303, Egypt, 1995.
- [95] J.Lebek and W.Wardyslaw, "Adsorption of some textile dyes on post-vanillin-lignin during it's precipitation" cellulose chemistry and technology, ISSN 0567-9787 , Vol.30,N°3, pp 213-221 ,Rome,1996.
- [96] Y.Choi et J.H cho "Color removal dyes wastewater using vermiculite environmental technology, ISSN 0959-3330, vol.17, N°11, pp 1169-1180, Korea, 1996.
- [97] Kacha et S.El maleh "Traitement des eaux colorées par bentonite et les polymères d'aluminium , cinétique de la décoloration" Rev. Sci. Eau , vol.2, pp 233-248, 1997
- [98] P. Darsa et J. Fripiat "Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer" clays and clay minéraux, Vol.42, N°187-196, 1994.
- [99] Bowen "Fourier transform infrared and Raman spectra of dimethyl methyphosphanate adsorbed on montmorillonite ", Environ.Sci.Technol. Vol.23, 1178-1181, 1989.
- [100] C.T.Johnston, "Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite", clays and clay minéraux, Vol.40,722-7301, 1992.
- [101] Aochi "In situ investigation of 1,2-dibromoethane sorption/desorption processes on clay mineral surfaces by diffuse reflectance infrared spectroscopy " Environ. Sci. Technol., Vol.26, pp 329-335, 1992.

- [102] Mzuhsima , "Raman effect, infrared adsorption, dielectric constant, and diffraction in relation to internal rotation" *j.chem.phys.*, Vol.17, pp 591-594, 1949.
- [103] Mzuhsima , "Structure of molecules and internal rotation" Academic press, New york, pp 3-68, 1945.
- [104] Theng, "The chemistry of clay -organic reactions" , John Wiley and Sons, New york, pp 352, 1974.
- [105] Rausell "Chemistry of lacys and clay Minerals, A,C,D ed. John wiley , New york, 371-422, 1987.
- [106] Boyd "Pentachlorophénol sorption by organo-clays" *clays and clay Minerals*, Vol.36,pp 125-130, 1988.
- [107] Zielke "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants" *clays and clay Minerals*, Vol.36, pp 406-408, 1988.
- [108] Sawhney "Hydrophobicity of clays surfaces sorption of 1,2-dibromomethane and trichloroethane" *clays and clay Minerals*, Vol.38, N°1, pp 14-20, 1991.
- [109] L. G. S. BROSSET, G. BIEDERMANN et L. G. SILLEN (1954) "Studies on the hydrolysis of metal ions" *Acta Chemica Scandinavia*, 8, 1917-1926.
- [110] Spiro et al. (1960) "On the crystal structure of some basic aluminium salts" *Acta Chemical Scandinavia*, 14, N°3.
- [111] F. BORG (1983) "Etude des espèces aluminiques en solution" Rapport interne C.F.R.

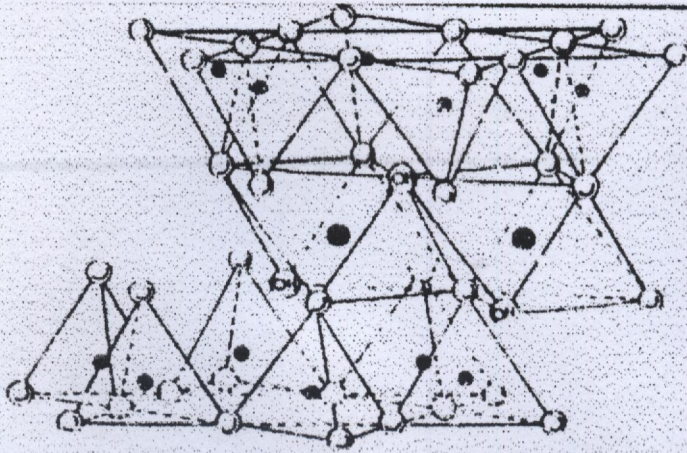
ANNEXE 1



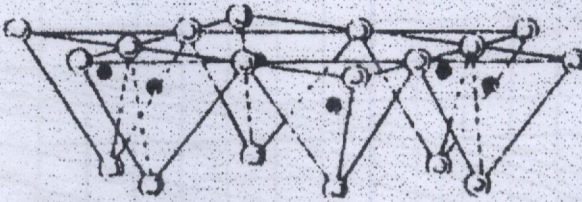
Courbes d'étalonnages



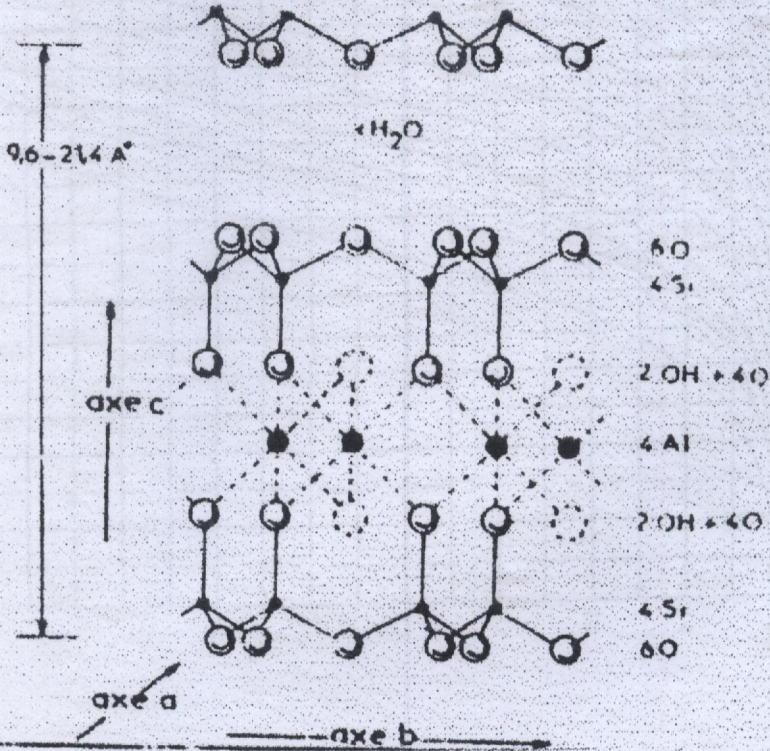
Courbes d'étalonnages



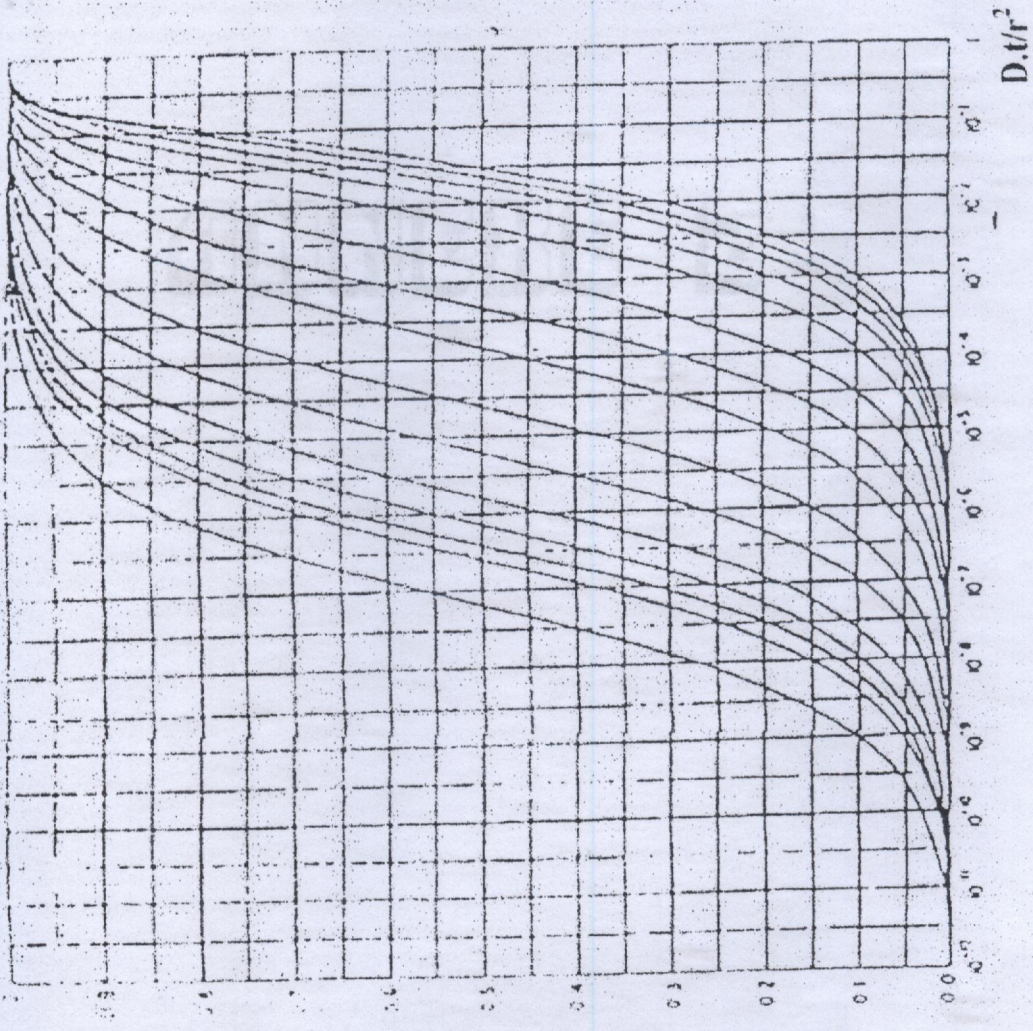
cations chargés
x H₂O



(○) Oxygène (●) Hydroxyle ● Aluminium, Fer, Magnésium
● et (○) Silicium, occasionnellement Aluminium



Structure schématique de la montmorillonite extraite de GRIM



ABAQUES DE PATERSON

(De gauche à droite, les courbes correspondent successivement à $w=1000, 500, 400, 300, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0, 5, 0, 2$ et 0)

ANNEXE 2

** CORRELATION ENTRE DEBIT LIQUIDE ET DEBIT SOLIDE **

```
program moind; { PROGRAMME DE LA METHODE DES MOIDRES CARREES }
```

```
uses crt;  
{ n: NOMBRE DE COUPLES DE VALEURS }
```

```
var  
a,b,sy,syx,r,tx,ty,txy,tx2,ty2:double;  
f1,f2:text;  
input,output:string[20];  
d:array [1..2000,1..2] of double;  
n,i,j:integer;  
Xmoy,Ymoy,vx,vy,vxy,cor,wx,wy:double;
```

```
BEGIN  
write('FICHIER DONNEES:');  
read(input);  
write('couples de valeurs <N>:');  
readln(N);  
write('FICHIER RESULTAT:');  
read(output);  
writeln('//-<WAIT PLEASE>-\\');  
assign(f1,input);  
reset(f1);  
assign(f2,output);  
rewrite(f2);  
tx:=0;  
ty:=0;  
txy:=0;  
tx2:=0;  
ty2:=0;  
Xmoy:=0;  
Ymoy:=0;  
for i:=1 to n do  
begin  
readln(f1,d[i,1],d[i,2]);  
Xmoy:=Xmoy+(d[i,1])/n;  
Ymoy:=Ymoy+(d[i,2])/n;  
tx:=tx+(d[i,1]);  
ty:=ty+(d[i,2]);  
txy:=txy+(d[i,1])*(d[i,2]);  
tx2:=tx2+(d[i,1])*(d[i,1]);  
ty2:=ty2+(d[i,2])*(d[i,2]);  
end;  
wx:=(d[1,1])*(d[n,1]);  
wy:=(d[1,2])*(d[n,2]);  
for i:=1 to n-1 do  
begin  
wx:=wx+(d[i,1])*(d[i+1,1]);  
wy:=wy+(d[i,2])*(d[i+1,2]);  
end;  
a:=(n*txy-tx*ty)/(n*tx2-tx*tx);  
b:=(ty-a*tx)/n;  
sy:=(ty2-ty*ty/n)/(n-1);  
syx:=(ty2-b*ty-a*txy)/(n-2);  
r:=sqrt(abs((1-syx/sy)));
```

```
write(f2,'  
writeln(f2,'  
writeln(f2,'  
writeln(f2,' *** CORRELATION ENTRE DEBIT LIQUIDE ET DEBIT SOLIDE ***',  
writeln(f2,'
```

```

writeln(f2, 'l`equation de correlation est de la forme : Y = a X + b', '
writeln(f2, '-----', '
writeln(f2, 'a=', a:8:2, ' b=', b:8:2, ' r=', r:4:2, '
writeln(f2, ' avec r: coefficient de corrélation ', '
writeln(f2, '-----', '
writeln(f2, 'donc l`equation est : Qs =', a:8:2, ' Q +', b:8:2, ' ');
writeln(f2, '-----', '
write(f2, '-----');
writeln(f2);
close(f1);
x:=0;
vy:=0;
vxy:=0;
for i:=1 to n do
begin
vx:=vx+((d[i,1])-Xmoy)*((d[i,1])-Xmoy)/n;
vy:=vy+((d[i,2])-Ymoy)*((d[i,2])-Ymoy)/n;
vxy:=vxy+((d[i,1])-Xmoy)*((d[i,2])-Ymoy)/n;
end;
cor:=vxy/(sqrt(vx)*sqrt(vy));
writeln(f2, 'les parametres d`echantillon ');
writeln(f2, ' ');
writeln(f2, ' ');
writeln(f2, ' Qmoy=', Xmoy:30:4, ' ');
writeln(f2, ' Qsmoy=', Ymoy:30:4, ' ');
writeln(f2, ' S² (Q) =', vx:30:4, ' ');
writeln(f2, ' S² (Qs) =', vy:29:4, ' ');
writeln(f2, ' Cov(Q, Qs) =', vxy:26:4, ' ');
writeln(f2, ' coefficient de correlation r=', cor:4:2, ' ');
writeln(f2, ' ');

close(f2);
END.

```

ANNEXE 5

CE PROGRAMME CALCULE LES PARAMETRES D'ADSORPTION DYNAMIQUE
DU PCP SUR LIT FIXE (Mont-A113-CTAB) SELON LA METHODE DE SHILOV
DIMENSION T(50),C(50)

```

INTEGER N,I
REAL k,Ma
OPEN (1,FILE='Sor.dat',STATUS='unknown')
WRITE(*,*)'DONNER N,C0,Tr,Cr,Cs,H,Ma'
READ(*,*)N
READ(*,*)C0,Tr,Cr,Cs,H,Ma
WRITE(*,*)'OK'
do 10 i=1,N
read(*,*)T(i),C(i)
10 continue
write(*,*)'OK'
K=Tr/H
Ts=T(N)
Ar=0
As=0
U=0
V=0
i=2
20 As=As+(Cs-C(i))*(T(i)-T(i-1))
if(T(i).lt.Tr)then
i=i+1
goto 20
else
if(t(i).eq.Tr)then
j=i
Ar=Ar+0.5*C0*(T(2)-t(1))+0.5*Cr*(t(i)-t(i-1))
i=i+1
goto 20
endif
endif
if(T(i).lt.Ts) then
u=u+(Cs-C(i))*(T(i)-T(i-1))
v=v+(C(i)-Cr)*(T(i)-T(i-1))
i=i+1
goto 20
endif
As=As+0.5*C0*(T(2)-t(1))+0.5*Cs*(T(i)-T(i-1))
u=Abs(u)+0.5*Cr*(T(i+1)-T(j))+1.5*Cs*(T(i)-T(i-1))
v=Abs(v)+0.5*Cr*(T(i+1)-T(j))+1.5*Cs*(T(i)-T(i-1))
write(1,*)'u=',u,'v=',v
f=u/(u+v)
Ha=H*(Ts-Tr)/(Tr+f*(Ts-Tr))
ds=(H-f*Ha)/H
As=As/Ma
Ad=Ar/Ma
write(1,*)'f=',f
write(1,*)'k=',k,'ds=',ds,'As=',As,'Ad=',Ad
stop
end

```

ESSAI N1
H= 10 cm
m= 10 g
 $1 < dp < 1.25$ (mm)

u= 1702.920000
v= 1595.400000
f= 5.162992E-01
k= 2.400000
ds= 3.173347E-01
As= 236.904900
Ad= 75.162880

ESSAI N3
H=10 cm
m=5 g
 $0.8 < dp < 1$ (mm)

u= 942.924800
v= 2310.875000
f= 2.897919E-01
k= 9.000000E-01
ds= 2.201721E-01
As= 223.410800
Ad= 51.136860

ESSAI N4
H= 10 cm
m=5 g
 $0.63 < dp < 0.8$ (mm)

u= 2521.540000
v= 3285.040000
f= 4.342556E-01
k= 1.400000
ds= 1.999458E-01
As= 415.968400
Ad= 88.761430

ESSAI N5
H=48 cm
m=31.5 g
 $0.8 < dp < 1.25$ (mm)

u= 627.150100
v= 4140.150000
f= 1.315525E-01
k= 9.375000E-01
ds= 7.516859E-01
As= 62.535640
Ad= 51.826740

SSAI N6
l=28 cm
=21 g
63<dp<0.8 (mm)

= 1595.820000
= 4057.260000
l= 2.822921E-01
k= 1.607143
s= 5.102580E-01
ms= 147.937100
Ad= 75.722850

Faint handwritten text, possibly a signature or date, including the number 2008.



3902
رقم الجريدة
رقم الفاتورة
13/05/06 التاريخ
H.L.S. Recheres الأسماء

281 No
28 cm
31 K
(mm) 8.0>0.8
1392 820000
4037 280000
3.82321E-01
1.60714
2.10280E-01
141.937100
23.722820

