



*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE*

*MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE*

*LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

*UNIVERSITE DE BLIDA 1*

*FACULTE DE TECHNOLOGIE*

## *Mémoire*

*En vue l'obtention du diplôme de*

*Master en Génie des Procédés*

*Spécialité: Génie Chimique*

*Thème:*

*Modélisation des paramètres de l'adsorption compétitive des couples  
(Pentachlorophénol/Toluène) et (Pentachlorophénol/Xylène) sur des  
adsorbants à base d'une argile Algérienne*

**Présenté par:**

**Melle.LAOUDI KHADIDJA**

**Melle.SHAHATEIT WAED**

**Encadré par:**

***Pr.BOURAS Omar***

***Dr.CHAIBI Samir***

*Année Universitaire:2022/2023*

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير وجود الفينول الخماسي الكلور على عملية الامتزاز التنافسي للتولوين والزيلين بدلالة النسبة المولية لكل من التولوين / الفينول خماسي الكلور والزيلين / الفينول خماسي الكلور بواسطة طين جزائري مُدَعَم بالحديد و معدّل بواسطة جزيئات سيتيل بروميد الأمونيوم. تم تحديد نوعية المواد المستخدمة قبل الامتزاز و بعده بمطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء.

تعتبر حركيات امتزاز التولوين والزيلين والفينول خماسي الكلور من المرتبة الثانية  $R^2 > 0.99$  في الأنظمة الثنائية، يزداد امتصاص التولوين على المصفوفتين البننتونيت-CTAB-Fe و CTAB-Fe-Mont في وجود الفينول الخماسي الكلور مع زيادة نسبة التولوين/الفينول الخماسي الكلور ويقل الاحتفاظ بالزيلين على هاتين المصفوفتين مع الزيلين/الفينول الخماسي الكلور

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، الامتزاز التنافسي ، التولوين ، الزيلين ، PCP ، Freundlich

## ABSTRACT

The objective of this work is the study of the influence of the presence of pentachlorophenol PCP on the competitive adsorption of toluene and xylene of the Toluene/PCP and Xylene/PCP molar ratio on an Algerian clay intercalated with iron and modified by CTAB cetyltrimethyl ammonium bromide molecules.

The prepared materials are characterized before and after adsorption by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRFT).

The adsorption kinetics of Toluene, Xylene and PCP are second order ( $R^2 > 0.99$ ).

In binary systems the adsorption of toluene on the two matrices Bentonite-Fe-CTAB and Mont-Fe-CTAB in the presence of PCP increases with the toluene / PCP ratio and the retention of xylene on these two matrices decreases with the xylene/PCP.

**Keywords:** Adsorption, Competitive Adsorption, Toluene, Xylene, PCP, Freundlich.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du pentachlorophénol PCP sur l'adsorption compétitive de toluène et de xylène en examinant le rapport molaire Toluène/PCP et Xylène/PCP sur une argile algérienne intercalée au fer et modifiée par des molécules de bromure de cetyltrimethyl ammonium CTAB.

Les matériaux préparés sont caractérisés avant et après l'adsorption par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).

Les cinétiques d'adsorption de Toluène, Xylène et de PCP sont de deuxième ordre ( $R^2 > 0,99$ ).

En systèmes binaires, l'adsorption de toluène sur les deux matrices Bentonite-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB en présence de PCP augmente avec le rapport toluène / PCP et la rétention de xylène sur ces deux matrices diminue avec le rapport xylène/PCP.

**Mots-clés:** Adsorption, Adsorption compétitive, Toluène, Xylène, PCP, Freundlich.

## Remerciements

Avant tout, nous remercions *Allah le tout puissant* de nous avoir donné la volonté et nous aidé à réaliser ce modeste travail.

Nous remercions aussi :

-Nos Promoteurs **Pr. BOURAS Omar** et **Dr. CHAIBI Samir** pour leurs gentillesse, patiences, disponibilités, et leurs contributions totales à l'élaboration de ce travail.

aussi :

**Mme BOUTEMAK Khalida**, *Doyenne de la faculté de technologie-Université de BLIDA 1*

- **Pr. BADIS ABDELMAEK** *Le responsable du master génie de l'environnement.*

-*Tous les enseignants du Département de Génie des Procédés de l'Université de BLIDA 1 sans exception.*

-*Les membres des jury qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Enfin, nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.*

## Dédicaces

*À mes exemples éternels, mon soutien moral et source de joie et de bonheur*

- *La mémoire de mon très cher père, toujours vivant dans mon cœur*

*À la source de mes efforts, qui a toujours sacrifié pour me voir réussir :*

- *Ma très chère mère*

- *Mes très chères sœurs et frères*

- *À toutes mes amies et copines sans exception pour ceux de près et de loin*

**Waed .....**

## *Dédicaces*

*Jedédie cetravail à :*

*Mes parents qui m'ont soutenus, encouragées d'être toujours là pour moi*

*À mon mari Mohamed*

*À mes sœurs et frères*

*À tout ma famille et mes amis*

*À tous ceux qui mes ont chers*

**Khadidja....**

## Table des matiers

Résumé .....	1
Remerciements .....	2
Dédicaces.....	3
Table des matiers .....	5
ListedesFigures etdes Tableaux.....	7
LISTEDES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS.....	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	12
CHAPITRE I: Adsorption .....	13
I.1. Introduction .....	13
I.2 Définition del'adsorption .....	13
I.2 Description dumécanisme del'adsorption .....	14
I.3 Paramètres d'adsorption .....	15
I.3.1 Cinétiques d'adsorption.....	15
I.3.2 Isothermes d'adsorption .....	17
I.4 Modélisation del'adsorption.....	18
I.4.1 Modèle de Langmuir .....	18
I.4.2 Modèle de Freundlich.....	19
I.5 Adsorbants.....	20
I.6.1 Définition .....	20
I.5.2. Différents types d'adsorbants .....	21
II.1 Introduction.....	24
II.2 Généralité set définition .....	24
II.3 Structure des minéraux argileux .....	25
II.4 Classification des minéraux argileux .....	26
II.5 Propriétés des argiles .....	26
II.5.1 Forme et surface spécifique .....	28
II.5.2 Capacité d'échange cationique.....	29
II.5.3 Capacité de gonflement et d'adsorption.....	29
II.6 Smectites .....	29
II.7 Bentonites et Montmorillonite .....	31
II.7.1 Utilisation de la bentonite .....	31
II.7.2 Montmorillonite .....	32
II.7.3 Structure de la montmorillonite .....	32
II.8 Activation des argiles.....	34
II.9 Pontage des argiles.....	34
II.10 Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications.....	35

II.11 Modification organophile des argiles .....	35
II.12 Activation acide .....	35
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE.....	41
III.1 Préparation des adsorbants .....	41
III.1.1 Purification de l'argile .....	41
III.1.2 Préparation de la solution pontante à base de fer PCBF.....	41
III.1.3 Préparation des adsorbants inorgano-argileux CIA .....	42
III.2 Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux CIOA.....	43
III.2.1 Caractérisation par IRTF .....	43
III.2.2 Détermination de point de charge nulle p <sub>H</sub> pzc .....	45
III.2.3 Effet du pH .....	46
III.3 Analyse par UV .....	46
III.4 Cinétiques d'adsorption .....	48
III.5 Isothermes d'adsorption.....	48
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION .....	50
IV Résultats de caractérisation .....	50
IV.1 Caractéristiques de la solution pontante .....	50
IV.2 Caractérisation des adsorbants .....	51
IV.2.1 Spectrophotométrie IR.....	51
IV.2.2 Point de charge nulle PZC.....	53
IV.2.3 Effet de pH .....	54
IV.3 Résultats d'adsorption .....	54
IV.3.1 Cinétiques d'adsorption.....	56
IV.3.2 Isothermes d'adsorption .....	56
CONCLUSION .....	67
Références .....	68

## ListedesFigures etdes Tableaux

	<i>Titres des Figures</i>	
<b>Figure I.1</b>	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .	14
<b>Figure I.2</b>	Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.	15
<b>Figure I.3</b>	Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.	20
<b>Figure I.4</b>	Représentation schématique des différents types de pores	21
<b>Figure II.1</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate .	25
<b>Figure II.2</b>	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite .	31
<b>Figure II.3</b>	Structure de la montmorillonite .	33
<b>Figure II.4</b>	Schéma du pontage des argiles.	35
<b>Figure III.1</b>	Représentation schématique d'une molécule amphiphile	43
<b>Figure III.2</b>	Courbe d'étalonnage de PCP ( $R^2=0,998$ )	48
<b>Figure IV.1</b>	Spectre IR d'argile brute	51
<b>Figure IV.2</b>	Spectre IR de Bent	51
<b>Figure IV.3</b>	Spectre IR de Bent-fe-CTAB	52

<b>Figure IV.4</b>	Spectre IR de Mont-Fe	52
<b>Figure IV.5</b>	Spectre IR de Mont-Fe-CTAB	53
<b>Figure IV.6</b>	pH pzc des supports argileux préparés	54
<b>Figure IV.7</b>	Effet de pH sur l'adsorption de toluène	55
<b>Figure IV.8</b>	Effet de pH sur l'adsorption de toluène	55
<b>Figure IV.9</b>	Effet de pH sur l'adsorption de toluène	56
<b>Figure IV.10</b>	Cinétiques d'adsorption de toluène à pH = 6	57
<b>Figure IV.11</b>	Cinétiques d'adsorption de xylène à pH = 6	57
<b>Figure IV.12</b>	Cinétiques d'adsorption de PCP à pH = 5,7	58
<b>Figure IV.13</b>	Modélisation des résultats de la cinétique d'adsorption de PCP	59
<b>Figure IV.14</b>	Modélisation de modèle de diffusion interne	61
<b>Figure IV.15</b>	Isothermes d'adsorption de xylène à pH = 6	62
<b>Figure IV.16</b>	Isothermes d'adsorption de PCP à pH = 5,7	63
<b>Figure IV.17</b>	Effet de PCP sur l'adsorption de toluène sur Bentonite-Fe-CTAB	64
<b>Figure IV.18</b>	Effet de PCP sur l'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB	65
<b>Figure IV.19</b>	Effet de PCP sur l'adsorption de xylène sur Bentonite-Fe-CTAB	65

<i>Figure IV.20</i>	Effet de PCP sur l'adsorption de xylène sur Mont-Fe-CTAB	66
---------------------	--	----

	<i>Titres des Tableaux</i>	
<i>Tableau III.1</i>	Caractéristiques de la bentonite brute	41
<i>Tableau IV.1</i>	Caractéristiques de la solution pontante à base de fer	50
<i>Tableau IV.2</i>	Paramètres de modèle second ordre	59
<i>Tableau IV.3</i>	Paramètres de modèle de diffusion interne	61
<i>Tableau IV.4</i>	Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de PCP	64

## **LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

A : densité optique, nombre sans dimension

As : surface totale (m<sup>2</sup>)

a : Air de l'interface solide/liquide (m<sup>2</sup>)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).  
 $C_o$  : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).  
 $C_s$  : solubilité du soluté.  
 $C$  : concentration de l'espèce à doser ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ )  
 $K$  : Coefficient de transfert externe ( $\text{m.min}^{-1}$ )  
 $k$  : Constante cinétique de la réaction chimique ( $\text{min}^{-1}$ ).  
 $K, 1/n$  : Paramètres de Freundlich.  
 $K'$  : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}$ ).  
 $K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).  
 $k_p$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$ ).  
 $l$  : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$   
 $m$  : Masse de solide adsorbant (g).  
 $\mu$  : coefficient d'extinction molaire ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ )  
 $Q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).  
 $Q_m$  : la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).  
 $Q_{mDR}$  : Capacité maximum d'adsorption dans les micropores ( $\text{mol.g}^{-1}$ )  
 $Q_o$  : Concentration en soluté initialement présentée sur le solide ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).  
 $Q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).  
 $R$  : Coefficient de corrélation (sans unité)  
 $\rho$  (rhô) ads : Masse volumique d'adsorption ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\rho$  (rhô) liq : Masse volumique de liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $S_s$  : Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )  
 $V$  : Volume de la solution (L).

## Liste des abréviations :

Bent-Fe ou bien Bt-Fe : Bentonite pontée en fer

Bent-Fe-CTAB ou bien Bt-Fe-CTAB : Bentonite pontée en fer puis par CTAB.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CMC : Concentration micelle critique.

CTAB : Bromure de cetyltriméthyl ammonium.

E:entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles.

EEDD : Environnement eau développement durable

IRTF : Infra rouge à transformée de Fouier.

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

Mont-Fe : Montmorillonite pontée en fer.

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

Mont-Na : Montmorillonite sodique.

PCP : Pentachlorophenol .

PPO: modèle pseudo première ordre

PZC: point de charge nulle

# **INTRODUCTION GENERAL**

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution constitue un sujet majeur de santé publique et de l'environnement. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétant de la dégradation du milieu naturel et donc de son équilibre [1].

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques.... etc [2].

Les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) sont des composés organiques volatils de la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Ces composés majeurs de la pollution atmosphérique urbaine participent aussi à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone. L'étude de leur élimination devient donc très importante [3].

Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques et biologiques pour éliminer les BTEX et/ou des autres polluants inorganiques ou organiques. L'une des plus importantes est l'adsorption à cause de la simplicité des conditions opératoires.

Les argiles sont considérées comme de bons adsorbants grâce à leurs stabilités mécaniques et chimiques élevées, leurs variétés en propriétés structurales et surfaciques et leur large disponibilité dans la nature [4, 5].

Notre travail qui fait suite aux différents travaux au niveau du laboratoire eau, environnement et développement durable EEDD (université de Blida 1), consiste à étudier l'adsorption compétitive de deux molécules de BTEX (toluène t xylène x) en présence de molécules de pentachlorophénol PCP en utilisant des supports argileux à base d'une bentonite Algérienne.

Cette présente étude est divisée en deux grandes parties :

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

La deuxième partie consiste à utiliser les matrices préparées sur l'adsorption de toluène et de xylène en présence du PCP ; en systèmes mono-solutés et en systèmes binaires.

# **CHAPITRE I ADSORPTION**

## **CHAPITRE I: Adsorption**

### **I.1. Introduction**

Ce chapitre donne un aperçu sur le phénomène d'adsorption et décrit brièvement les facteurs influant sur l'équilibre et les mécanismes d'adsorption ainsi les modèles mathématiques fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire les isothermes d'adsorption.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [6].

Les procédés d'adsorption sont souvent une technique de choix et complémentaire à la filière de base, puisque l'adsorption s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans l'eau sans être modifiés [3].

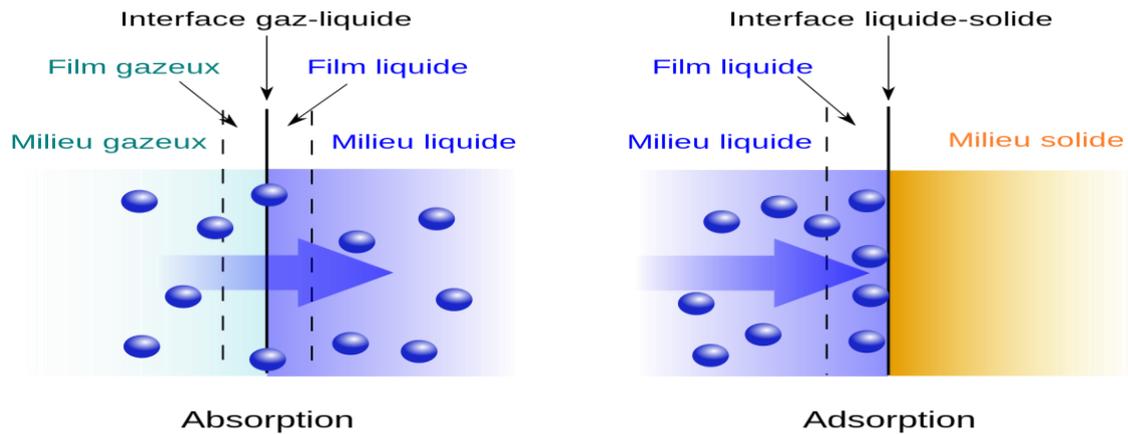
Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

### **I.2 Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [7].

C'est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [8].



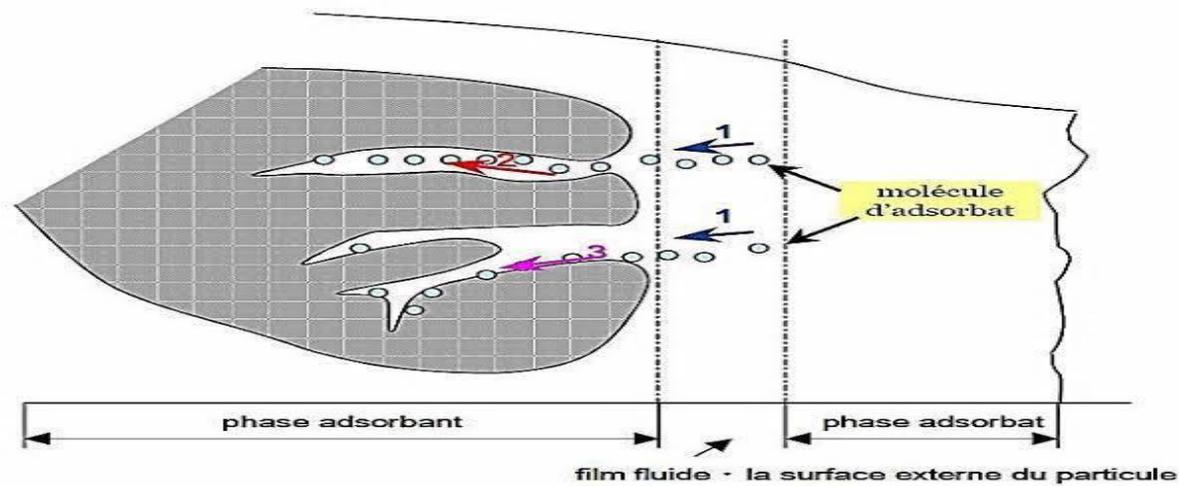
**Figure I.1:** Schéma simplifié présentant le phénomène d'adsorption [8].

## I.2 Description du mécanisme de l'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 1.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans les quels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [9] :

- Diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [10].



**Figure I.2:** Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant [9].

### I.3 Paramètres d'adsorption

#### I.3.1 Cinétiques d'adsorption

Le transfert de matière de la solution jusqu'aux sites d'adsorption à l'intérieur des particules d'adsorbant est limité par des résistances de transfert de masse qui déterminent le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

L'évolution dans le temps du procédé d'adsorption est appelée la cinétique d'adsorption. L'évolution du processus d'adsorption peut être décrite par quatre étapes consécutives [11]:

- ✓ Le transport de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite hydrodynamique localisée autour de la particule d'adsorbant.
- ✓ Le transport à travers la couche limite vers la surface extérieure de l'adsorbant, c'est la diffusion externe (dans le film).
- ✓ Le transport à l'intérieur de la particule d'adsorbant (appelé diffusion interne).[12]
- ✓ Interaction d'énergies entre les molécules adsorbées et les sites d'adsorption finaux.

Généralement, la première et la quatrième étape sont très rapides et la vitesse globale du processus d'adsorption est déterminée par le film et / ou la diffusion interne. La cinétique d'adsorption peut être décrite soit par des modèles de diffusion (interne ou externe), soit par des modèles de réaction (pseudo-premier ordre ou pseudo-deuxième ordre).

### A-Modèle Pseudo Premier Ordre (PPO)

La relation de Lagergren [13] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante :

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $q=0, t=0, q_e=q$  donne :

$$\frac{(q_e - q)}{q_e} = -kLag t \quad (I.2)$$

Où

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ ).

$q$ : quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $mg.g^{-1}$ ).

$t$ : temps du processus d'adsorption

$kLag$ : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre ( $min^{-1}$ ).

$$(q_e - q) = -kLag t + \ln q_e \quad (I.3)$$

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps  $t$  nous devons obtenir une droite de pente  $-kLag$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(q_e)$  [14].

Dans ce cas les coefficients de corrélation doivent être  $R^2 \geq 0,9$  et les valeurs de la capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement sont proches des valeurs expérimentales [15,16].

### B-Modèle Pseudo Second Ordre (PSO)

L'équation du pseudo second ordre a été rapportée par Y.S.Ho et McKay [12] sous la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_b (q_e - q)^2 \quad (I.4)$$

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ )

$q$ : quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $mg.g^{-1}$ )

$t$ : temps du processus d'adsorption (min)

$k_b$ : constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ).

$$\frac{dt}{dq} = k_b q_e^2 + t q_e \quad (\text{I.5})$$

Après l'intégration:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_b q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.6})$$

En portant  $t/q$  en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(k_b \cdot q_e^2)$ . Le modèle de Blanchard est vérifié seulement si les coefficients de corrélation  $R \geq 0.9$  % et les valeurs des capacités maximales théoriques et expérimentales sont proches [17,18].

### C-Modèle de diffusion intra-particulaire

Souvent appelé aussi intra-particulaire ou diffusion interne dans le cas du transfert de matière interne, le soluté migre d'abord à l'intérieur des pores, au sein du liquide intra-particulaire avant d'être adsorbé. Cette diffusion dépend de plusieurs paramètres notamment ceux liés aux diamètres des pores de l'adsorbant et à la taille de l'adsorbat [19].

En général, on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion à la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées [20].

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont basé sur les résultats des travaux de Weber et Morris (1963) qui sont parvenus à déterminer la vitesse d'adsorption de certains composés aromatiques simples sur charbon actif en appliquant la relation suivante [19]:

$$q_t = K_p \cdot t^{0.5} \quad (\text{I.7})$$

Où les paramètres suivants représentent:

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

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

### I.3.2 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du

polluant dans la phase solide (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans la solution.

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{M} \quad (\text{I.8})$$

Où

m:est la masse d'adsorbant (g)

$C_i$  et  $C_e$  : sont les concentrations initiales et à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

V: volume de la solution (L) [21]

## I. 4 Modélisation de l'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multicouches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques).

### I.4.1 Modèle de Langmuir

C'est le premier modèle proposé. Il est simple et le plus généralement utilisé. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les sites d'adsorption doivent exister sur la surface d'adsorbant et n'être pas susceptibles de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'adsorption se fait en monocouche complètement saturée.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(k_L C_e)}{1 + (K_L C_e)} \quad (\text{I.9})$$

Après l'intégration

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.10})$$

Avec

- ✓  $q_e$ : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ✓  $q_m$ : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- ✓  $C_e$ : concentration en soluté de la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- ✓  $k_L$ : Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

On peut déterminer  $q_m$  et  $K_L$  à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de  $(C_e/q_e)=f(C_e)$ [23].

#### I.4.2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K F C_e * \frac{1}{n} \quad (\text{I.11})$$

Où:

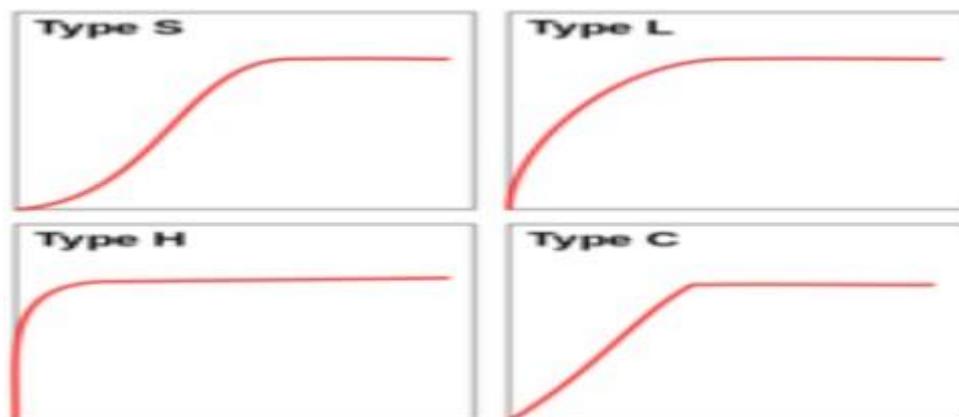
$K$  et  $n$ : sont les constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation précédente nous donnera [23] :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n * \ln C_e + \ln K F} \quad (\text{I.12})$$

Plusieurs auteurs, dont **Giles** a proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale [25,26]. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

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



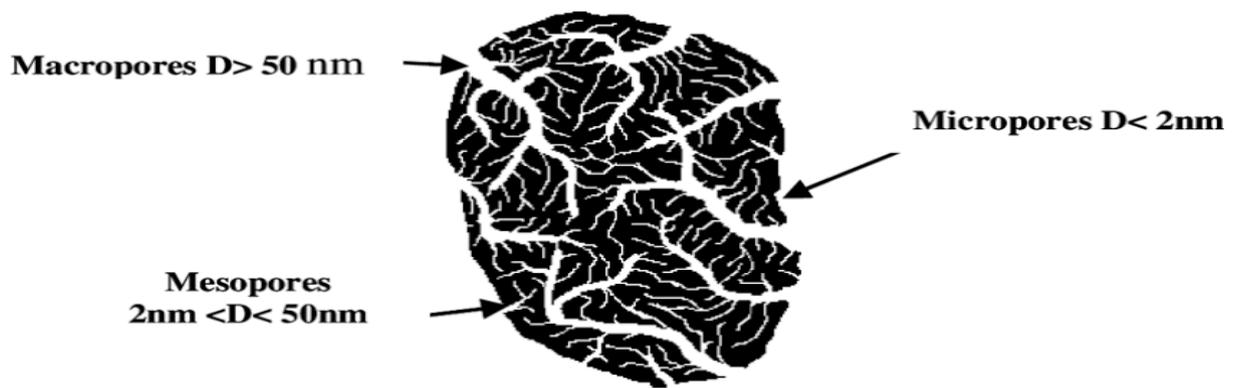
**Figure I.3:** Quatre types d'isothermes selon le classement de Giles et al [24].

## I.5 Adsorbants

### I.5.1 Définition

Au sens strict, tous les solides sont considérés comme des adsorbants. Ce pendant seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [20].



**Figure I.4:** Représentations schématisées des différents types de pores [20].

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange.

## I.5.2. Différents types d'adsorbants

### A-Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse.

Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs suivant le précurseur et les conditions de traitement [20].

### B-Adsorbants Minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisé :

- **Les zéolithes :** Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate tridimensionnel constitués de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, \text{NSiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et N. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la structure cristallographique [20,25].
- **Les gels de silice :** Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase silice. Les groupements  $\text{SiOH}$  conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [26].
- **Alumine activée :** Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition

approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5.\text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau.

La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [27,28].

- **Adsorbants à base de polymères :** Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux [20].

# **CHAPITRE II ARGILES**

## CHAPITRE II: ARGILES

### II.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps.

Au début du 18<sup>ème</sup> siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin, c'est juste au 20<sup>ème</sup> siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile.

### II.2 Généralités et définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

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

Le mot «Argile» est cependant plus récent. Il vient de grec «Argilos» dérivés d'«Argos» qui veut dire blanc. La définition de Laparent (1937) est toujours valable «il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose [28].

Le mot «argile» est si profondément ancré dans le langage courant, qu'il devient parfois imprécis. Il est nécessaire de le compléter par des connaissances minéralogiques confirmées permettant de définir les limites de ce terme, les argiles appartiennent à la famille des silicates, et nous le verrons plus précisément des phyllosilicates. La notion d'argile couvre une grande variété de minéraux et les spécialistes parlent plutôt d'argiles (au pluriel) ou de minéraux argileux.

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur 2 µm.

Selon Gaombalet, le terme «argile» a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes et les sols. Les roches en contiennent une assez grande quantité de particules argileuses [29].

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères :

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

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

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

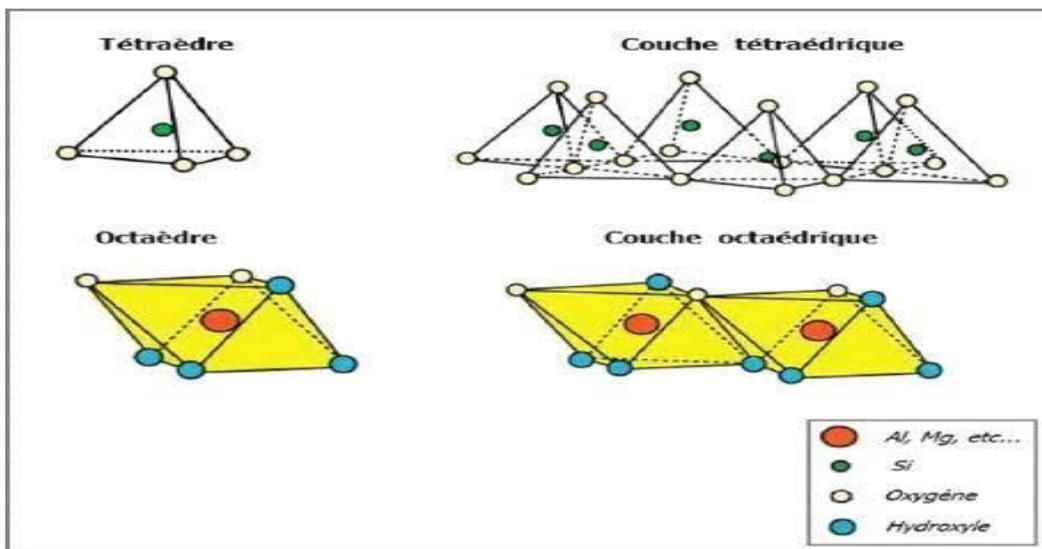
Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires), ayant subi des transformations chimiques [30].

### II.3 Structure des minéraux argileux

Les différents minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (noté T ou Te) et la couche octaédrique (noté O ou Oc), dont les sommets sont occupés par les ions d'oxygènes et d'hydroxyles ( $O_2-OH^-$ ) [31].

La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire.

Généralement le feuillet est formé par deux types de couches [32].



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

#### a-Couche tétraédrique

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

Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [30,33].

## **b-Couche octaédrique**

L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être lié à un atome d'hydrogène ou groupements hydroxyle disposés aux sommets de l'édifice. Le central du motif octaédrique est occupé par un cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ).

Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [30,33].

Les deux couches s'associent en mettant en commun les atomes d'oxygène des sommets. Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres. Cette combinaison donne un feuillet élémentaire.

Les forces qui associent les éléments de ce feuillet sont de nature ionique et particulièrement stables. La nature des forces entre les feuillets détermine la stabilité du cristal.

Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires (distance basale) dans lesquels se placent divers cations, des hydroxydes ou des groupes hydroxylés.

Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ).

L'interfeuillet est constitué de fluide (généralement par les molécules d'eau) qui assure une liaison électrochimique entre deux feuillets.

## **II.4 Classification des minéraux argileux**

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions.

Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches (se manifestant par différentes propriétés caractéristiques au niveau du comportement des feuillets : modification des équidistances, importance de la capacité d'échange, rétention d'eau, etc...) [30].

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

cavités hexagonales.

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

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

On distingue ainsi 4 groupes :

- **Minéraux à 7 Å** : (Kaolinite, Halloysite, Dombasite, ....) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...) : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : (Chlorites) : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires
- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes précédents .Nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite.

## II.5 Propriétés des argiles

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui assurent la neutralité électrique des charges.

Les caractéristiques structurales des minéraux argileux sont responsables du fort potentiel d'adsorption et de la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux.

L'argile peut échanger des cations de manière interchangeable grâce au phénomène d'adsorption afin d'équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre.

De façon plus globale les capacités d'échange cationiques sont généralement plus élevées puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets. De plus les particules minérales fines se caractérisent par des surfaces Formes et surfaces spécifiques.

### II.5.1 Forme et surface spécifique

La surface spécifique ( $S_s$ ) appelée aussi « aire massique » représente la surface totale ( $A_s$ ) par unité de masse ( $M$ ) et on l'exprime généralement en ( $m^2/g$ )

$$S_s = A_s / M \quad (II.13)$$

La taille fine des argiles possède une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux, la surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente.

La surface spécifique ( $S_s$ ) dépend de la forme de la particule. On peut remarquer que celle-ci tendance à s'aplatir quand la surface spécifique ( $S_s$ ) augmente.

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, compris entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique, on cite la volumétrie d'adsorption d'azote exploitée par la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET). Cette approche consiste à faire adsorber sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique, des molécules dont on connaît leur dimension et leurs possibilités d'arrangement.

L'azote ( $N_2$ ) est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption. Mais ce gaz inerte présente une faible affinité pour les liaisons au niveau de l'espace interfoliaire et par conséquent, il nous permet de mesurer juste la surface externe. [35, 36]

## II.5.2 Capacité d'échange cationique

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique et définie comme étant la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations.

Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse milliéquivalents pour 100 g (meq /100g). Le principe général d'évaluation de la capacité d'échange cationique (CEC) consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse.

Cette mesure est souvent réalisée à pH fixe puisque la capacité d'échange cationique est tributaire aussi du pH suite à la présence des groupements silanols et alumineux sur les surfaces latérales susceptible de se protoner ou de se déprotoner [37].

## II.5.3 Capacité de gonflement et d'adsorption

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion des molécules d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire.

Ce phénomène est appelé gonflement, le degré de gonflement ou degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une capacité d'expansion beaucoup plus importante que celles des autres espèces argileuses [36].

## II.6 Smectites

Les smectites se trouvent uniquement sous forme de très petites particules. Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique (TOT). Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion  $O^{2-}$

La formule générale d'une smectite est :  $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4.nH_2O$  [28]. C'est une argile en feuillet naturellement disséminée dans certains sols ou présente ponctuellement en grande quantité dans des bentonites.

Ces roches argileuses, d'origine volcanique, constituent alors une ressource minérale. Les feuillets présentent des défauts qui leur confèrent une charge négative permanente. Afin de la compenser, ils s'entourent d'un cortège d'ions compensateurs qui conditionne leurs

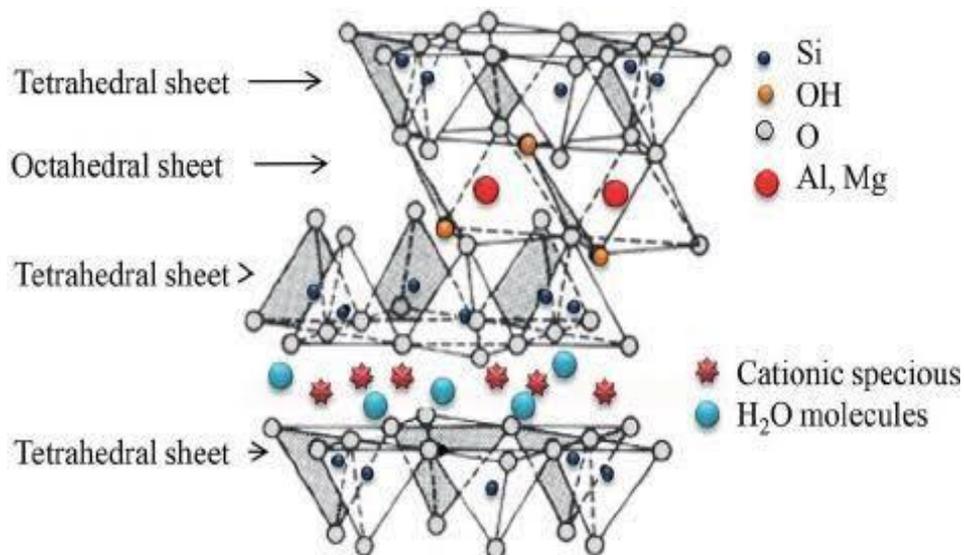
capacités d'hydratation et d'association en suspension.

La résistance et la complexité des liaisons ont un impact direct sur le comportement mécanique des suspensions formées. Les smectites présentent des substitutions isomorphes : les ions silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ) des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ).

De même, les ions métalliques de la couche octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$ ) peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ).[38]

Il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans la couche tétraédrique (beidellite).

Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par le magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III, dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique(hectorite), alors que pour d'autres les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite) [20 ,21].



**Figure II.2 :** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [39]

## II.7 Bentonites et Montmorillonit

Le terme **Bentonite** a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique.

Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites.

La smectite la plus abondante est la montmorillonite, elle représente plus de 75 % de la bentonite et elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [30,40].

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, de teinte Blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite.

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune.

Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [40,41].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia

(Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [41].

### II.7.1 Utilisation de la bentonite

Les bentonites, essentiellement constituées de smectites, sont des matériaux naturels très diversifiés dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) sont largement utilisées dans l'industrie :

- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [42].

### II.7.2 Montmorillonite

Elle fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de montmorillon de la vienne (France). Les feuillets de montmorillonite forment des empilements de 10 à 100 feuillets. La distance basale de la montmorillonite sodique sèche (la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance interfoliaire) est de 9,55 à 9,6 Å.

La distance interfoliaire est donc très faible, l'espace interfoliaire ne contenant que les ions sodium partiellement enfoncés dans les cavités hexagonales de la surface siloxane (une cavité hexagonale au centre de l'anneau de six tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ).

Les empilements de feuillets sont regroupés en agrégats de forme approximativement sphérique, et de diamètre de l'ordre de dizaines ou de centaines de micromètres.

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par

le type et le nombre de substitutions.

L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions  $K^+$  plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile. [43,44].

### II.7.3 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau.

Les paramètres de la maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques. Sa formule simplifiée est :  $4 SiO_2 Al_2O_3 H_2O n H_2O$ .

L'empilement tétraédrique correspond à un groupement  $(SiO_4)$  dont l'atome de silicium tétravalent occupe le centre d'un tétraèdre tandis que les atomes d'oxygène sont placés aux quatre sommets.

L'empilement octaédrique est constitué par un atome trivalent ou bivalent Al ou Mg situé au centre d'une cavité octaédrique dont les six (O6) sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou de groupement OH.

La liaison couche octaédrique- couche tétraédrique se fait par l'intermédiaire des plans d'oxygène ou d'hydroxyles qui servent à la fois de bases aux tétraèdres et des sommets aux octaèdres les charges sont déterminées par un ensemble de motifs en partant de quatre atomes de silicium [43,44].

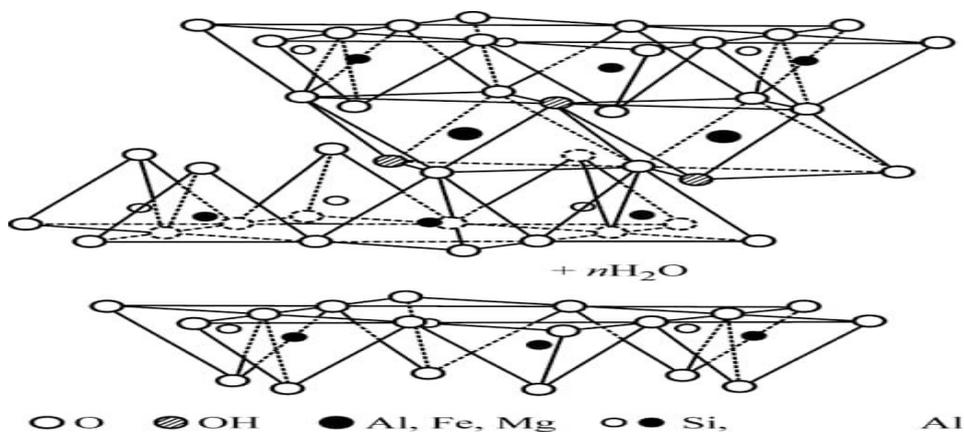


Figure II.3 : Structure de la montmorillonite [40]

## II.8 Activation des argiles

L'activation d'une argile est un procédé qui consiste à améliorer ses propriétés d'adsorption en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions  $H^+$
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique.

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse.

Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir intercalation et pontage et activation chimique [45].

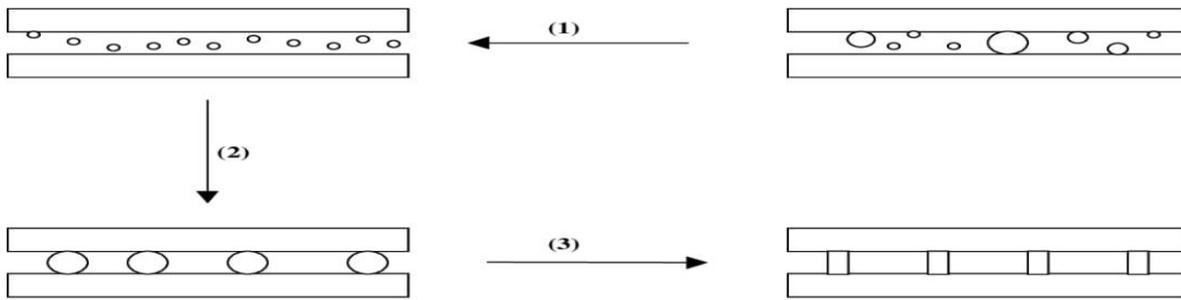
## II.9 Pontage des argiles

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique

de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. [30,46,47] .

Après la calcination, différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité, aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.



**Figure II.4 :** Schéma du pontage des argiles[48]

- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique.
- (2) pontage de l'argile purifiée.
- (3) solidification du pontage.

## II.10 Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications

Pour la plupart plus la quantité de la matière organique d'un complexe organoargileux augmente, plus la capacité d'adsorption augmente aussi.

En outre, les cations à chaîne alkyl linéaire possèdent de plus hautes capacités d'adsorption que celles des cations cycliques similaire Jaynes et Vance (1996), Soule et Susan (2001) ont démontré quand la chaîne carbonée est longue, l'adsorption des composés organiques non ionique passe d'un mécanisme d'adsorption à celui d'un partage [48].

## II.11 Modification organophile des argiles

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend l'argile hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue la surface.

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères blocs.

Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste substituer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles.

Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu.

L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire [38,40]

## **II.12 Activation acide**

Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des argiles. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [41].

### **Synthèse bibliographique :**

#### **Adsorption sur argiles :**

L'adsorption sur les argiles a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques dans la littérature :

Les études menées par J.Cortez en 1977 sont considérées parmi les premières études effectuées sur l'adsorption de deux lipopolysaccharides chimiquement déterminés, sur des suspensions aqueuses de montmorillonite, d'illite et de kaolinite préalablement saturées en ions  $Fe^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  [ 49].

Dans la même année 1997, C. Dumat et al., ont étudié l'adsorption du césium par les argiles afin de réduire sa mobilité dans les sols, et son entrée dans la chaîne alimentaire de l'homme. L'adsorption de Cs par des suspensions d'argile en présence de substance humique, et l'extraction de la matière organique d'une argile de sol ont montré que la matière organique diminue la sélectivité et le nombre des sites de l'adsorption [50].

En 2002, A. M'leyeh et al. [51] ont étudié la fixation des métaux lourds « Cu, Zn et Cd » seuls et en compétition par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir à Tunisie. Ils ont montré que la capacité de rétention des métaux par cette argile dépend de pH, elle est importante à pH = 5. Par ailleurs, la fixation des métaux sur argiles montre une certaine sélectivité apparente selon l'ordre : Cu > Zn > Cd. Ils ont utilisé une argile brute et une autre sodique, cette dernière a donnée des résultats beaucoup plus satisfaisante que la première.

I. Pavlovica et al. en 2005 [52] ont examiné l'adsorption des pesticides acides et ont montré l'efficacité d'utiliser des argiles anioniques ou des hydrotalcites (HT) dans l'adsorption des 2,4-dichlorophenoxyacetic acid), Clopyralid (3,6-dichloropycolinic acid) et Picloram (4- amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid) en étudiant la cinétique, les isothermes d'adsorption et l'influence de pH.

Une année plus tard, A. Eladio et al. [53] ont étudié l'élimination de 1,10-phenanthroline (OP) par adsorption sur des montmorillonites calciques, sodiques et montmorillonites-poly vinyl alcohol (PVA) en fonction de la concentration de soluté adsorbé et du pH. Il a été

montré que l'adsorption de (OP) sur ces matériaux est très dépendante de pH dont le maximum de rétention est déterminé à pH (4, 6 et 8).

En 2012, F. Tomul et al. ont examiné les propriétés adsorbantes et catalytiques d'une bentonite pontée en fer et calcinée. Les tests d'adsorption de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> montrent de fortes adsorptions de ces gaz.[54].

### **Adsorption sur les argiles modifiées:**

Les expérimentations et les études effectuées sur l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques sur des argiles modifiées chimiquement, intercalées ou pontées sont nombreuses :

Dans ce contexte, S.M. Koh et ses collaborateurs [55] en 2000 ont utilisé des argiles organiques pour l'adsorption de toluène, de benzène et de phénol. Ces argiles ont été préparées par l'intercalation de montmorillonite sodique ou de sericite par différents tensioactifs de différentes masses moléculaires tels que le Benzyldimethyltetradecyl

ammonium BDTDA, l'hyamine 1622 et Benzyltrimethyl ammonium (BTMA). Il a été constaté que la capacité d'adsorption de ces cations organique par la montmorillonite est supérieure par rapport à celle de la sericte.

Ils ont constaté que la distance basale de la montmorillonite augmente avec la quantité de tensioactifs. Ils ont approuvé enfin l'efficacité de ces argiles organiques dans l'adsorption des composés organiques non ioniques.

Une année plus tard, O. Bouras et al. en **2001** [56] se sont intéressés à étudier l'élimination duose sulfacise (colorant textile anionique) par une argile organophile (Montmorillonite pontéeen fer) obtenue par la co-adsorption des molécules de tensioactif CTAC (cetyltrimethylammonium chloride). Les isothermes d'adsorption montrent que la modification organique augmente la quantité adsorbée de soluté. Les tests d'adsorption montrent qu'un rapport de 3 mmoles de tensioactif par 1g d'argile et un milieu acide (pH = 4) sont les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement d'adsorption.

En 2003, N. Seghair et al. [57] ont étudié l'activation chimique d'une bentonite brute par l'acide sulfurique et l'influence de temps et du taux d'activation sur l'adsorption de l'aniline «amino-Benzène, amine aromatique».

Une année plus tard et dans le même laboratoire, N. Seghair et son groupe [58] ont utilisé une bentonite (brute et activée par l'acide sulfurique) pour l'adsorption des substances humiques.

L'étude a confirmé la performance et l'efficacité de l'activation de la bentonite puisque les meilleurs résultats ont été obtenus avec un rapport acide / bentonite = 0,2 et un temps d'activation d'une heure.

Une année après, En (2005), S. Lee et al. [59] se sont intéressés à évaluer les caractéristiques d'une montmorillonite modifiée par le tensioactif (HDTMA) (hexa decyl trimethyl ammonium bromide). Il a été montré que la structure des inter-couches de Mont-HDTMA est affectée par plusieurs facteurs notamment la densité de charge des couches, le degré d'échange et l'interaction mutuelle des chaînes alkyls d'ammonium.

En 2007, M. Salman et son groupe [60] ont étudié l'adsorption des acides humiques sur la bentonite de Ain Albaida (Jordan) où les isothermes d'adsorption ont été établies à

différents pH (3 et 6) et différentes valeurs de température. Il a été constaté que le comportement d'adsorption des acides humiques sur la bentonite est similaire à celui dans le cas de Kaolinite et différent à celui de la zéolite.

En 2009, M. Eloussaief et ses collaborateurs [61] ont testé l'influence de pH et de la température sur l'adsorption des ions de cuivre sur deux types de montmorillonites d'origine Tunisienne (verte et rouge) modifiées par l'acide sulfurique. L'activation chimique a permis d'augmenter la capacité d'adsorption notamment aux faibles valeurs de pH.

Pour leur part, Zermane et al. en 2010 [62] ont étudié l'adsorption de 4-nitrophenol (4NP) (acide faible) et le jaune basique 28 (Basic Yellow 28) (BY28) seuls et en compétition sur une montmorillonite modifiée pontée en fer.

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

Dans le même laboratoire, A. Ararem et al. en 2013 [63] se sont intéressés à examiner l'adsorption de césium et du strontium en modes (batch et continu) par une montmorillonite enrobée par des hydroxydes de fer. En mode statique, ils ont étudié l'effet de temps de contact et du pH pour les systèmes mono et bi soluté.

En mode dynamique, ils ont examiné les effets de la hauteur de lit, de la concentration initiale et du débit d'alimentation.

Dans l'année 2014, D. Bendaho et al. ont suivi le procédé de l'élimination des ions de cuivre en solution par l'adsorption sur une argile brute et activée. Ils ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 20 min, que le pouvoir de rétention du cuivre sur l'argile brute et activée augmente avec le pH, aussi les isothermes d'adsorption et les études cinétiques montrent que ces supports argileux sont de bons adsorbants pour le cuivre en solution [65].

**CHAPITRE III**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

La bentonite brute utilisée dans ce travail est fournie par (BENTAL, El Harrach) qui est une filiale à 100% de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'origine de cette argile est le gisement de Roussel à Maghnia (ouest d'Algérie). La bentonite utilisée a été déjà caractérisée antérieurement par Bouras [30] et Khalaf et al [66].

**Tableau III.1: Caractéristiques de la bentonite brute**

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

PAF représente la perte au feu à 900 °C.

### III.1 Préparation des adsorbants

#### III.1.1 Purification de l'argile

La purification des argiles consiste à éliminer les impuretés cristallines (autres minéraux qui les accompagnent tels que le quartz, le feldspath et d'autres), à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des ions de Na<sup>+</sup> et surtout à avoir des fractions granulométriques bien définie ( $\emptyset < 2\mu\text{m}$ ) [30,66].

La bentonite purifiée utilisée dans notre travail est une montmorillonite sodique préparée dans le laboratoire EEDD (Université de Blida 1) et symbolisé dans ce travail par Mont-Na.

Nous nous sommes procédé par la suite à préparer des martices argileuses inorgano-organique à partir une bentonite brute et autre purifiée (la montmorillonite sodique déjà préparée Mont-Na).

### III.1.2 Préparation de la solution pontante à base de fer PCBF

La préparation de la solution pontante fournissant les polymères hydroxy-ferriques consiste à titrer par une pompe péristaltique une solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Après la séparation liquide-solide, le produit argileux obtenu est filtré, lavé plusieurs

(Biochem, Min 98%) par la soude caustique NaOH (Panreac, 98%) selon les conditions suivantes optimisées antérieurement par Bouras [30] :

- $\text{Fe} / \text{Mt-Na} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .
- $[\text{Fe}]_f = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- $\text{OH} / \text{Fe} = 2$ .
- $[\text{NaOH}] = 0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- La suspension argileuse : 0,5 %.
- Débit =  $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

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

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

### III.1.3 Préparation des adsorbants inorgano-argileux CIA

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

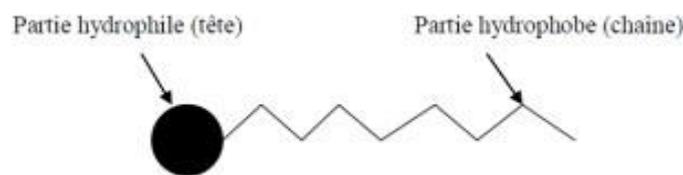
L'intercalation de l'argile (pour la préparation des adsorbants inorgano-argileux) consiste à ajouter goutte à goutte la solution pontante mure préparée à la suspension argileuse initialement bien homogénéisée à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 8,1 mL.min<sup>-1</sup>[30] et sous agitation rapide et permanente.

Afin d'assurer un bon échange cationique entre l'argile (bentonite avec ou sans purification) et les espèces polycationiques hydroxyferriques, la suspension obtenue après l'ajout de la solution pontante est laissée sous agitation pendant encore 8 heures puis laissée au repos pour décantation.

fois par l'eau distillée, séché dans une étuve à 40 °C et enfin broyé et stocké. Les noms réservés pour les matrices argileuses sont Bentonite-Fe et Mont-Fe.

### III.2 Préparation des adsorbants inorgano-organo-argileux CIOA

Dans le but de rendre les complexes inorganiques (déjà préparés) plus hydrophobes et organophiles, nous procédons, par la suite, à la co-insertion des molécules de bromure de cetyltriméthyl ammonium CTAB (un tensioactif cationique dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après) sur les piliers des espaces interfoliaires des complexes inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées par Bouras [30] :



**Figure III.1** : Représentation schématique d'une molécule amphiphile [69] .

- $C_0 = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  .
- CTAB / Bent-Fe ou Mont-Fe = 4 mmol.g<sup>-1</sup> .
- Concentration massique de la suspension (Bentonite-Fe ou Mont-Fe) : 0,5%.

En général, un tensioactif est une molécule dite amphiphile, c'est-à-dire qu'elle comporte une partie plutôt hydrophile et une partie plutôt lipophile (**Figure III.1**).

Cette dualité lui permet de stabiliser les émulsions en se plaçant préférentiellement à l'interface des deux phases constituantes de l'émulsion sous la forme d'une couche monomoléculaire.

Il réduit ainsi la tension de surface à l'interface des deux phases, d'où son nom de tensioactif. La partie polaire s'oriente alors au contact de la phase aqueuse et la partie non polaire au contact de la phase organique [62].

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

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

La formule chimique  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N(CH}_3\text{)}_3^+\text{Br}^-$ , nous permet de calculer les masses molaires de CTAB qui est  $363,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ; les concentrations micellaires critiques (CMC) du CTAB est  $0,89.10 \text{ mol. L}^{-1}$  [67].

En pratique, la réalisation de cette étape consiste à titrer à l'aide d'une ampoule à décanter, une suspension argileuse de Bentonite-Fe ou Mont-Fe déjà préparées par une solution de CTAB ( $728,92 \text{ mL}$  pour  $1 \text{ g}$  d'argile) avec un débit de  $8,1 \text{ mL.min}^{-1}$  [30] sous une agitation mécanique rapide et forte poursuivie après la titration pendant une durée de 5 heures.

Le produit ainsi obtenu est filtré et lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à la disparition de la mousse qui représente la présence ou l'excès de CTAB.

Nous appelons le produit obtenu Bentonite-Fe-CTAB ou Mont-Fe-CTAB. Les supports solides préparés ont été utilisés dans les tests d'adsorption des solutés ciblés (toluène, Xylène et PCP) en système simple mono-composé et en compétition.

L'adsorption de toluène et de xylène en système simple a été déjà étudiée dans le laboratoire EEDD sur les quatre matrices argileuses : Bentonite-Fe, Mont-Fe, Bentonite-Fe-

CTAB et Mont-Fe-CTAB.

Notre travail sera consacré sur l'étude de l'adsorption compétitive de toluène et de xylène sur les quatre supports argileux après l'étude de l'adsorption de PCP en système simple.

### **III.2.1 Caractérisation par IRTF**

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr / échantillon de 1% en poids).

### **III.2.2 Détermination de point de charge nulle pHpzc**

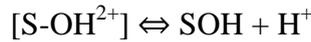
Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981).

Les titrages ont été réalisés à l'aide de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992).

Ce modèle montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acidobasiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [67]:



Avec

$$k_{a1} = \frac{[H^+][SOH]}{[SOH_2^+]}$$

$$k_{a2} = \frac{[H^+][SO^-]}{[SOH]}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{tot} = [SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH PZC .

$$pH_{PZC} = \frac{1}{2}(PK_{a1} + PK_{a2})$$

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

$$Q = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] + [H^+])}{m}$$

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

C<sub>a</sub> : quantité d'acide ajoutée en mol.l-1;

C<sub>b</sub> : quantité de base ajoutée en mol.l-1;

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

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

$$Q = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m}$$

$$Q = \frac{(-C_{ba} + [OH^-] - [H^+])}{m}$$

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

### III.2.3 Effet du pH

Dans une série de flacons, des suspensions d'argile sont ajoutés a des solutions de polluants à des pH est égal 3, 5, 9, 10 et 11.

En ajustant le pH initial des solutions du Toluène, Xylène et PCP en utilisant des solutions de NaOH (0.1 N) et HCl (0.1N), et mises sous agitation pendant un temps d'équilibre déterminé puis centrifugées. Les surnageants sont ensuite analysés par

spectroscopie UV-visible [21].

### III.3 Analyse par UV

Le but de l'analyse par UV est de trouver par balayage les longueurs d'onde maximales  $\lambda_{\max}$  pour réaliser les mesures des densités optiques de toutes les solutions.

Après l'étude de spectre du PCP à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm, nous avons obtenu une longueur d'onde égale à 225 nm.

Au préalable, nous avons établi la courbe d'étalonnage donnant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.

Son spectre (**Figure III.**) présenté ci-après a été réalisé par un spectrophotomètre (UV-1600 pharma spec / Shimmadzu) muni d'une cuve en quartz de 1 cm de largeur.

La courbe d'étalonnage (**Figure III.1**) a été préparée, à partir d'une solution mère de concentration de  $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et des solutions filles de concentrations comprises entre 5 et  $45 \mu\text{mol.L}^{-1}$  par des dilutions successives.

Le traçage de densités optiques des solutions filles en fonction de leurs concentrations donne une courbe d'étalonnage sous forme d'une droite obéissant à loi de Beer Lambert.

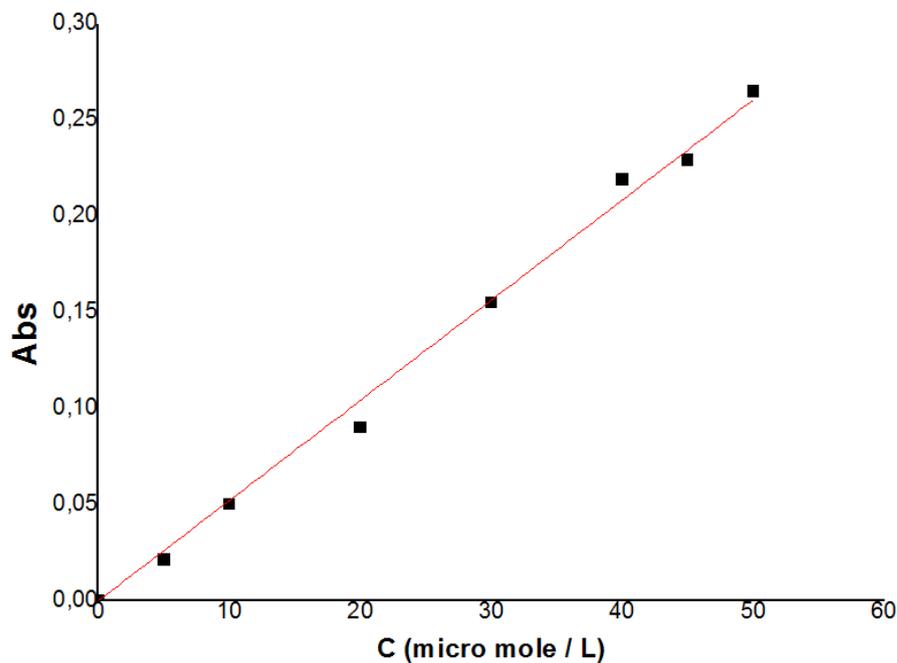
Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage, son expression théorique est donnée par la relation :

$$A = \mu l C$$

Avec :

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

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



**Figure III.2: Courbe d'étalonnage de PCP ( $R^2=0,998$ )**

#### **III.4 Cinétiques d'adsorption**

L'étude de la cinétique d'adsorption est réalisée dans des réacteurs statiques (flacons sombres de 250 mL) par la mise en contact de 100 mg de l'adsorbant (Bent-Fe, Mont-Fe, Bent-Fe-CTAB ou Mont-Fe-CTAB) avec 100 mL de la solution du PCP ( $50\mu\text{mol.L}^{-1}$ )  
Le pH de la solution du PCP est égal à 5,7.

Les flacons ont subis les mêmes oscillations horizontales de  $225 \text{ cps.min}^{-1}$ . à

l'aide d'unsecoueur de type «Edmund Bühler GmbH» à une température de  $22 \pm 2$  °C.

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

Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sà l'aide d'une membrane Sartorius à  $0,45\mu\text{m}$  de porosité puis analysés immédiatement par spectrophotomètre UV-Vis.

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

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

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (\text{III.14})$$

### III.5 Isothermes d'adsorption

#### a – Systèmes mono-composés simples

Les isothermes d'adsorption de Toluène et de xylène en système mono soluté simple ont déjàété réalisées dans le laboratoire EEDD.

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

Dans des flacons sombres, nous avons mis des masses d'adsorbant variant de 10 à 100 mgauxquelles nous avons ajouté les mêmes volumes de polluant (50 mL de PCP).

Ces flacons sont soumis à la même agitation de  $225 \text{ cps} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant une durée de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre

#### b- Systèmes binaires (Toluène / PCP, Xylène / PCP)

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

La concentration de toluène et de xylène est gardée toujours  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  et les volumes PCP ajoutés ont été calculés de telle sorte que le volume total soit 50 mL pour tous les rapports (Toluène/PCP ou Xylène/PCP).

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ( $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons

**CHAPITRE IV**  
**RESULTAT ET DISCUSSION**

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Les différents résultats de caractérisation de nos adsorbants et les résultats de l'adsorption proprement dite (cinétiques et isothermes) de molécules ciblées en système simple mono soluté et en compétition sont regroupés dans ce dernier chapitre.

### IV Résultats de caractérisation

#### IV.1 Caractéristiques de la solution pontante

La solution pontante utilisée pour la préparation de composés inorgano-argileux est initialement de couleur marron (couleur de nitrate ferrique).

Elle est caractérisée par un pH de 1,03 et une longueur d'onde maximale de 801 nm. Après son dosage par la soude caustique (solution incolore), elle change de couleur pour devenir très brune, limpide sans aucun précipité.

Son pH est de 1,6 et sa longueur d'onde maximale est de 895 nm.

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

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

## IV.2 Caractérisation des adsorbants

### IV.2.1 Spectrophotométrie IR

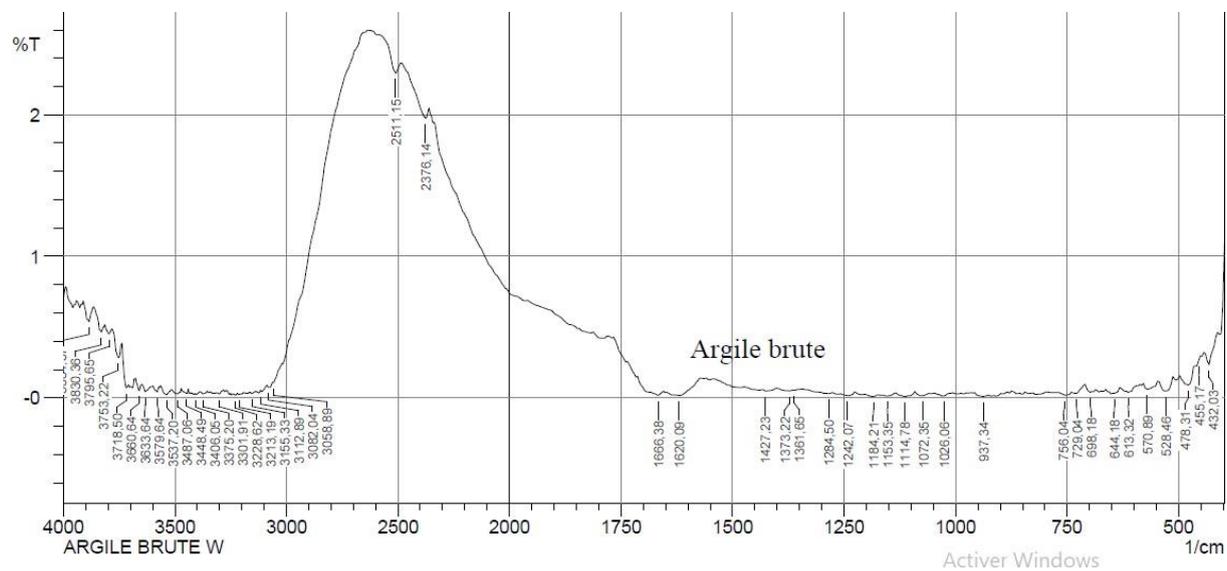


Figure IV.1: Spectre IR d'argile brute

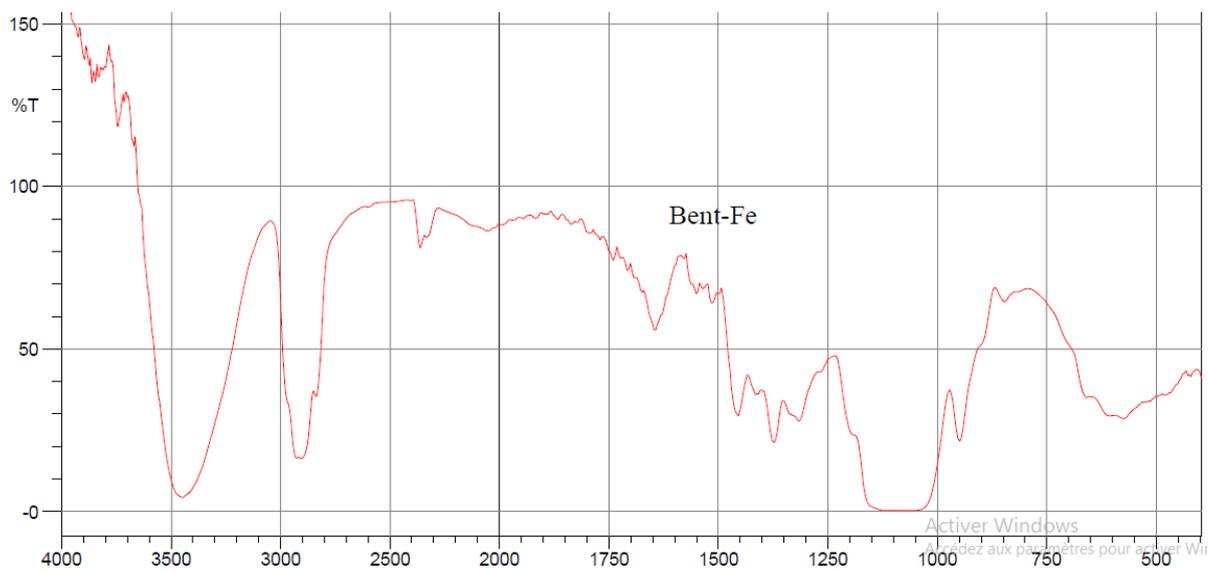


Figure IV.2: Spectre IR de Bent-Fe

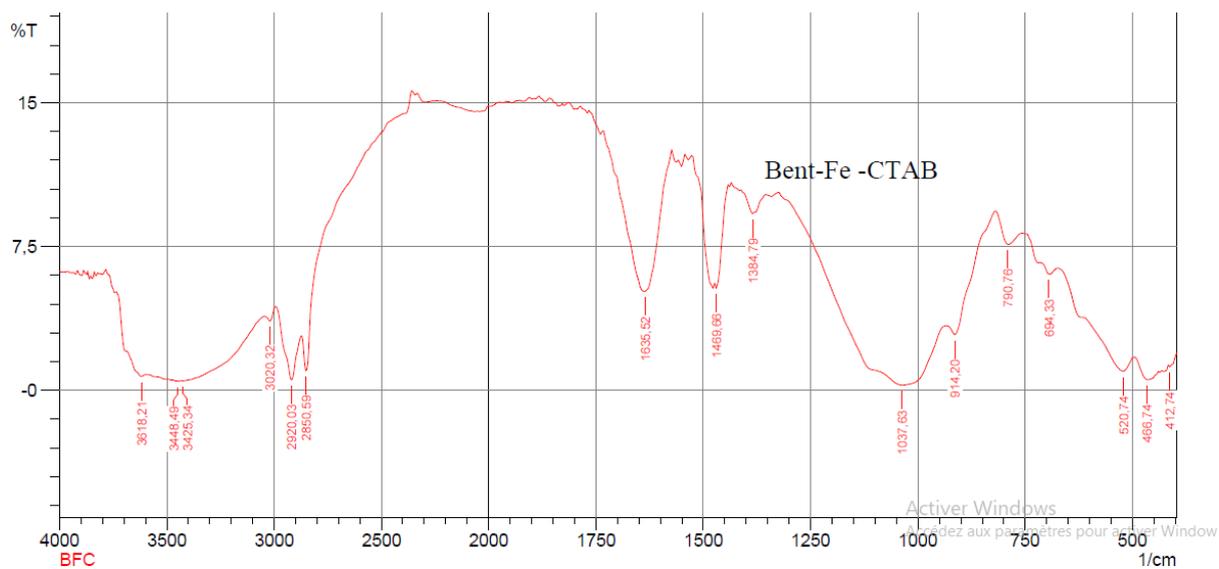


Figure IV.3: Spectre IR de Bent-Fe-CTAB

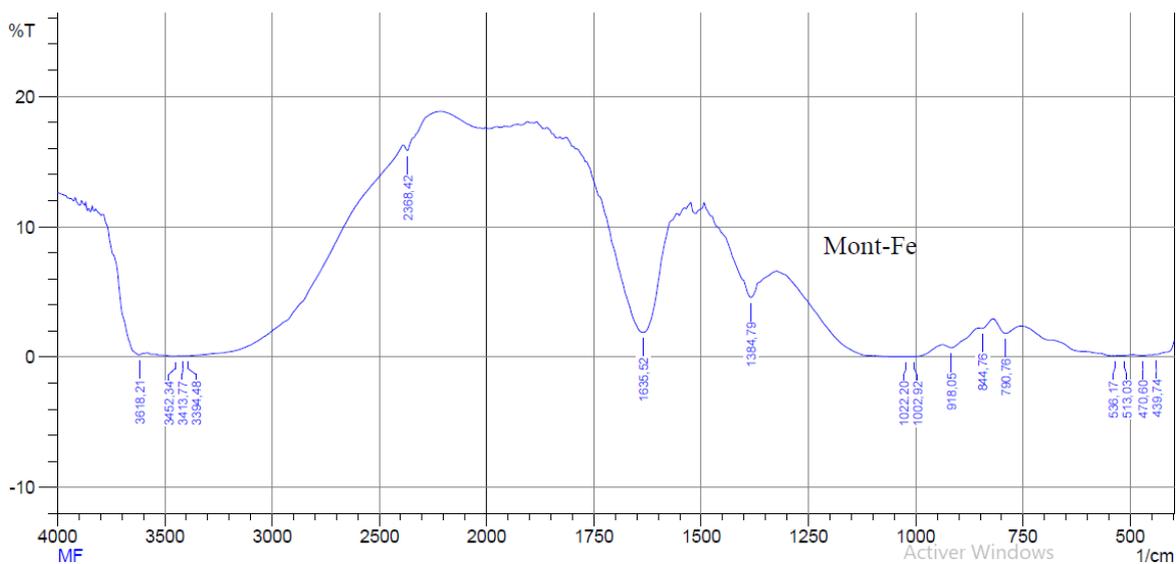
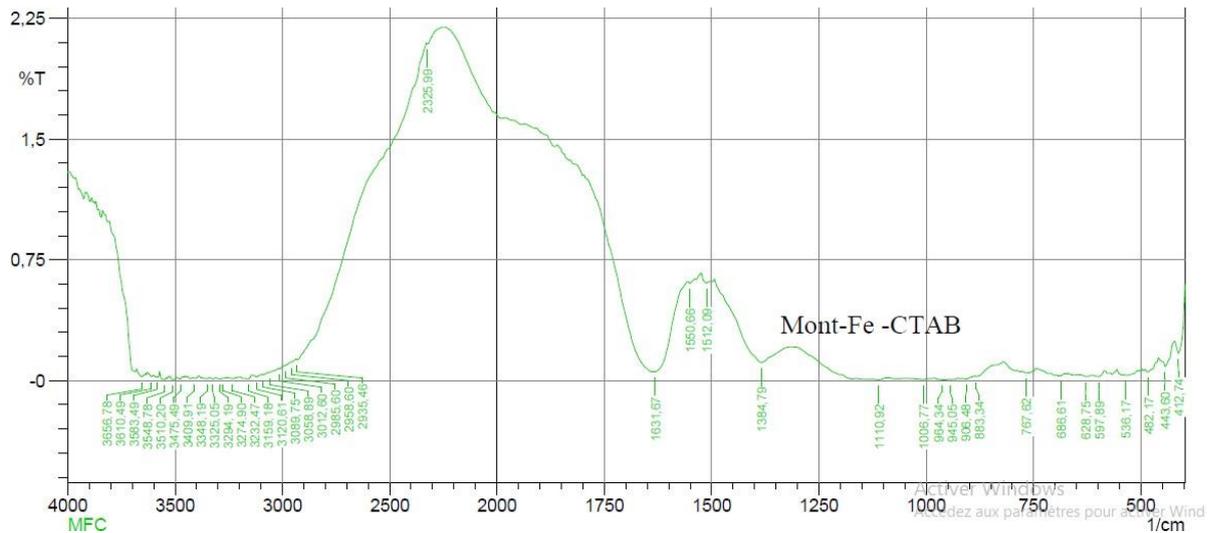


Figure IV.4: Spectre IR de Mont-Fe



**Figure IV.5:** Spectre IR de Mont-Fe-CTAB

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption. Les différents spectres relatifs aux matrices préparées sont présentés dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5).

Au vu de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'adsorption apportées à la fois par le pontage et par la coadsorption de tensioactif.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des données présentées dans la littérature sur les complexes argileux [Bouras doctorat et Bouras magister].

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption que nous présentons de la manière suivante : Groupements OH : La bande qui s'étale à  $1643\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle  $3300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnée.

La bande  $3390\text{ cm}^{-1}$  provient des élongations des hydroxyles de l'eau inter-foliaire et extra-particulaire.

### IV.2.2 Point de charge nulle PZC

Les résultats de traitement acido-basique de Bentonite-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB sont présentés sur (Figure IV.6) sous forme de  $Q = f(\text{pH})$ .

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

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

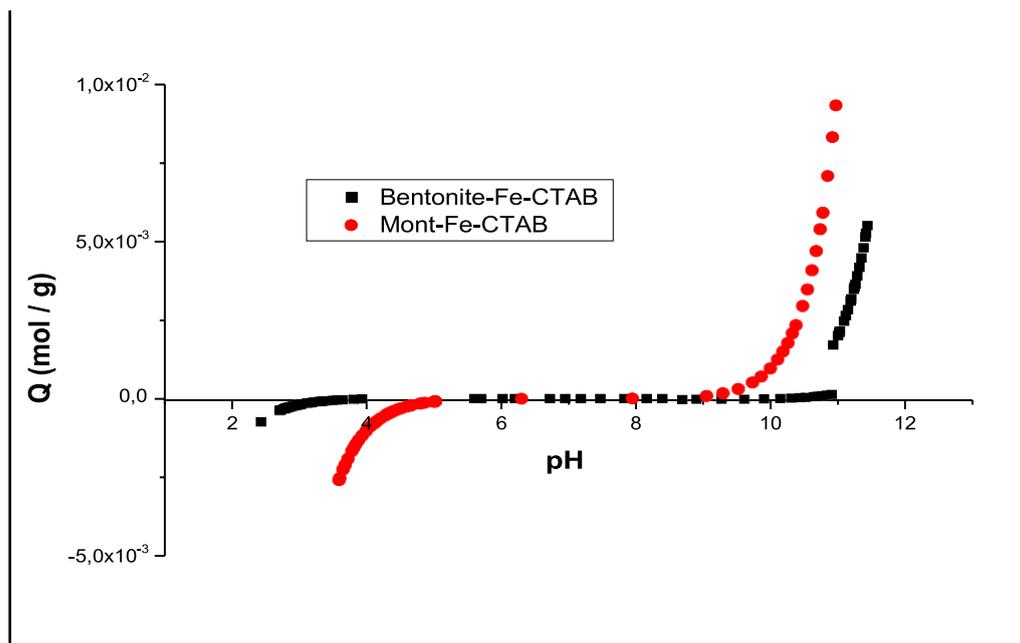


Figure IV.6: pH pzc des supports argileux préparés

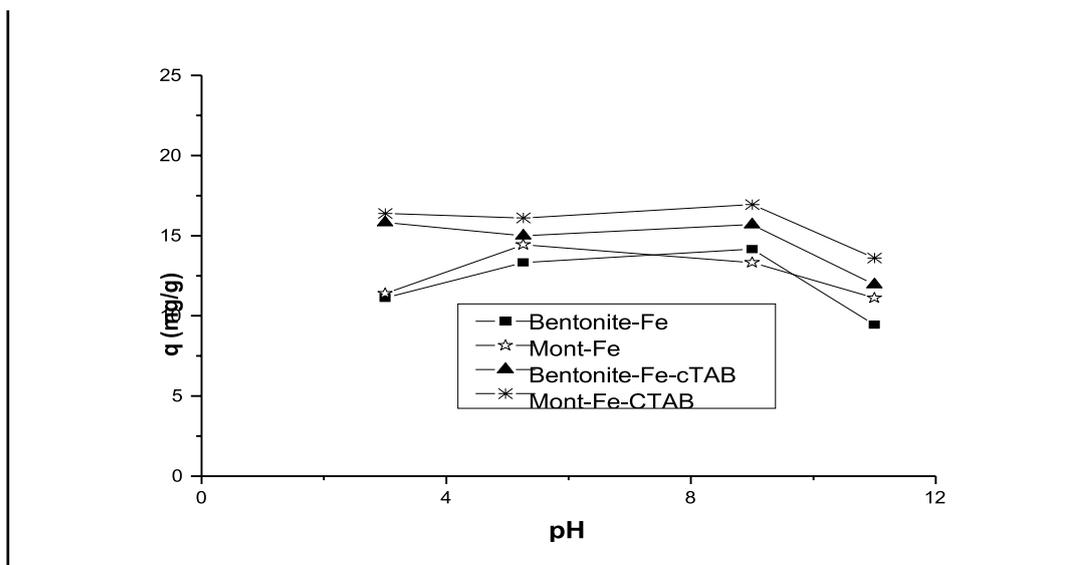
### IV.2.3 Effet de PH

Le pH joue un rôle très important sur les résultats d'adsorption. La variation de la quantité adsorbée de toluène, de xylène et de PCP en fonction de pH de la solution est représentée sur les figures (IV.7 , IV.8, IV.9) montrent que les quantités d'adsorption de toluène et de xylène augmente légèrement en fonction de pH jusqu'à un pH = 8 puis elle diminue légèrement, donc l'adsorption de deux soluté est affectée légèrement par la variation de pH. Des résultats similaires sont obtenus par **Nourmouradi et al. (2013) [70]** et **Carvalho et al. (2012) [71]**.

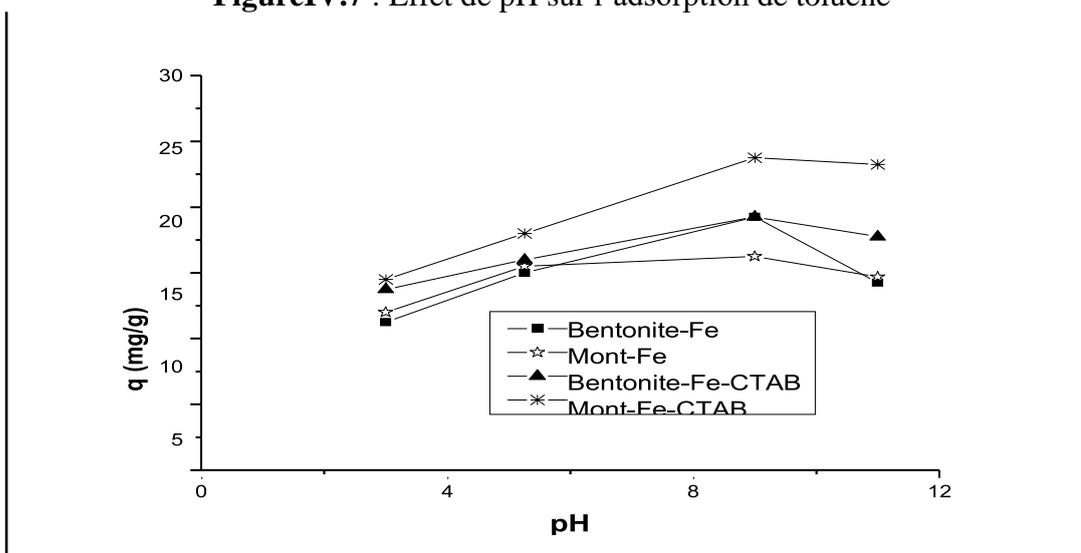
Selon Carvalho, l'adsorption est faible à pH acide à cause de la présence des protons  $\text{H}^+$  qui sont liés sur les groupes silanol de l'argile organique (inorgano-organique dans notre

cas) par des liaisons hydrogène formant certains sites actifs inaccessibles pour les molécules réactives.

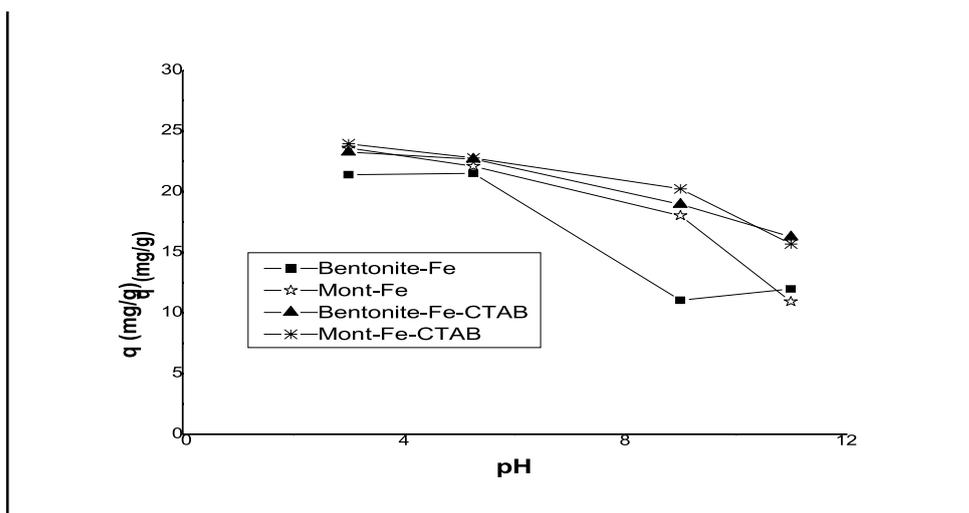
Pour le PCP, l'adsorption est favorisée en milieu acide. Dans ce domaine de pH, le PCP existe sous sa forme moléculaire et l'adsorbant contient des sites chargés positivement et donc il n'y a pas une répulsion entre la molécule de PCP et les sites actifs de de l'adsorbant [30].



**FigureIV.7** : Effet de pH sur l'adsorption de toluène



**Figure IV.8** : Effet de pH sur l'adsorption de xylène



**Figure IV.9** : Effet de pH sur l'adsorption de PCP

La matrice Bentonite-Fe-CTAB présente une rétention élevée de toluène et de xylène en système mono soluté simple. La rétention de toluène et de xylène sur cette matrice diminue en présence de molécules de PCP avec le rapport toluène/PCP et le rapport xylène/PCP.

La matrice Mont-Fe-CTAB montre une capacité d'adsorption plus élevée par rapport la matrice Bentonite-Fe-CTAB vis -à-vis les deux solutés (toluène et xylène) en système simple. l'adsorption de toluène et de xylène sur cette matrice augmente en présence de PCP avec le rapport toluène/PCP et le rapport xylène/PCP.

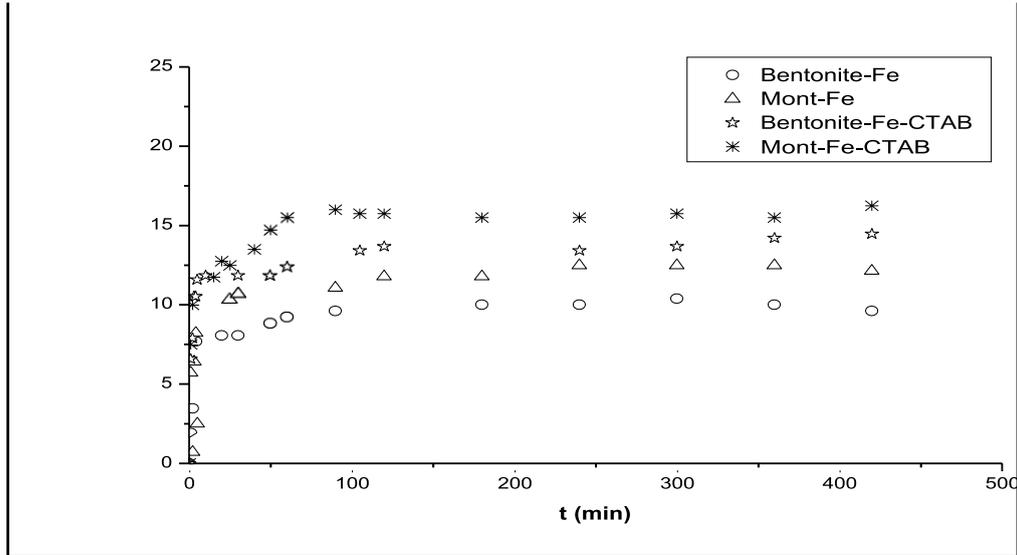
Au vu des résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption de deux solutés sur la matrice Bentonite- Fe-CTAB diminue en présence de PCP alors que la rétention de deux solutés sur la matrice Mont-Fe- CTAB augmente avec le apport toluène/PCP et le rapport xylène/PCP.

### IV.3 Résultats d'adsorption

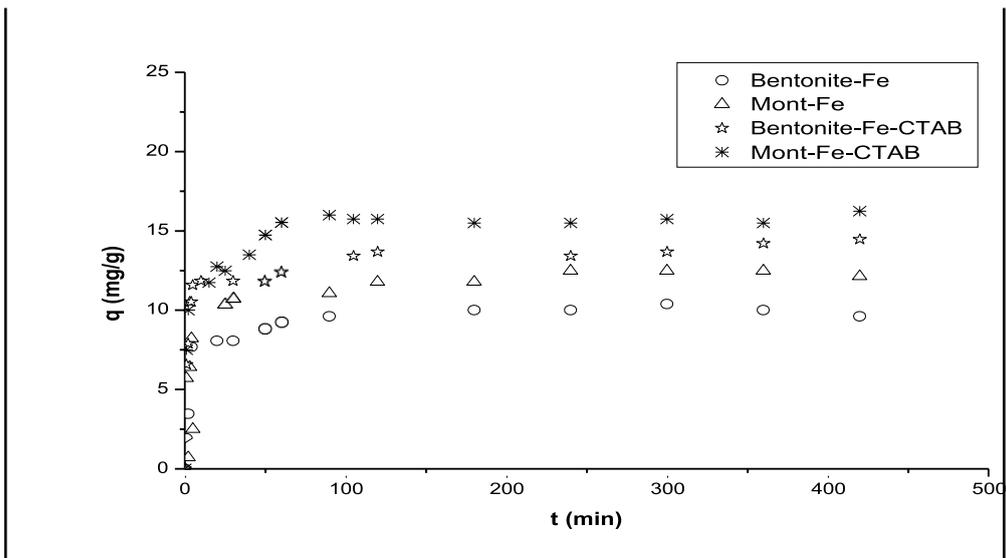
#### IV.3.1 Cinétiques d'adsorption

Les tests de la cinétique d'adsorption de toluène et de xylène à pH = 6, ont été effectués antérieurement au niveau de laboratoire EEDD.

Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure (IV.10 ,IV.11):



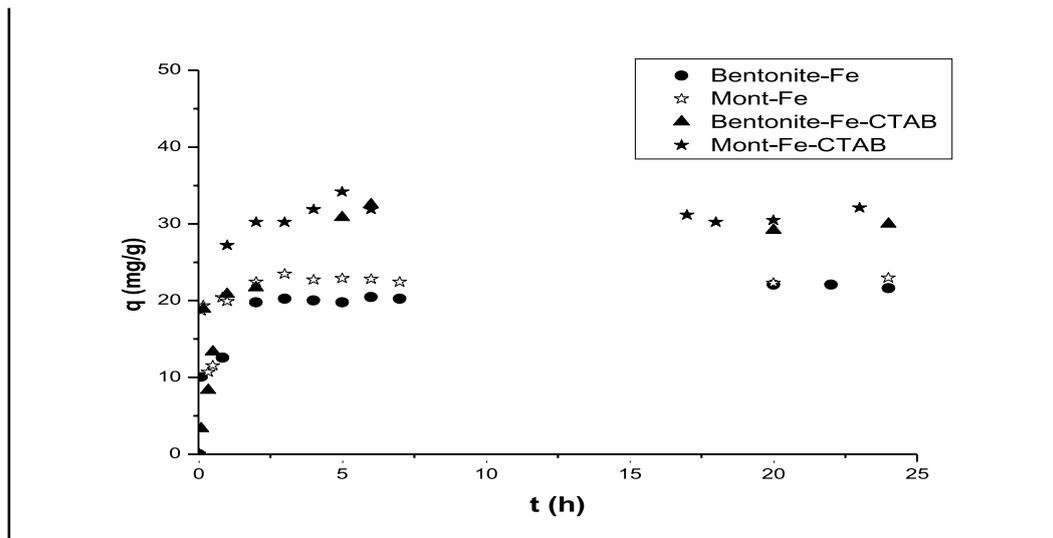
**Figure IV.10:** Cinétiques d'adsorption de toluène à pH = 6



**Figure IV.11:** Cinétiques d'adsorption de xylène à pH = 6

L'examen de ces courbes montre que, pour les deux solutés et les différentes matrices argileuses utilisées, la durée nécessaire pour l'obtention de l'état de pseudo-équilibre solide/liquide est d'environ une heure à une heure et demie. Au vu de ces résultats, nous constatons que les matrices argileuses présentent une certaine sélectivité vis-à-vis des deux polluants selon la séquence suivante:

Mont-Fe-CTAB > Bent-Fe-CTAB > Mont-Fe > Bent-Fe.



**Figure IV.12 :** cinétique d'adsorption de PCP à pH = 5,7

Les résultats des cinétiques d'adsorption de PCP à pH = 5,7, rassemblés sur la Figure (IV.12) sous formes de  $q_t = f(t)$  exprimant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de temps, montrent clairement qu'un temps de 4 à 5 heures de contact est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.

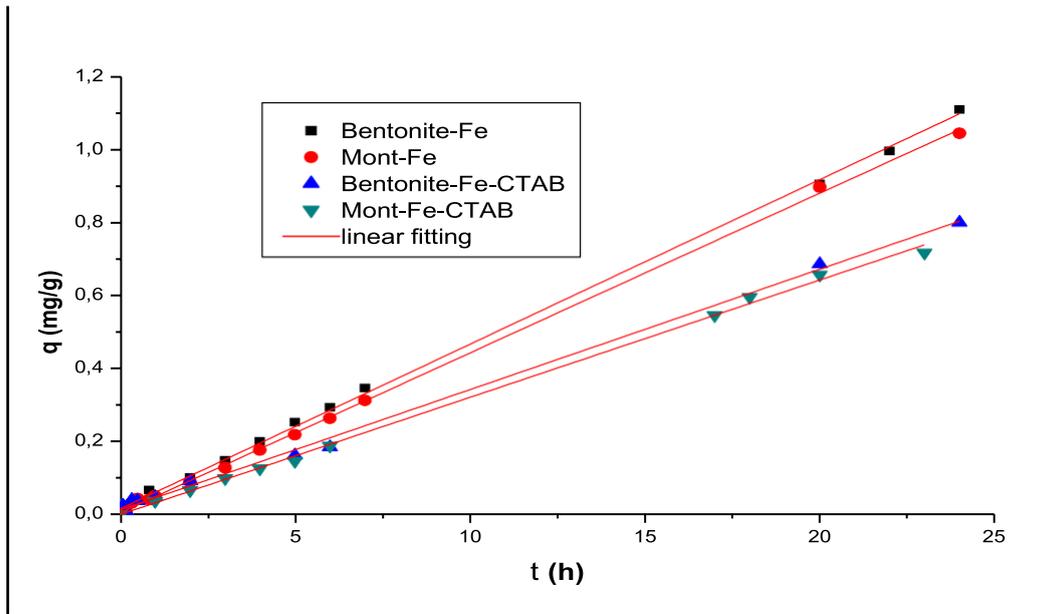
De façon globale et générale, les courbes cinétiques présentent trois étapes distinctes :

- ✓ Rétention très rapide au début de processus (pendant la première et la deuxième heure).
- ✓ Rétention de plus en plus lente à partir de la deuxième heure jusqu'à l'obtention du palier.
- ✓ Rétention presque nulle après la sixième heure de contact montrant un état de pseudo-équilibre.

#### **A- Ordre des cinétiques d'adsorption**

Les travaux effectués au niveau de laboratoire EEDD ont montré que les cinétiques d'adsorption de toluène et de xylène sont de deuxième ordre

Les résultats expérimentaux d'adsorption de PCP ont été modélisés en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre présentés dans le chapitre I. Les constantes de vitesse d'adsorption pour les deux modèles sont déterminées graphiquement à partir des droites obtenues présentées dans la Figure IV.13.



**Figure IV.13 :** Modélisation des résultats des cinétiques d'adsorption de PCP

La forme linéaire de modèle pseudo-deuxième ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption de PCP avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 montre clairement que l'adsorption est de deuxième ordre.

L'application du modèle de premier ordre n'a pas donné des formes linéaires. Des résultats similaires sont obtenus dans quelques études antérieures.

**Tableau IV.2: Paramètres du modèle pseudo-second ordre**

	Matrice adsorbante	K (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
P C P	Bent-Fe	0,133	22,1 73	0,999
	Mont-Fe	0,392	22,8 31	0,999
	Bent-Fe-CTAB	0,076	30,3 95	0,998
	Mont-Fe -CTAB	2,061	31,1 53	0,998

Au vu de ces résultats, nous constatons que le modèle de pseudo-second ordre est très fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption de PCP puisque les coefficients de corrélation sont  $R^2 > 0,99$ .

De même et d'après les valeurs de  $q_e$  présentées dans le tableau (IV.2), nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

## **B- Application du modèle de diffusion interne et externe**

Selon les travaux effectués au niveau de laboratoire EEDD, l'adsorption de toluène et de xylène est contrôlée par la diffusion interne.

Dans le but de déterminer l'étape limitant le mécanisme d'adsorption de PCP, nous avons appliqué le modèle de diffusion interne présenté dans le chapitre I en traçant  $q_t = f(t^{1/2})$  pour le premier. Les résultats correspondants à ce modèle sont regroupés dans la Figure IV.14

L'application de modèle de diffusion intra-particulaire sur l'adsorption de PCP montre une allure constituée par deux étapes :

- une partie linéaire correspondant à la diffusion intra-particulaire .
- un plateau où la diffusion interne diminue à cause de la faible concentration de soluté dans la solution.

Le calcul des paramètres de modèle se fait pour la première section.

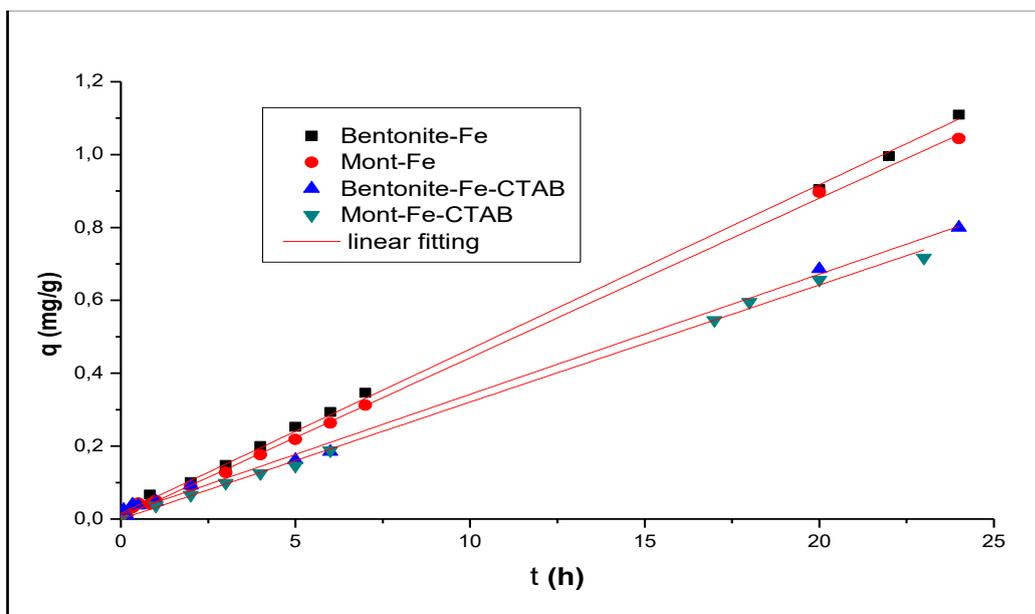


Figure IV.14 : Modélisation de modèle de diffusion interne

Tableau IV.3: paramètres de modèle de diffusion interne

Soluté	Adsorbant	$K_{d, \text{int}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	$R^2$
P C P	Bent-Fe	10,184	0,8 66
	Mont-Fe	3,215	0,9 31
	Bent-Fe- CTAB	17,223	0,9 38
	Mont-Fe - CTAB	5,050	0,9 25

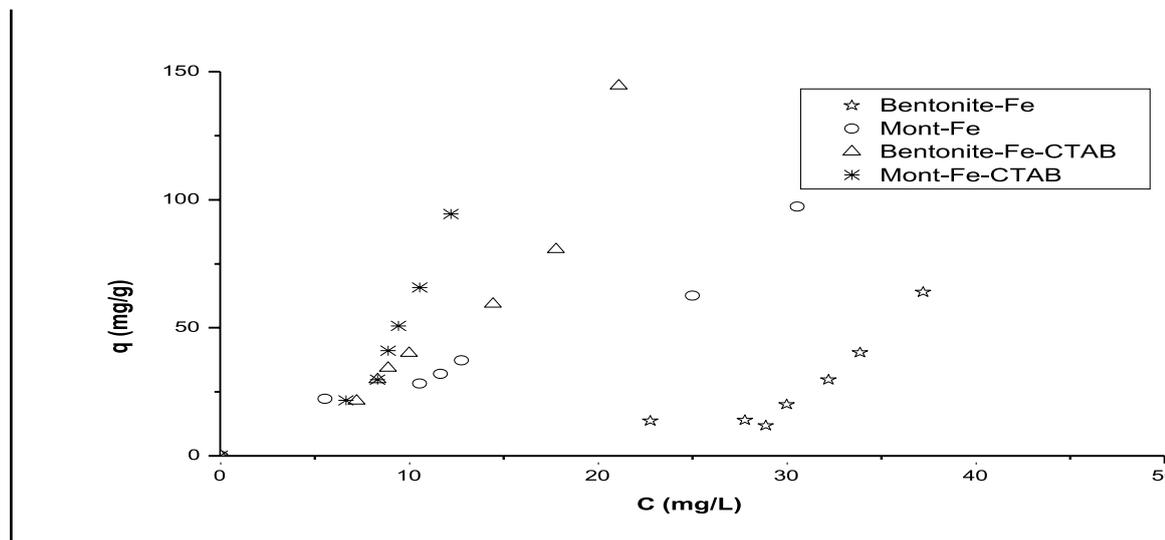
### IV.3.2 Isothermes d'adsorption

Puisque 4 heures de contact entre la phase liquide et la phase solide sont suffisantes pour atteindre un état de pseudo-équilibre, une durée de 24 heures a été prise en compte dans la réalisation des isothermes pour s'assurer de l'état de pseudo-équilibre.

#### a- Cas de systèmes mono-solutés simples

Les isothermes d'adsorption de toluène et de xylène, en système mono solutés simples, ont été réalisées au niveau de laboratoire EEDD et sont présentées sur la Figure (IV.15) Ces isothermes qui présentent presque la même allure montrent clairement

qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe S selon la classification de Gilles et ressemble au type III selon la classification de BET.



**Figure IV.15 :** Isothermes d'adsorption de xylène à pH = 6

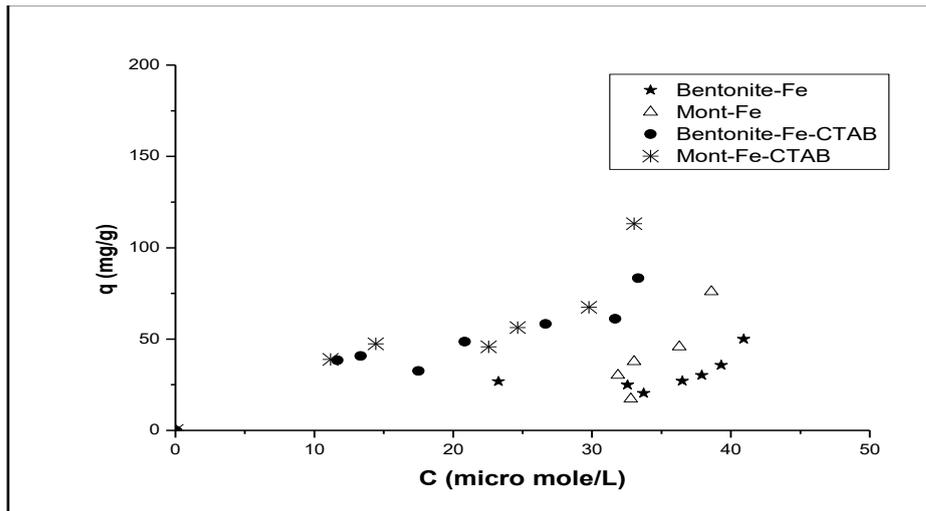
### PCP seul

Les isothermes d'adsorption de PCP sur les différents supports argileux sont représentées dans la Figure (IV.17). .

Ces isothermes qui sont réalisées par le logiciel Origin 8 présentent la même allure et s'approchent de S selon la classification de Gilles et rassemble au type III selon la classification de BET.

D'après plusieurs études antérieures ,les molécules organiques s'adsorbent mieux sur les argiles inorgano-organiques grâce surtout à leurs hydrophobicités élevées.

En effet, l'adsorption de toluène sur les matrices inorganique Bent-Fe et Mont-Fe est remarquable, mais très faible comparant avec celle des matrices Bent-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB, montrant le rôle hydrophobique joué par les molécules de tensioactif inséré sur les matrices inorganiques.



**Figure IV.16 :** Isothermes d'adsorption de PCP à pH = 5,7

L'étude de ces isothermes montre aussi qu'il y a une légère différence entre la capacité d'adsorption de Mont-Fe-CTAB et celle de Bent-Fe-CTAB montrant le rôle modérateur joué par la purification de la bentonite.

Pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons effectué la modélisation des isothermes d'adsorption de PCP en utilisant les modèles fréquemment utilisés dans la littérature .

Ce sont les équations de Freundlich, Langmuir qui sont présentés dans le chapitre I..

L'application de modèle de Langmuir a donné des formes non linéaires montrant sa non applicabilité aux résultats expérimentaux.

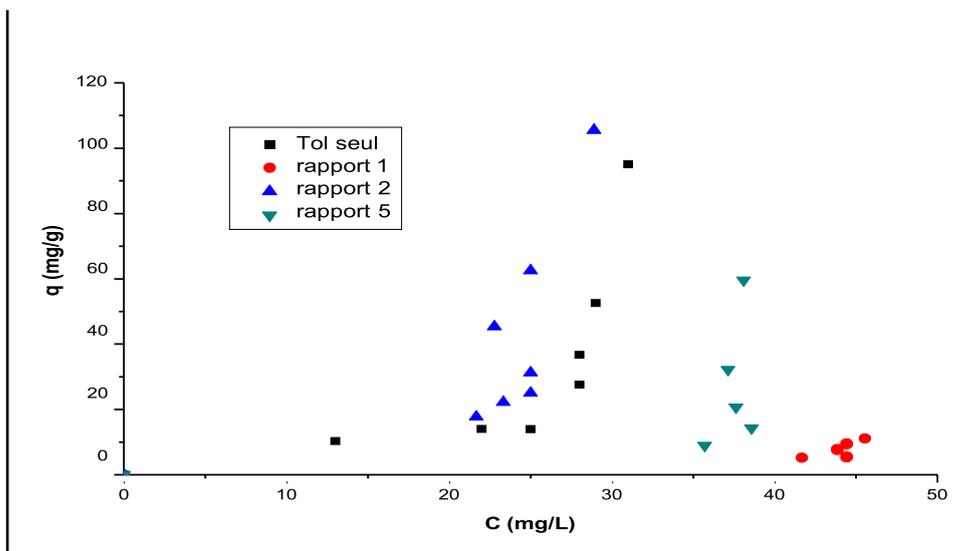
Le Tableau (IV.4) regroupe les valeurs calculées des paramètres correspondants au modèle de Freundlich

**Tableau IV.4 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption de PCP**

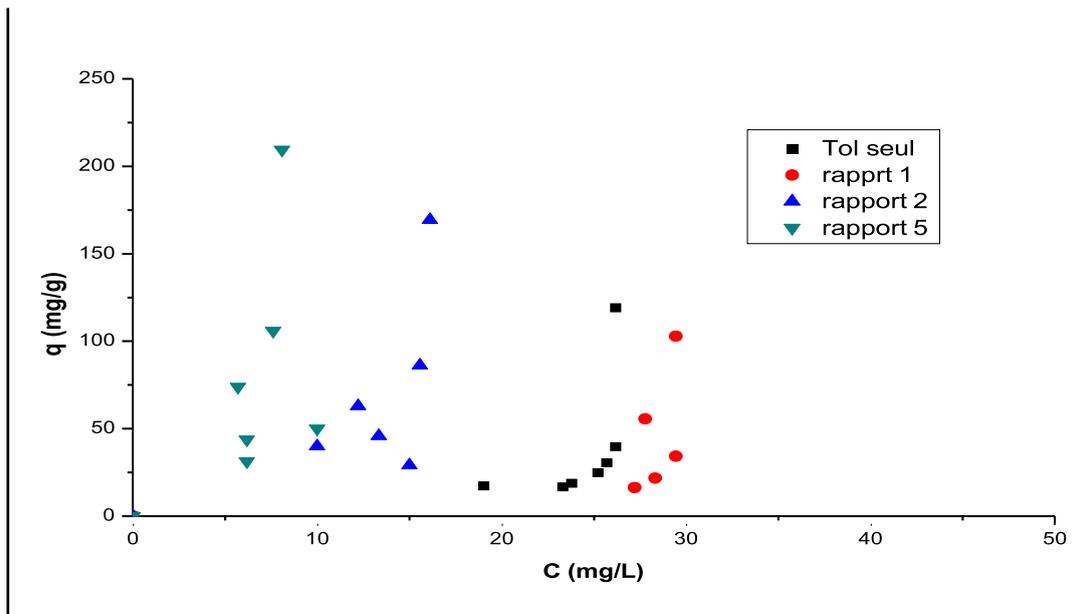
Soluté	Adsorbant	$k_F$ ( $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	n	$R^2$
P C P	Bent-Fe	1,011	1,049	0,964
	Mont-Fe	0,967	0,0970	0,924
	Bent-Fe-CTAB	1,094	0,813	0,981
	Mont-Fe -CTAB	1,169	0,788	0,965

**b- Systèmes binaires**

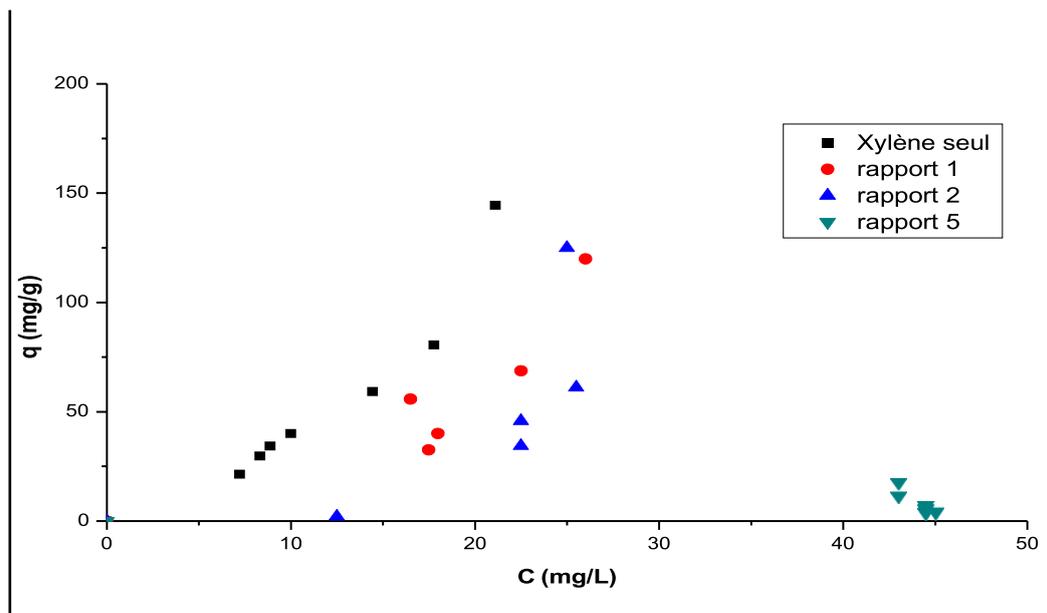
Pour examiner l'influence de l'introduction des molécules organiques (PCP) sur l'adsorption de toluène et de xylène, nous avons étudié les isothermes d'adsorption de Toluène et de Xylène en compétition avec le PCP avec des différents rapports (toluène/PCP) et (xylène sur PCP). Les résultats correspondants sont représentés sur les Figurés (IV.18) .



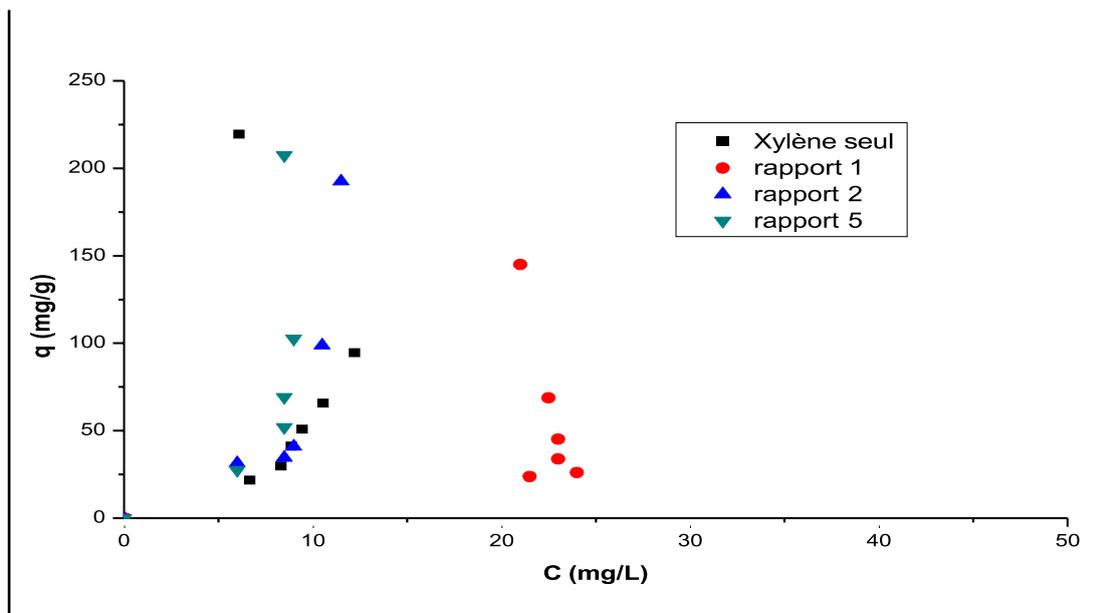
**Figure IV.17:** Effet de PCP sur l'adsorption de toluène sur Bent-Fe-CTAB



**Figure IV.18:** Effet de PCP sur l'adsorption de toluène sur Mont-Fe-CTAB



**Figure IV.19:** Effet de PCP sur l'adsorption de xylène sur Bent-Fe-CTAB



**Figure IV.20** : Effet de PCP sur l'adsorption de xylène sur Mont-Fe-CTAB

Les résultats montrent que la matrice Bent-Fe-CTAB présente une rétention élevée de toluène et de xylène en systèmes mono solutés simples.

En mélanges binaires, la rétention de toluène sur cette matrice augmente en présence de molécules de PCP avec le rapport toluène / PCP tandis que celle de xylène diminue avec le rapport xylène / PCP.

La matrice Mont-Fe-CTAB montre, elle aussi, une capacité d'adsorption plus élevée par rapport la matrice Bent-Fe-CTAB vis-à-vis les deux solutés (toluène et xylène) en systèmes monosolutés simples.

En compétition, l'adsorption de toluène sur cette matrice augmente en présence de PCP avec le rapport toluène / PCP alors que l'adsorption de xylène diminue avec le rapport xylène / PCP.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption de toluène sur les deux matrices en présence de PCP augmente avec le rapport (toluène / PCP) et la rétention de xylène sur les deux matrices diminue avec le rapport (xylène / PCP).

# **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité de certains supports argileux inorganiques et inorgano-organiques préparés à base d'une bentonite algérienne et leur application dans le processus d'adsorption des molécules de toluène, de xylène en système simple mono soluté et en présence de pentachlorophénol.

Dans la première partie, nous avons consacré le travail à la préparation et la caractérisation de trois adsorbants : Bentonite-Fe, Mont-Fe, Bentonite-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB.

L'étude de l'adsorption de toluène et de xylène en compétition avec le PCP a été réalisée à plusieurs rapports (toluène / PCP) et (xylène / PCP).

La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que l'adsorption de PCP est de deuxième ordre. La modélisation des isothermes montre clairement que le modèle de Freundlich est le plus fiable pour les résultats expérimentaux.

L'étude des isothermes d'adsorption de PCP en systèmes simples sur les deux matrices Bent-Fe-CATB et Mont-Fe-CTAB a montré que ces deux matrices possèdent des capacités d'adsorption plus importantes par rapport à celles des matrices Bent-Fe et Mont-Fe. Cela a confirmé hydrophobicité et l'organophilie de ces matrices obtenue par la co-insertion de tensioactif CTAB.

En systèmes binaires, l'étude a montré que l'adsorption de toluène sur les deux matrices Bent-Fe-CTAB et Mont-Fe-CTAB en présence de PCP augmente avec le rapport toluène / PCP et la rétention de xylène sur ces deux matrices diminue avec le rapport (xylène / PCP).

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre ce travail en effectuant les propositions suivantes :

- ✓ Adsorption de toluène et de xylène en systèmes binaires avec d'autres polluants inorganiques et/ou organiques sur d'autres matrices argileuses.
- ✓ Influence d'autres conditions (concentration initiale, température...).
- ✓ Adsorption continue en dynamique sur une colonne garnie par des grains ou capsules gélatinisées à base de supports argileux.

## Références

- [1] S. Zaimeche « Contribution a l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bioindicateurs. », Thèse de Doctorat, Facultés de sciences de la nature et de la vie département de biologie et écologie végétale, Université des Freres Mentouri Constantine, 2014-2015.
- [2] B.Meroufel-Zenasni., « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racine de Calotropis procera et noyaux de dattes. », Thèse de Doctorat, Ecole doctorale ressources procédés produits environnement, Laboratoire d'étude et de recherche sur le matériau bois, Université de Lorraine, 2015.
- [3] C.Penniquin., « Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air antérieur », thèse de doctorat, université des sciences technologiques de Lille. (2005).
- [4] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology 33 (2003) 1-10. , [5] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology 33 (2003) 1-10.
- [5] F. Ayari., E. Srasra., et M. Ayadi., « Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile pontée », J phys IV France 122 (2004) 229-234 .
- [6] C. Chitour., « physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide solide », tome 2, Edition .OPU. (2004)..
- [7] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, MasterAcadémique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [8] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [9] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.

- [10] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [11] V.d.O.S. Neto., et al., « Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. », View points, Vol. 7p8, 2013.
- [12] E. Worch., Adsorption Technology in Water Treatment, Walter de Gruyter, 2012.
- [13] M. Haerifar., S. Azizian., J. Phys. Chem. C 118, 1129, 2014.
- [14] E. Cochrane., LuS. L., W. S. Gibb., I. Villaescusa. J. Hazard. Mater. 137, 198, 2006.
- [15] R. Ahmad., S.A.Wdust., Water Air Soil Pollut. 163, 169, 2005.
- [16] A. Agrawal., K. K. Sahu., J. Hazard. Mater B137, 915, 2006.
- [17] S. HO Y., G. McKay., Proc. Biochem. 38, 1047-1061, 2003.
- [18] HO Y., Water RES. 40, 119-125, 2006.
- [19] B. Cheknane., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
- [20] J. Krou., "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques", thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (2010).
- [21] S. Bouzid., Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums , These Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'oran Mohamed Boudiaf
- [22] Ziati, M. « Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement », Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba. Algérie. 2012.
- [23] H. Bellal,B. chemlal., élimination d'un polluant organique par adsorption sur une argile naturelle , master académique , Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem .

- [24] C.H. Giles., D. Smith., A. Huitson., « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. », Part I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, (a) 1974.
- [25] khlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [26] Techniques de l'ingénieur.
- [27] M. Slasli., "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale", thèse de doctorat, université de Namur. (2002).
- [28] F. Zermane., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique", Thèse de doctorat, université de Blida. (2010).
- [29] V. Lenole., "Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants", thèse de doctorat, université de Limoge N°24/2003. (2003).
- [30] O. Bouras., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes", thèse de magister, institut de chimie industrielle, université de Blida (Algérie). (1992).
- [31] M. Rautureau.et al., Argiles et santé, Lavoisier, coll. Ed. Médicales internationales, 2010.
- [32] M. Tatiana DIATTA., « Matière première argileuses du Sénégal : caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », these de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI) & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA), Université Assane Seck De Ziguinchor et l'Université De Limoges, Le 23 Mai 201v6.
- [33] F. Karine., "Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques", thèse de doctorat, université de Reims. (2004).
- [34] B. Cheknane., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique", thèse de doctorat, université de Blida. (2010).

- [35] F. Valencia., « Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. », Département de génie civil, Faculté des sciences et de génie, Université Laval Canada, Rapport GCT-2008.
- [36] B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, P8-41, 1995.
- [37] B. Yassine., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », these de docotat, Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, Universite De Nice-Sophia Antipolis –UER Sciences, Tetouan, Le 28 octobre 2016.
- [38] S. Paumier., “Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile–eau pour des suspensions de smectites”, thèse de doctorat, école Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers. (2007).
- [39] T. Grzybek, Layered clays as SCR deNO<sub>x</sub> catalysts, Catalysis Today 119 (2007) 125-13.
- [40] Bourg. I., “ Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite”, thèse de doctorat, université de Pau et des pays de l'Adour. (2004).
- [41] O. Bouras., “Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation”, thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre : 02 – 2003 (2003).
- [42].Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [43]K. G. Bhattacharyya , S. S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, Journal of Colloid and Interface Science 310 (2007) 411-424.
- [44]Nadjet Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs a base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [45] S. Paumier., “Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile–eau pour des suspensions de smectites”, thèse de doctorat, école Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers. (2007)

- [46] J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176-181.
- [47] Sarah Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur utilisation, thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).
- [48] Véronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [49] J. Cortez, « Adsorption sur les argiles de deux lipopolysaccharides rhizosphériques », *article de soil biology and biochemistry*, 1977, volume 9, Issue 1, pages 25-32 .
- [50]. S.H.. Lin, J. Rucy-Shin., “Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite”, *Journal of hazardous materials* 2839 (2002) p 1-12.
- [51]. A. M'leyeh, E. Srasra and A. Cheref., “Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunisia”, *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002)*, p.533-546.
- [52]. I. Pavlovica., C. Barrigaa., M.C. Hermos., J. Cornejob., M.A. Ulibarria., “Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite”, *Applied Clay Science* 30 (2005) p. 125– 133.
- [53]. A. Eladio., Ferreiro, G. Silvia., “Adsorption of 1,10-phenanthroline on montmorillonites|poly(vinyl alcohol) complexes as a function of pH”, *Applied Clay Science* 31 (2006) 142–153.
- [54]. O. Abid., “Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse”, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. (1987).
- [55]. K. Sang-Mo., D.J. Boris., “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Applied Clay science* (2000) p. 111-122.
- [56]. O. Bouras., T. Chami., M. Houari., H. Khalaf., J.C. Bollinger., M. Audet., “Removal of sulfadiazine from an aqueous stream by adsorption onto surfactant –modified Ti-pillared montmorillonite”, *Environmental Technology*, (2001), p—405-411.

- [57]. N. Seghairi., S. Achour., “Influence du temps et du taux d’activation de la bentonite sur l’adsorption de L’aniline”, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, p. 115-125.
- [58] . N. Seghairi., M. Koussa., S. Achour., “Effet de l’activation chimique de la bentonite sur l’adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable”, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, p.91-102.
- [59] . Y. Seung., Lee, Won J. Choa, Pil S. Hahna, Minhee Leeb, Young B. Leec, Kang J. Kimd., “Microstructural changes of referenc.
- [60] . M. Salman., B. El-Eswed., F. Khalili., “Adsorption of humic acid on bentonite”, Applied Clay Science 38 (2007) 51–56.
- [62] . M. Eloussaief., I. Jarraya., M. Benzina., “Adsorption of cooper ions two clays from Tunisia : pH and temperature effects”, Appllied Clay science 46(2009) 409-413.
- [63] . F. Zermane., O. Bouras., M. Baudu., J. Philippe Basly., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay”, Journal of Colloid and Interface Science 350 (2010) p. 315–319.
- [64]. A. Ararem., O. Bouras., A. Bouzid., “Batch and continuous fixed bad adsorption of Cs+ and Sr<sup>2+</sup> onto montmorillonite oxide composite: comparative and competitive stydy”, journal of Radional Nucl Chem. 298(2013) 537-545.
- [65]. Bendaho Djelloul, AinadTabet Driss et Bassou Djillali, Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l’argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien,Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS N°02, Septembre 2014 pp.23-34.
- [66]. H. Khalaf., O. Bouras., V. Perrichon., “Synthetis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite”, microporous materials 8(1997) 141-150.
- [67]. O. Bouras., “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation”, Thèse de Doctorat Limoges 2003.
- [68] L.Chabane, « etude physico-mecanique des billes gélifiées Composites a base de montmorillonites ponteés, d’alginate et de polyvinyl alcool :Application a l’adsorption dynamique de polluants Organiques sur lit fixe »,These de Doctorat ,Universitede Blida,2017.

[69] E.Grousseau «molécules amphiphiles hybrides à chaînes hydrogénées »2021.

[70] H. Nourmoradi, Mehdi Khiadani, et M. Nikaeen « adsorption à plusieurs composants de solutions aqueuses de benzène et de toluène par la montmorillonite modifiée au bromure de tétradécyl ammonium », journal de chimie, 2012.

[71] M.N. Carvalho, M. da Motta, M. Benachour, D.C.S. Sales, et C.A.M. Abreu « Évaluation de l'élimination du BTEX et du phénol d'une solution aqueuse par multi-soluté adsorption sur l'argile organique smectite » Journal des Matières Dangereuses.

