

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLAB-BLIDA



Faculté Des Technologies
Département De Chimie Industrielle

Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du diplôme de Master II
Option : Chimie pour les Sciences de l'Environnement

***Etude compétitive de l'adsorption des colorants
cationiques et anioniques sur des grains d'argiles
pontées à base d'aluminium(CIAG)***

Présenté par :

KICHAH Imene

Proposé par :

Promotrice M^{me} F.ZERMANE
Co-promoteur: Mr. O.BOURAS

Octobre 2012

Dédicace

Je dédié ce modeste travail à :

A mon cher petit frère : Sadik,

*A mes chers parents pour leurs conseils, leur soutien, leur tendresse,
et surtout leurs sacrifices et je le dis mille fois merci.*

A mes chers frères : Hamza et Khaled.

A mes grands parents.

A mes précieux cousins : Rida et Roumaissa.

A ma chère amie fethia et leur fille insaf.

Mes très chères amies.

Toute ma famille sans exception.

A tous ceux qui me sont chères

Remerciements

Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire **126** au niveau de Département de Chimie Industrielle de l'Université de Saad DAHLAB de BILDA

Mes reconnaissances et remerciements s'adressent à mon promotrice **Mme F.ZERMANE** Maître de Conférences(B) à l'Université Saad DAHLAB de Blida, pour ses conseils, son aide, sa générosité et sa disponibilité tout au long de la préparation de ce mémoire.

Je remercie mon co-promoteur **Mr O.BOURAS** Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida, pour l'aide et les précieux conseils et ses bonnes orientations.

Je remercie également **Mr B.CHEKNANE** Maître de Conférences(B) à l'Université Saad DAHLAB de Blida pour m'avoir suggéré ce travail, d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je remercie mes collègues du laboratoire **126** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je remercie tendrement mes parents et mes frères pour leurs forts soutiens moraux, leurs patiences et leurs amabilités sans eux, ce diplôme n'aurait pas lieu d'être.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو استخدام حبوب جديدة تتكون من طين عضوية معقدة بالألمنيوم (CIMG) تم استعمالها في أنظمة الامتزاز الأحادي و الثنائي لامتزاز الأصباغ الموجبة (ملون أصفر 28 و ملون أخضر) و الأصباغ السالبة (ملون الأزرق و ملون بنفسجي).

أظهرت الدراسة الحركية البسيطة أن وقت التماس 5 ساعات هو كاف للوصول إلى حالة التوازن. كما أن نتائج الامتزاز تبين أن امتزاز ملون أصفر 28 ($Q = 360\text{mg} / \text{g}$) هو أكثر ملاءمة ، يليه ملون الأزرق ($Q = 352\text{mg} / \text{g}$)، ملون بنفسجي ($Q = 350\text{mg} / \text{g}$) و ملون أخضر ($Q = 224\text{mg} / \text{g}$).

في لامتزاز الثنائي ، بينت النتائج ان هناك ترابط كبير بين ممتز- عنصر ممتز و تواجد الصبغ يؤثر على إمتزاز الصبغ الاخر في جميع الحالات.

الكلمات المفتاحية: الطين معقدة، الامتزاز التنافسي، ملون أصفر 28، ملون أخضر، ملون الأزرق، ملون بنفسجي

Résumé

L'objectif essentiel de ce travail consiste à utiliser un nouveau complexe inorganique montmorillonite à base d'aluminium sous forme des grains (CIMG) dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires des colorants cationiques (le jaune basique (JB28) et vert malachite (VM)) et autres anioniques (bleu cibacète (BC) et violette cibacète (VC)). Dans un premier temps, en systèmes monocomposés simple, l'étude est portée sur la cinétique et les isothermes d'adsorption des quatre colorants cibles pour évaluer l'effet du temps de contact, du pH et de température de la solution sur la capacité adsorptionnelle des grains CIAG. Par la suite, l'adsorption compétitive en système binaire des couples (JB28/VM) et (BC/VC) sur CIAG.

En système monocomposé simple, l'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de 5 heures est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant-adsorbat. Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption de JB28 est plus favorable ($Q=360\text{mg/g}$) suivi par BC ($Q=352\text{mg/g}$), VC ($Q= 350\text{mg/g}$) et VM ($Q=224\text{mg/g}$). En mélanges binaires des deux couples, les isothermes

d'adsorption relatives à chaque adsorbant pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport adsorbant/co-adsorbant) révèlent que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

Mots clés : argile pontée, adsorption compétitive, jaune basique 28, vert malachite, bleu cibacète, violette cibacète.

ABSTRACT

The main objective of this work is to use a new complex inorganic montmorillonite containing aluminum in the form of grains (GIPC) in the single adsorption systems then in the binary mixtures of cationic dyes (basic yellow (BW28) and Green malachite (GM)) and anionic dyes (blue cibacète (BC) and veil cibacète (VC)). In a first time, monocomposés simple systems, the study is focused on the kinetics and adsorption isotherms of four dyes targets to evaluate the effect of contact time, pH and temperature of the solution's ability adsorptionnelle grain CIAG. Subsequently, the competitive adsorption in binary pairs (BW28/GM) and (BC / VC) on GIPC.

Kinetics results in the single component systems that a contact time of 5 hours is sufficient to reach equilibrium adsorbate adsorbent. The results of adsorption isotherms show that the BW28 adsorption is more favorable ($Q = 360\text{mg / g}$) followed by BC ($Q = 352\text{mg / g}$), VC ($Q = 350\text{mg / g}$) and GM ($Q = 224\text{mg / g}$). In binary mixtures system of (BW28/GM) and (BC / VC), the adsorption isotherms for each adsorbate for all conditions used (ratio adsorbate / co-adsorbate) revealed that the presence of one of the dyes in binary system can reduce the adsorption of the other co- adsorbent.

Keywords: pillared clay, compétitive adsorption, Basic Yellow 28, malachite green, blue cibacète, cibacète veil.

TABLE DES MATIERES

RESUMES

DEDICACE

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.	Granulation	3
I.1.1.	Introduction.....	3
I.1.2.	Définition.....	3
I.1.3.	Granulation humide	4
I.1.4.	Facteurs influençant la granulation humide.....	7
I.2.	Généralité sur les argiles.....	8
I.2.1.	Introduction	8
I.2.2.	Définition des argiles	8
I.2.3.	Structure des argiles	8
I.2.4.	Argiles pontées.....	10
I.3.	Le Phénomène d'adsorption.....	15
I.3.1.	Introduction.....	15
I.3.2.	Synthèse sur l'application de l'adsorption dans le domaine de traitement des eaux.....	15
I.3.4.	Type d'adsorption.....	17
I.3.5.	Les étapes d'adsorption	18
I.3.6.	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	20
I.3.7.	Isothermes d'adsorption	21

I.3.8.	Théorie de l'adsorption des mélanges binaires (co-adsorption)	24
--------	---	----

CHAPITRE II MATERIALES ET METHODE

II.1	Introduction	27
II.2.	Matériels et méthodes expérimentales.....	27
II.2.1.	Préparation de l'adsorbant	27
II.3	Méthodes et techniques de caractérisation.....	32
II.3.1.	Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF)...	32
II.3.2.	Zétamétrie	32
II.4.	Application à l'adsorption	33
II.4.1.	Choix des adsorbats	33
II.4.2.	Méthodes de dosages	34
II.4.3.	Adsorption en systèmes monosolutés simples	34
II.4.4.	Influence des conditions opératoires.....	36
II.4.5.	Adsorption en systèmes binaires	36

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.	Caractérisation des matériaux	39
III.1.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	39
III.1.2	Zétamétrie des grains CIAG.....	40
III.2.	Adsorption en systèmes monocomposés simples.....	41
III.4.	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	48
III.5	Adsorption compétitive en mélange binaires.....	49
	Conclusion générale	53

Annexe

REFERENCES

Référence

- [1]. Talidi, A., (juin 2006) "Etude de l'élimination du Chrome et du b leu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL.
- [2]. Cheknane. B.,(2010) "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontée et de matériau inerte : Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique " thèse de doctorat, Université de Blida.
- [3]. Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, Chemical Engineer's Handbook, 5th Ed, Mc Graw-hill, (1973), New York.
- [4]. Kristensen, H.G., Schafer, T. Granulation, a review on pharmaceutical wet-granulation Drug Dev.Ind.Pharm. 13, 4&5 (1987) p. 803-872.
- [5]. Holm P., Bonde, M., Wigmore, T. Pelletization by granulation in a roto-processor RP-2. Part I: Effects of process and product variables on granule growth Pharm.Tech.Eur. 8, 8 (1996) p. 22-36.
- [6]. Vervaet, C., Baert, L., Remon, J.P. Extrusion-spheronisation. A literature review, Int.J.Pharm. (1995), 116 p. 131-146
- [7]. S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Powder Technol. 117 (2001) 3–39
- [8]. Litster, J.D., Hapgood, K.P., Michaels, J.N., Sims, A., Roberts, M., Kameneni, S.K., Hsu, T., "Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux". Powder Technol., 114, (2001), 29-32.
- [9]. Schafer T., Mathiesen C., "Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size." Int. J. Pharm., 139, (1996), 139–148.
- [10]. Vonk. P , C.P.F. Guillaume, J.S. Ramaker, H. Vromans, N. Kossen, Growth mechanisms of high- shear pelletisation, Int.J.Pharm. 157 (1997) 93-102

- [11]. Bika. D, M. Gentzler, J. Michaels, Mechanical properties of agglomerates, Powder Technol. 117 (2001) 98–112.
- [12]. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., “ Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) ” Ed. Masson, (1982), Paris.
- [13]. Laribi, S., Fleureau, J.M., grossiord. J.L., and Kbir-Ariguib, N. “comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays” Rheol. Acta., 44,(2005), 262-267.
- [14]. Brindly G.W., Brown G., Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical society (1980).
- [15]. Jouenne C.A., “Traité de céramique et matériaux minéraux” Ed.Septima (1990), Paris
- [16].Le Pluart L. “Nanocomposites époxyde/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux” thèse de doctorat, (2002), institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [17]. Krishna G. B., Susmita S. G. “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review” Advances in Colloid and Interface Sci., 140, (2008), 114–131.
- [18]. Barrer R.M., MacLeod D.M. (1955)- Trans. Faraday Soc., 51, 1290.
- [19]. Mortland M. M., Shaobai S. , Boyd S. A. (1986)- Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. Clays Clay Miner., 34, 581-585.
- [20].Yilmaz, N., Yapar, S., « Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites », Applied Clay Science., (2004), 223-228.
- [21].Li, W., Ai Qin, W., « Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite», Journal of Hazardous Materials, 160, (2008), 173-180.
- [22].Sapag K., Mendioroz S. (2001)- Physicochemical and Engineering Aspects. Colloids and Surfaces, 187-188,141-149.

- [23]. Klopogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L. (2002) Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Applied Clay Science*, 20 157–163.
- [24]. Tzou, M. S., Pinnavaia, T. J. «Chromia-pillared clays», *Catal. Tod.*, 2, (1988), 243-259
- [25]. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C. E., Maire, G., «Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports», *Appl.Catal. A: general*, (2001), 323-332.
- [26]. Noll, K.E., Gounaris, V. & Hou W.S. (1992), *Adsorption technologie for air and water pollution control*, Lewis Publishers.
- [27]. Wu P.X., Liao Z.W, Zhang H.F.and Guo J.G “Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water”. *Environ. Inter.*, V.26, (May 2001), pp.401-407.
- [28]. Wei Tan, Yihe Zhang, Yau-shan Szeto and Libing Liao. “ Anovel method to prepare chitosan /montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl-aluminium ligomeric cations.” *Comp. Sci. and Tech.* V.10 (Octobre 2007).pp.1-4
- [29]. Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M. et Khalaf H. «Elimination du pentachlorophenol et du diuron dans les eaux par emploi de montmorillonite pontées mixtesorgophiles » 4eme Congrès International GRUTTE, pp.23 novembre (2001) Limoges.France.
- [30]. Bouras, O., « Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite Algériennes, thèse de magistère, Institut de chimie Industrielle, Université de Blida, (1992).
- [31].Khalaf.H, Bouras.O, Perrichon.V.”Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite". *Microporous Mater.*, 8, (1997), 141–150.
- [32]. Bouras O, “Prpriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation” These de doctorat, université de Limoges, France. (2003)

- [33]. Bouberka. Z., S. Kacha., M.Kameche., S.Elmaleh., Z.Derrich., (2005), Sorption study of acide dye from an aqueous solution using modified clays, *Journal of Hazardous Matérials B119*(2005), pp117-124.
- [34]. Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J-P., Bouras, O., " Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays", *Environmental Technology.*, 31, (2010), 815-823.
- [35]. Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., Cherguielaine, A, « Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions», *Chem. En Journal.*, 158, (2010), 528–534.
- [36]. Lezehari, M; Basly, J-P., Baudu, M., Bouras, O., « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions », *Colloids and Surfaces A.*, 366, (2010), 88–94.
- [37]. B.L. Karger, L.R. Snyder, C. Horvath. *An Introduction to Séparation Science*, Wiley, New York, 1973.
- [38]. R.T. Yang, *Gas Séparation by Adsorption Processes*, Impérial Collège Press, London, 1997.
- [39]. G.D. Parfitt, CH. Rochester Eds. , *Adsorption from Solution at the Solid Liquid Interface*, Académie Press, London, 1983.
- [40]. R.H. Ottawil, CH. Rochester, A.L. Smith Eds, *Adsorption from Solution*, Académie Press, London, 1983.
- [41]. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990.
- [42]. B;Serpaud,R, Al shukry,heavy métal adsorption (Cu,Zn,Cd and Pb)by superficial stream sédiments, *revue des sciences de l'eau*,343-355,1994
- [43]. A.HATIRA et T. GALLALI., *Adsorption du cuivre a l'état libre et complexe sur la goethite Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*,)p. 168-171. 2002

- [44]. Garcia-araya.J.F., Beltran.F.J, Alvarez.P, Masa.F.J," Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, adsorption", (2003), 9, 107-115.
- [45]. MN.Bakara, élimination des colorants de synthèse par adsorption et par oxydation, thèse de doctorat ,2008
- [46]. Bouras Omar., Bollinger Jean-Claude. , Baudu Michel. , "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites" Applied clay science, 60, (2010), n°1, pp. 58-63.
- [47]. Zermane F., Bouras O., Baudu M., Basly J-P. , "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),
- [48].Cybelle Morales Futralan, Chi-Chuan Kan., Maria Lourdes Dalida. , Kuo-Jung Hsien. , Chelo Pascua and Meng-Wei Wan.," Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite "Carbohydrate Polymers 83, (2011),528-536.
- [49]. El Azzouzi M., Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [50]. Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- [51]. Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- [52]. J.Fripiat, J. Chaussion et A.Jelli ; « Chimie physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates » ; Eddition MASSON et CIE (1971)
- [53]. C. E. Chittour ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2^{ème} Edition (1981) ; P : 97.
- [54]. P.Trambouze et H. Vanalandghem ; « Les réacteurs chimiques » ; conception/calcul/mise en œuvre ; Edition OPU (1984)
- [55]. Weber,WJ., Vanvliet B.M.," Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase", Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

- [56]. I. LABIB, «étude de la cinétique de dégradation photocatalitique colorants synthétique » thèse de magister, école national polytechnique ,2006. ,
- [57].S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.
- [58]. W. J. Masschelein, «processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [59]. C. Cardot, «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus» Ed. Ellipses, 1999
- [60]. Lecloirec. C, Lecloirec. P, Elmaghari. M, Morvan. J, Martin.G., Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.
- [61]. Jimmy. L, Humphre. Y, George. E, Keller.L, « Techniques sélection, dimensionnement », Dunod (2001).
- [62]. F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998ubilité et facturs :
- [63]. R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla,
- [64]. Giles C ., Pdsilva A and Easton.AJ., Colloid, V .47, (1974) pp.775-765.
- [65]. Pirbazari, M., Weber, W.J.J., «Reprinted for chemistry in water Reuse», edited by W.J.Cooper, by Ann.ARBOR Sc. Publishers, Michigan., 2, (1981), 285-307.
- [66]. Pirbazari, M., Weber, W.J.Jr., «Adsorption of paradichlorobenzen from water», J.Am. Water .Work Assoc., 76, (1984), 82-84.
- [67]. Souabi, S., « Etude de l'adsorption de tensioactifs cationiques sur charbon actif, influence de coadsorbats », thèse de doctorat l'Université de poitiers, n° 146,(1988).
- [68]. Yaccoubi, A., Mazet, M., Dusart, O., « Competitive effect in bi-solute adsorption onto activated carbon: DSS, Alcohols and phenols as solute”. Wat. Res. 25, (1991), 929-937.

[69]. Zhi-rong., Liu Li-min Zhou. , Peng Wei. , Kai **Zeng.**, Chuan-xi.Wen and Hui-hua Lan., " Competitive adsorption of heavy metal ions on peat" Journal of China University of Mining and Technology , 18, (2008), 255-260.

[70]. .Tingzhi Su., Xiaohong Guan., Yulin Tang., Guowei Gu and Jianmin Wang.," Predicting competitive adsorption behavior of major toxic anionic elements onto activated alumina: A speciation-based approach " Journal of Hazardous Materials, 176,(2010) Page 466-472.

[71]. Ohshima, H., Henry's function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles. J. Colloid Interface Sci., 180, (1994), 299-301.

Conclusion générale :

L'objectif dans cette présente étude était de pouvoir utiliser des grains CIAG à partir de complexes inorgano-argileux sous forme de poudre (CIAP) dans l'élimination des colorants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Les grains sont obtenus grâce à la granulation humide.

Les résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques d'adsorption des colorants utilisées montrent que le temps de pseudo-équilibre est de l'ordre de deux heures en système monocomposés simple. En revanche, système binaire, le temps de contact semble être amélioré en présence d'un deux colorants

L'étude de différentes isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simple a montré globalement que les grains (CIAG) présente de fortes affinités de rétention vis-à-vis des différents micropolluants utilisés.

L'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir pH, la température a permis de tirer les points suivants:

- Le pH initial du milieu semble avoir un effet significatif sur la capacité d'adsorption de ces substrats. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des pH inférieurs au point de charge nulle.
- La quantité d'adsorption augmente lorsque la température diminue, ceci montre que le processus d'adsorption des colorants sur CIAG se fait avec des réactions spontanées et favorables qui montrent que les réactions sont endothermiques.

En système binaire, les capacités d'adsorption des colorants sont inférieures à celles obtenues en systèmes monocomposés simples, ce qui indique que ce type d'adsorption sélective est appelé aussi adsorption compétitive par effet antagonistic.

Liste des figures et tableaux

Figure I.1	Présentation schématiques de dispositifs d'agglomération : a. tambour rotatif ; b et c. mélangeurs granulateurs ; d. équipement d'extrusion/sophronisation.....	4
Figure I.2	Mécanismes de granulation.....	5
Figure I.3	Mécanismes de nucléation	6
Figure I.4	Mécanisme de croissance proposé	7
Figure I.5	Structure de la montmorillonite.....	10
Figure I.6	Méthodes de préparation des argiles pontées	14
Figure I.7	Les différentes étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux	19
Figure I.8	Classification des isothermes d'après Giles et al.	22
Figure II.1	Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium.....	29
Figure II.2	Schéma représente la préparation de montm-Al ₁₃	30
Figure II.3	Schéma du mélangeur-granulateur conçu	31
Figure II.4	Photo de secoueur utilisé.....	35
Figure III.1	Spectre IR-TF du CIAG.....	39
Figure III.2	Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al ₁₃	41
Figure III.3	Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des quatre micropolluants utilisés sur CIAG utilisés...	42
Figure III.4	Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les graines d'argile pontée (CIAG) pH = 7 et C ₀ = 100 mg /L.	44

Figure III.5	Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les graines d'argile pontée (CIAG) pH = 3, pH = 7 et C0 = 100 mg /L.	44
Figure III.6	Effet du pH sur l'adsorption des colorants sur support CIAG.....	45
Figure III.7	Effet de la température sur l'adsorption des colorants sur CIAG.....	47
Figure III.8	Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple (JB28/VM) sur CIAG.....	50
Figure III.9	Isothermes d'adsorption en mélange binaire du couple (JB28/VM) sur le support CIAG C ₀ =100 mg.L ⁻¹	51
Figure III.10	Isothermes d'adsorption en mélange binaire du couple (BC/VC) sur le support CIAG C ₀ =100 mg.L ⁻¹	51
Tableau II.1	Conditions opératoires de préparation de la solution pontante(PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.	30
Tableau II.2	Les principales caractéristiques des colorants	33
Tableau II.3:	Constantes d'absorptivité (ε) des deux colorants utilisés.....	38
Tableau II.4:	Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des colorants.....	38
Tableau III.1.	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des quatre micropolluants sur CIAG.....	48

Introduction générale :

La pollution de l'eau et de l'environnement est considérée aujourd'hui comme un problème planétaire, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels de natures diverses dans la nature. Parmi ces rejets, ceux issus des industries textiles qui sont chargés en colorants sont très souvent toxiques et non biodégradables [1].

Les colorants nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader (coagulation-floculation, oxydation, ultrafiltration, les résines échangeuses d'ions, adsorption sur charbon actif...). Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Dans le domaine d'adsorption, plusieurs études et recherches ont tenté d'utiliser des adsorbants naturels abondants et bons marchés tels que les argiles et en particulier les argiles à piliers hydroxy métalliques (surtout à l'aluminium, fer), désignée par complexe inorgano-montmorillonites (CIMP-Al).

Ces matériaux ont été largement étudiés et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux colorées en raison de leur potentiel d'applications technologiques, grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophiliques et leurs grandes surfaces spécifiques.

Dans ce cadre, nous nous sommes proposés à mettre en forme, certains supports solides à base d'une argile algérienne très abondante modifiée par pontage mixte organo-inorganique. Le but étant de les utiliser en tant qu'adsorbants dans le traitement par adsorption statique des colorants issus des industries textiles et de tanneries de Boufarik [2].

L'objectif de notre travail qui fait suite à de nombreuses recherches effectuées antérieurement consiste à effectuer des essais d'adsorption, d'abord en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires de couples d'adsorbats sur des grains d'argile pontées à base d'aluminium.

Afin de structurer notre travail, nous avons opté pour la démarche suivante :

- Le premier chapitre une synthèse bibliographique :
 - Une première partie relative à la granulation humide.
 - Une deuxième partie comportant des généralités sur les argiles.
 - Une dernière partie consacrée aux phénomènes d'adsorption et l'adsorption compétitive.
- Le deuxième chapitre relatif aux matériels et méthodes utilisées.
- Le troisième chapitre relatif à présentation des différents résultats et discussion, et enfin, on terminera par une conclusion générale.

Chapitre II : matérielles et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif fondamental de ce travail est l'étude de l'adsorption compétitive (la co-adsorption) dans ce contexte nous s'intéressons en protocole de préparation de l'adsorbant qui est des grains CIAG à base d'une bentonite algérienne suivit par :

- Etude de l'adsorption en système monocomposés simple (cinétiques et isothermes) des colorants (BC ; VC, JB 28, VM) ;
- Etude de l'influence de certains paramètres à savoir :
 - 1- Influence du pH ;
 - 2- Influence de la température ;
- Etude de l'adsorption (cinétique et isotherme) en mélange binaire des couples (BC \ VC), (JB₂₈ \ V M) ;
- modélisation des isothermes d'adsorption en système monocomposés simple de tous les solutés étudiés.

II.2. Matériels et méthodes expérimentales

II.2.1. Préparation de l'adsorbant

La préparation des complexes inorgano argileux en poudre (CIAP) a été réalisée selon le protocole expérimental détaillé par Bouras et al [30, 66]. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Purification de la bentonite.
- Préparation des solutions intercalantes
- Pontage de l'argile

II.2.1.1. Purification de la bentonite :

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle élimine les impuretés (calcite, quartz....etc.). Il permet de remplacer tous les cations échangeables de nature diverses, par des cations de sodium tous identiques, grâce au traitement de la

bentonite par du chlorure de sodium. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($<2 \mu\text{m}$), correspondant à la montmorillonite sodique. Le protocole du traitement de la bentonite, est le suivant :

1- Disperser une masse donnée m (g) de bentonite brute naturelle dans un volume d'eau distillée V (Ml) suivi d'une agitation pendant 8h heures.

2- Traitement de la suspension argileuse par le chlorure de sodium NaCl (1M), afin de la rendre homoionique sodique. Cette opération est répétée 5 fois, pour assurer le remplacement total des cations échangeables, par les cations de sodium (Na^+).

3- Elimination de l'excès de NaCl par un lavage successif de la suspension argileuse avec l'eau distillée. De façon à remplacer le volume de la phase aqueuse par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

4- La suspension argileuse est mise dans des cylindres gradués (éprouvette). On procède à la récupération de la fraction des particules ayant le diamètre ($<2 \mu\text{m}$), par siphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. Le temps et la profondeur du prélèvement se fait par un calcul simple basé sur la loi de Stokes. (Les particules de diamètres supérieurs à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10cm de profondeur).

5- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse (3000 trs/min).

6- Traitement de la suspension argileuse par dialyse afin d'éliminer les sels résiduels, car le lavage successif de la bentonite à l'eau distillée, ne permet pas l'élimination de tous les sels. Le procédé de la dialyse consiste à mettre la suspension argileuse dans des sacs en cellophane qui sont plongés ensuite dans des béciers remplis d'eau distillée. Celle-ci est échangée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

7- Le séchage dans une étuve à 50°C pendant trois jours.

II.2.1.2. Préparation des complexes inorgano-argileux (CIAP)

Les différentes opérations de traitement préliminaire de la bentonite à travers l'homoionisation sodique, la préparation de la solution pontante (PCBA) fournissant

des polycations hydro-aluminiques $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} , est réalisée selon des conditions opératoires (Tableau II.1) optimisées antérieurement par Bouras et al [32 ; 71] .

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

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



Figure II.1 : Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium

Après titration, la solution finale intercalante reste soumise à l'agitation pendant 3 heures puis laissée au repos pendant une durée de 48 heures pour vieillissement et maturation. Après maturation, la solution PCBA fournissant les polycations d'aluminium est utilisée pour traiter la montmorillonite purifiée montm-Na selon les conditions opératoires optimisées antérieurement [32] (Tableau II.1).

La manipulation consiste à réaliser une suspension bien dispersée de 10 g de la montm-Na dans 2L d'eau distillée afin de rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. La titration de la solution de PCBA est réalisée avec un débit de 8,1 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure II .2).



Figure II.2 : Schéma représente la préparation de montm-Al₁₃

L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une agitation violente pendant une durée d'une heure. Par la suite, ce mélange est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les complexes cationiques d'aluminium en excès sur la surface des particules argileuses.

L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm-Al₁₃ est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 40 °C.

Tableau II.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.

PCBA	Intercalation de la montmorillonite sodique
<ul style="list-style-type: none"> - [NaOH] = 0.22 M. - Rapport molaire : OH/Al = 2 - Concentration finale : [Al]_f = 0.5 M. - Temps de vieillissement : 48 h. 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m) - Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmoles/g

II.2.1.3. Granulation de l'adsorbant montm-Al₁₃

Les grains utilisés dans notre travail ont été déjà préparés à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement selon le protocole expérimentale donnée par Cheknane et al. [34].

Dans un premier temps, une masse de 20 g d'argile pontée de type montm-A113 est introduite dans le mélangeur-granulateur puis soumise à une homogénéisation par mélange à sec pendant une minute avec une vitesse de rotation de mélangeur de 600 tr/min. Cette étape est suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte dès le début de l'addition de la solution liante.

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



Figure II.3 : Schéma du mélangeur-granulateur conçu [2].

II.3. Méthodes et techniques de caractérisation

II.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

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

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

II.3.2. Zétamétrie

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

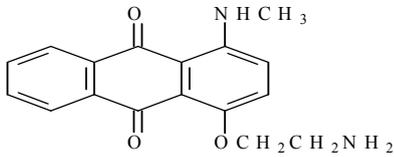
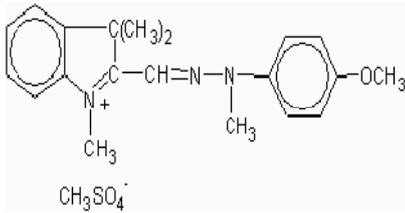
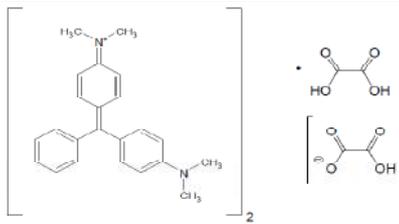
Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules de l'argile dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [71]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

II.4. Application à l'adsorption

II.4.1. Choix des adsorbats

A cause de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certains industries textiles algériennes en particulier l'industrie de textiles de Boufarik, et surtout à leurs toxicités et leurs faible biodégradabilité, nous avons choisi deux colorants anionique (le bleu et le violet cibacète) et deux cationique (jaune et vert). Toutes nos études d'adsorption en régime statique sont effectuées en utilisant la les grains CIAG.

Le choix de ces micropolluants a été stimulé, non seulement par le fait de leurs caractères nocifs pour l'environnement, mais également, par la facilité de leurs dosages en milieu aqueux. Les principales caractéristiques des colorants sont regroupées dans le Tableau II.2 suivant :

Nom commerciale	Formule chimique	pKa	λ max (nm)	Masse molaire (g/mol)
Bleu cibacète (BC)		8,30	630	296.24
Violet cibacète (VC)	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	-	413,5	238.24
Jaune Basique28 (JB28)		10	459	433
Vert Malachite (VM)		12,5	620	420

II.4.2. Méthodes de dosages

II.4.2.1. Préparation des solutions polluantes

La méthode consiste à préparer d'abord les solutions mères de 1 g/l (BC, VC, VM et JB28), nous avons préparé, par dilutions successives, des solutions à différentes concentrations (1 à 12 mg/l) à partir des solutions mères.

II.4.2.2. Spectrophotométrie

La détermination des concentrations des micropolluants organiques est effectuée par dosage spectrométrique (SEPEKOL 11). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de solutés ciblés sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photodégradation.

Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant ainsi que du pH.

II.4.3. Adsorption en systèmes monosolutés simples

II.4.3.1. Cinétiques d'adsorption

L'adsorption de chaque soluté choisi est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verres sombres de 250 mL.

Des masses d'adsorbants de 50 mg sont mélangées avec des volumes de 50 mL de chaque solution polluante de concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ et soumises à des agitations grâce à l'emploi d'un secoueur fonctionnant avec une oscillation horizontale de 200 coups par minutes (cps.mn⁻¹). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant de 5 min jusqu'à 24 h.



Figure II.4: Photo de secoueur utilisé

Pour chaque prélèvement, le contenu de batch est filtré sous vide sur des membranes Sartorius de porosité $0,45 \mu\text{m}$ et le filtrat est analysé par Spectrophotométrie aux longueurs d'ondes appropriées.

II.4.3.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont réalisées en mélangeant des masses des CIAG variant entre (30 mg à 100 mg) avec 100ml des solutions initiales de concentration $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ et des volumes de 100 ml ($\text{pH} = 7$). Ce dernier est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

Les flacons placés sur le secoueur sont agités pendant la durée correspondant au temps de pseudo équilibre préalablement déterminé ($t=5\text{h}$). Les différents prélèvements effectués sont filtrés puis analysés à la longueur d'onde maximale appropriée pour chaque colorant. Les concentrations résiduelles des colorants à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies.

❖ Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m \dots \dots \dots (1)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité de polluant par unité de masse (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V : volume de l'adsorbat (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

II.4.4. Influence des paramètres opératoires

II.4.4.1. Influence du pH

L'étude de l'effet du pH a été effectuée en utilisant différentes valeurs de pH comprises entre 3 et 7. L'ajustement du pH est réalisé avec l'hydroxyde de sodium ou de l'acide nitrique tout en maintenant les conditions opératoires suscitées.

II.4.4.2. Influence de température

L'influence de la température de travail sur le taux d'adsorption des colorants a été étudiée. Ainsi, trois valeurs de température ont été mises en jeu à savoir 25; 45 et 60 °C avec les conditions opératoires suivantes:

- $C_0 = 100$ mg/L
- Temps de contact : le temps de pseudo-équilibre ($t=5$ h)
- $V=100$ ml et $m=30$ à 100 mg

II.4.5. Adsorption en systèmes binaires

II.4.5.1. Cinétiques d'adsorption

Pour les cinétiques d'adsorption dans les systèmes binaires, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les systèmes monosolutés simples.

Dans cette partie de notre étude nous avons choisi de travailler avec les couples d'adsorbat (JB/VM) et (BC/VC) pour un seul rapport adsorbat/co-adsorbat $r=1$.

II.4.5.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en mélanges binaires ont été tracées en suivant le même protocole expérimental utilisé dans les systèmes monosolutés simples.

Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier les trois couples d'adsorbats suivants : (JB/VM) et (BC/VC). Avec les différents rapports $r = 1/3, 1/1$ et $3/1$, en fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre.

Dans le cas des mélanges binaires, les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants, nous avons appliqué les deux formules suivantes :

Pour un couple d'adsorbats (A/B), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_A = \frac{\epsilon_{B2}d_{\lambda1} - \epsilon_{B1}d_{\lambda2}}{\epsilon_{A1}\epsilon_{B2} - \epsilon_{A2}\epsilon_{B1}} \dots\dots\dots (2)$$

$$C_B = \frac{\epsilon_{A2}d_{\lambda2} - \epsilon_{A1}d_{\lambda1}}{\epsilon_{A1}\epsilon_{B2} - \epsilon_{A2}\epsilon_{B1}} \dots\dots\dots (3)$$

Où :

$(\epsilon_{B2}, \epsilon_{A2})$ et $(\epsilon_{B1}, \epsilon_{A1})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de B à $\lambda_{\max} B$ et de celles de A à $\lambda_{\max} A$.

$d_{\lambda1}$ et $d_{\lambda2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau II.3 suivant :

Tableau II.3: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

<i>COLORANT</i>	$\lambda_{\max}=459$	$\lambda_{\max}=620$	$\lambda_{\max}=630$	$\lambda_{\max}=413,5$
JB28	0,052	0,012	-	-
VM	0,119	0,009	-	-
BC	-	-	0,008	0,005
VC	-	-	0,022	0,001

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des colorants sont regroupées dans le Tableau II.4 suivant :

Tableau II.4: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des colorants.

Couples (A/B)	Rapport molaire	Concentration de A (mg/L)	Concentration de B (mg/L)	pH	T (h)
(JB/VM)	1/3	100	300	7	5h
	1	100	100		
	3/1	100	33,33		
(BC/VC)	1/3	100	300	7	5h
	1	100	100		
	3/1	100	33,33		

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Granulation

I.1.1. Introduction

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

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

I.1.2. Définitions

Le terme de granulation ou d'agglomération désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules appelées agglomérats. Dans une étape de granulation, l'objectif principal attendu est surtout lié à l'amélioration des propriétés physiques (comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité) du mélange [3].

Le procédé de la granulation des particules solides sous forme de poudre peut être divisé en trois principales catégories à savoir : granulation humide, granulation sec et séchage par atomisation.

Selon les conditions de fonctionnement et les propriétés physico-chimiques des particules à granuler et de la phase liante, l'évolution des propriétés des grains pendant la granulation est généralement contrôlée, à l'intérieur du granulateur, par une combinaison des trois opérations suivantes:

(1) Mouillage et nucléation, (2) Croissance et consolidation, (3) Fractionnement et attrition.

En ce qui concerne la granulation humide (objectif de ce travail), elle comporte plusieurs étapes élémentaires consécutives.

I.1.3. Granulation humide

I.1.3.1. Théorie de la granulation humide

La granulation peut être réalisée à faible taux de cisaillement, par exemple en lit fluidisé, où le mouvement des particules est induit par le courant d'air avec un taux de cisaillement élevé ou intermédiaire. Dans ces conditions, le mouvement des particules est assuré mécaniquement par des agitateurs ou par le mouvement de la cuve.

La granulation à taux de cisaillement intermédiaire est souvent réalisée en tambour rotatif ou en assiettes tournantes tandis que la granulation à haut taux de cisaillement s'effectue dans des mélangeurs granulateur équipés par des pales à mouvement rapide. La Figure I.1 présente quelques types des granulateurs utilisés dans la granulation par la voie humide.

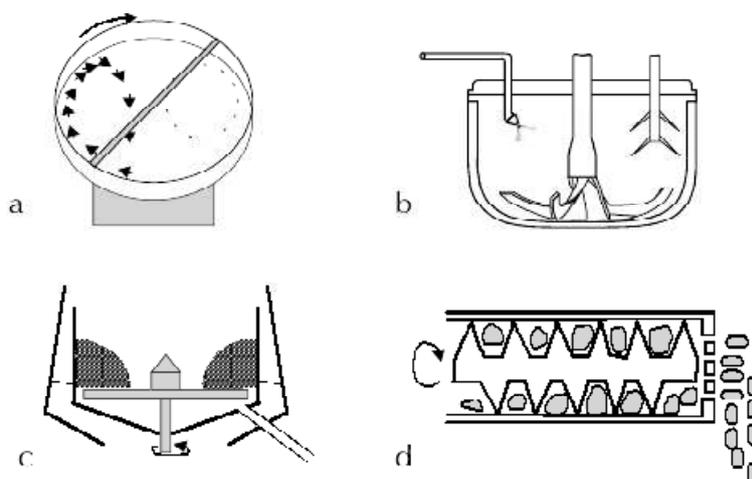


Figure I.1 : Présentation schématisques de dispositifs d'agglomération :
a. tambour rotatif ; b et c. mélangeurs granulateurs ;
d. équipement d'extrusion/ sphronisation

Leurs caractéristiques techniques permettent une transposition aisée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ces outils peuvent se distinguer par la vitesse de rotation de leur mobile de brassage ou de la cuve qui peut être intermédiaire ou rapide. Ils sont particulièrement décrits comme procédé de granulation par plusieurs auteurs dans la littérature [4,5,6].

I.1.3.2. Mécanisme de la granulation humide

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

La théorie moderne de granulation [7] maintient trois mécanismes de granulation (Figure I.2) définie comme suit:

- Mouillage et nucléation
- consolidation et de croissance
- attrition et des désistements

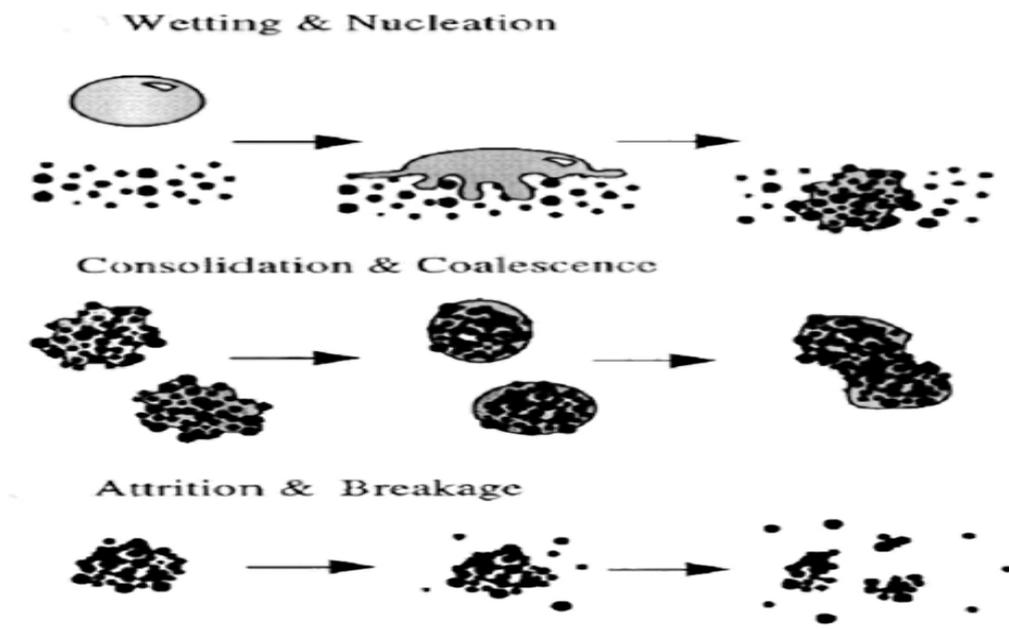


Figure I.2 : Mécanismes de granulation [7]

a) Mouillage et de nucléation

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

La nucléation qui reste l'étape initiale de la formation de grains. En se basant sur des expériences faites en lit de poudre tournant, Lister et al. [8] ont montré, pour leur part, que les cinétiques de nucléation dépendent du rapport entre la taille des gouttes et celle des particules.

Ils ont montré, en effet, que si la taille des gouttes est supérieure à celle des particules, la nucléation se ferait par immersion des petites particules dans les gouttes et les pores du nucléi deviendront saturés.

Si par contre, la taille des gouttes est inférieure à celle des particules, la nucléation se fera grâce à la distribution des gouttes à la surface des solides [9] (la Figure I.3).

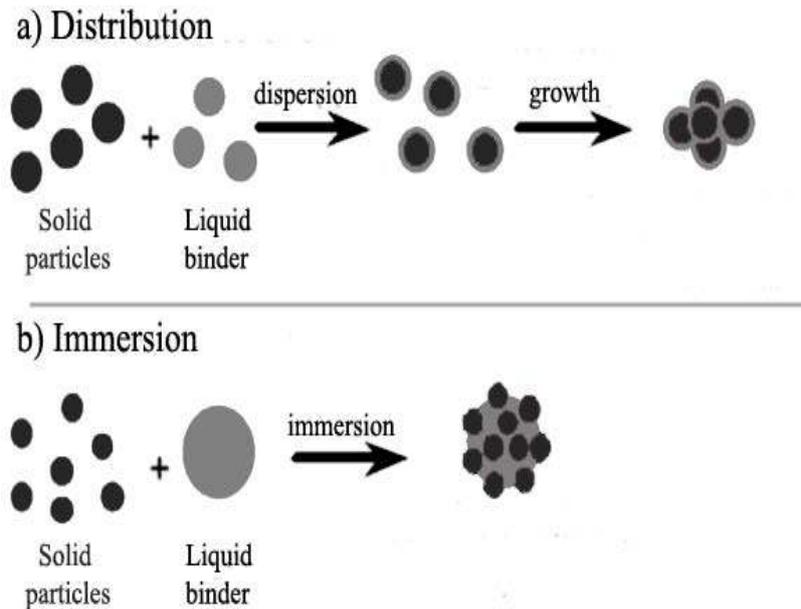


Figure I.3 : Mécanismes de nucléation [9]

b) La croissance des granulés

La consolidation et la croissance des grains auront lieu grâce à la formation des ponts liquides mobiles entre eux. Ce mécanisme est considéré comme une étape déterminante du processus de granulation qui contrôle les propriétés mécaniques des agglomérats lors de la croissance [2].

c) Rupture et Attrition de granules

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

Vonk et al [10] ont approché la rupture lors de la croissance dès les premières étapes du procédé de granulation. C'est ainsi qu'ils ont proposé un mécanisme destructif de l'étape de nucléation avec des noyaux décomposés et densifiés.

L'équilibre entre la croissance et la rupture aura lieu lorsque les pièces réduites en fragments sont employées pour former de nouveaux granules (Figure I.4). Il convient de noter que dans ces expériences, tout le liquide a été introduit au début du procédé de granulation et non pas progressivement ce qui explique la simultanéité de la nucléation, de la rupture et de la croissance.

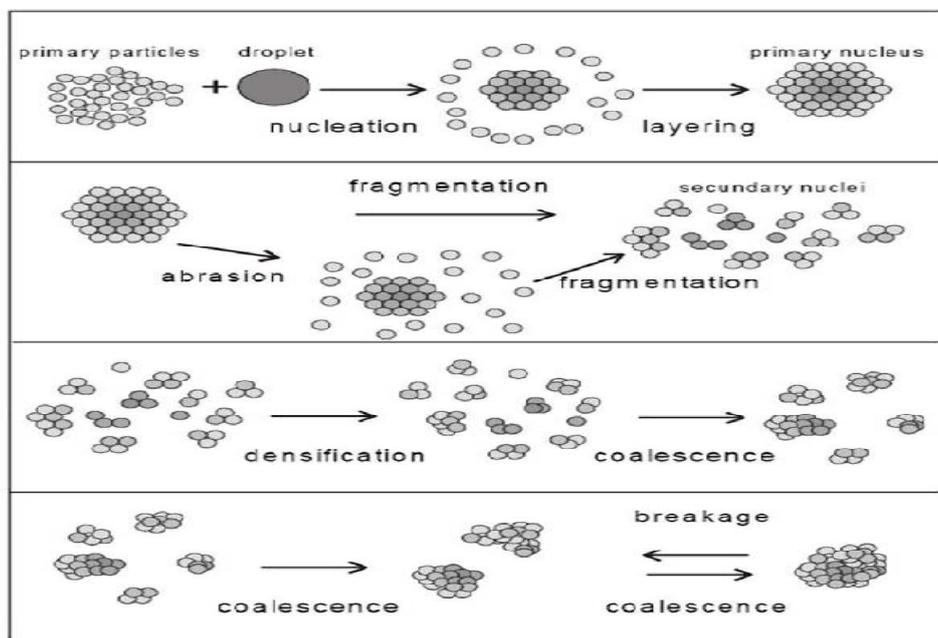


Figure I.4 : Mécanisme de croissance [10]

I.1.4. Facteurs influençant la granulation humide

Le processus de la granulation humide est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs. D'après Bika et al [11] les facteurs affectant la solidité des granulés sont :

- la vitesse de rotation du mélangeur.
- Durée de granulation.
- Concentration du liant.
- Quantité de la solution liante.

I.2. Généralités sur les argiles

I.2.1. Introduction

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

I.2.2. Définition des argiles

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$). Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires) ayant subi des transformations chimiques [12].

Ces minéraux sont rarement purs et sont souvent associés à des phases cristallines, comme le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. En raison de leurs structure et texture, certains matériaux argileux comme les smectites se caractérisent par un comportement hydrophile qui se traduit souvent par des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation [13].

I.2.3. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche, sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique.

Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O). Dans une couche tétraédrique (SiO_2), l'ion silicium Si^{4+} est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, le cation (Al^{3+} , Mg^{2+}) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes OH^- . 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. On distingue ainsi trois types d'association de feuillets [14,15]

- Feuille de type 1:1 : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;
- Feuille de type 2:1 : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;
- Feuille de type 2:1:1 : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure d'une argile qui représente l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine de traitement des eaux qui est la montmorillonite [2].

I.2.3.1. Structure de la montmorillonite

Argile de type (2:1) et de structure (M (Al₁, 67Mg₀, 33OH₂) Si₄O₁₀) avec «M = Na, K ou Ca ». D'après Hofmann et Marshall [16,17], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite [$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$].

Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient [$\text{Si}_4\text{Al}_{3+x}(\text{OH})_2$] du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure I.5).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancé par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de

l'argile. Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

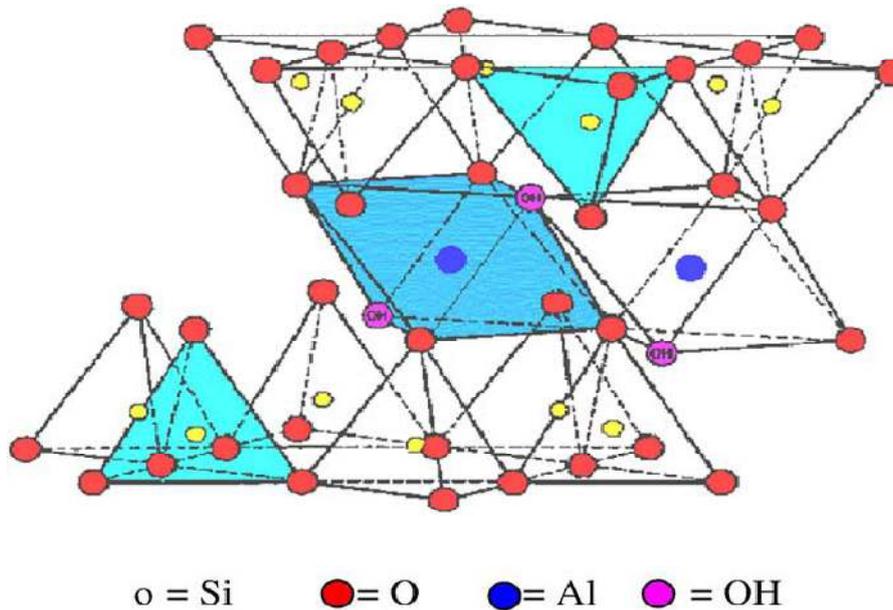


Figure I.5 : Structure de la montmorillonite [17]

I.2.4. Argiles pontées

Les argiles pontées, constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire.

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

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, on peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories :

Les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

I.2.4.1. Complexes Organo-Argileux (COA)

Les argiles modifiées par des composés organiques appelées organo-argileux ont été décrites initialement par Barrer [18] qui ont intercalé des smectites par des ions alkylammonium. Par la suite, d'autres auteurs ont préféré utiliser d'autres intercalaires organiques de type 1,4-diazobicyclo (2, 2,2) octane [19].

Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

C'est ainsi que Yilmaz et Yapa [20] ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des cations d'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTAB) a manifesté de fortes affinités vis-à-vis le phénol avec des capacités d'adsorption de l'ordre de 40 mg/g.

Dans le même contexte, Li et al. [21] se sont intéressés à la préparation d'une montmorillonite intercalée par plusieurs tensioactifs : octyltriméthylammonium de bromure (OTAB), dodécyltriméthylammonium de bromure (DTAB), cetyltriméthylammonium de bromure (CTAB) et stearyltriméthylammonium de bromure (STAB), et leurs applications dans l'adsorption d'un colorant anionique (rouge de Congo).

Ces auteurs ont constaté que la montmorillonite intercalée par le CTAB s'est avérée plus efficace par rapport aux autres matrices adsorbantes.

I.2.4.2. Complexes Inorgano-Argileux (CIAP)

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques appelé inorgano-argileux.

Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [22, 23]. Tous les supports argileux obtenus ont été utilisés dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

Dans ce même contexte, quelques autres supports catalytiques ont été préparés en intercalant des polyoxycations à base de chrome (Tzou et al. [24]) et à base de zirconium Issaadi et al. [25].

I.2.4.3. Complexes organo-inorgano-argileux (COIA)

Par ailleurs, quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes appelées argiles composées organométalliques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelées complexes organo-inorgano-argileux COIA [26] représente une catégorie de matrices adsorbantes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption.

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

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

Wu et al. [27] ont étudié l'adsorption du phénol sur certains complexes COIA préparés préalablement et ont confirmé le caractère hydrophobe de ces nouveaux supports argileux solides.

Tan et al. [28] ont choisi d'utiliser les cations polymériques de chitosan pour modifier les montmorillonites aluminiques et ont montré leurs efficacités dans la rétention des ions métalliques en solutions aqueuses.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990 à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités vers la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites ou argiles pontées mixtes

[29]. L'application de ces supports innovants a été orientée principalement dans le traitement des eaux, aussi bien par adsorption discontinue que par adsorption dynamique sur lit fixe.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes montm- Alx(OH)y et montm-Alx(OH)y-tensioactifs cationiques ont été présentés par Bouras[30] ; Khalaf et al.[31]. Par la suite, plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(IV) et du tensioactif (CTAB ou CTAC).

Les différentes études ont été consacrées à l'examen des affinités des différentes matrices COIA, envers certains composés phénolés, de pesticides organophosphorés et des colorants [29]. Tous les résultats obtenus ont montré de grandes affinités adsorbant-adsorbat.

Bouras [32], étudié l'adsorption d'une série de composés organiques (phénols, pesticides, colorants anioniques, tensioactives) sur certains types de montmorillonite (M-Al, M-Fe, M-Ti) ayant des séries d'espacement basaux entre 20 à 27 Å°.

Les résultats obtenus ont été discutés selon, la nature du complexe poly cationique intercalé, la position d'intercalation.

D'autre part, d'autres études ont été réalisées par Boubreka et al [33], sur les traitements des eaux polluées par le colorant acide (Surpanol gaune, « S.4.GL ») par emploi d'une montmorillonite algérienne modifiée différemment (montmorillonite homionique sodique montmorillonite intercalée à l'aluminium, montmorillonite modifiée par des tensioactifs à chaîne longue.

C'est ainsi que Cheknane et al. [34, 35] Ont réussi à agglomérer les poudres des complexes organo-inorgano-argileux à base d'aluminium (notés COIAP-Al) en granulés (notés COIAG-Al) de tailles uniformes et consistants en utilisant le processus de la granulation humide.

Utilisés dans les tests d'adsorption envers deux colorants cationiques (jaune basique 28 et vert malachite), ces grains COIAG-Al se sont montrés très efficaces aussi bien en système discontinu qu'en mode continu.

En même temps et dans le même laboratoire, une autre méthode de mise en forme basée sur l'immobilisation de ces particules fines dans un gel d'alginate a été utilisée par Lezehari et al. [36] pour préparer des billes sphériques gélifiées de différentes tailles. Celles-ci, utilisées comme biosorbants en adsorption dans des systèmes discontinus puis en modes continus vis-à-vis du pentachlorophenol et safranine (un colorant cationique), se sont avérées très performantes.

De plus, il a été confirmé que les complexes organo-inorgano-argileux COIA demeurent plus efficaces que les complexes inorgano-argileux CIO) et les organo-argileux (COA).

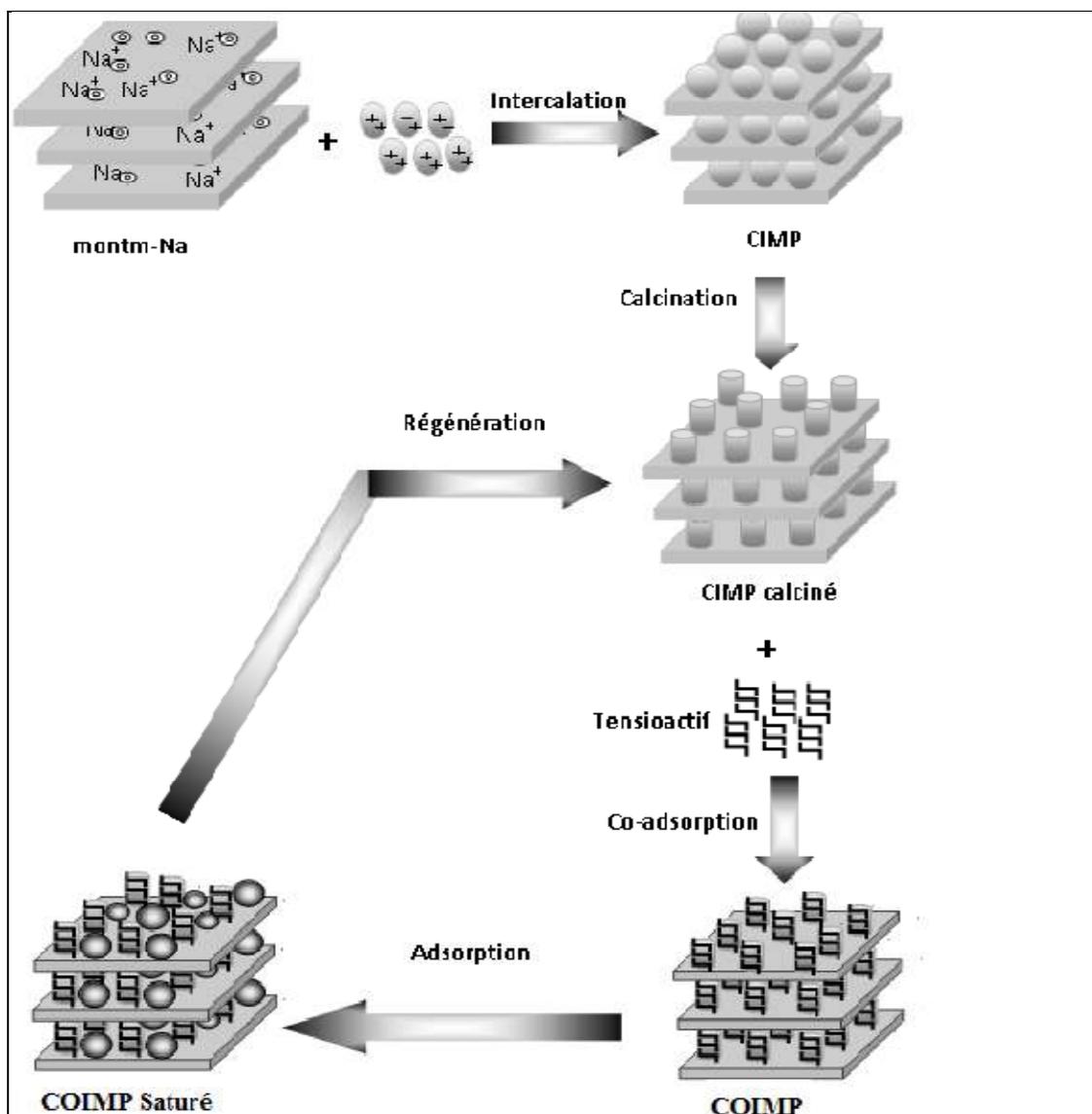


Figure I.6. Méthodes de préparation des argiles pontées [32].

I.3. Le Phénomène d'adsorption

I.3.1. Introduction

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, colorants), ou agricole (pesticides, engrais) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les processus d'examen médical, chimiques et biologiques innombrables ont lieu au frontière entre ; deux phases, alors que d'autres sont lancés à cette interface. Le changement dans la concentration d'une substance donnée à l'interface par rapport au deux phases voisines est désigné sous le nom d'adsorption. Selon le type de phases en contact, nous pouvons considérer ce processus dans les systèmes suivants : gaz-liquide, liquide- liquide, solide- liquide et solide- gaz.

Le développement principal des processus d'adsorption à grande échelle industrielle est principalement avec le système solide gaz [37,38] et les interfaces solides liquides [39,40], mais dans divers laboratoires les techniques de séparation de tous les types d'interfaces sont appliquées [41].

Dans ce présent travail, nous nous proposons d'utiliser un procédé de traitement largement utilisé dans l'élimination de certains micropolluants organiques et inorganiques présents dans les eaux : Ce procédé est l'adsorption. Nous présentons dans ce qui suit quelques généralités sur l'adsorption.

I.3.2. Synthèse sur l'application de l'adsorption dans le domaine de traitement des eaux

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'aire.

Depuis de nombreuses années, plusieurs études ont été effectuées dans l'adsorption de polluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

C'est ainsi qu'en 1995, une étude expérimentale à l'adsorption des métaux Cu, Cd, Zn et Pb a été effectuée en utilisant des sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industrielles. L'objectif étant de mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux, notamment le pH, la masse de sédiments et la température [42].

Plus tard en 2002, une recherche scientifique a été réalisée sur l'adsorption des cations de cuivre Cu et des complexes de citrate de cuivre (Cit-Cu) sur une goethite. Les résultats obtenus ont montré un taux d'adsorption du cuivre apporté à l'état complexé (Cit-Cu) plus élevé par rapport à celui du cuivre apporté sous forme saline (Cu⁺⁺). Il a été montré également que l'adsorption du cuivre dans les deux cas est en fonction du pH [43].

Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques Ni, Zn, Ca sur goethite, Paras. T et al. [44] ont démontré que l'adsorption de ces solutés sur goethite est de type chimique et que l'affinité adsorbant-adsorbé suit l'ordre inverse du degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la solvation selon la séquence suivante : (Zn > Ni > Ca). Les résultats d'isothermes d'adsorption révèlent aussi une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration dans la solution. En effet, la saturation de l'adsorbant est atteinte lorsque la concentration de goethite est de 0,12g.L⁻¹.

En 2008 et dans le but d'élimination des colorants non dégradables biologiquement provenant des industries de textiles, une première partie de recherche a été consacrée à l'étude de l'adsorption des colorants sur le phosphate naturel. Cette étude systématique a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption de trois colorants (bleu de méthylène, jaune basique 28 et le jaune réactif 125. [45]

Des travaux relatifs à l'effet de l'ajout des acides humiques sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur montmorillonites inorgano-organiques à piliers de fer et d'aluminium ont été menés par Bouras et ses collaborateurs [46]. Il a été montré selon les isothermes en systèmes monosolutés seuls que l'adsorption de PCP ou HA est favorisée en milieu acide et que l'argile à piliers de fer s'est avérée la plus efficace. En conditions de compétition, l'étude de l'effet du rapport molaire PCP/HA à pH=6 a

montré que la présence des HA comme co-adsorbat dans le système réduit l'adsorption du PCP à travers une gêne stérique.

Dans la même équipe, Zermane et al. [47] ont étudié l'adsorption du colorant jaune basique 28 (JB28) et du 4-nitrophénol (4-NP) sur une montmorillonite inorgano-organique à piliers de fer et de cetyltriméthyl ammonium. L'étude a été effectuée d'abord en systèmes monosoluté simple puis en binaire du couple (JB28/4-NP). En examinant les effets du pH et du rapport (JB28/4-NP). Il a montré que l'adsorption du 4NP augmente en présence de colorant JB28 dans le mélange à cause des interactions hydrophobes entre adsorbant-adsorbat.

Pour leur part, B. Cheknane et al. [34] se sont intéressés à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulaturier. Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

Les travaux de C.M. Futralan et al [48] relatifs à l'emploi du chitosane immobilisé sur une bentonite pour éliminer les métaux lourds en système monosoluté seul et en binaire indiquent que les isothermes d'adsorption du Cu et Pb sont bien décrites par le modèle de Freundlich alors que c'est le modèle de Langmuir qui paraît le plus favorable pour le Ni.

I.3.3. Type d'adsorption

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [49, 50,51].

I.3.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. Il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- d'interaction entre dipôles
- d'interaction de type Van Der Waals,
- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Généralement, l'énergie de ces forces est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mol [52], [53].

I.3.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur). Généralement, l'énergie des forces est importante et supérieur à 10 kcal/mol et l'énergie de liaison est caractérisée par la grande chaleur d'adsorption qui varie de 15 à 50 kcal/mol [53], [54].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

I.3.4. Les étapes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

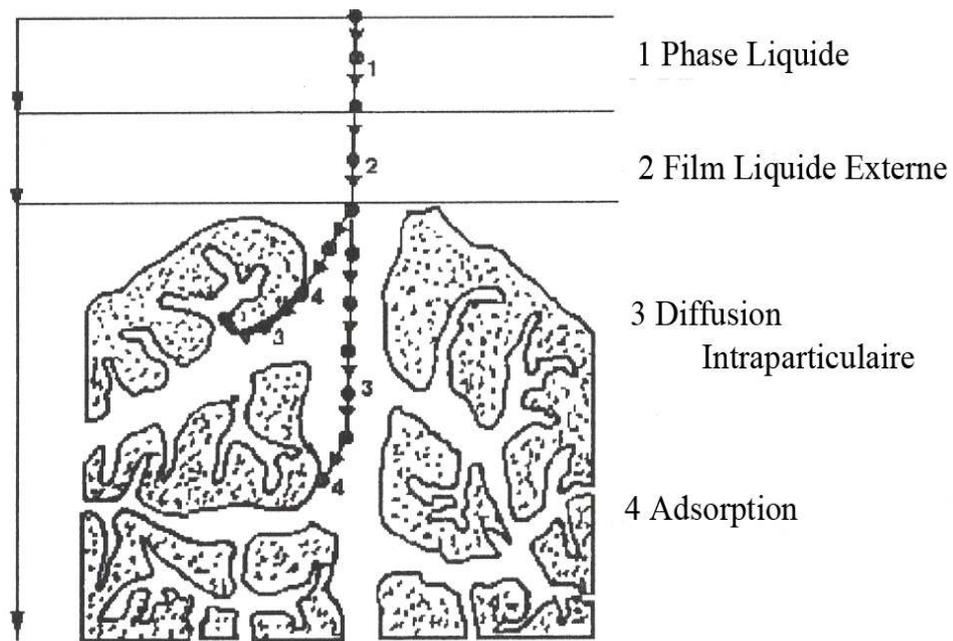


Figure I.7 : Les différentes étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux [55].

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

- i. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ii. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- iii. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- iv. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Ces étapes s'effectuent en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides ; par conséquent, c'est le transfert de masse et la diffusion (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption.

I .3.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.3.5.1. Nature de l'adsorbat

a. Solubilité

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [56].

b. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,..., etc) [57]

I.3.5.2. pH du milieu

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. [58].

I.3.5.3. Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température peut provoquer la désorption. En pratique, il n'y a pas de modification significative du phénomène d'adsorption dans l'intervalle de température 5-20 °C [59].

I.3.5.4. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [60].

I.3.5.5. Nature de L'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant. Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité [61].

a. Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption [62]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [58].

b. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [63].

I.3.6. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat :

I.3.6.1. Classification des isothermes

Giles et ces collaborateurs [64] ont classé les isothermes en système (liquide/solide) en quatre groupes principaux (Figure : I.8).

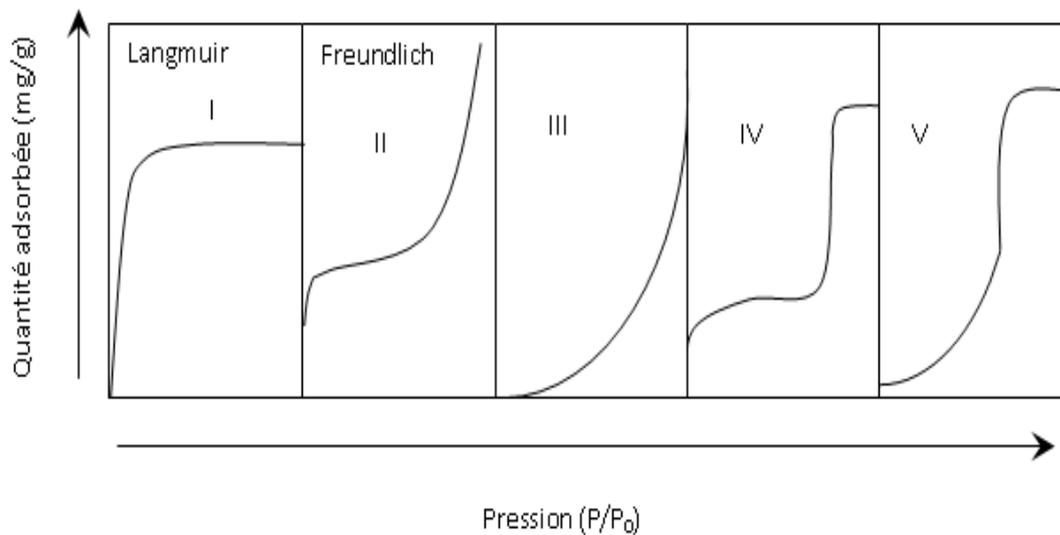


Figure I.8 : Classification des isothermes d'après Giles et al. [64]

I.3.6.2. Modèles d'adsorption

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

1. Modèle d'adsorption de Langmuir

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

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

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

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

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

2. Modèle de Freundlich

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

$$q = Kf * c^n \dots\dots\dots(2)$$

Kf, n : représentent les constantes de Freundlich.

3. Modèle de Langmuir- Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et le toluène dans une phase aqueuse sur charbon actif ; Il a comme expression :

$$q = \left(\frac{b \times q_m \times C_r^n}{1 + b \times C_r^n} \right) \dots\dots\dots (3)$$

q : Capacité d'adsorption (mg/g).
 q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
 b (L/mg), n : Paramètres du modèle.
 C_r : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/L).

I.3.7. Théorie de l'adsorption des mélanges binaires (co-adsorption)

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant.

Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intraparticulaire, l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interaction entre les différents solutés qui s'élaborent durant les étapes de la diffusion à la surface du solide.

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbats, plusieurs travaux ont été réalisés. Nous les présentons par ordre chronologique:

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [65,66] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisés comme co-adsorbats.

L'étude effectuée par Souabi et al. [67] sur l'adsorption, en mélanges binaires de plusieurs couples à base de solutés suivants : 2-naphtol, phénol, nonyl phénoxy hepta ethoxy éthanol (NP8) ou dodécyl éther-penta éthoxy éthanol), sur un même charbon actif en poudre CAP a permis d'examiner l'influence de la salinité du milieu (NaCl ou CaCl₂) sur l'adsorption de chaque soluté ciblé. Il a été montré particulièrement que l'ajout de molécules non ioniques d'agents de surface (NP8) comme co-adsorbats diminuerait fortement l'adsorption du bromure de benzyl diméthyl dodécyl ammonium BBDDA utilisé comme adsorbat principal.

Pour leur part, Yaccoubi et al. [68] ont montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires pourrait induire une inhibition dans l'adsorption du DSS utilisé comme adsorbat modèle. Il a été montré aussi que plus la longueur de la chaîne carbonée des alcools est importante et plus cette inhibition est accentuée. Par ailleurs, des différences importantes ont été observées en fonction de l'ordre d'introduction des

adsorbats puisque la rétention du DSS semble être inhibée encore plus fortement lorsque l'alcool est introduit en premier.

Récemment en 2008, Zhi-rong et al. [69] ont montré que l'adsorption du Cu, Cd et Ni sur la tourbe est dépendante du pH sur toute la gamme étudiée allant de 2 à 6 dont les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Langmuir. En systèmes monocomposés simples, les rétentions d'adsorption obéissent à l'ordre séquentiel suivant : $Cu > Ni > Cd$. En mélanges binaires par contre, elles tombent dans l'ordre décroissant.

Des études effectuées par Tingzhi Su et al. [70] sur le comportement concurrentiel d'adsorption en mélanges binaires des éléments (As, Se et V) sur l'alumine activée sous différents pH indiquent que chaque élément anionique du couple d'adsorbat exerce une interférence avec son co-adsorbat lors de l'adsorption. Un modèle basé sur la spéciation de ces éléments pour quantifier le comportement compétitif de ces espèces a été développé afin de quantifier avec exactitude la capacité d'adsorption de l'alumine.

Des travaux relatifs à l'effet de l'ajout des acides humiques sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur montmorillonites inorgano-organiques à piliers de fer et d'aluminium ont été menés par Bouras et ses collaborateurs [46]. Il a été montré selon les isothermes en systèmes monosolutés seuls que l'adsorption de PCP ou HA est favorisée en milieu acide et que l'argile à piliers de fer s'est avérée la plus efficace. En conditions de compétition, l'étude de l'effet du rapport molaire PCP/HA à pH=6 a montré que la présence des HA comme co-adsorbat dans le système réduit l'adsorption du PCP à travers une gêne stérique.

Dans la même équipe, Zermane et al. [47] ont étudié l'adsorption du colorant jaune basique 28 (JB28) et du 4-nitrophenol (4-NP) sur une montmorillonite inorgano-organique à piliers de fer et de cetyltriméthyl ammonium. L'étude a été effectuée d'abord en systèmes monosoluté simple puis en binaire du couple (JB28/4-NP). En examinant les effets du pH et du rapport JB28/4-NP. Il a montré que l'adsorption du 4NP augmente en présence de colorant JB28 dans le mélange à cause des interactions hydrophobes entre adsorbant-adsorbat.

Pour leur part, B. Cheknane et al. [34] se sont intéressés à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (diamètre des particules $< 50 \mu\text{m}$). Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

Les travaux de C.M. Fotalan et al [48] relatifs à l'emploi du chitosane immobilisé sur une bentonite pour éliminer les métaux lourds en système monosoluté seul et en binaire indiquent que les isothermes d'adsorption du Cu et Pb sont bien décrites par le modèle de Freundlich alors que c'est le modèle de Langmuir qui paraît le plus favorable pour le Ni. En système binaire, l'adsorption de chaque métal est diminué en présence de co-adsorbat selon l'ordre suivant $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Caractérisation des matériaux

III.1.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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.

Le spectre en transmittance de l'argile pontée en graine CIAG préparée est présenté sur la Figure III.1 Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été prises en considération.

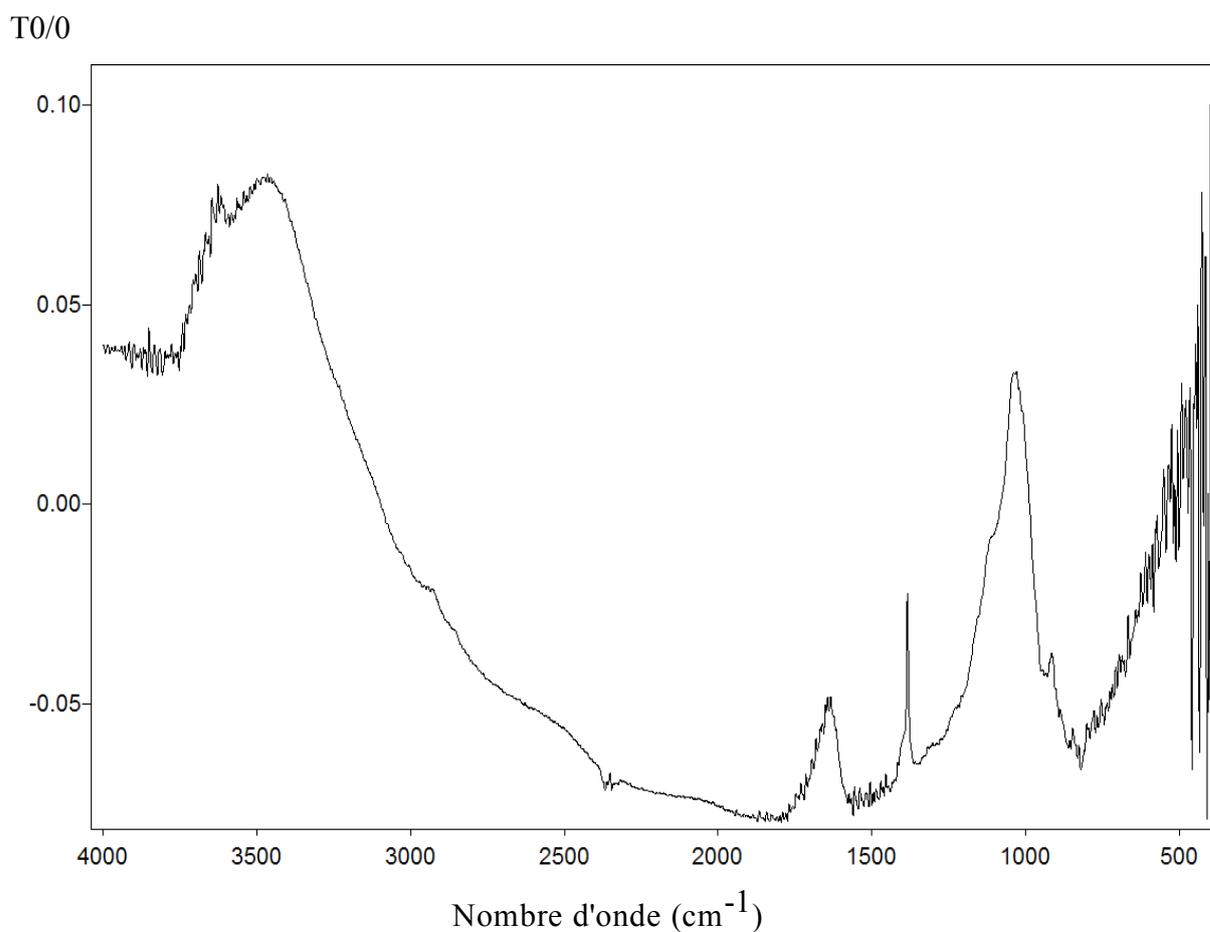


Figure III.1: Spectre IR-TF du CIAG.

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

- Une raie d'absorption, située vers 3626 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attachés soit à l'ion Al^{+3} ou Mg^{+2} .
- Une large bande intense localisée entre 2923 et 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons $-\text{CH}_2$ dans les molécules d'ammonium quaternaires.
- Une bande de déformation dans le plan observée à 1639 cm^{-1} est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense centrée vers 1069 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

III.1.2. Zétamétrie des grains CIAG

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique de l'argile pontée à différents pH (Figure III.2).

➤ Présentation des résultats en fonction du pH

La mobilité électrophorétique de l'argile a été déterminée uniquement sur des particules de granulométries comprises entre 5 et $63\text{ }\mu\text{m}$. Pour les grains de tailles supérieures, les particules décantent dans la cellule de mesure du zétamétrie et la détermination du potentiel zêta devient impossible.

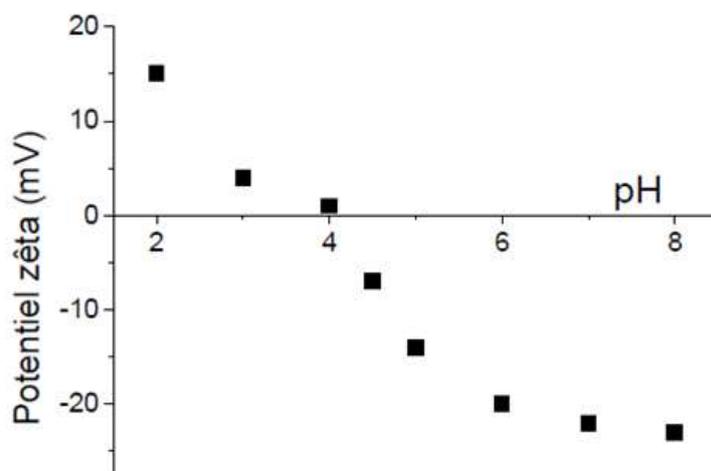


Figure III.2 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al₁₃ [2].

De façon générale d'après Figure III.2 nous distinguons trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante :

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement (entre 20 et -15mV avec le pH) correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 4$) pour le mont-Al₁₃.
- La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 6$)
- La troisième zone est localisée dans la plage ($6 < \text{pH} < 9$)

A partir de graphe le point de charge nulle PIE de montm-Al₁₃ (CIAG) = 4,1

III.2. Adsorption en systèmes monocomposés simples

III.2.1 Cinétique d'adsorption

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 5 min à 24 h) afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation des colorants sur support utilisée CIAG.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de quatre micropolluants ciblés, au pH du milieu (pH=6), sont présentés dans la Figure (III.3), donnant l'évolution de Q (mg/g) en fonction du temps.

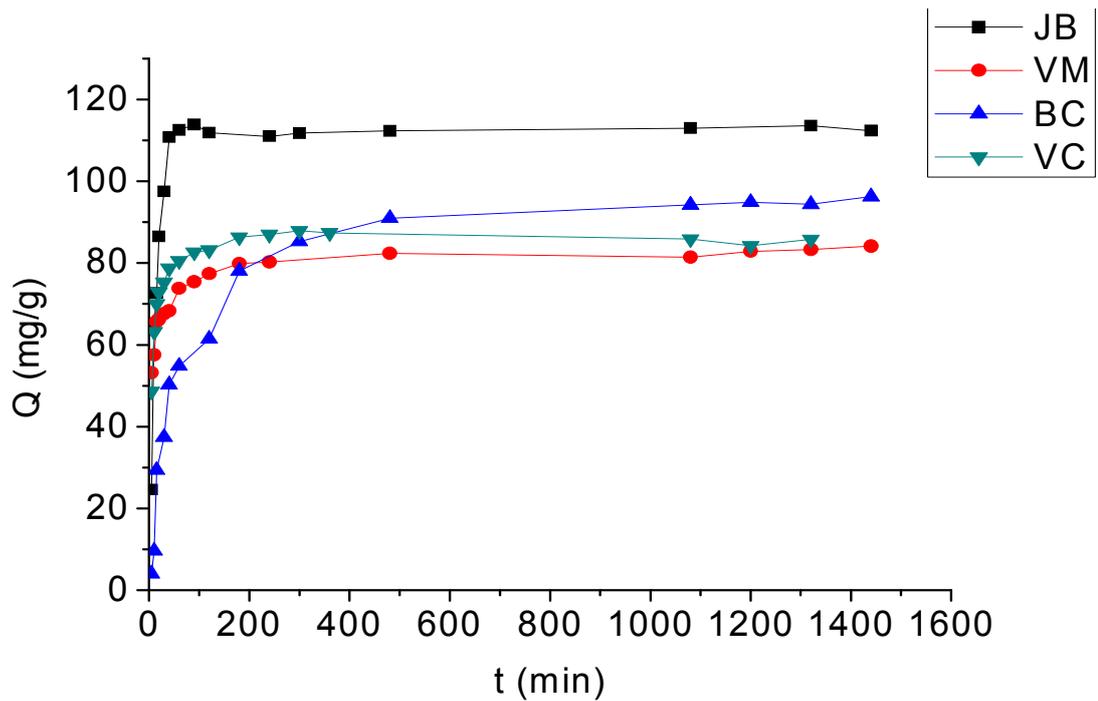


Figure III.3 : Courbes montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des quatre micropolluants utilisés sur CIAG utilisés.

Ces courbes montrent globalement que, quelque soit la nature de l'adsorbat (cationique ou anionique), les quantités adsorbées augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un état de pseudo-équilibre (obtention de palie).

De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- Une première zone rapide située entre 5 min et 180 min, la rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au delà d'un certain temps.
- Une deuxième lente située entre 3 et 24 heures, se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

De façon générale et pour les conditions expérimentales choisies, les colorants semblent avoir de fortes affinités envers le support CIAG utilisé notamment pour des concentrations initiales (100 mg.L^{-1}). L'étude des cinétiques indique que le temps de contact de cinq heures est généralement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Cette durée de cinq heures de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs.

III.2.2. Isothermes d'adsorption

L'examen des isothermes d'adsorption des quatre micropolluants ont été réalisées avec une concentration initiale de 100 mg/L , à température ambiante (25°C). Les Figures III.4 et III.5 représentent les isothermes d'adsorption sur l'argile pontée en graine (CIMG-AI). Ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées (chapitre I.3).

D'une façon globale, l'examen de ces différentes isothermes d'adsorption montre qu'au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente continuellement dans le même sens que la concentration résiduelle jusqu'à une valeur seuil.

Les isothermes suivent parfaitement les isothermes de type L dans le cas du JB, VM et BC, d'après la classification de Giles et al. [64], donc les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. L'examen de ces courbes montre que JB28 et le VM s'adsorbent favorablement en milieu neutre ($\text{pH} = 7$), est due à la nature de la charge de surface des supports adsorbants (positif). En effet, les deux adsorbats existent, en milieu aqueux, majoritairement sous formes cationiques dans toute la gamme de pH étudié.

Par ailleurs, les isothermes d'adsorption des deux colorants anioniques ciblés (BC et VC) sont des isothermes de type S selon la classification de Giles et al. [64]. Ce qui indique que, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure à d'autres molécules (adsorption coopérative due aux attractions entre les molécules du soluté par des forces de Van Der Waals).

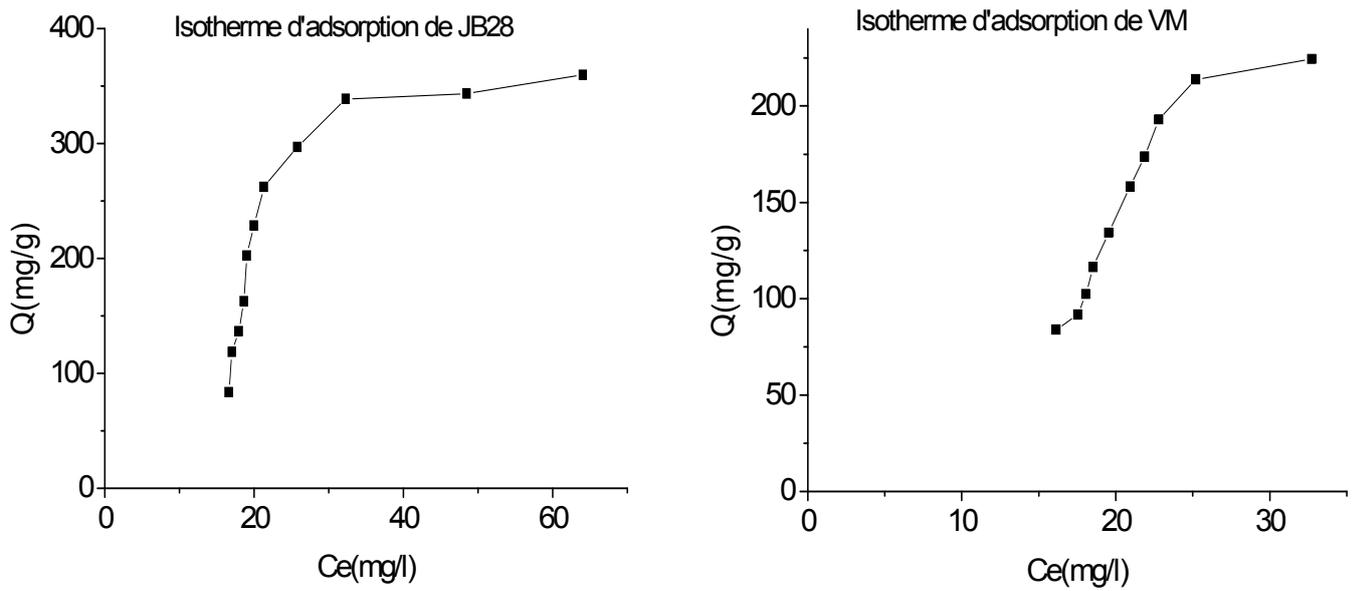


Figure III.4: Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les graines d'argile pontée (CIAG) pH = 7 et C0 = 100 mg /L.

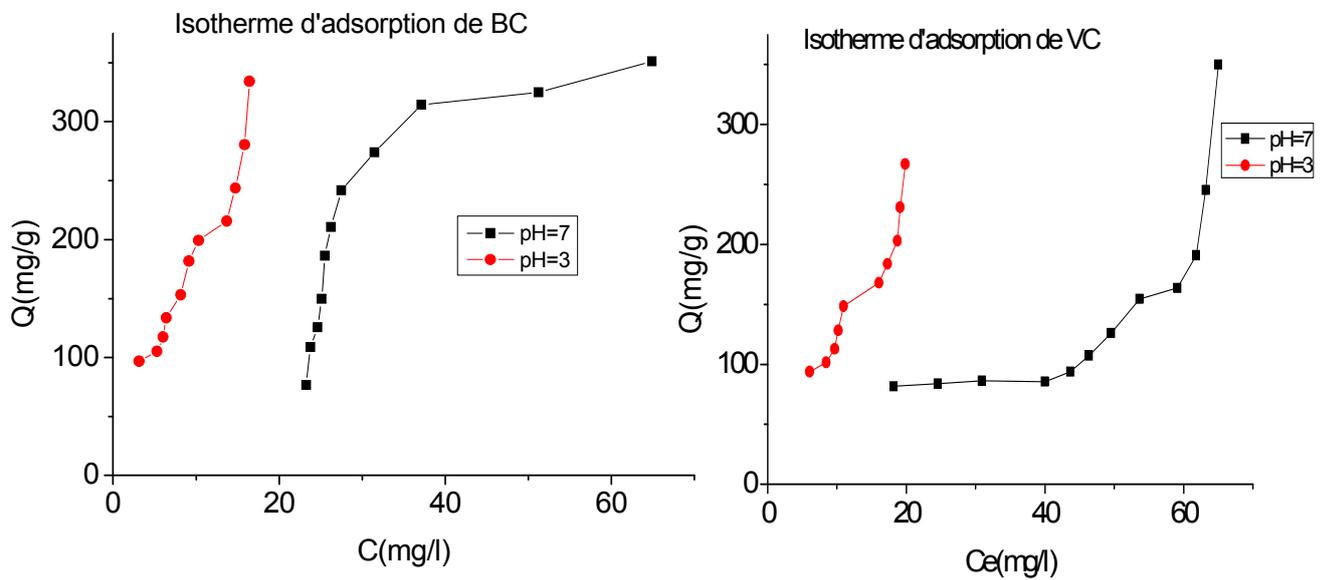


Figure III.5: Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les graines d'argile pontée (CIAG) pH = 3, pH = 7 et C0 = 100 mg /L.

III.2.3. Effet du pH

Les isothermes d'adsorption des différents polluants ciblés montrant l'effet du pH de milieu sur la quantité adsorbée des colorants sur le support CIAG sont représentées dans les Figures III.6 suivantes :

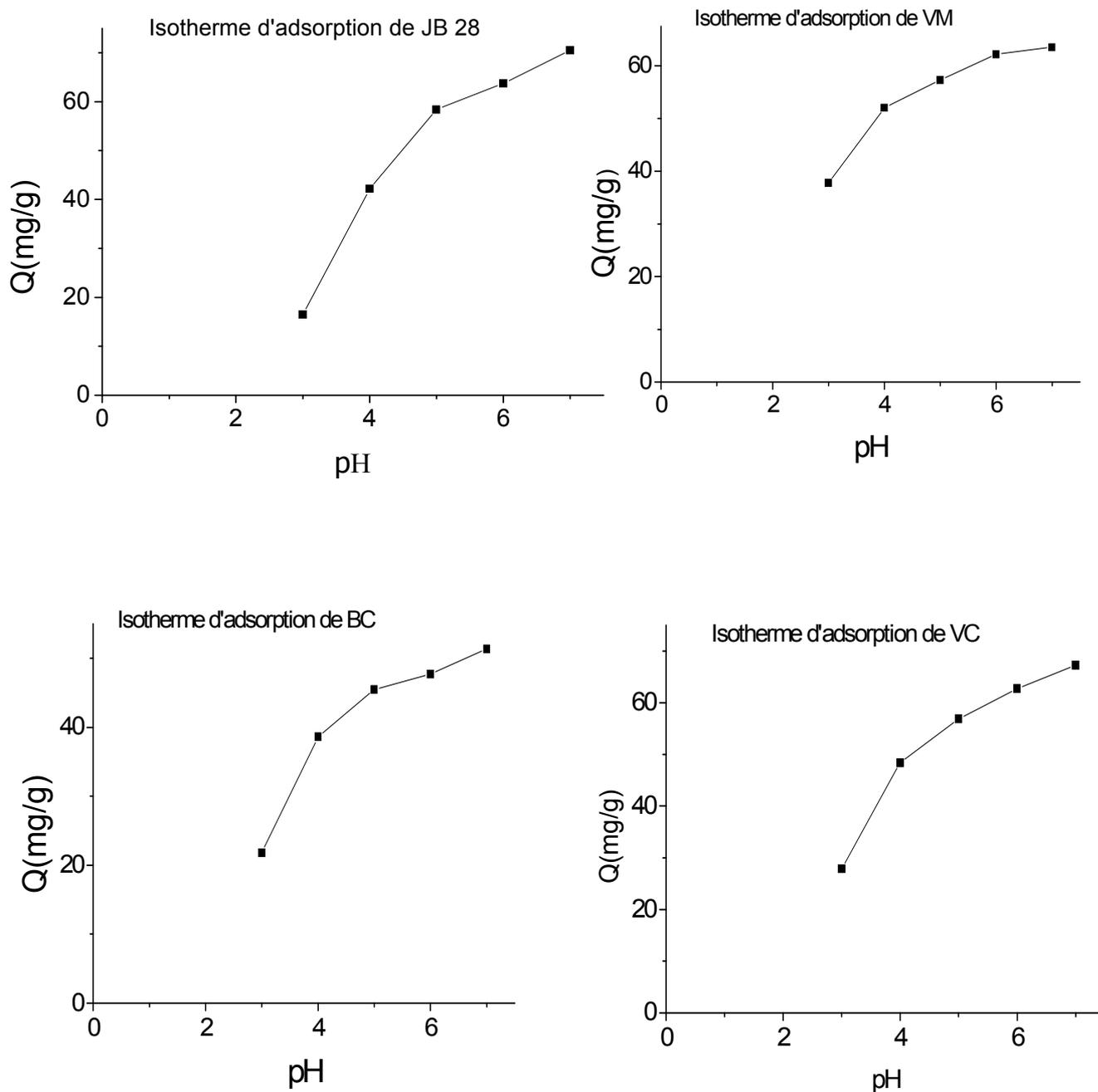


Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants sur le support CIAG

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

- **Pour les colorants cationiques (JB 28 et VM)**

Aux $\text{pH} > \text{pH PZC}$ (Le point de charges nulles de l'argile pontée est de $\text{pH PZC} = 4,1$), de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges de surface négatives d'adsorbant.

Aux $\text{pH} < \text{pH PZC}$, où l'adsorbant et l'adsorbat sont tous les deux chargés positivement, nous assistons, à des interactions répulsives entre l'adsorbant et les molécules du colorant.

- **Pour les colorants anioniques (BC et VC)**

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

Aux $\text{pH} < \text{pH PZC}$, c'est la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant ce qui explique les faibles rétentions de l'adsorbat. L'excès des ions H^+ provoquerait probablement une interaction électrostatique attractive entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le pH initial du milieu semble avoir un effet significatif sur la capacité d'adsorption de ces substrats. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des pH inférieurs au point de charge nulle.

III.2.4. Effet de température

Afin de mettre en évidence l'influence de la température sur l'adsorption des quatre colorants ciblés, plusieurs isothermes d'adsorption ont été établies à des températures allant de 45 jusqu'à 60. Les résultats des isothermes d'adsorption pour les différentes températures employées sont présentés dans les Figures suivants :

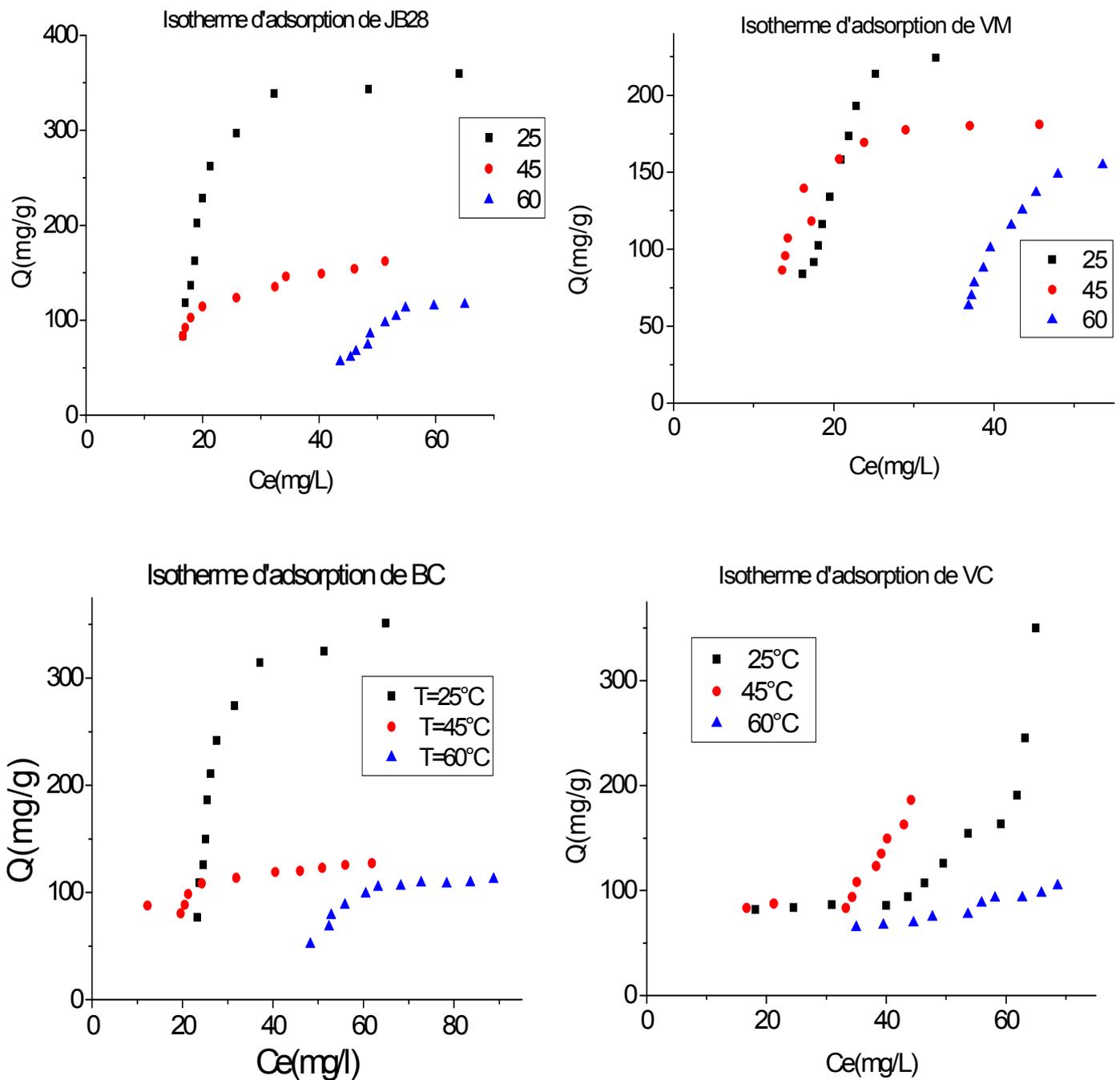


Figure III.7: Effet de la température sur l'adsorption des colorants sur CIAG

La présentation des courbes montrent clairement que le changement de température affecte de façon significative l'efficacité de l'adsorption des colorants. Les courbes montrent aussi que la quantité augmente lorsque la température diminue. Ceci montre que le processus d'adsorption des colorants sur CIAG se fait avec des

réactions spontanées et favorables ce qui indique que les réactions sont endothermiques.

La mobilité des molécules ionisées augmente lorsque la température augmente, ce qui produit un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels à la surface adsorbante et les molécules adsorbées. Cela peut être expliqué par une augmentation dans la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores, puisque la diffusion est un processus endothermique.

III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption de tous les micropolluants sur les argiles pontées en grains (CIAG) par les modèles exposées dans la partie bibliographique, a été ajustée à l'aide de la régression non linéaire. La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en utilisant le logiciel ORIGINE 8. 0. Le tableau III.1, ci-dessous rassemble les constantes K_f et n de Freundlich, K et Q_m de Langmuir.

Tableau III.1. Paramètres des modèles appliqués relatifs à l'adsorption des quatre micropolluants sur CIAG.

Les colorants	pH	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F ($mg^{1-n} Ln /g$)	n	R^2
JB	7	722	0,0188	0,713	30	0,623	0,670
VM	7	1E7	4E-7	0,753	4	1,16	0,771
BC	3	1560	0,0139	0,919	26	0,850	0,926
	7	1486	0,0053	0,697	11	0,851	0,683
VC	3	2422	0,0053	0,895	15	0,908	0,899
	7	788872	4E-6	0,589	0,034	2,13	0,707

L'application de ces modèles nous a amené à sélectionner le plus représentatif et qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélation (R^2). Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques. A la lumière des résultats obtenus, il en ressort les remarques suivantes :

- Les valeurs des paramètres de Langmuir indiquent d'une manière générale que l'adsorption est favorable pour les deux colorants JB28 et BC à pH=7 choisi sur l'adsorbant.
- Dans le cas de l'adsorption des colorants VC, VM et BC sur les CIAG, le modèle de Freundlich est le plus représentatif. Ces paramètres indiquent que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Elles suggèrent aussi que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques. Au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie, les molécules de l'adsorbat s'accrochent plus facilement sur les sites des supports CIAG.

III.5. Adsorption compétitive en mélange binaires

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressées à étudier l'adsorption des mélanges binaires des colorants. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues, elles aussi, à température 25°C. De plus, nous nous sommes focalisées à examiner également les effets des rapports (JB28/VM) et (BC/VC) pour gardant le pH de milieu constant (pH=7).

Au préalable, nous avons réalisé d'abord la cinétique d'adsorption des couples (JB28/VM) et (BC/VC) uniquement au rapport massique $r=1$ dans le seul but de déterminer le temps de pseudo-équilibre dans les mélanges. Les effets des rapports seront examinés en détail dans la partie relative à l'étude des isothermes d'adsorption.

III.5.1. Cinétique d'adsorption

La Figure III.8 présente les cinétiques d'adsorption de chaque colorant dans les mélanges équimolaires à concentration initiale de 100 mg.L⁻¹. Ces courbes expriment la quantité adsorbée Q (mg.g⁻¹) en fonction du temps t (mn).

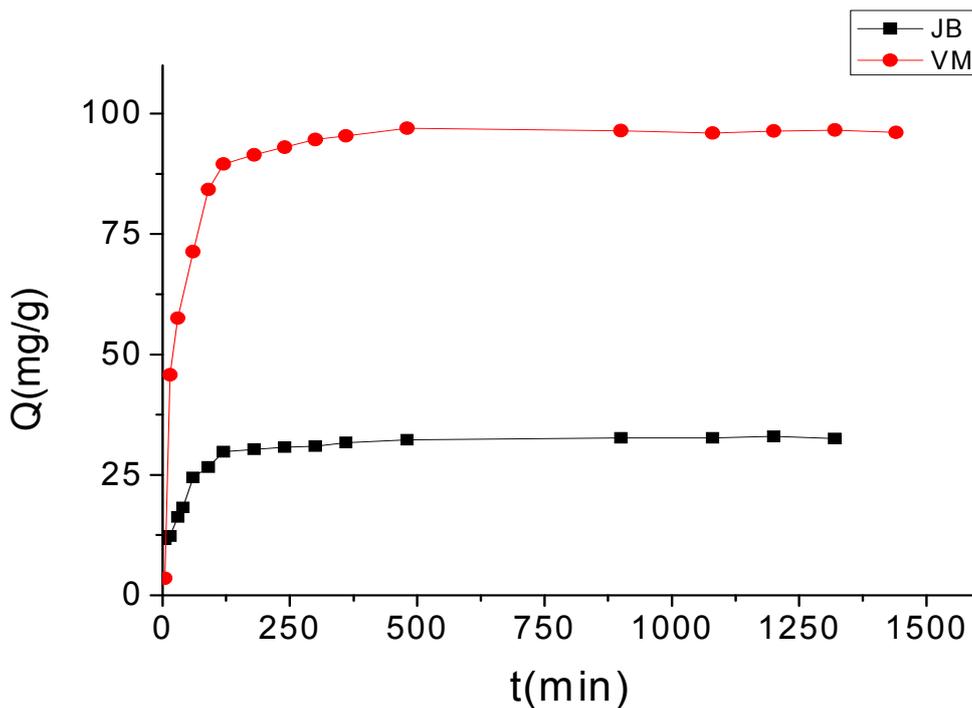


Figure III.8 : Cinétiques d'adsorption en mélange binaire du couple (JB28/VM) sur CIAG.

Les cinétiques d'adsorption obtenues en compétition, pour un mélange équimolaire mettent en évidence des différences de comportement par rapport à celles liées aux systèmes monocomposés simples. Ces courbes montrent, de façon plus claire, que l'équilibre est atteint plus rapidement à un temps de pseudo-équilibre de 120 mn.

Aux conditions opératoires utilisées, elles montrent aussi que, les molécules du VM s'adsorbent très préférentiellement et d'une manière sélective par rapport à celles du JB28. Nous expliquons ceci par le fait que les deux molécules dans le mélange équimolaire se caractérisent par des structures en termes de tailles, de polarité et de solubilités différentes. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Cheknane et al [34].

III.5.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat ont été tracées en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat}/\text{co-adsorbat}$. Les isothermes correspondantes obtenues seront comparées à chaque fois à celles obtenues lorsque l'adsorbat est utilisé en système monocomposés simple.

Les résultats correspondants sont donnés dans les Figures suivants :

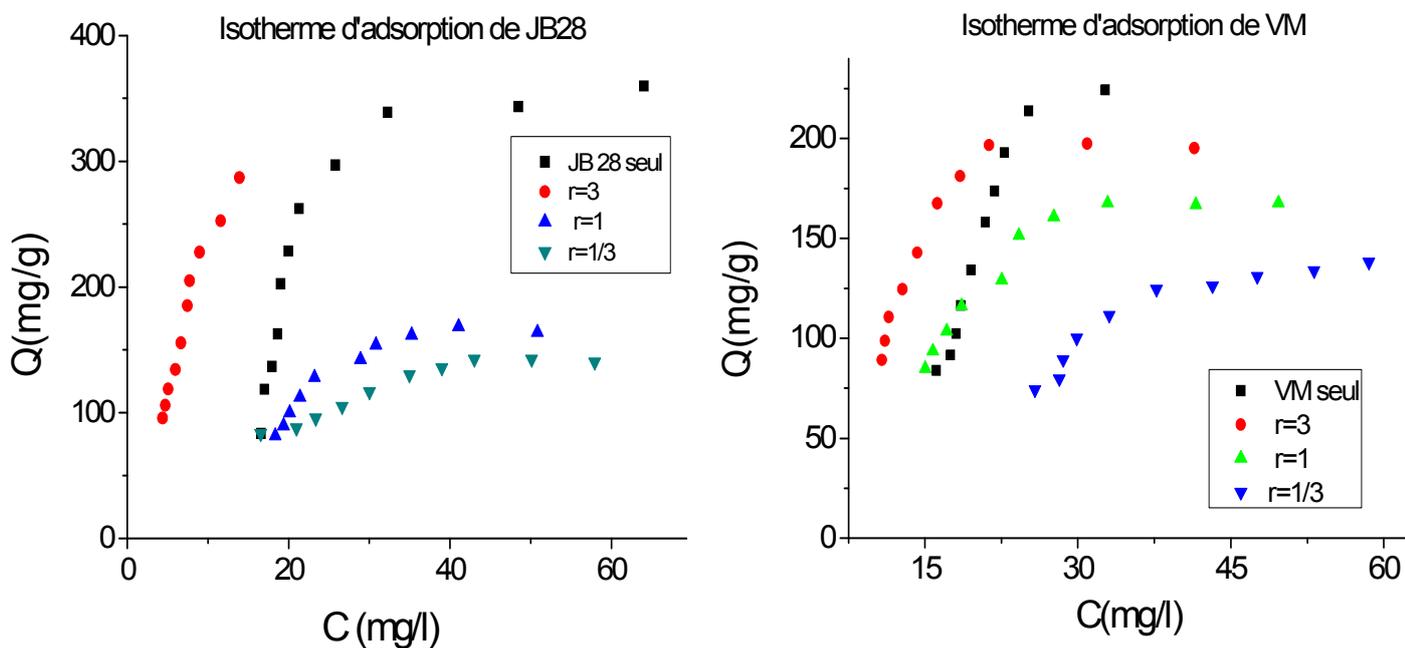


Figure III.9: Isothermes d'adsorption en mélange binaire du couple (JB28/VM) sur le support CIAG $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$.

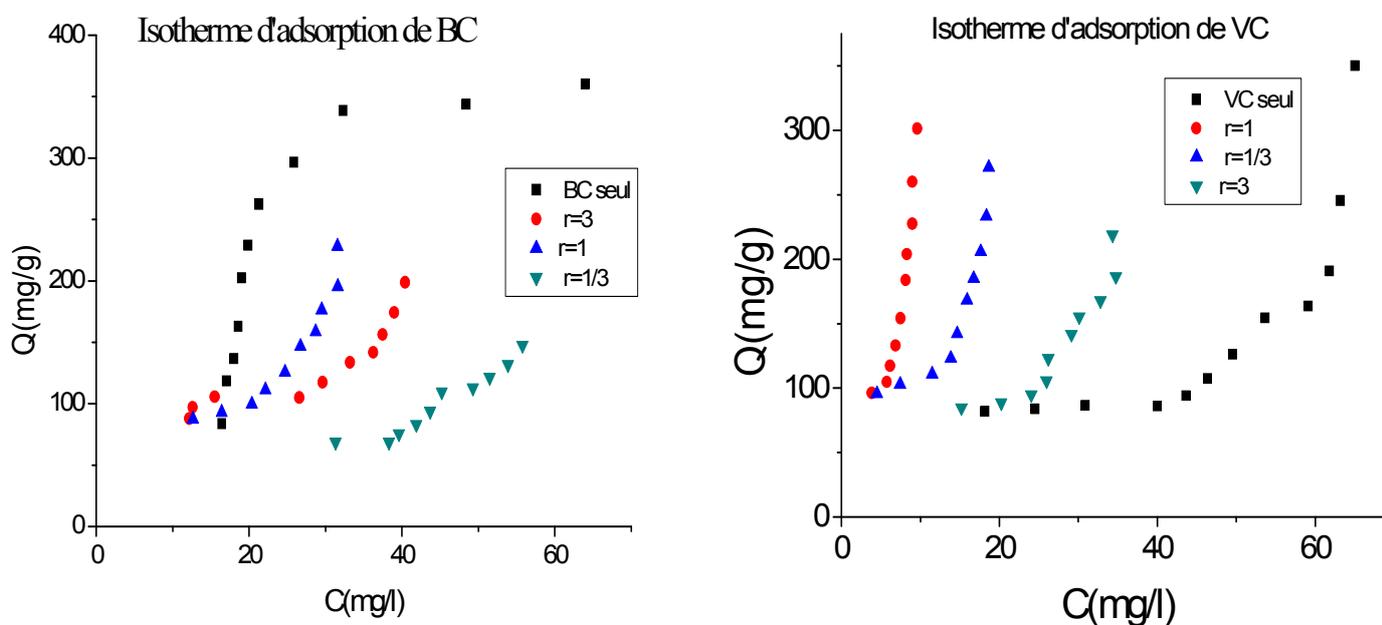


Figure III. 10: Isothermes d'adsorption en mélange binaire du couple (BC/VC) sur le support CIAG $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les différentes isotherme d'adsorption obtenues, montrent que l'adsorption des ces micropolluants en système binaire sur les supports CIAG est différente de celle obtenue en solution monocomposé simple. Ceci se traduit par une compétition entre deux espèces envers les mêmes sites de l'adsorbant CIAG à travers des forces électrostatiques. Une telle compétition en mélange binaire entrainerait automatiquement une diminution dans les capacités d'adsorption observées dans les systèmes monocomposés simples.

- Les deux colorants JB et VM existent sous formes cationiques alors que la surface de l'argile pontée organophyle est négative. Ceci se traduit par une compétition de ces espèces cationiques des deux adsorbats envers les mêmes sites de l'adsorbant à travers des forces électrostatiques.
- Les deux colorants BC et VC existent sous formes anioniques alors que la surface de l'argile pontée est positive.

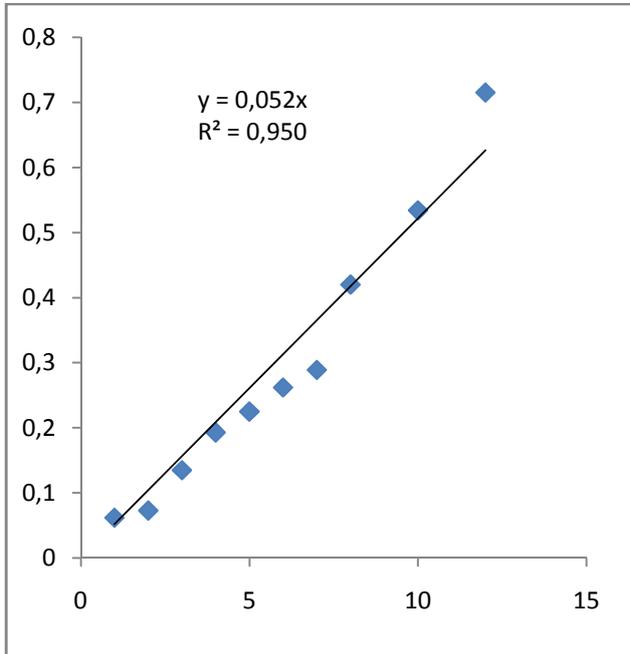
En effets les capacités d'adsorption des colorants sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont utilisés séparément en systèmes monocomposés simples. Ces résultats montrent que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant. A noter tout de même que ce type d'adsorption sélective est appelé aussi adsorption compétitive par effet antagonistic.

ANNEXE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

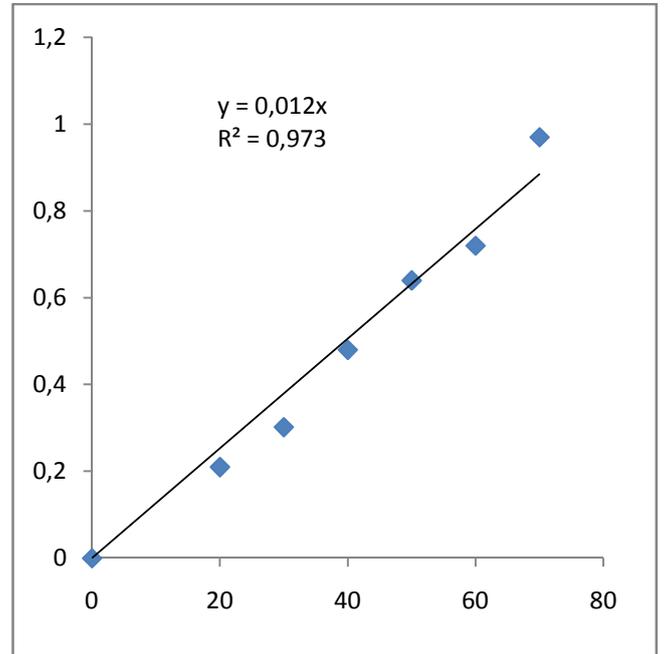
JB28	Jaune basique 28.
VM :	Vert malachite.
BC	Bleu Cibacète
BC	Bleu Cibacète
montm-Na	Montmorillonite homionique sodique
CIA	Complexe inorgano-argileux
CIAP	Complexes inorgano-argileux en poudre
CIAG	Complexes iorgano-argileux en grains
UV-Vis	Ultra Violet-Visible
IRTF	Infra rouge à transformé de Fourier

ANNEXE B

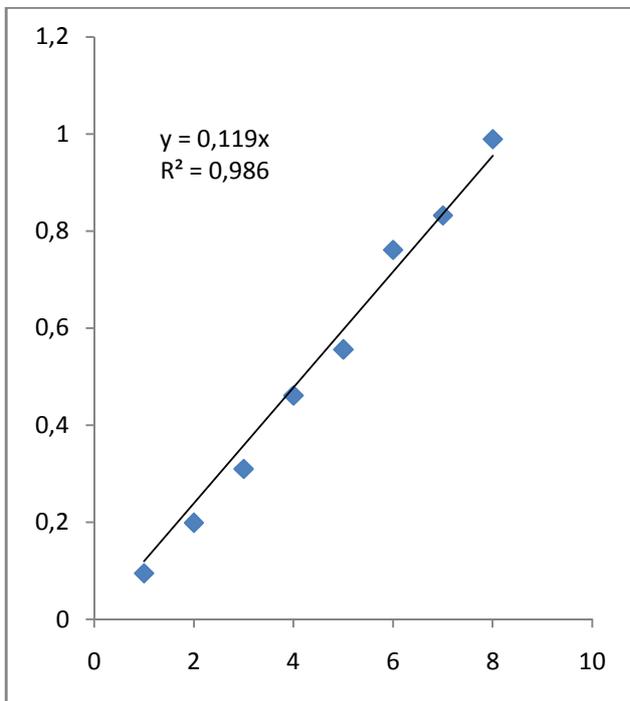
Courbes d'étalonnages



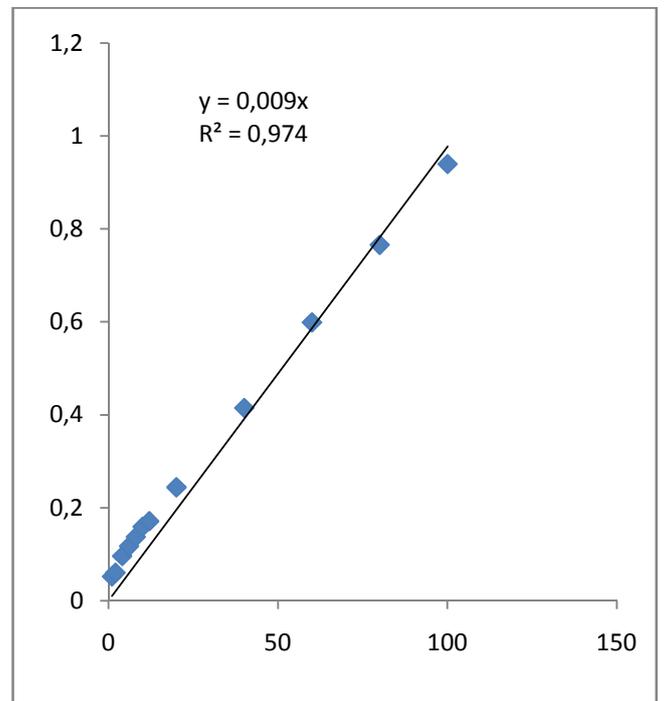
JB28 $\lambda_{\text{max}} = 459\text{nm}$



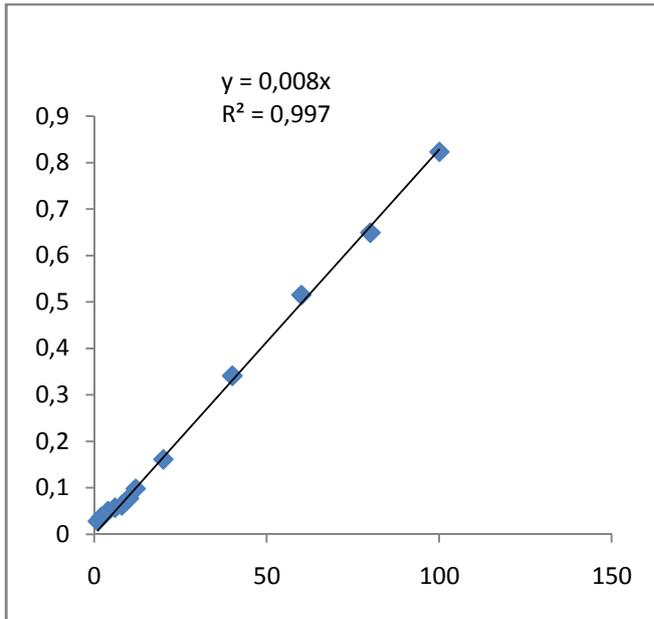
JB28 $\lambda_{\text{max}} = 620\text{nm}$



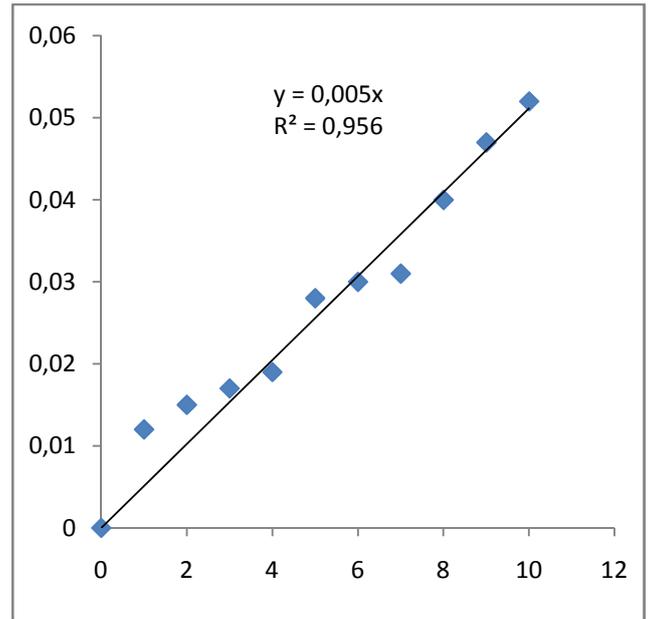
VM $\lambda_{\text{max}} = 620\text{nm}$



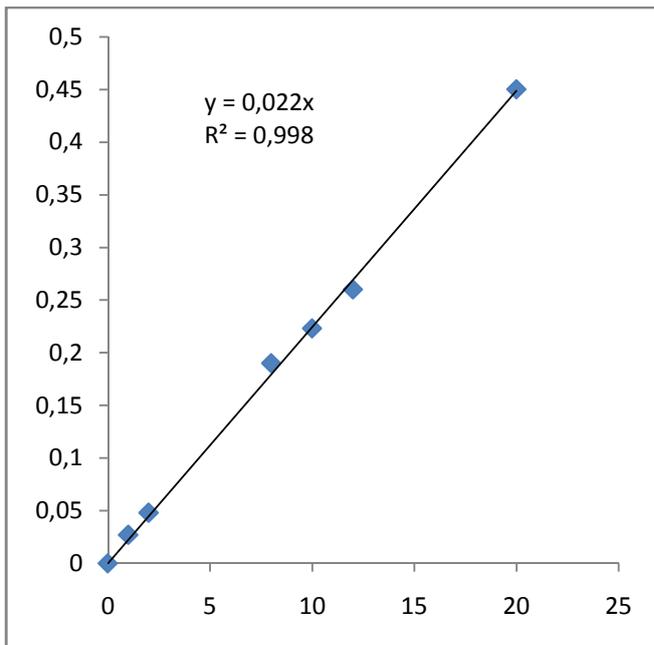
VM $\lambda_{\text{max}} = 459\text{nm}$



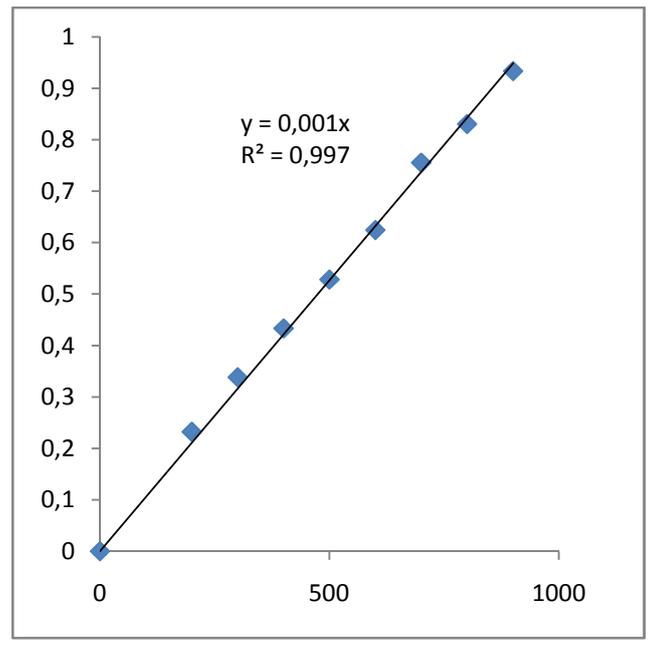
BC $\lambda_{max}=630nm$



BC $\lambda_{max}=413,5nm$



VC $\lambda_{max}=413,5nm$



VC $\lambda_{max}=630nm$