

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER II

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MASTER II EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

*Étude comparative de l'adsorption compétitive
des colorants anioniques sur COIMP et du
charbon actif*

Présenté par :

YAKOUB AHLEM

Proposé par :

Promotrice: M^{me} F. ZERMANE

Promotion 2012

DEDICASES

A mon père.

A ma chère mère.

A mes sœurs.

A mon frère.

A mon fiancé et sa famille.

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

A tous ceux qui me sont chers...

A mon pays ALGERIE

REMERCIEMENTS

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

Tout d'abord, je tiens à remercier notre DIEU le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à ma promotrice Madame F.ZERMANE, Qu'il me soit permet de lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour son aide précieuse, ces conseils éclairés, son soutien moral et aussi pour sa gentillesse.

Je voudrais remercier Mr CHEKNANE de m'avoir suggéré ce travail, avec un grand soin ; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi.

Merci mon fiancé pour son aide précieuse, merci ma famille.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1: Eléments structuraux : les tétraèdres.....	12
Figure I.2 : Eléments structuraux : les octaèdres.....	13
Figure I.3 : Structure de la montmorillonite.....	14
Figure I.4: Méthode de préparation des argiles pontées.....	17
Figure I.5: Structure du charbon actif.....	18
Figure I.6: Représentation schématique des différents types de pores.	19
Figure I.7: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	22
Figure I.8: Isotherme d'adsorption : modèle de freundlich.....	26
Figure I.9: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.....	26
Figure II.1 : Schéma représente la préparation de l'hydroxyde d'aluminium.....	31
Figure II.2 : Schéma représente la préparation de montm-Al ₁₃	31
Figure II.3 : organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano-montmorillonite (CIMP-Al).....	32
Figure II.4 : organigramme montrant les étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano-organo-montmorillonite (CIOM-Al).....	33
Figure II.5 : Courbes d'étalonnage (BC-PH=7).....	37
Figure II.6 : Courbes d'étalonnage (VC-PH=7).....	38
Figure III.1: Spectre IR-TF du complexe montm-Al ₁₃ -CTAB.....	41
Figure III.2 : Distribution de taille des particules du complexe organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).....	42
Figure III.3 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al ₁₃ -CTAB en poudre.....	45
Figure III.3 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH	46
Figure III.6 : Cinétiques d'adsorption du bleu cibacète sur les deux adsorbants (argiles pontées et charbon actif).....	47
Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du violet cibacète sur les deux adsorbants (argiles pontées et charbon actif).....	48

Figure III.8 : Isothermes d'adsorption à différents pH du BC sur les deux adsorbants utilisés.....	49
Figure III.9 : Isothermes d'adsorption à différents pH du VC sur les deux adsorbants utilisés.....	50
Figure III.10. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.....	54
Figure III.11 : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du VC sur l'adsorption du BC sur le support COIMP-Al à pH=3 et rapport r.....	55
Figure III.12 : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du VC sur l'adsorption du BC sur le support COIMP-Al à pH=3 et rapport r.....	56
Tableau II.1 : Caractéristiques des colorants utilisées.....	36
Tableau III.2: Propriétés physiques des COIAP préparés.....	43
Tableau III.3. Paramètres de la modélisation des différents modèles sur COIMP-Al.....	51
Tableau III.4. Paramètres de la modélisation des différents modèles sur CAP.....	52

SOMMAIRE

RESUME	
REMERCIEMENTS	
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE 1.....	11
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
I.1. Adsorbants	11
I.1.1. Argiles	11
I.1.1.1. Définition des argiles.....	11
I.1.1.2. Classification et structure des argiles.....	11
I.1.1.3. Montmorillonite.....	14
I.1.1.4. Argiles pontées.....	14
I.1.2. charbon actif	17
I.1.2.1. Définition de charbon actif.....	17
I.1.2.2. Texture du charbon actif	18
I.1.2.3. Les différentes formes du charbon actif	19
I.3. L'adsorption	21
I.3.1. Définition de l'adsorption	21
I.3.2. Différents types d'isothermes d'adsorption	25
I.3.2.1. Capacité d'adsorption.....	25
I.3.2.2. Systèmes monocomposés (adsorption simple).....	26
I.3.2.3. Systèmes multicomposés (adsorption compétitive).....	27
CHAPITRE 2.....	30
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX	30
II.1. Introduction.....	30
II.2. Procédure de préparation de l'argile pontée.....	30
II.2.1. Complexes inorgano-argileux (CIA).....	30
II.2.2. Complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).....	32
II.3. Méthodes de caractérisation des supports solides	33
II.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pHPZC)	33

II.3.2. Mesure de la surface spécifique (BET)	35
II.3.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	35
II.3.4. Zétamétrie	35
II.4. Application à l'adsorption	36
II.4.1. Choix des polluants organiques	36
II.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption	38
II.5.1. Systèmes monocomposés simples	38
II.5.1.1. Cinétique d'adsorption	38
II.5.1.3. Isothermes d'adsorption	39
II.5.1.2. Influence du Ph.....	39
II.5.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires	39
II.5.2.1. Cinétique d'adsorption.....	40
II.5.3 <i>Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION.....	41
III.1. Caractérisation physico-chimique.....	41
III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	41
III.1.2. Propriétés physiques.....	43
III.1.2. Zétamétrie de complexe montm-Al13-CTAB en poudre.....	44
III.1.3. Propriétés acido-basiques de surface.....	45
III.2. Teste d'adsorption	46
III.2.1. Systèmes monocomposés (adsorption simple)	46
III.2.1.1. Cinétique d'adsorption.....	46
III.2.1.2. Isothermes d'adsorption	49
III.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires	53
III.2.2.1. Cinétiques d'adsorption.....	53
III.2.2.2. Isothermes d'adsorption.....	55

Introduction

La pollution des eaux et des sols par des produits chimiques d'origine industrielle hydrocarbure, colorants, ... ou agricoles constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les rejets de l'industrie du textile, du domaine de l'automobile et la papeterie constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dans la faible biodégradabilité rend les traitements biologique difficilement applicable, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Parmi les procédés physicochimiques utilisés actuellement dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption sur des matériaux poreux notamment les charbons actifs (CA) reste la plus utilisée et la plus efficace. En effet, les CA offrent des avantages (en termes d'efficacité) basés essentiellement sur les grandes surfaces spécifiques et porosités et régénération par simples chauffages et/ou lavages à solvants. Malgré les grandes performances et efficacités des charbons actifs vis-à-vis des différents polluants organiques et/ou inorganiques, ils présentent, néanmoins, des inconvénients liés essentiellement à leurs pertes par oxydation pendant les processus de régénération et leurs coûts relativement plus élevés [4].

Pour toutes ces raisons évoquées, de nombreux laboratoires pluridisciplinaires se sont orientés à la synthèse et préparation de nouveaux matériaux adsorbants à base de matériaux naturels (zéolithes, tufs, argiles, pouzzolane etc ...) mais surtout ceux à base d'argiles. Celles-ci modifiées par pontage permettent d'obtenir, en fonction de la nature des agents intercalant, plusieurs classes d'argiles pontées.

De façon générale, le plan de cette thèse s'articulera de la manière suivante :

En premier lieu (chapitre 1), nous avons présenté une synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés relatifs à l'adsorption compétitive, aux argiles modifiées et le charbon actif ainsi que leurs applications dans le domaine de l'adsorption.

La seconde partie (chapitre 2) sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisées pour la préparation des deux adsorbants (AP, CA) ainsi que leur application dans les phénomènes d'adsorptions

La troisième partie (chapitre 3) consiste à présenter les différents résultats relatifs à:

- Tests d'adsorption en réacteur discontinu, dans les systèmes monocomposés simples, de deux composés organiques hydrosolubles (BC) et (VC). Dans cette partie, nous nous sommes particulièrement intéressés à examiner l'effet du pH sur le processus d'adsorption.
- Tests d'adsorption compétitive dans les systèmes binaires de couple d'adsorbat (BC/VC). L'objectif étant de mettre en évidence l'influence de la nature de l'adsorbat.
- Modélisation en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Adsorbants

I.1.1. Argiles

I.1.1.1. Définition des argiles

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

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption[6].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes[6].

I.1.1.2. Classification et structure des argiles

i. Structure des argiles

Les minéraux argileux qui 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 [3].

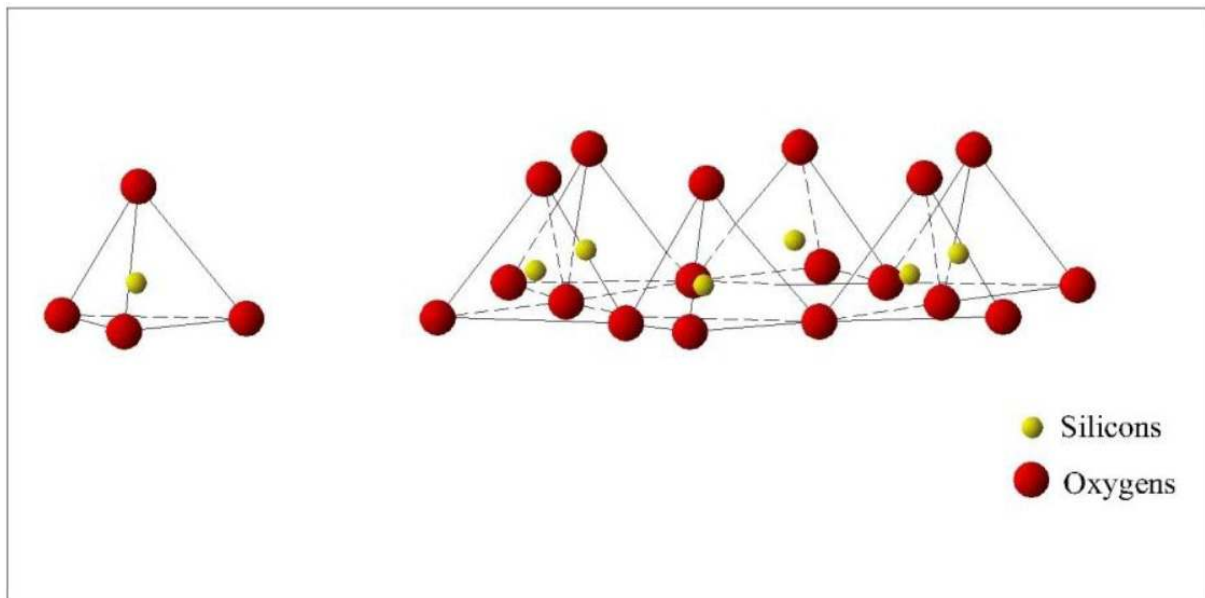


Figure I.1: Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger et Peaver, 1988) [1].

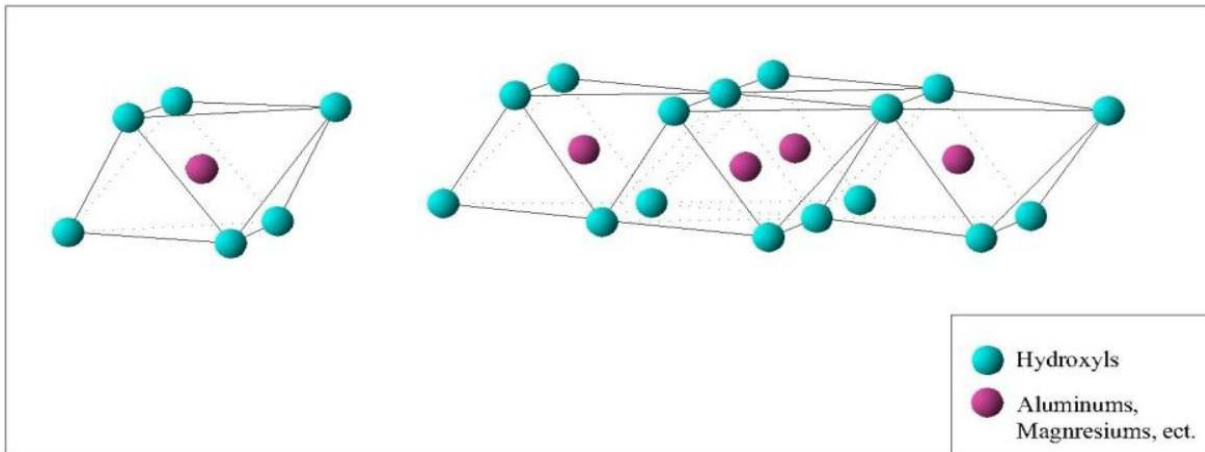


Figure I.2 : Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988) [1].

ii. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet on distingue ainsi trois groupes.

➤ minéraux de type 1 :1 (T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

➤ minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet .A ce type correspond les groupes du talc, des sinectites des vermiculites et des micas.

➤ minéraux de type 2 :1 :1(ou T-O-T-O) :

Le feuillet constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspondant le groupe du chlorite.

1.1.1.3. Montmorillonite

Cette classe est la composante de l'argile car elle représente 75%, et est une roche tendre, faible très onctueuse au toucher de teinte blanchâtre grisâtre ou légèrement teintée de bleu [13].

D'après Hofmann et Marshall [14, 15], 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 $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure I.3).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile. Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

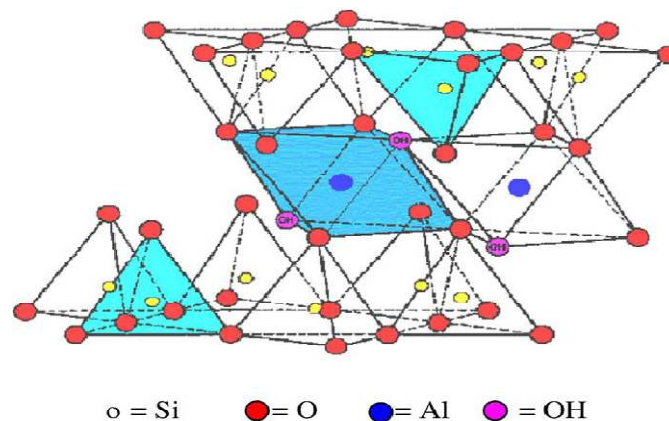


Figure I.3 : Structure de la montmorillonite [5]

1.1.1.4. Argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [16].

La modification de ces argiles par intercalation a permis de préparer les argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants. De façon très globale, elles sont classées dans trois grandes catégories. Ainsi donc, il existe la famille des complexes inorgano-argileux en poudre CIAP (CIMP pour les complexes inorganomontmorillonites), la famille des complexes organo-argileux en poudre COAP (COMP pour les complexes inorgano-montmorillonites) et la famille des complexes organoinorgano- argileux en poudre COIAP (COIMP pour les complexes organo-inorganomontmorillonites) [4].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérisent par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités, a connu ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

Par ailleurs, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit à des argiles modifiées avec des propriétés adaptées à l'objectif d'utilisation du matériau traité notamment dans l'augmentation des propriétés d'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelée complexes organo-inorgano-argileux COIA (Figure 1.9) a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurales [17-20].

De nombreux travaux sur les argiles modifiées montrent que les caractéristiques structurales de ces complexes COIA dépendent essentiellement du type et des conditions de l'intercalation [17, 18,20]. C'est ainsi que plusieurs auteurs (Zielke et al. [21] ; Michot et al. [22] ; Srinivasan et Fogler [23, 24], Montarges et al [25], Jiang et al. [19], Bouras et al. [26,27]) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur l'application de plusieurs matériaux COIA (smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des

molécules tensioactives cationiques) de natures différentes dans les tests d'adsorption de certains composés phénolés. Il a été montré ainsi, à travers les différents résultats obtenus, que :

- ✚ La co-adsorption de toutes ces argiles intercalées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs en poudre utilisés jusqu'ici.
- ✚ plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie de l'adsorbant sont élevées.
- ✚ les complexes organo-inorgano-argileux (COIA) adsorbent plus et sont plus efficaces que les complexes inorgano- argileux (CIA) et les organo-argileux (COA).
- ✚ l'adsorption sur ces différentes matrices (COIA) n'est pas fonction de la surface spécifique comme dans le cas du charbon actif.
- ✚ la réactivité des polluants organiques utilisés varie en fonction de l'agent intercalant et de la nature des chaînes hydrocarbonées co-insérés.

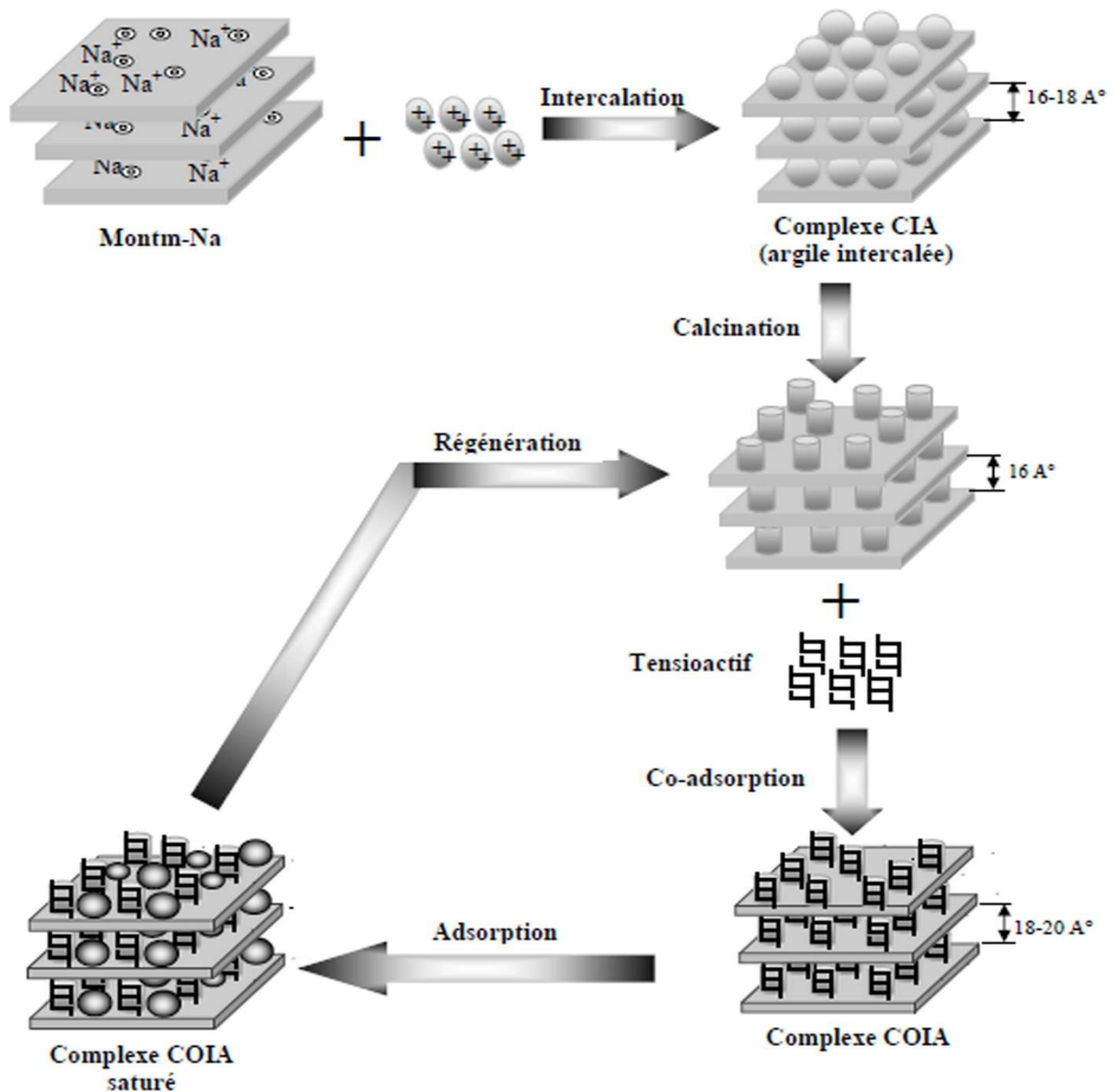


Figure I.4: Méthode de préparation des argiles pontées [3]

I.1.2. charbon actif

I.1.2.1. Définition de charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux obtenus par pyrolyse de biomasse, qui subissent ensuite une oxydation contrôlée - appelée activation- qui leur confère une structure poreuse interne très développée. L'étude des conditions de pyrolyse (nature biomasse, température, pression ...) et oxydation (physique ou chimique)

permettent d'optimiser la porosité (en termes de surface spécifique, taille et nombre de pores ...) Cette porosité attribue au charbon actif un haut pouvoir adsorbant en phase gaz, vapeur ou liquide. Ils sont couramment utilisés pour la filtration et la dépollution des eaux et jus industriels [9].

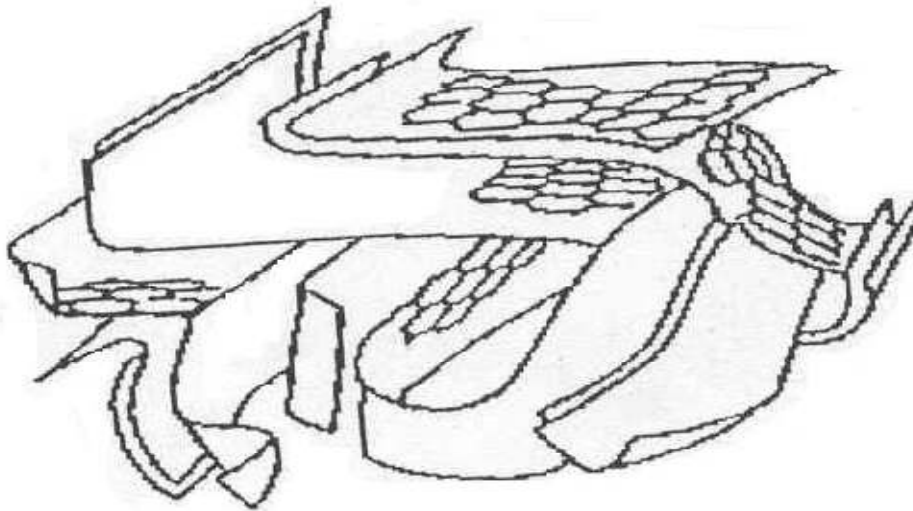


Figure I.5: Structure du charbon actif [7].

1.1.2.2. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [10]. Il s'agit des :

- ✓ Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- ✓ Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne

peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

- ✓ Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

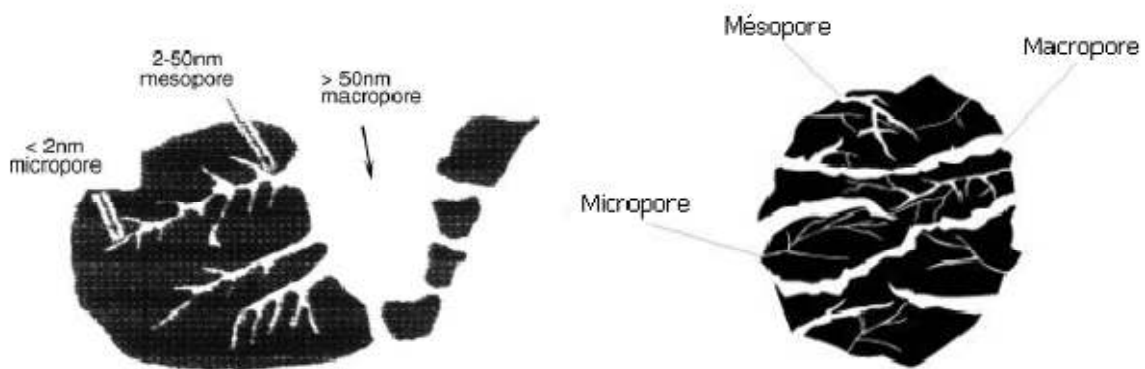


Figure I.6: Représentation schématique des différents types de pores [33]

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, Adsorption sur charbon actif actuellement un essor important.

1.1.2.3. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres [33]

- ✚ Le Charbon Actif en Grain (GAC) - ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. Depuis quelques années,

- ✚ Le Charbon Actif en Poudre (PAC) présente une granulométrie inférieure à 100 μ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

- ✚ Le Charbon Actif Extrude - de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrude est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

1.2. L'adsorption

1.2.1. Définition de l'adsorption

Le principe de l'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en systèmes multicomposés repose sur l'accumulation, à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant, de solutés (appelés aussi adsorbats) contenus dans le solvant. Ainsi donc, l'adsorption d'une molécule (ou de l'ion) sur un solide est liée, non seulement aux propriétés physico-chimiques du matériau, mais aussi, de celles de la molécule (ou de l'ion) adsorbée. De ce fait, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [32].

➤ *Physisorption (ou adsorption physique)*

Met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [28].

➤ *Chimisorption (ou adsorption chimique)*

Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ : la désorption est difficile [28].

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

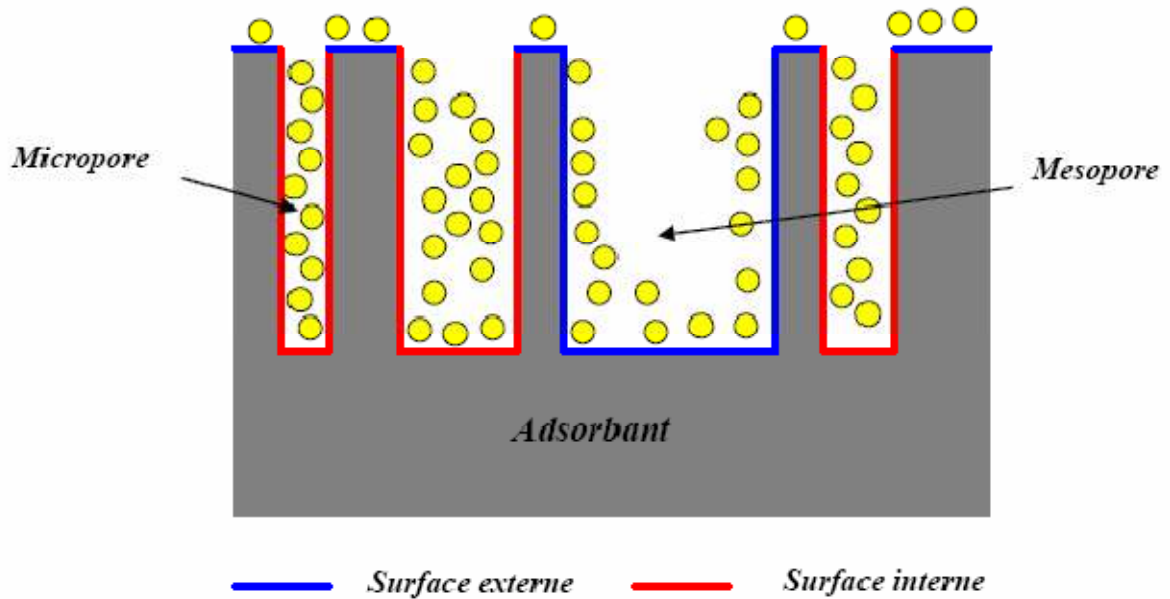


Figure I.7: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [28]

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [34, 35] 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'objectif de doctorat de Fadi AL MARDINI était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du Bromacil (herbicide) sur un charbon actif en poudre, CAP SA-UF, à pH 7,8 et à 20 °C. L'application de plusieurs modèles d'isotherme d'équilibre mono-soluté a globalement montré que l'adsorption du Bromacil se fait sur deux types de sites. Les travaux sur la cinétique d'adsorption ont montré qu'il n'est pas possible de

préciser a priori si la diffusion ou la réaction de surface est cinétiquement déterminante [29] 2008.

B. Cheknane et al. [30] sont intéressés sur Le développement de nouvelles techniques de prétraitement de l'eau de mer par l'adsorption sur une argile modifiée.

Dans un autre laboratoire, Cathalifaud et al. se sont intéressés à examiner l'influence des ions aluminium sur l'adsorption de certaines molécules organiques de type phénoliques sur un charbon actif en poudre commercial (CAP). Les expérimentations effectuées à pH4 et pH6 ont montré que les ions Al^{3+} , qui pourraient former des complexes avec les acides salicylique ou tannique selon le soluté ciblé, semblent ne pas affecter les rétentions des molécules de phénol sur le CAP utilisé.

Dans le même axe de recherche, Singh et Yenkie [36] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange binaire (p-nitrophénol/phénol) et ont montré que le p-nitrophénol, le moins soluble, s'adsorbe beaucoup plus et en grande quantité que le phénol

De leur côté, Noroozi et al. [37] ont réalisé des expérimentations relatives à l'adsorption en mélange du couple d'adsorbats à base de deux colorants cationiques (bleu basique 41/rouge basique 18) sur un charbon actif granulé CAG commercial (F400) et un adsorbant naturel (chrysalide du ver à soie).

En 2010, Bibek Dash [31], ont étudié l'adsorption compétitive de trois colorants basiques (Rouge Congo, bleu de méthylène, vert malachite sur un charbon actif commercial. Les paramètres (pH, temps de contact, masse de charbon, température) pour l'élimination des colorants ont été étudiés et optimisés.

Bouchemal F., Achours [11], ont étudié les possibilités de rétention de la tyrosine par le charbon actif en grains et en poudre en eau distillée. Pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine.

Des études effectuées très récemment par Bouras et al [34], relatives à l'étude des effets des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes organo-inorgano-argileux à base de fer (COIA-Fe) et d'aluminium (COIA-A1), ont montré globalement que la rétention de molécules de PCP dans des systèmes binaires (PCP/AH) sont fortement dépendantes du pH. Par ailleurs, il a été montré que l'adsorption du PCP à pH6 diminue dans le même sens que le rapport molaire PCP/AH. A titre comparatif, les quantités de PCP adsorbées par le support COIA-Fe sont 2,5 fois supérieures à celles obtenues par la matrice COIA-A1.

Dans le même laboratoire et à la même période, Zermane et al. ont effectué des études, à différents pH, sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et 4-nitrophénol (4-NP) sur la matrice COIA-Fe. Pour les systèmes monocomposés simples, il a été montré que la capacité d'adsorption de chaque adsorbat augmente dans le même sens que le pH. En revanche pour les systèmes binaires (JB28, 4NP), il a été montré particulièrement que la rétention des molécules du 4-NP s'accroît lorsque la concentration du colorant JB28 dans le mélange augmente par effet synergétique.

Pour sa part, Cheknane s'est intéressé à granuler ces mêmes argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIAP-A1) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans sa préparation, il a utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant différents paramètres notamment la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et du vert malachite (2010) [3].

Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi ils sont intéressés à l'adsorption du colorant bleu de méthylène, du bois et de la soie sur l'argile brute et purifiée de la région de Safi (Maroc). Les essais d'adsorption ont montré que la capacité maximale d'adsorption de l'argile purifiée est plus grande que celle de l'argile brute (2010). Le charbon actif sous forme granulaire ou pulvérulente est l'adsorbant utilisé pour la dépollution d'effluents [Techniques de l'ingénieur : Mouchet (2000)]. Composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite.

1.2.2. Différents types d'isothermes d'adsorption

1.2.2.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [Bellir, 2002 ; Monarrez, 2004] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g^{-1}).

C0 : Concentration initiale du substrat (mg.L^{-1}) à $t = 0$.

Ct : Concentration du substrat (mg.L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

I.2.2.2. Systèmes monocomposés (adsorption simple)

a. Modèle de Freundlich:

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (\text{Eq.I.2})$$

Le coefficient K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{Ln.g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

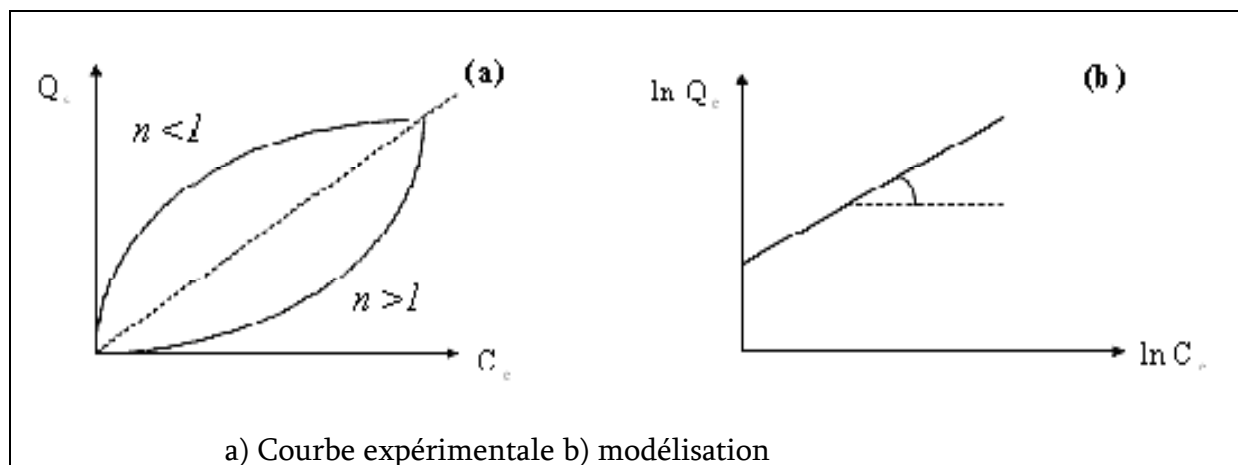


Figure I.8: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

b. Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant.

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{C_e k_L}{1 + C_e k_L} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Où

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

k_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption (L/g).

1.2.2.3. Systèmes multicomposés (adsorption compétitive)

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés en mélanges, mais aussi pour évaluer les éventuelles modifications qui pourraient apparaître dans les capacités maximales d'adsorption. Ces modèles sont purement théoriques et dérivent le plus souvent des relations d'équilibre notamment ceux des systèmes monocomposés simples.

En systèmes multicomposés, l'application des différents modèles de compétition nécessite donc la détermination préalable des paramètres d'équilibre, comme q_{mi} et $K_{L,i}$

(obtenus par l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et n_i (déduts du modèle de Freundlich), de chaque adsorbat présent dans les systèmes monosolutés simples.

Dans cette présente étude, nous nous proposons donc de présenter les modèles de compétition les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

a. Modèle compétitif de Freundlich (Sheindorf)

L'équation de ce modèle qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développée et utilisée par Sheindorf et al., qui l'ont présenté sous la forme suivante :

$$Q_i = K_{fi} C_i \left(\sum_{j=0}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i-1} \quad (\text{Eq.I.4})$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_i, n_i : les constantes de Freundlich de l'adsorbat (i) en système monocomposé simple

N : le nombre de composés présents dans le mélange

a_{ij} : le coefficient de compétition entre les adsorbats i et j.

Les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibres calculées par ce modèle, pour deux couples d'adsorbats (phénol, bromo-4 phénol) et (benzène, sulfonate de sodium) ont montré de bonnes corrélations. Cette expression nécessite, néanmoins, d'autres expressions pour déterminer surtout les coefficients a_{ij} qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j.

b. Modèle de Freundlich étendu

Ce modèle qui a été proposé initialement par Fritz and Schluender cité par Aksu et al. ensuite par Yesuf et al. Est empirique. Il est étendu à partir du modèle de Freundlich en combinant les constantes obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec d'autres

constantes corrélatives liées aux systèmes multicomposés. Le modèle a pour équation les formules suivantes [3].

Pour le soluté 1 :

$$Q_{e1} = \frac{K_{f1} C_{e1}^{n_1 - x_1}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 C_{e2}^{z_1}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Pour le soluté 2 :

$$Q_{e2} = \frac{K_{f2} C_{e2}^{n_2 - x_2}}{C_{e2}^{x_2} + y_2 C_{e1}^{z_2}} \quad (\text{Eq.I.6})$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_{ei} : la concentration en phase liquide du composé i (mg.L^{-1})

Q_{ei} : la concentration en phase solide du composé i (mg.g^{-1})

K_{Li}, n_i : les constantes de Freundlich du composé i en solution monocomposé simple

Les paramètres $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ représentent les constantes du modèle de Freundlich étendu pour le premier et le deuxième composé.

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

II.1. Introduction

Notre étude expérimentale comporte les parties suivantes :

- Préparation COIAP (complexe organo-inorganoargileux en poudre) à base d'une bentonite algérienne
- Etude de l'adsorption (cinétiques et isothermes) des colorants bleu et violet cibacète (BC ; VC issus de l'industrie textile de Boufarik) sur le charbon actif commerciale en poudre et COIAP préparé
- Etude de l'influence du pH

II.2. Procédure de préparation de l'argile pontée

II.2.1. Complexes inorgano-argileux (CIA)

La procédure de préparation de la solution pontante fournissant les polymères hydroxy-aluminiques de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ notés Al_{13} consiste à titrer goutte à goutte (1,5 ml/min) une solution de chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) de concentration définie (0.5 M) par une solution de NaOH de concentration (0.22 M) sous agitation intense [20,26] Figure II.1.

A la fin de la titration, la solution finale intercalante de rapport molaire OH/Al=2 obtenue reste soumise encore à une agitation pendant 3 heures puis laissée au repos 48 heures pour vieillissement et maturation.



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

Après maturation, cette solution intercalante est ensuite ajoutée goutte à goutte (8.1 mL/min) à une suspension de montm-Na (0.5 %) avec un rapport Al/argile = 4 mmoles/g à pH=4. L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm-Al₁₃ est filtrée sous vide, lavée plusieurs fois à l'eau Milli-Q puis séchée à 40 °C Figure II.2.



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

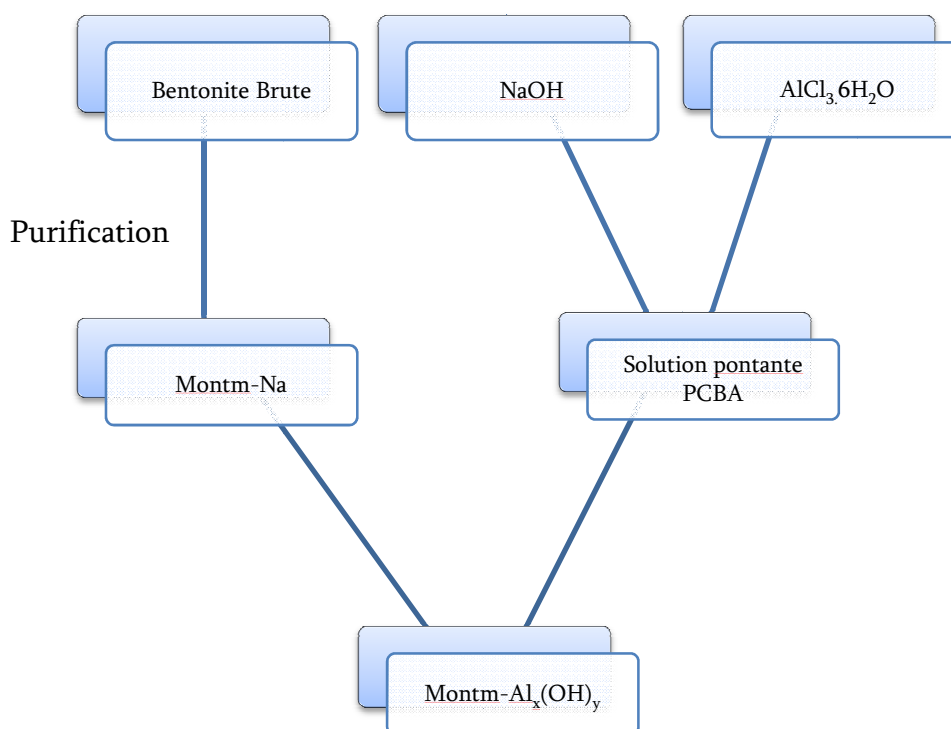


Figure II.3 : organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano-montmorillonite (CIMP-Al).

II.2.2. Complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP)

La procédure suivie dans la synthèse du complexe organo-inorgano-argileux est basée sur la co-insertion des molécules du tensioactif cationique (CTAB) sur les piliers des espaces interfoliaires du complexe inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement:

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

La manipulation consiste à préparer une suspension de 0,5 % en dispersant une masse m (g) de la montm- Al13 dans un volume V (mL) d'eau Milli-Q.

Le traitement de la suspension montm-Al13 avec la solution de CTAB (2g/l) est réalisé avec un débit de 10,5 ml/min en utilisant une pompe péristaltique. L'homogénéisation du

mélange est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique. Après co-intercalation, le mélange est laissé sous agitation encore pendant trois heures de contact. La montmorillonite inorgano-organique solide est obtenue par filtration sous vide, soumise à plusieurs lavages à l'eau Milli-Q afin d'éliminer l'excès de CTAB. La matrice adsorbante finale notée montm-Al13-CTAB est ensuite séchée dans l'étuve à 40 °C.

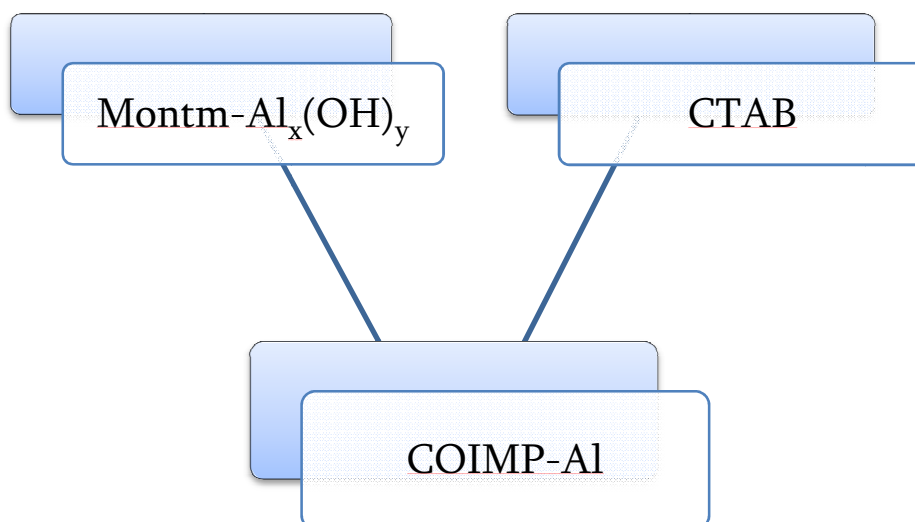


Figure II.4 : organigramme montrant les étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano-organo-montmorillonite (CIOM-Al).

II.3. Méthodes de caractérisation des supports solides

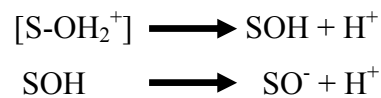
II.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pHPZC)

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO₃ et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO₃ 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée (Ag/AgCl/KCl 3M).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et

Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$\begin{aligned} K_{a1} &= [\text{H}^+] \cdot [\text{SOH}] / [\text{S-OH}_2^+] \\ K_{a2} &= [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}^-] / [\text{S-OH}] \end{aligned}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH_{zpc}

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

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

$$Q = (\text{Ca} - \text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m$$

Q : charge de surface en mol.g^{-1}

Ca : quantité d'acide ajoutée en mol.L^{-1}

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L^{-1}

m : prise d'essai en g.L^{-1}

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

$$Q = (\text{Ca} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m$$

$$Q = (-\text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.* 2003) [5].

II.3.2. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption de gaz (isothermes en multicouches) qui a été développée par Brunauer Emmett et Teller en 1939.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C [4].

II.3.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

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

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

II.3.4. 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'adsorbant 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. 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 polluants organiques

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

Les principales caractéristiques de ces deux colorants sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des colorants utilisées

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

• *Préparation des solutions polluantes*

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

La méthode consiste à préparer d'abord deux solutions mères de 100mg/l (BC et VC) à partir desquelles nous avons préparé, par dilutions successives, deux séries de solutions filles de concentrations variées.

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

Le balayage dans le domaine de l'ultraviolet des solutions BC et VC donne des absorbances maximales à $\lambda = 630$ nm pour le bleu cibacète et $\lambda = 413.5$ nm pour le violet cibacète.

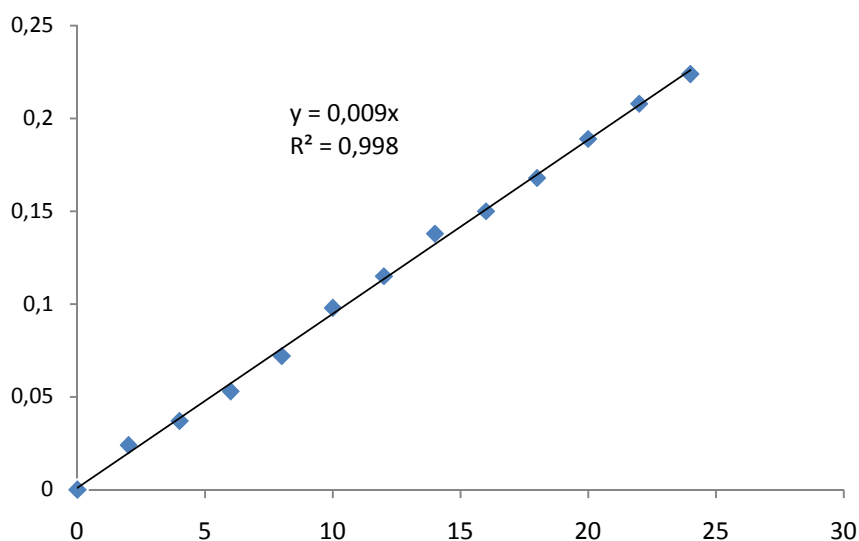


Figure II.5 : Courbes d'étalonnage (BC-PH=7)

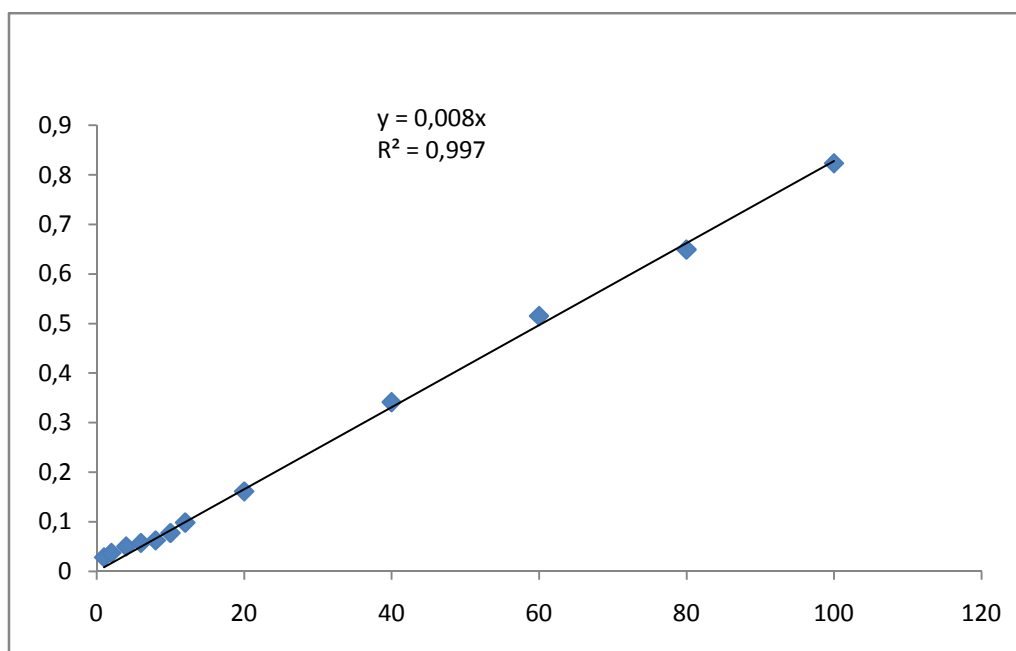


Figure II.6 : Courbes d'étalonnage (VC-pH=7)

II.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.5.1. Systèmes monocomposés simples

II.5.1.1. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption des deux solutés utilisés, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. En utilisant des mélanges de 50 ml des solutions de chaque colorant BC ou VC de même concentration (120 mg/l préparée préalablement) et des masses d'adsorbant de 50 mg

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 µm. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour VC et BC).

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

$$Q = (C_0 - C_e) * (V_0/m) \quad (\text{Eq.II.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

V_0 : le volume initial (ml)

m : la masse d'adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration résiduelle (mg/l)

II.5.1.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour ce la nous avons utilisé trois valeurs de : pH 3, 7 et 9.

II.5.1.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont construites en utilisant des masses de montm- Al-CTAB et le CA variant entre 10 mg à 100 mg en mélange avec des solutions du BC et VC de concentration initiale $C_0 = 20$ mg/l et des volumes de 100 ml à différents pH (3 ; 5; 7). Ce dernier est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

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

II.5.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

II.5.2.1. Cinétique d'adsorption

La procédure utilisée dans le tracé des cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples. L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant ($m = 50$ mg) avec des volumes constants de 50 mL de mélanges binaires (adsorbat-co-adsorbat).

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures. Pour chaque prélèvement, le contenu des flacons est filtré sur des membranes (porosité 0,45 µm). Les filtrats sont analysés par UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales appropriées pour les solutés CV et BC par spectrométrie d'absorption atomique pour Cd.

II.5.2.2. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, (BC/VC).

Dans tous nos expérimentations, nous avons utilisé les mêmes rapports r=adsorbat/coadsorbat suivants : r=1/3, 1, 3.

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

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

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2} d_{\lambda 1} - \varepsilon_{B1} d_{\lambda 2}}{\varepsilon_{B2} \varepsilon_{A1} - \varepsilon_{B1} \varepsilon_{A2}} \quad (\text{Eq.II.1})$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1} d_{\lambda 2} - \varepsilon_{A2} d_{\lambda 1}}{\varepsilon_{B2} \varepsilon_{A1} - \varepsilon_{B1} \varepsilon_{A2}} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Où

(ε_{A1} , ε_{B1}) et (ε_{A2} , ε_{B2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à $\lambda_{\max A}$ et de celles de B à $\lambda_{\max B}$. $d_{\lambda 1}$ et $d_{\lambda 2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

II. 5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation physico-chimique

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 poudre COIAP préparée est présenté sur la Figure III.1. Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été prises en considération.

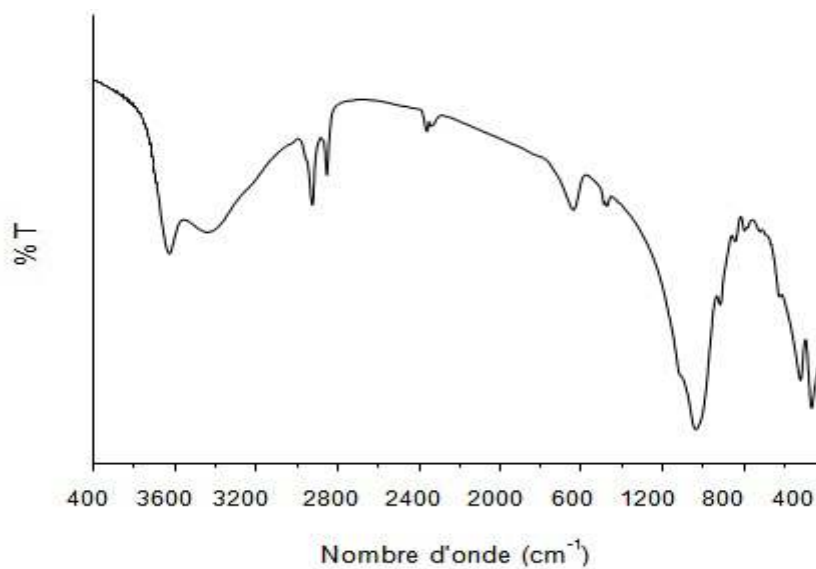


Figure III.1: Spectre IR-TF du complexe montm-Al₁₃-CTAB.

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

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

Une large bande intense localisée entre 2923 et 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons $-\text{CH}_2$ dans les molécules d'ammonium quaternaires.

Une bande de déformation (bending) dans le plan observée à 1639 cm^{-1} est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

La bande intense centrée vers 1069 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Le spectre IR-TF du charbon actif est donné dans la figure III.2, ci-dessous :

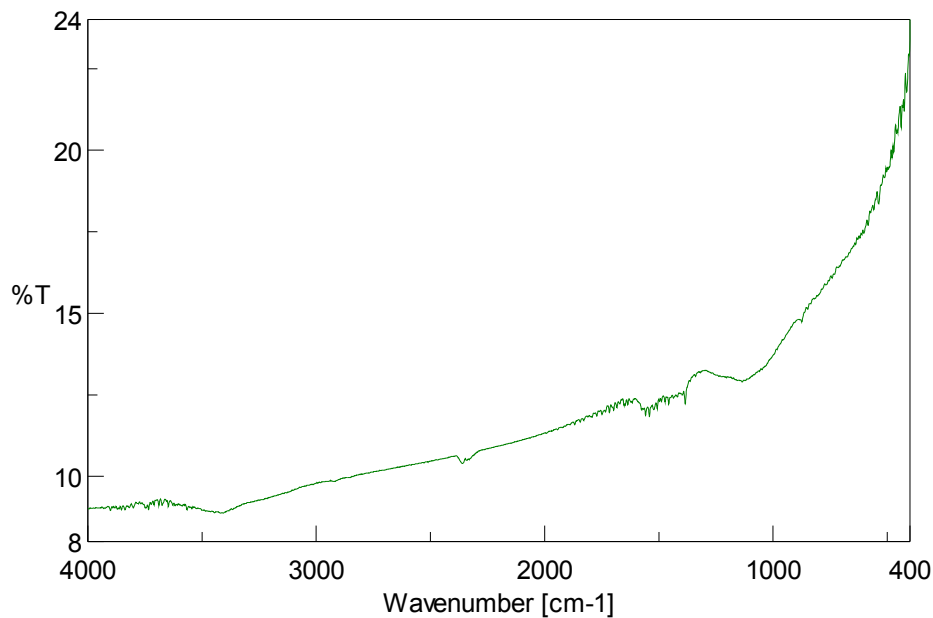


Figure III.2: Spectre IR-TF du charbon actif.

Le large bande d'absorption à $4000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau dans le charbon actif. Le spectre montre également une large bande entre 1300 et 1000 cm^{-1} , est communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés. La bande vers 1700 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations de C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques [40].

III.1.2. Propriétés physiques

La réactivité des matériaux en général et des argiles modifiées en particulier dépendra énormément de la surface offerte et donc de la granulométrie. Les propriétés physiques ainsi que la distribution granulométrique des particules COIAP étudiées sont représentées dans le Tableau III.2 ci-dessous.

Tableau III.2: Propriétés physiques des COIAP préparés.

Diamètre moyen d_p (μm)	47,15
Surface spécifique (m^2/g)	12
Masse volumique (g/cm^3)	2,11

Les résultats obtenus indiqués sur la Figure III.3 ci-dessous montrent bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille large et de faible surface spécifique. Celle-ci déterminée par la méthode BET ne permet pas de quantifier la surface externe de la particule argileuse. De plus, les complexes COIAP présentent également des masses volumiques de valeurs plus élevées [3].

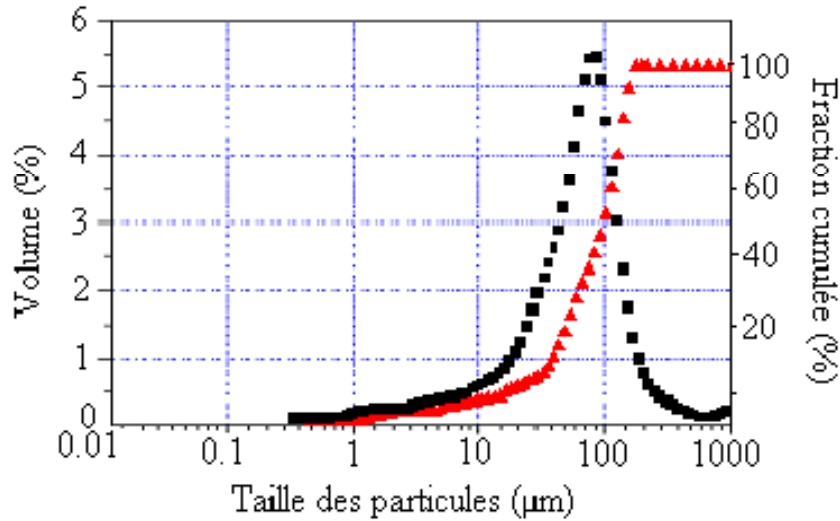


Figure III.3 : Distribution de taille des particules du complexe organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).

III.1.2. Zétamétrie de complexe montm- Al_{13} -CTAB en poudre

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique de l'argile pontée à différents pH (Figure III.4).

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

De façon générale d'après Figure III.4 nous distinguons trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante :

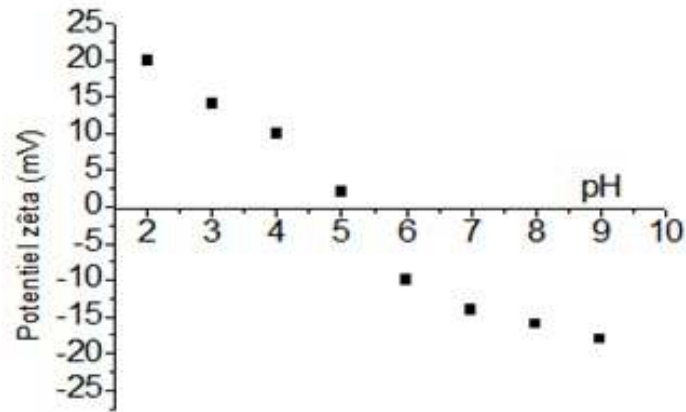


Figure III.4 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour montm-Al₁₃-CTAB en poudre.

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement (entre 20 et -15 mV avec le pH) correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 5$) pour le mont-Al₁₃-CTAB sous forme de poudre.
- La seconde zone est située dans l'intervalle ($5 < \text{pH} < 7$).
- La troisième zone est localisée dans la plage ($7 < \text{pH} < 9$).

Le PIE de montm-Al₁₃-CTAB en poudre (COIAP) = 5,3 [4].

III.1.3. Propriétés acido-basiques de surface

La figure III.4 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de charbon actif. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mol.g^{-1}) est nulle ($Q=0$).

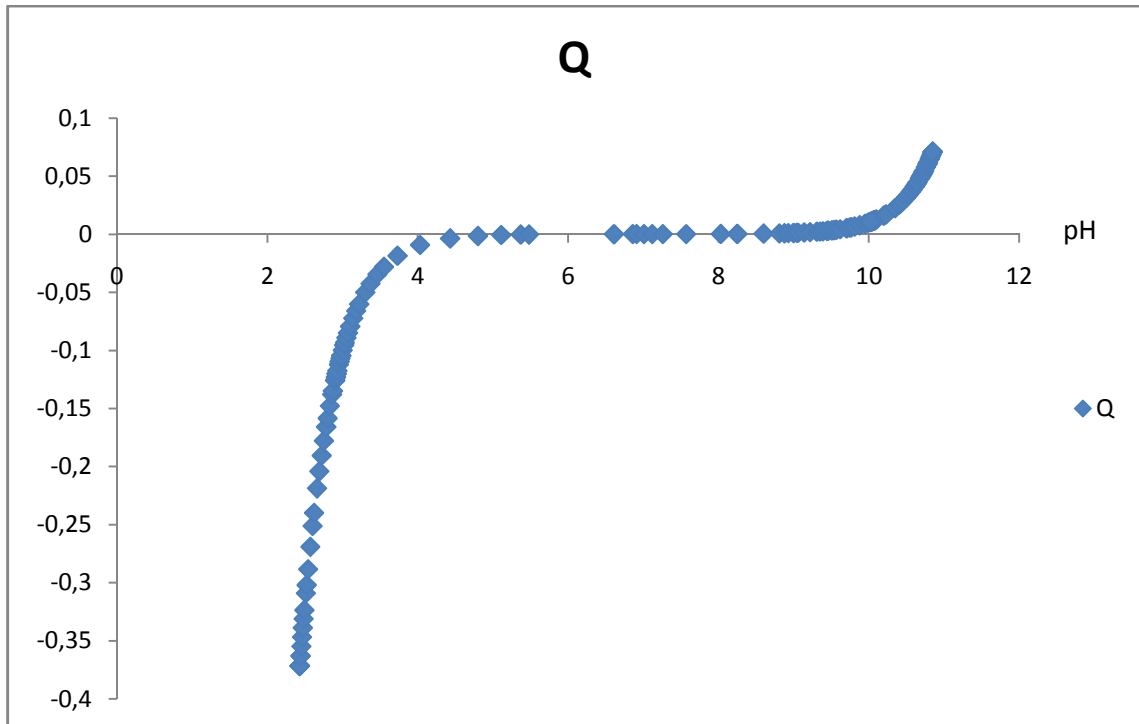


Figure III.5 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour CAP

- La première zone située dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 4$) pour le charbon actif sous forme de poudre.
- La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 10$).
- La troisième zone est localisée dans la plage ($10 < \text{pH} < 12$).

De cette figure on peut retirer une valeur de pH_{PZC} qui est de l'ordre de 7,01.

III.2. Teste d'adsorption

III.2.1. Systèmes monocomposés (adsorption simple)

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du BC et VC deux polluants susceptibles de polluer les eaux, sur complexes COIMP et CAP. Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

III.2.1.1. Cinétique d'adsorption

Les différents tests de cinétique d'adsorption de chaque colorant sur les différents adsorbants utilisés sont représentés sur les figures (III.6 et III.7).

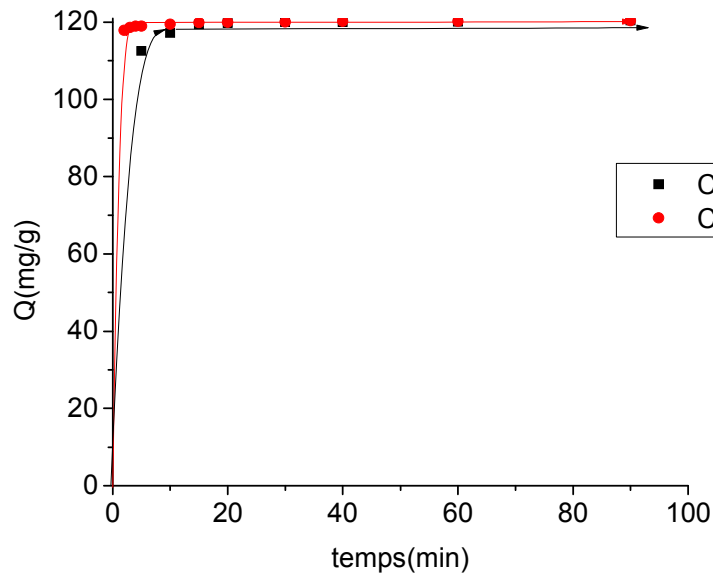


Figure III.6 : Cinétiques d'adsorption du bleu cibacète sur les deux adsorbants (argiles pontées et charbon actif).

Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé. Pour une durée de contact environ de 30min.

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se représente sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation de l'adsorbant.

De point de vue cinétique, cette courbe montre aussi que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min pour le charbon actif, contrairement aux COIMP où l'équilibre d'adsorption ne sont pas encore atteints.

L'examen comparatif des deux adsorbants montre que les quantités adsorbées par le charbon actif sont égales à celles du COIMP.

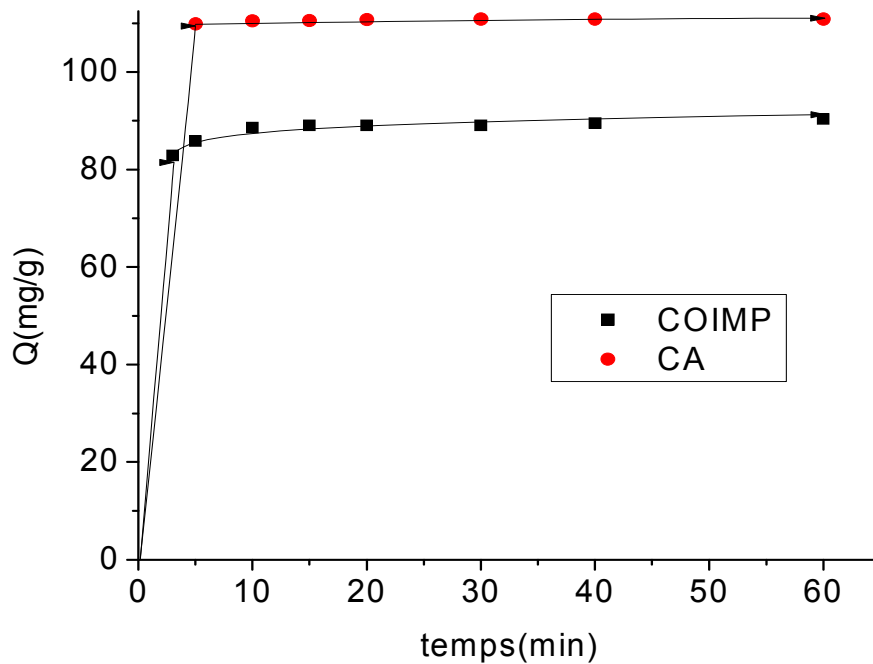


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du violet cibacète sur les deux adsorbants (argiles pontées et charbon actif).

L'étude des cinétiques d'adsorption du violet cibacète sur les différents adsorbants, montre que le temps de pseudo équilibre est atteints au bout de 30 min.

L'examen comparatif des différents adsorbants montre que les quantités adsorbées par le charbon actif sont supérieures à celles obtenues avec COIMP. Ceci est dû aux surfaces spécifiques ou sont considérées plus importantes chez les charbons actifs que celles de COIMP.

D'après les courbes présentées dans les Figures III.6 et III.7 nous pouvons constater que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des solides adsorbants utilisés. Ceci peut être expliqué par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités. Les quantités adsorbées à l'équilibre du bleu sont supérieures à celles du violet cibacète.

III.2.1.2. Isothermes d'adsorption

Dans tous nos essais d'adsorption, nous avons étudié les effets du pH. Les résultats des isothermes d'adsorption réalisées à différents pH sur les deux adsorbants (COIAP et CA).

✚ Cas du colorant bleu cibacète

Les isothermes d'adsorption, aux trois valeurs de pH (3 ; 7 et 9) du BC sur les deux matrices adsorbants choisies sont données dans la Figure III.8:

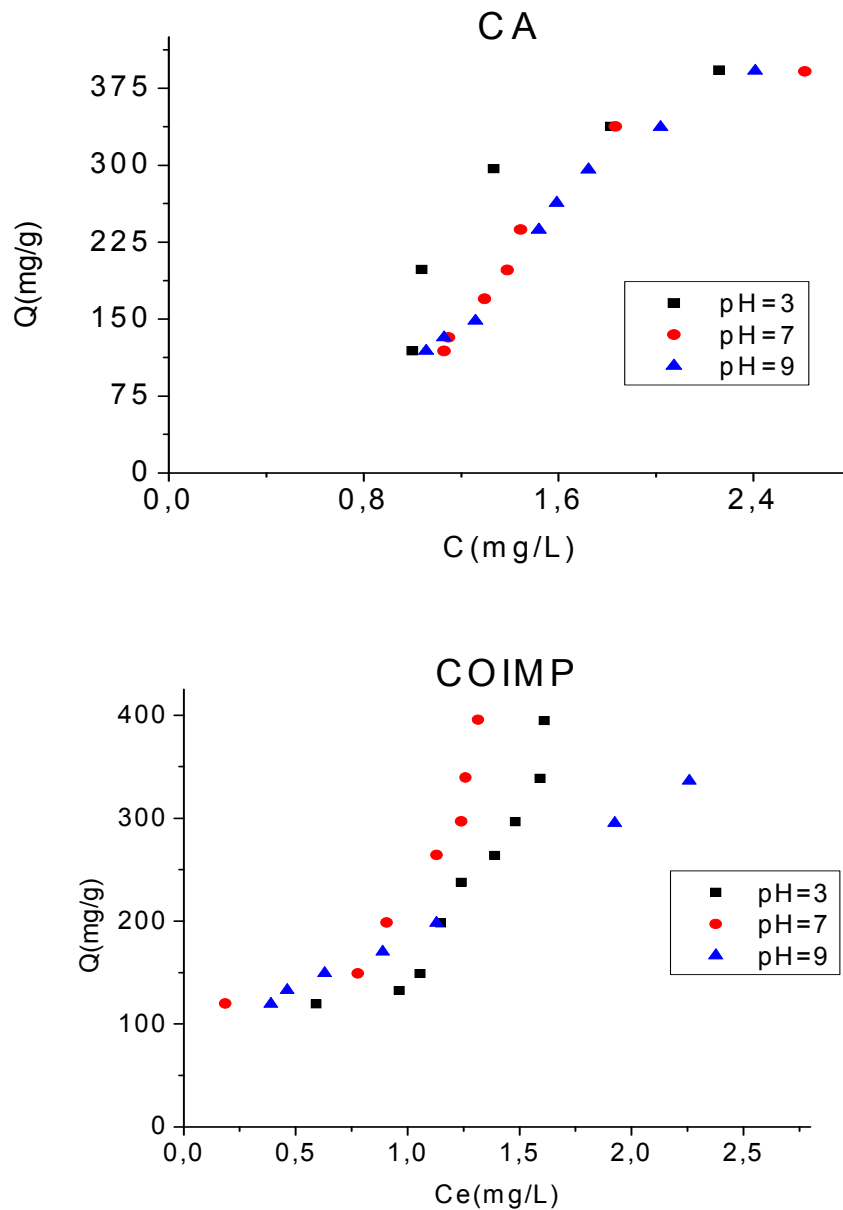


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption à différents pH du BC sur les deux adsorbants utilisés.

L'examen de ces courbes montre que le bleu cibacète s'adsorbe favorablement en milieu acide (pH =3) et neutre (pH = 7) qu'en milieu basique (pH = 9). L'explication est due à la nature de la charge de surface des supports adsorbants ainsi que celle du colorant BC. En effet, cet adsorbat existe, en milieu aqueux, majoritairement sous formes anioniques dans toute la gamme de pH étudié.

✚ Cas du colorant violet cibacète :

Nous avons réalisé des tests d'adsorption de colorant VC sur deux adsorbant argile (COIMP-A1) et le charbon actif en examinant les effets du pH de milieu (pH = 3 ; 7 et 9).

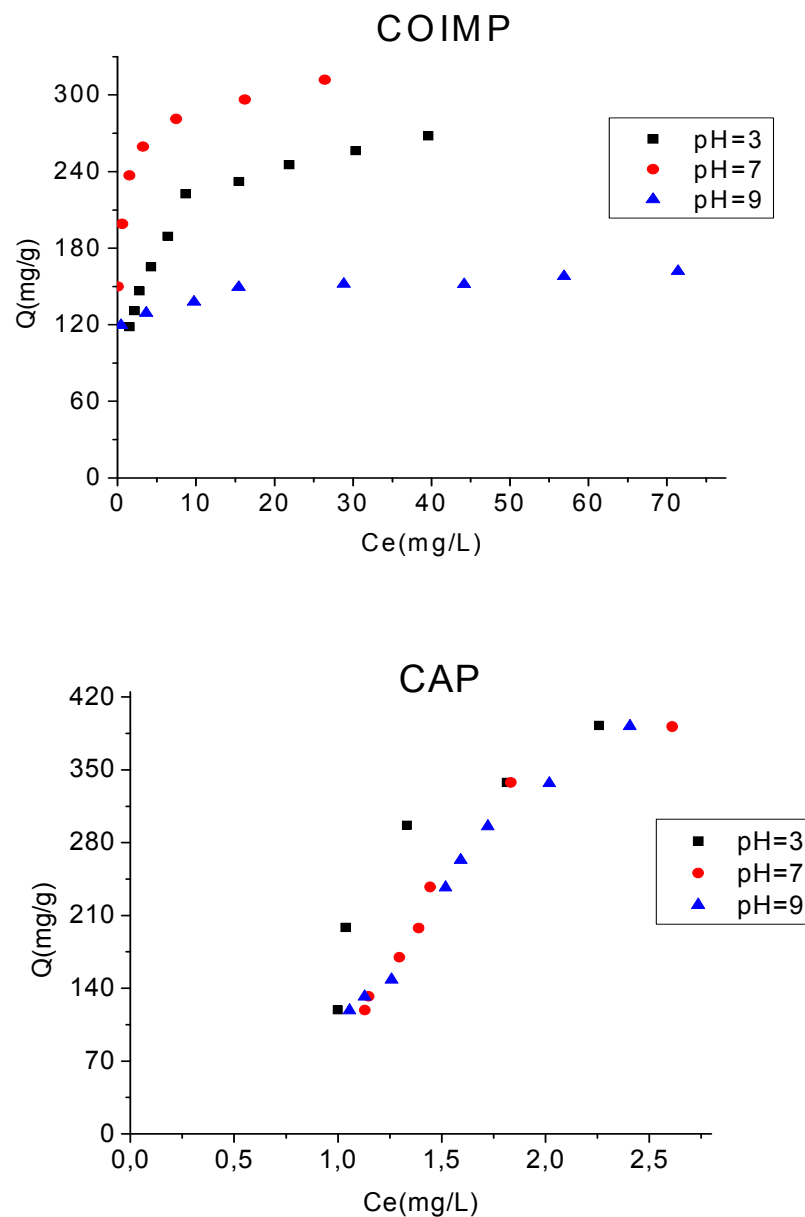


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption à différents pH du VC sur les deux adsorbants utilisés.

Les courbes obtenues montrent que l'adsorption de VC sur COIMP est maximale à pH=7. Ainsi, lorsque le pH du milieu diminue de 7 à 3, la capacité d'adsorption diminue par contre l'adsorption sur la CAP est meilleure environ de pH=9

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type L selon la classification de Giles et al pour les deux colorants sur les différentes fractions de l'adsorbant à différents pH sauf l'isothermes de l'adsorption de BC sur COIMP qui est du type S.

Tableau III.3. Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des deux micropolluants sur COIMP-Al.

Les colorants	pH	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	n	R^2
VC	pH=3	275,454	7,363	0,616	118,58	0,232	0,95
	pH=7	272,457	20,754	0,6847	219,494	0,113	0,98
	pH=9	150,575	0,41	0,979	122,73	0,061	0,956
BC	pH=3	691969,72	$2,847 \cdot 10^{-4}$	0,8045	157,93	1,711	0,92
	pH=7	351643,3	$7,24 \cdot 10^{-4}$	0,7764	243,107	1,315	0,787
	pH=9	604,076	0,506	0,9508	196,953	0,622	0,983

Vu les résultats relatifs à la modélisation des différentes isothermes d'adsorption des deux adsorbats ciblés sur les deux supports adsorbants, nous nous sommes focalisés sur ceux qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélations (R^2).

Tous les résultats de ces tableaux montrent de façon plus claire que le modèle de Freundlich plus représentatif pour le VC avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants ($R^2 > 0,95$).

Les valeurs des paramètres de Freundlich indiquent d'une manière générale que les adsorptions sont favorables pour le BC pour toute la gamme de pH choisi.

Tableau III.4. Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des deux micropolluants sur le CAP.

Les colorants	pH	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg/g)	KL (L/g)	R^2	KF (mg ¹⁻ⁿ Ln /g)	n	R^2
VC	pH=3	241,10	0,0056	0,59	303,26	4,2	-
	pH=7	$1,272 \cdot 10^6$	$4,152 \cdot 10^{-7}$	0,32	1,184	134,139	0,880
	pH=9	$1,278 \cdot 10^{17}$	$1,052 \cdot 10^{-17}$	0,38	1,346	127,499	0,947
BC	pH=3	10017,19	0,018	0,84	0,69	3,544	0,59
	pH=7	566321,87	$2,643 \cdot 10^{-4}$	0,85	2.484	$6,47 \cdot 10^{-4}$	0,635
	pH=9	70509,66	$2,022 \cdot 10^{-4}$	0,88	2,815	$6,99 \cdot 10^{-4}$	0,902

A la lumière des résultats obtenus, il en ressort les remarques suivantes :

- D'une manière générale les deux modèles Freundlich et Langmuir sont représentatifs.
- Dans le cas de l'adsorption du colorant BC sur le CAP, le model de Freundlich est le plus représentatif.
- Les valeurs des paramètres de Langmuir indiquent d'une manière générale que les adsorptions sont favorables pour le VC.

III.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

Dans cette partie essentielle de notre étude, nous nous sommes proposé d'étudier, non seulement, l'effet de l'ajout d'un co-adsorbat sur l'adsorption d'un autre soluté, mais aussi, le comportement de chaque support adsorbant.

Cette partie sera subdivisée en deux sous parties :

- La première qui sera consacrée à l'étude cinétique du mélange binaire, au pH du milieu seulement, a pour objectif principal la détermination des temps de pseudo-équilibre dans le mélange.
- Dans la deuxième sous partie, relative au tracé des isothermes d'adsorption, nous avons examiné l'effet du rapport massique adsorbat/co-adsorbat. Ce dernier est varié selon la gamme suivante : $r = 1/3, 1, 3$.

III.2.2.1. Cinétiques d'adsorption

Tous les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués sur le couple d'adsorbat (BC/VC) en mélanges binaires en utilisant uniquement le rapport massique $r = 1/1$. Quoique ce choix est aléatoire, il nous permet d'examiner les éventuels effets de chaque co-adsorbat sur le temps d'équilibre.

L'étude des cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les différents adsorbants, montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 40 min. D'une manière générale, l'examen comparatif des différents adsorbats montre que les quantités adsorbées de BC sont supérieures à celles de VC.

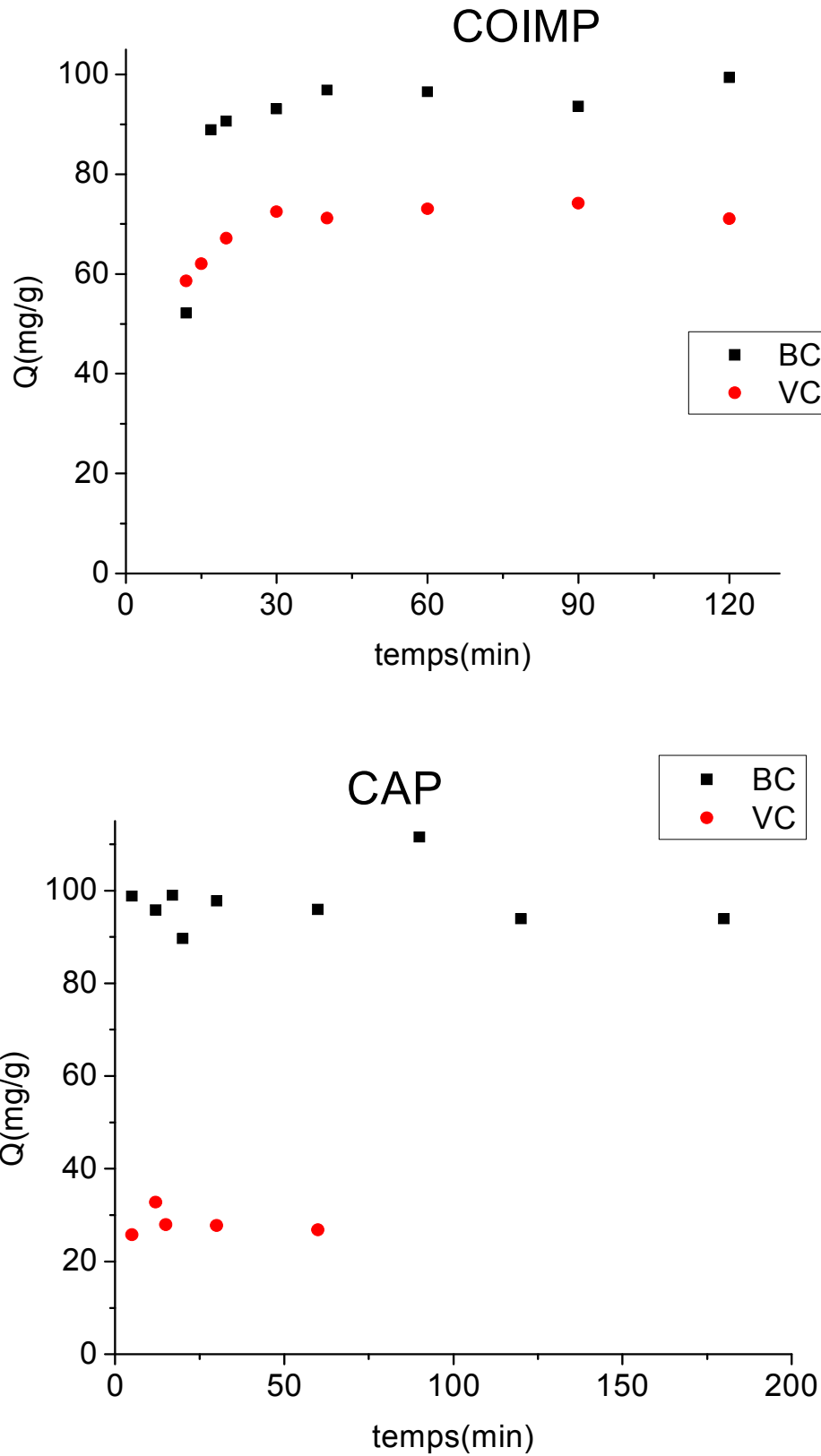


Figure III.10. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.

III.2.2.2. Isothermes d'adsorption

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

Vu le nombre important des expérimentations que nous avons effectuées et les différents résultats qui en découlent, nous nous limiterons à présenter uniquement ceux relatifs aux trois rapports $r=1/3$, 1 et 3.

- **Couple (BC/4-VC)**

L'étude de l'influence du VC comme co-adsorbat en mélange avec le colorant BC sur les supports adsorbants (COIMP-Al, CA) a été effectuée à $\text{pH}=3$.

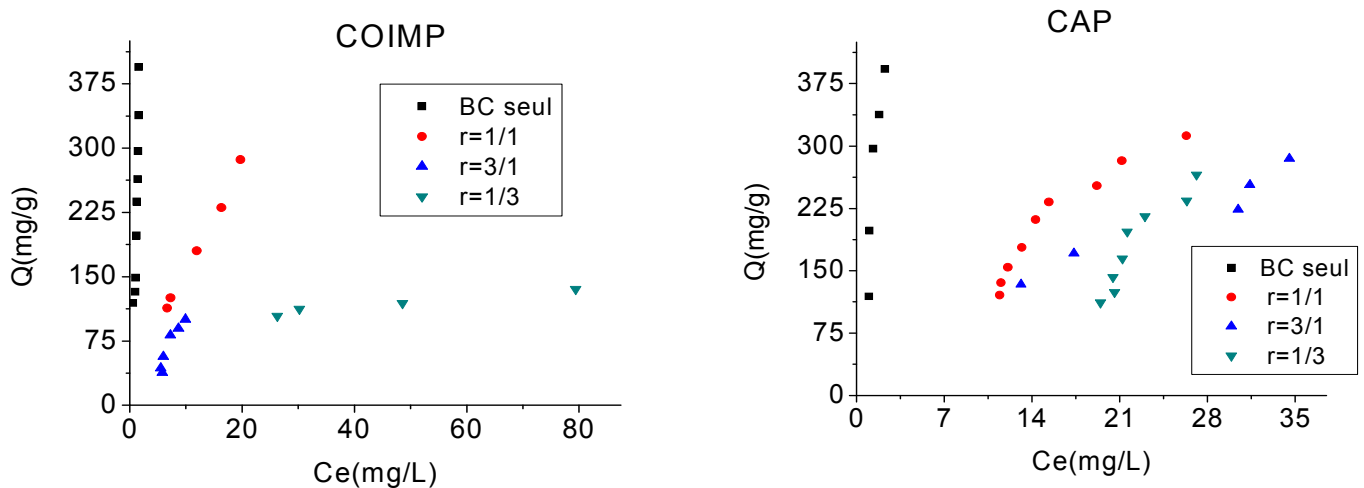


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du VC sur l'adsorption du BC sur le support COIMP-Al à $\text{pH}=3$ et rapport r .

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r=\text{BC/VC}$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple.

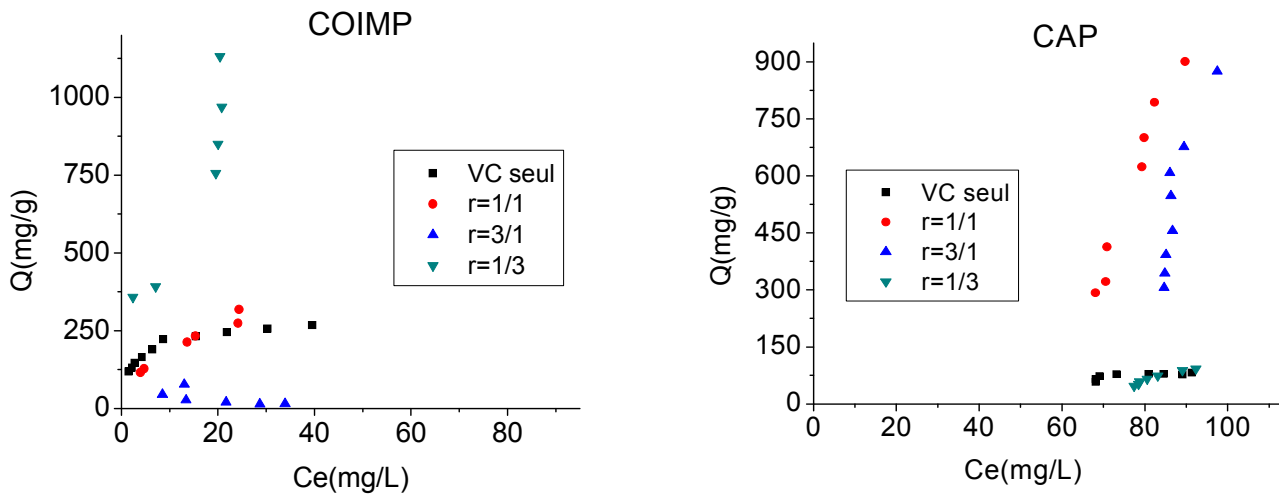


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du BC sur l'adsorption du VC sur le support COIMP-Al à pH=3 et rapport r .

De façon générale, ces courbes montrent que la présence du BC dans le mélange binaire entraîne une augmentation considérable dans les capacités d'adsorption du VC.

CONCLUSION

L'objectif majeur de ce travail était d'abord de réaliser une étude comparative de l'adsorption compétitive en mélanges binaires en utilisant le complexe organo-inorganomontmorillonites sous forme de poudre (COIMP) ainsi que le charbon actif (CAP) pour l'élimination de certains polluants susceptibles de polluer les eaux.

L'étude du comportement des deux adsorbants dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires (adsorption compétitive) nous a permis de conclure aussi les renseignements suivants :

Les résultats des cinétiques d'adsorption en mélange monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 30 min est largement suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre alors qu'il est de l'ordre de 40 min pour le système binaire.

Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant aux pH acide montrent clairement que le BC reste le plus adsorbé sur l'ensemble des matrices adsorbants suivie par les VC. Ces derniers s'adsorbent néanmoins plus fortement en milieu acide. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés.

Dans le cas de l'adsorption en mélange binaire, l'influence du rapport molaire ($r=BC/VC$) a été étudié. En raison des phénomènes d'adsorption compétitive, il a été montré que la capacité d'adsorption diminue quelque soit l'adsorbant (CAP ou COIMP) pour le BC, par contre la capacité d'adsorption de VC augmente.

RESUME

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélange binaire du BC et VC comme polluant modèle sur deux adsorbants argile organophile pontée à base d'aluminium et le charbon actif commerciale. En système monocomposé simple, l'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de **30 min** est suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat pour les deux adsorbants employés. Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption des deux colorants sur l'argile pontée est plus favorable ($Q_{BC} = 395.61$ mg/g et $Q_{VC} = 268.03$ mg/g) par rapport au charbon actif ($Q_{BC} = 392.46$ mg/g et $Q_{VC} = 81.81$ mg/g). Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant deux modèles dont celui de Freundlich qui s'est avéré le plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption de BV et VC.

En mélange binaire de couple d'adsorbat (BC/VC), les isothermes d'adsorption relatives à chaque adsorbat pour l'ensemble des conditions utilisées révèlent que la présence des molécules du VC en système binaire semble gêner l'adsorption de BC. Par contre l'adsorption de VC est fortement améliorée par la présence des molécules BC.

Mots clés: argiles pontées, VC, adsorption compétitive, CAP, BC.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة أنظمة الامتزاز الاحادية (خليط واحد) والثنائية التركيب المتكون من البنفسجي (VC) و الأزرق (BC) كنموذج للملوثات النموذجية للألياف العضوية التي تعتمد على قاعدة الألمونيوم والكربون المنشط التجاري. في النظام الاحادي البسيط أظهرت الدراسة الحركية ان 30 دقيقة من الاتصال كافية للوصول إلى حالة من شبه التوازن من اجل كلا الممتزات على حد سواء. حيث اثبتت نتائج الأيسوثرم للامتزاز أن امتزاز الملونان على الركانز الطين هو أكثر ملائمة ($Q_{BC} = 395,61$ ملغ / غ $Q_{VC} = 268,03$ ملغ / غ) مقارنة بالكربون المنشط ($Q_{BC} = 392,46$ ملغ / غ $Q_{VC} = 81,81$ ملغ / غ). وعلى غرار النتائج المختلفة باستخدام نماذجين بما في ذلك فروندليتش ، الذي ثبت أنه الأكثر ملائمة لتمثيل الأيسوثرم للامتزاز لكل من BC و VC.

و في الخليط الثنائي للزوج (BC / VC) ، امتزاز الأيسوثرم الحقيقي لجميع الشروط تشير إلى أن وجود جزيئات VC في النظام الثنائي تعيق امتزاز BC و العكس عند امتزاز VC حيث تم تحسينه بدرجة عالية و ذلك بوجود جزيئات BC.

الكلمات المفتاحية: أعمدة الطين ، VC ، تنافسية الامتزاز ، CAP ، BC.

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the adsorption of BC and VC (two dyes), as pollutant model, in single and binary systems onto two adsorbents (organophilic pillared clay and activated carbon).

In the single system, the kinetic study reveals that a contact time of 30 min is sufficient to achieve pseudo-equilibrium; state for both adsorbents. The isotherms part show that the adsorption of the two dyes (BC, VC) onto organo-pillared clay ($Q_{BC} = 395.61$ mg/g et $Q_{VC} = 268.03$ mg/g) is better than those obtained for activated carbon ($Q_{BC} = 392.46$ mg/g et $Q_{VC} = 81.81$ mg/g).

The different results were modeled using two models. In which Freundlich one is the best representative.

In a binary system, (BC / VC), the adsorption isotherm of each adsorbate for all used conditions reveals that the presence of VC in binary mixture decreases adsorption of BC. In contrast, adsorption capacities of BC increase the adsorption of VC.

Key words: competitive adsorption, commercial activated carbon, organophilic clay bridged aluminum base, VC, BC.

REFERENCES

1. Errais, E., « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques » thèse de doctorat l'Université de Strasbourg (2011).
2. Alioudch, S., « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux » mémoire de Magister l'Université de MENTOURI – CONSTANTINE (2007).
3. Cheknane, B., « Etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argile pontées et de matériau inerte : application a la mobilité et a l'adsorption dynamique » thèse de doctorat l'Université de Blida, (2010)
4. Zarmane, F., «developement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique» thèse de doctorat l'Université de Blida (2011).
5. Bouras. O., «Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation » thèse de doctorat, université de Limoges (2003).
6. Amirouche, L ., «Etude de pouvoir de sorption de Cuivre (II), du Zinc (III) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet irradiations micro-ondes» Mémoire de magister Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2011).
7. Stoeckli H. F, Carbon, 28, pp 1-6, 1990.
8. Technologies de confiance pour l'environnement, Adsorption/ AC2PE.Doc/ (2009).
9. BLIN. J «Synthèse de charbon actif à partir de biomasse imprégnée » Thèse de doctorat en Co tutelle entre (UTC, France) (2009).
10. BOUZIANE, N «Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » thèse de MAGISTER (2007).
11. BOUCHEMAL F., ACHOUR S. « Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre » pp. 81-89 Larhyss Journal, Biskra, Algérie (2007).

12. MAISON, T « Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles» ÉCOLE CENTRALE DES ARTS (2011).
13. Bouras, O « Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontée a base de bentonite Algérienne » thèse de magistère, Université de Blida, (Algérie) (1992).
14. Le Pluart L., (2002), « 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, institut national des sciences appliquées de Lyon.
15. 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.
16. Bouras, O., « Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
17. Zhu, R., Wang, T., Ge., F. Chen, W., You, Z., «Intercalation of both CTAB and Al13 into montmorillonite» *J. Colloid and Interface Sci.*, 335, (2009), 77–83.
18. Zhu, L., Tian, S., Zhu, J., Shi, Y., « Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation» *J Colloid and Interface Sci.*, 315, (2007), 191–199.
19. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., «Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption» *Chemosphere.* 47, (2002), 711–716.
20. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., «Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite». *Microporous Mater.*, 8, (1997), 141–150.
21. Zielke R.C., pinnavia J.J., «Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxyl-interlayered smectite» *Clays Clay Miner.*, 36, (1998), 403-408.

22. Michot L.J., Pinnavaia, J.J., «Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays», *Clays clay Miner.*, 39, (1991), 634-641.
23. Srinivasan, K.R., Fogler, S.H., «Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects», *Clays clay Miner.*, 38, (1990a), 277-286.
24. Srinivasan K. R., Fogler S. H., «Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions», *Clays Clay Miner.*, 38, (1990 b), 287-293.
25. Montarges E., Moreau A., Michot L. J., «Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay», *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
26. O. Bouras, J. C. Bollinger, M Baudu , H. Khalaf., «Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays», *Appl. Clay Sci.*, 37, (2007), 240-250.
27. O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf., «Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite». *Toxico. Envi. Chem.*, 70, (1999), 221-227.
28. MANOLE CREANGĂ C., « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse Soutenue le 14 mai 2007
29. Fadi AL MARDINI « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles » thèse de doctorat de l'Université de Poitiers 2008
30. B. Cheknane, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel et M., «Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée » *Rev. Energ. Ren. Vol. 9* (2006) 11 - 16
31. Bibek, Dash., «Competitive Adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on Activated Carbon

32. Abiven, D., « Adsorption de pesticides sur charbon actif: acquisition et étude des paramètres d'équilibre et cinétique mise oeuvre du lit fluidisé en continu », thèse de doctorat, Université de RENNES 1, 2002, France.
33. N'guessan Joachim KROU «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » thèse de doctorat Université de Toulouse France.
34. 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.
35. Pirbazari, M., Weber, W.J.Jr., «Adsorption of paradichlorobenzen from water», J.Am. Water .Work Assoc., 76, (1984), 82-84.
36. Singh, S., Yenkie, M.K.N., «Scavenging of priority organic pollutants from aqueous wast using granular activated carbon», J. Chinese Chem. Soc., 53, (2006), 325-334.
37. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., «Adsorption of binary mixtures of cationic dyes», Journal of Dyes and pigments; 76, (2008), 784-791.
38. S. Achour, L. Youcef «élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodiques et calcique » 2003 Université de Biskra, Algérie.
39. Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi « Élimination du colorant basique (Bleu de Méthylène) en solution aqueuse par l'argile de Safi » Journal of Water Science, p. 375-388(2010).
40. Reffas Abdelbaki, « étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés a base du marc de café » Université MENTOURI-C ONSTATINE (2010)

ANNEXE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

BC	: Bleu Cibacète
VC	: Violet Cibacète
CTAB	: Cétyle Triméthyle Ammonium de Bromide
CIA	: Complexe inorgano-argileux
COIA	: Complexe organo-inorgano-argileux
COIMP	: Complexes organo-inorgano-montmorillonite en poudre
CAP	: Charbon Actif en poudre
IRTF	: Infra rouge à transformé de Fourier

ANNEXE B

RESULTATS D'ADSORPTION DE L'INFLUENCE DE CO-ADSORBAT SUR L'ADSORBAT

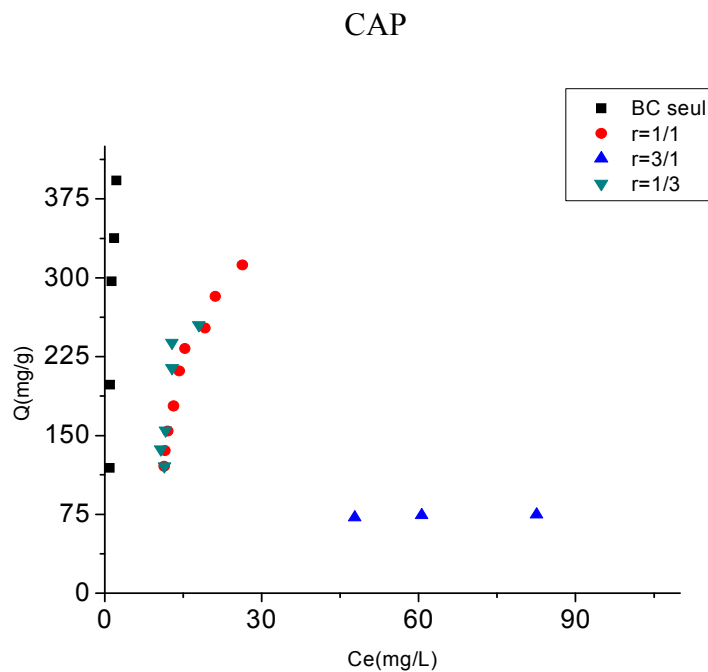
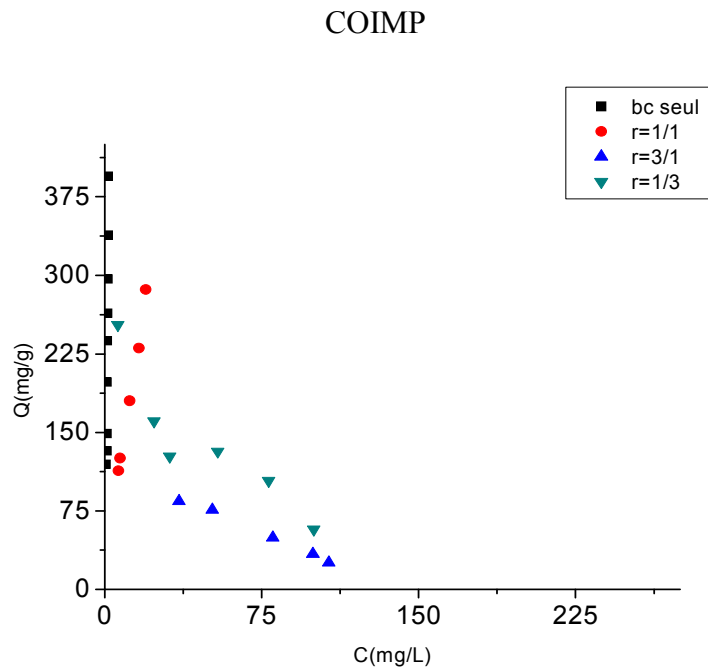


Figure : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du VC sur l'adsorption du BC sur le support COIMP-Al à pH=3 et rapport r .

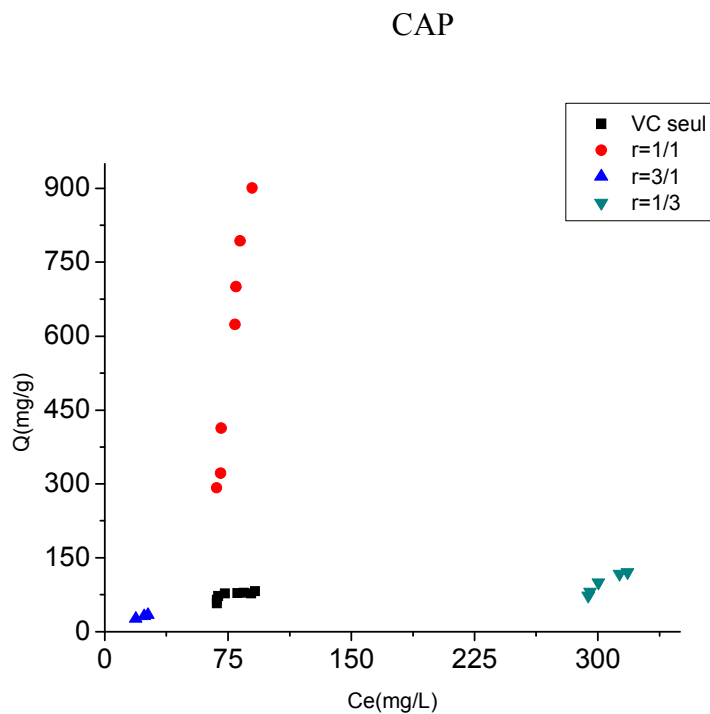
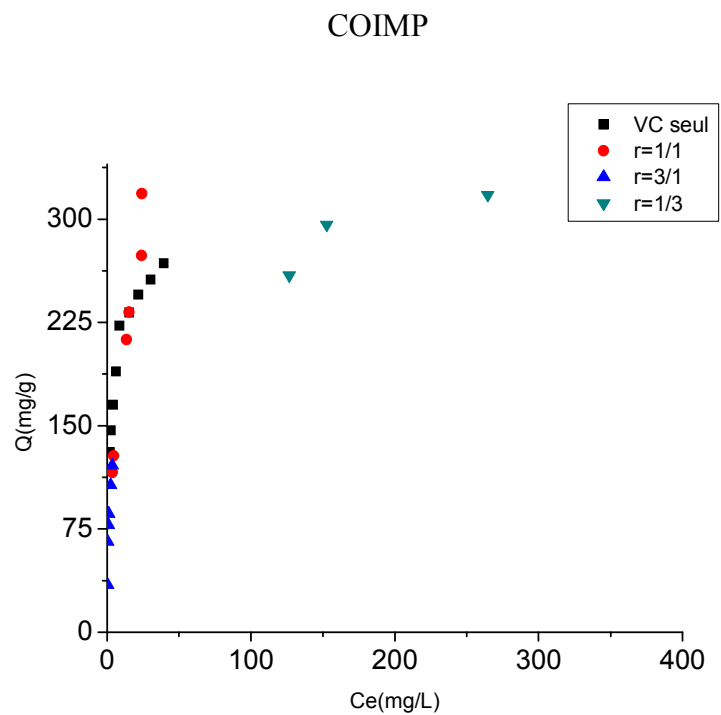


Figure : Isothermes d'adsorption en mélange (BC/VC) montrant l'influence du BC sur l'adsorption du VC sur le support COIMP-Al à pH=3 et rapport r.