

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Technologie des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Elaboration des couches minces à base d'argiles  
modifiées organiques sur supports de verre destinées  
à l'adsorption des polluants organiques.**

Présenté par :

Mr : Jouini Mohamed

Encadré par :

Dr : Zermane Faiza

Copromoteur: Mr Damed Hamoud

Année universitaire 2015/2016

*A mes parents.*

*A mon épouse et mes chers Jumeaux.*

*A mes frères et sœurs.*

*A toute la famille.*

*A tous mes enseignants.*

*En témoignage de véritable reconnaissance et de sincère gratitude.*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة طريقة وسير عملية الادمصاص للمحلول الصبغى أزرق الميثيلين من طرف مواد صلصالية طبيعية وأخرى معدلة من جهة ومعرفة تأثير العوامل الخارجية الرئيسية والمتمثلة في مدة الالتصاق تركيز المحلول الصبغى (أزرق الميثيلين) درجة الحموضة وكذا درجة الحرارة في عملية الامتصاص للمحلول الصبغى (أزرق الميثيلين) على صلصال المونومونورت الصوديومي المعدل. الجزء الاول من هذا العمل يتمثل في تعديل صلصال المونومونورت الصوديومي عضويا وذلك عن طريق ادخال سلاسل المركب العضوي (ستيل ترمثيل امونيوم بروميد) بين طبقات الصلصال المونومونورت الصوديومي. وهاته الاخيرة تم اثباتها بتحليل فيزيائية مطياف الاشعة تحت الحمراء و التحليل العنصري بالاشعة السينية اضافة الى تحليل انحراف اشعة السينية بحيث تم اثبات تفاعل المركب العضوي (ستيل ترمثيل امونيوم بروميد) مع صلصال المونومونورت الصوديومي وكذا اتساع المساحة بين طبقاته. وفي الاخير قمنا بوضع المواد الصلصالية الطبيعية والمواد الصلصالية المعدلة على شكل طبقة او عدة طبقات على مستحلب البيتيم (الاسفلت) فوق دعامة زجاجية ذات ابعاد (50. 28. 0.25)مم ودراسة خاصية الادمصاص على محلول الصبغى أزرق الميثيلين لكل صفيحة وذلك داخل مفاعل مغلق مع الاخذ بعين الاعتبار تأثير العوامل الخارجية المدروسة في الجزء الاول من هذا العمل. كما تم دراسة وحساب المسامية عن طريق برنامج (الصورة ج). لنتحصل على نتائج جد مرضية. ولها أثر كبير على المستوى الصناعي وحماية الطبيعة.

## مفاتيح:

المواد الصلصالية المعدلة أزرق الميثيلين عملية الامتصاص مستحلب البيتيم دعامة زجاجية برنامج (الصورة ج).

## RESUME

L'objectif du présent travail est l'étude du processus d'adsorption en batch d'un colorant bleu de méthylène sur des couches minces à base d'argile naturel et d'autre modifiés avec un liant (émulsion de butime) déposées sur un support de verre d'épaisseur 1.25mm. La première partie du travail est consacrées à la préparation des matériaux argileux modifiés par pontage du CTAB sur l'argile brute et la montmorillonite sodique suivi par une série de caractérisation par des analyses physiques (FTIR, EDX, DRX, DSC et MEB), les résultats de la caractérisation révèlent de très bonne morphologie et caractéristiques adsorptionnelles des supports adsorbants préparés surtout pour les plaques adsorbantes en couche mince. En ce qui concerne les résultats des l'application à l'adsorption du bleu de méthylène sur nos supports nous avons obtenue un rendement d'élimination de l'ordre de 99.36% en batch, l'étude de l'effet de la température et pH montre que les conditions optimales qui ont données les meilleurs efficacités sont  $T=25^{\circ}C$  et  $pH=3$ .

**Mots-clés :** matériaux argileux modifiés, bleu de méthylène, Emulsion de butime, Support de verre, Adsorption.

## ABSTRACT

The objective of work is the study of the process of adsorption of a blue dye of methylene by argillaceous materials naturalness and of other modified in batch thus on a thin layer of the latter grafted on a drinking glass holder thickness 1.25mm with a binder of an Emulsion of butime thickness 0.25 mm .the first part of work is devoted to the preparation of argillaceous materials modified by bridging of the CTAB on rough clay and montmorillonite sodium followed by a characterization by analysis physics FTIR, EDX and DRX the second part relates to the adsorption of the methylene blue on argillaceous materials naturalness (rough and MMT-Na) and of other modifiés(Brute-CTAB and MMT-Na-CTAB to determine the optimum conditions for Temperature (T), pH, Concentration (C(mg/L)), then finally the realization of adsorption on thin layer of the deposit in statics thus in dynamics. The study of deposit on thin layer based on clay (rough and MMT-Na) is characterized by MEB and the calculate made by software Image J, results satisfactory were concluded for working from the system and mathematical model were created.

**Key words:** modified argillaceous materials, methylene blue, Emulsion of butime, drinking glass holder, Adsorption, ImageJ, Mathematical model.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du Département de Chimie Industrielle de l'Université Saad Dahlab-Blida (USDB) et en partie dans un centre technique militaire à (Blida), sous la direction de Mme Zermane Faiza.

Au terme de cette étude, je remercie ALLAH pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Dr Zermane Faiza et Dr CHEknane qui ont dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de mon projet. Je les remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour leurs disponibilités tout au long de la période de la réalisation de mes travaux, du temps et de l'intérêt qu'ils leur ont accordés, des efforts qu'ils ont déployés dans la supervision du déroulement des manipulations, de ses contribution substantielles dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, des encouragements et des conseils qu'il n'ont cessés de me prodiguer.

J'exprime ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux Directeurs des entités de recherches militaires à Alger pour m'avoir accueillis au sein de leurs équipes et à leurs personnels de m'avoir facilité la tâche de mener à bien mes travaux.

Mes remerciements s'adresse également à Monsieur D.Hamoud, de m'avoir accepté dans son laboratoire (CT /Blida) et pour son aide et orientation.

Je tiens aussi à exprimer mes reconnaissances à Monsieur Hacene docteur Habilité au sein du CT/Blida, sur les aides précieuses de tous ce qui concerne les analyses morphologique par microscope électronique à balayage.

Je n'oublie pas tous mes chers amis que j'ai croisés lors de cette aventure et que j'ai partagés avec eux des bons moments, autour d'un café ou d'un repas. Je vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de cette thèse et plus particulièrement: Mme Meriem, Mr Barka Younes, Mr Sadik, Zouhir, Samir, Karim et Bouleryah.....etc.

## Table des matières

### RESUME

### REMERCIEMENTS

INTRODUCTION.....	10
-------------------	----

### Chapitre I : Mise au point bibliographique

I-1-Généralité sur les argiles.....	12
I-1-1-Structure des argiles.....	12
I-1-2-Classification des argiles.....	13
I-1-3-Les argiles modifiées.....	14
I-1-4- les argiles activées.....	14
I-1-5- Les argiles organophiles.....	14
I-1-6-Application des argiles.....	15
I-2-Phénomène d'adsorption.....	15
I-2-1-Introduction.....	15
I-2-2-Cinétique d'adsorption.....	16
I-2-3-Isothermes d'adsorption.....	17
I-2-4-Synthèse bibliographique dans le domaine de l'adsorption sur les argiles.....	21
I-3-Généralité sur la couche mince.....	29
I-3-1-Définition de la couche mince.....	29
I-3-2-L'intérêt des couches minces.....	29
I-3-3-Procédé de fabrication.....	29
I-3-4-Mécanisme de formation d'une couche mince.....	30

### Chapitre II Matériels et Méthodes Expérimentales

II-1-Introduction.....	32
II-2-Méthode de Préparation des supports adsorbants.....	32
II-2-1-Traitement préliminaire de la bentonite brute.....	32
II-2-2-Préparation de la montmorillonite organophite (MMT-CTAB).....	33
II-3-Préparation des plaques adsorbantes.....	34
II-4-Matériels de caractérisations (poudres et plaques adsorbante).....	35
II-4-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	35

II-4-2-La diffraction des rayons X.....	35
II-4-3-Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	36
II-4-4-L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	37
II-4-5-Traitement des plaques adsorbantes par logiciel Image J.....	37
II-5-Application à l'adsorption des poudres adsorbantes.....	38
II-5-1-Introduction.....	38
II-5-2-Cinétique d'adsorption.....	38
II-5-3-Etude des paramètres d'influence sur l'adsorption.....	40
II-5-4-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
II-5-5-Détermination des paramètres thermodynamiques.....	41
II-5-6-Isothermes d'adsorption.....	42
II-6-Application à l'adsorption des plaques adsorbantes.....	43
II-6-1-Détermination de la masse réactionnelle.....	44

### Chapitre III **Résultats et discussion**

III-1-Caractérisation des poudres et plaques adsorbantes.....	45
III-1-1-Caractérisation des poudres adsorbantes.....	45
III-1-2-Caractérisation des plaques adsorbantes.....	52
III-2-Application à l'adsorption des poudres et plaques adsorbantes.....	61
III-2-1-Cinétique d'adsorption .....	61
III-2-2-Isothermes d'adsorption .....	67
III-2-3-Application à l'adsorption des plaques adsorbantes .....	69
Conclusion générale.....	71
Bibliographie.....	70
Annexes.....	79

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

### I. Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>page</b>
<b>Figure I-1:</b> représentation de la structure phyllo silicates	<b>12</b>
<b>Figure I-2 :</b> représentation d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique	<b>13</b>
<b>Figure I-3:</b> Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau Microporeux	<b>17</b>
<b>Figure I-4 :</b> Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques.	<b>31</b>
<b>Figure II-1 :</b> système de raclette pour la déposition du butime sur la lame de verre	<b>34</b>
<b>Figure II-2 :</b> Photo montrant le processus de déposition des matériaux argileux sur la plaque de verre.	<b>35</b>
<b>Figure III-1 :</b> Analyse FTIR des poudres adsorbantes	<b>45</b>
<b>Figure III-2 :</b> Analyse FTIR Zoom pour les vibrations entre 400-550 cm <sup>-1</sup>	<b>46</b>
<b>Figure III-3 :</b> Analyse FTIR Zoom pour les vibrations entre 920 cm <sup>-1</sup>	<b>47</b>
<b>Figure III-2 :</b> Analyse élémentaire EDX pour l'argile brute	<b>48</b>
<b>Figure III-3 :</b> Analyse élémentaire EDX pour l'argile brute-CTAB	<b>48</b>
<b>Figure III-4 :</b> Analyse élémentaire EDX pour MMT-Na	<b>49</b>
<b>Figure III-5 :</b> Analyse élémentaire EDX pour MMT-Na-CTAB	<b>49</b>
<b>Figure III-6 :</b> Résultats DRX des poudres adsorbantes	<b>50</b>
<b>Figure III-7 :</b> Courbes de l'analyse Différentielle thermique du (Brute-CTAB et MMT-Na-CTAB)	<b>51</b>
<b>Figure III-8 :</b> Image par MEB de l'argile brute déposé sur le support de verre	<b>52</b>
<b>Figure III-9:</b> Image par MEB de l'argile brute-CTAB déposé sur le support de verre	<b>53</b>
<b>Figure III-10 :</b> Image par MEB du MMT déposé sur le support verre	<b>53</b>
<b>Figure III-11 :</b> Image par MEB du MMT-Na-CTAB déposé sur le support de verre	<b>54</b>
<b>Figure III-12:</b> Image (MEB) du dépôt Brute –CTAB pour la cartographie	<b>55</b>
<b>Figure III-13 :</b> La Cartographie Elémentaire du dépôt Brute –CTAB	<b>55</b>
<b>Figure III-14 :</b> Image (MEB) du dépôt MMT-Na –CTAB pour la cartographie	<b>56</b>
<b>Figure III-15 :</b> La Cartographie Elémentaire du dépôt MMT-Na –CTAB	<b>56</b>
<b>Figure III-16 :</b> Analyse élémentaire EDX du dépôt (Brute-CTAB) sur le support de verre	<b>57</b>
<b>Figure III-17 :</b> Analyse élémentaire EDX du dépôt (MMT-Na-CTAB) sur le support de verre	<b>57</b>
<b>Figure III-18 :</b> Image présentant la texture en trois dimensions du dépôt (Brute-CTAB)	<b>58</b>
<b>Figure III-19 :</b> Image présentant la texture en trois dimensions du dépôt (MMT-Na-CTAB)	<b>59</b>
<b>Figure III-20 :</b> Etude statistique de la granulométrie de la plaque adsorbante à base (MMT-Na-CTAB)	<b>60</b>
<b>Figure III-21 :</b> Etude statistique de la granulométrie de la plaque adsorbante à base (Brute-CTAB)	<b>60</b>

<b>Figure III-22</b> : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par MMT-Na-CTAB	<b>62</b>
<b>Figure III-23</b> : Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par (MMT-Na-CTAB)	<b>63</b>
<b>Figure III-24</b> : Courbe [ $Q_{ads}=f(t)$ ] déterminant l'influence de la concentration du bleu de méthylène sur le processus d'adsorption	<b>65</b>
<b>Figure III-25</b> : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur MMT-CTAB différentes valeur du pH.	<b>66</b>
<b>Figure III-26</b> : les isothermes d'adsorption des poudres adsorbantes	<b>68</b>

## II. Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>page</b>
<b>Tableau I-1</b> : Principaux Types des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles.	<b>18</b>
<b>Tableau II-1</b> : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997)	<b>32</b>
<b>Tableau II-2</b> : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF, 1997)	<b>32</b>
<b>Tableau III-2</b> : les distances basales d ( $A^\circ$ ) pour chaque type d'argile étudié	<b>51</b>
<b>Tableau III-3</b> : Etude de la distribution des diamètres des particules d'argiles déposées	<b>60</b>
<b>Tableau III-4</b> : variation de la quantité adsorbée par rapport à la température à $t=15mn$	<b>62</b>
<b>Tableau III-5</b> : Modélisation de la vitesse de la réaction	<b>63</b>
<b>Tableau III-6</b> : les constantes de diffusion pour chaque phase	<b>64</b>
<b>Tableau III-7</b> : les paramètres thermodynamiques $\Delta S$ , $\Delta H$	<b>64</b>
<b>Tableau III-8</b> : tableau montrant l'efficacité d'adsorption pour chaque concentration du bleu de méthylène	<b>65</b>
<b>Tableau III-9</b> : Tableau montre le processus d'adsorption selon les charges adsorbant-adsorbat	<b>67</b>
<b>Tableau III-10</b> : Modélisation des isothermes d'adsorptions des poudres adsorbantes	<b>69</b>
<b>Tableau III-11</b> : les coefficients de corrélation $R^2$ des courbes de tendances pour chaque type d'argile étudiés	<b>69</b>
<b>Tableau III-12</b> : paramètres d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile déposée	<b>70</b>

## Introduction

La production des eaux usées industrielles et urbaines, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoque une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu par plusieurs polluants et génère de nombreuses maladies hydriques. Les substances organiques (pesticides, médicaments, colorants, solvants..) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l. Leur présence doit toujours être prise en considération car elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisent par chloration à des composés organohalogénés souvent toxiques. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer les rejets organiques ; comme la filtration sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse), la précipitation chimique, l'échange d'ions et la méthode électrochimique. L'adsorption sur les argiles a aussi prouvé son efficacité. Comme dans le cas de l'utilisation de la bentonite [1] ou du Kaolin [2].

Pour cette raison s'inscrit notre travail qui a pour but de construire un support d'argile modifiée efficace pour éliminer un colorant industriel ; à cet effet nous avons utilisé les argiles comme un produit de base vu sa disponibilité, son traitement facile, naturel et ne présente aucune toxicité. Les études actuelles se concentrent sur la modification des argiles destinées à l'adsorption des polluants organiques. C'est pour cette raison que notre travail est consacré vers la dépollution des produits organiques en modifiant l'argile organiquement par pontage du CTAB (cétyl triméthyle ammonium bromide) et par la suite nous procédons à la déposition sur couche mince de l'argile modifiée sur un support de verre par l'intermédiaire d'un liant (émulsion de butime).

Afin d'organiser notre mémoire, nous l'avons divisé en trois parties distinctes :

Un premier chapitre relatif à une synthèse bibliographique actualisée sur les argiles modifiées, l'adsorption et les procédés des couches minces.

La seconde partie sera consacrée à la présentation des matériels et des méthodes utilisées pour la préparation de l'argile modifiée ainsi que les plaques adsorbantes. De plus les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices adsorbantes, la quantification des solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront, eux aussi, présentés.

La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats relatifs à :

- Caractérisation des supports adsorbants par (FTIR, DRX, EDX, DSC, MEB et analyse par image J.).
- Testes d'adsorption en réacteur discontinu , en étudiant les facteurs qui peuvent influencé le processus d'adsorption comme la température , pH et la concentration en polluant ,ces tests ont été réalisé sur la poudre d'argile ,argiles modifiée ainsi que ces support en couches minces .
- une modélisation des résultats à été réalisée aussi.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus ainsi quelques recommandations pour la poursuite de cette étude.

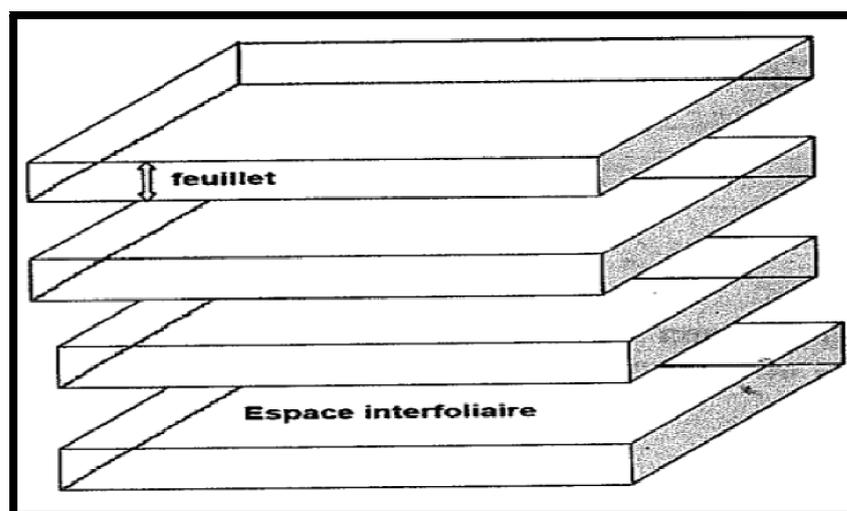
## CHAPITRE I. GENERALITE SUR LES ARGILES ET PHENOMENE D'ADSORPTION

### I-1-Généralité sur les argiles

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [3]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale  $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$ .

### I-1-1-Structure des argiles :

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associer des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [4], par ailleurs les études en montres aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfollière ou un espace interlamellaire.



**Figure I-1:** représentation de la structure phyllo silicates

### ❖ Couches tétraédriques

Les couches tétraédriques sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , et  $\text{Fe}^{3+}$

### ❖ Couches octaédriques

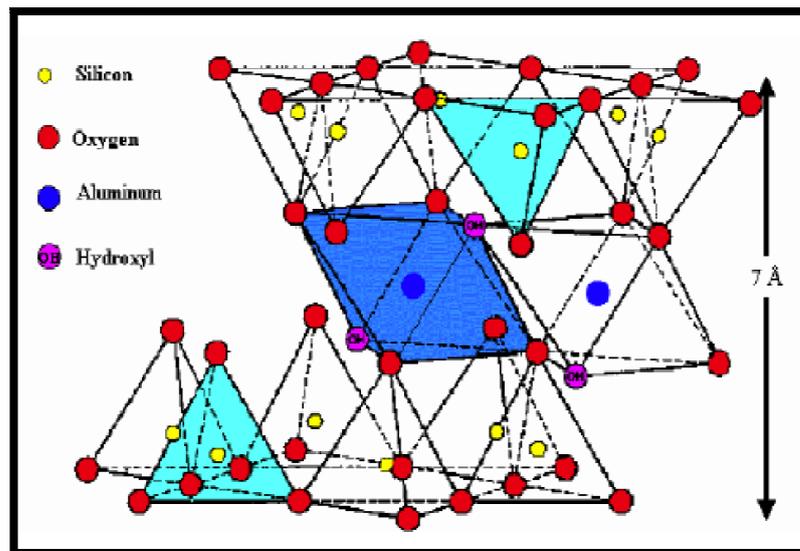
La couche octaédrique est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

#### ➤ Caractère di-octaédrique

Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents.

#### ➤ Caractères tri-octaédrique

Trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents comme les montre la figure I-2 suivante :



**Figure I-2** : représentation d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique

### I-1-2-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 quatre groupes [5].

- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates[6].

### **I-1-3-Les argiles modifiées :**

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbants, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

### **I-1-4- Les argiles activées**

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, [7,8] il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  par les  $H^+$ ). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure. [9] Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques. [10, 11].

### **I-1-5- Les argiles organophiles**

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire

rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption. [12]

### **I-1-6-Application des argiles :**

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géomembranes) et aussi dans la rétention des radios éléments.

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions [13].

## **I-2-Phénomène d'adsorption**

### **I-2-1-Introduction**

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption.

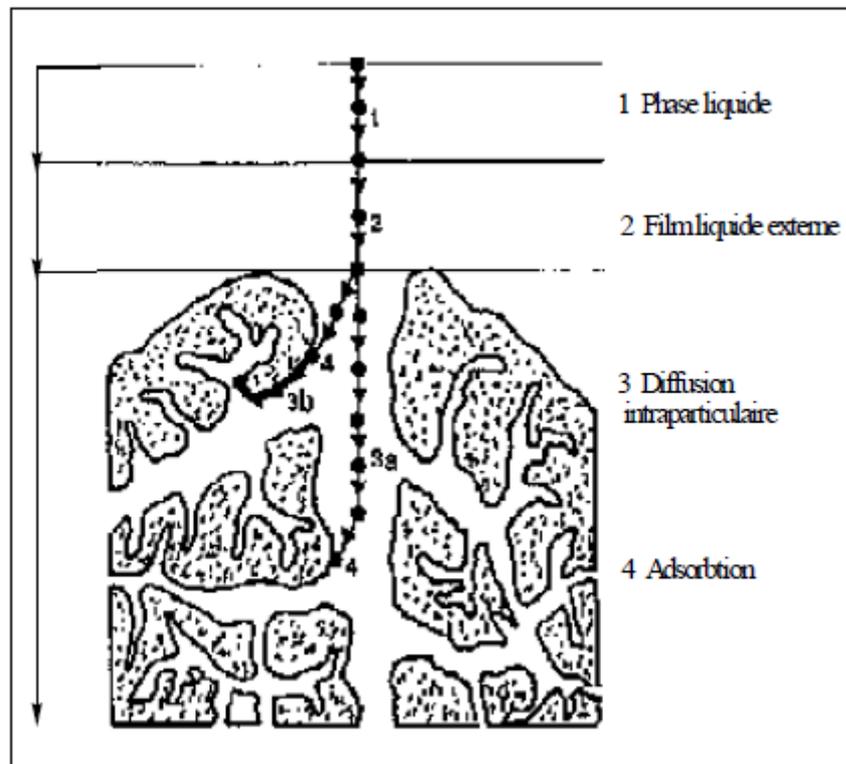
Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption chimique (ou chimisorption) [14] qui est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [15],

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [16]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. 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 chimisorptions faibles.

### **I-2-2-Cinétique d'adsorption**

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure I-3, fait intervenir les étapes suivantes :

- **1ère étape** (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- **2ème étape** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).
- **3ème étape** la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_S$ ).
- **4ème étape** l'adsorption des solutés sur les sites de l'adsorbant.



**Figure I-3:** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau Microporeux; [17].

### I-2-3-Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [18]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux

➤ **Classification des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) voir la figure ci-dessous :

**Tableau I-1** : Principaux Types des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles.

Types ou groupes principaux	Groupe				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C					

- ❖ Les courbes du type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.
- ❖ Les courbes de type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.
- ❖ Les courbes de type H s'obtiennent lorsqu'il y a chimie-sorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

➤ **Modélisation des isothermes d'adsorption des poudres adsorbantes :**

▪ **Calcul de la 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:

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

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

#### ▪ **Isotherme de Langmuir**

L'équation du modèle de Langmuir (*Langmuir 1916*) initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant[19]. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \dots \dots \dots \text{Eq-I-2}$$

Où :

b : le coefficient d'adsorption à l'équilibre (L/g)

Q<sub>max</sub> : la quantité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle (mmol/g ou mg/g)

C<sub>e</sub> : la concentration à l'équilibre (mmol/L ou

mg/L) et Q<sub>e</sub> : la quantité fixée à l'équilibre en (mmol/g ou mg/g)

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{b \times Q_{max} \times C_e} \dots \dots \dots \text{Eq-I-3}$$

### ▪ Isotherme de Freundlich

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption (**Freundlich 1906**). Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations. Ce modèle ne prédit aucune saturation de la surface de l'adsorbant par le soluté, donc un recouvrement infini de la surface de l'adsorbant, indiquant une adsorption en multicouches (**Donat et coll. 2005**). Le modèle de Freundlich suppose que si la concentration du soluté en solution ( $C_e$ ) est élevée à la puissance  $1/n$ , la quantité adsorbée étant  $q_e$ , donc  $Q_e / C_e^{1/n}$  est un constant pour une température donnée [20]. L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{Eq-I-4}$$

Où

$K_f$  : est la constante de Freundlich traduisant la capacité d'adsorption en mmol/g ou en mg/g,

$n$  : représente l'intensité d'adsorption adsorbat-adsorbant, et peut indiquer la réversibilité de l'isotherme d'adsorption, pour  $n = 0$  système irréversible, pour  $1 > n > 0$  le système est favorable et pour  $n > 1$  le système est non favorable.

L'équation précédente peut être arrangée sous sa forme linéaire pour donner :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{\ln(C_e)}{n} \dots \dots \dots \text{Eq-I-5}$$

### ▪ Modèle d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Sa relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation :

$$\ln\left(\frac{Q}{C_e}\right) = \ln(KQm) - \frac{Q}{qm} \dots \dots \dots \text{Eq-I-6}$$

Où :  $K$  est le constante d'élovitch.

▪ **Modèle de Tempkin**

L'équation de l'isotherme de Tempkin (*Tempkin et Pyzhev 1940*) contient un facteur qui prend en compte les interactions adsorbat- adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée décroît linéairement avec le taux de recouvrement de l'adsorbant à cause des répulsions adsorbat-adsorbat et que l'adsorption consiste en une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale (*Kavitha et Namasivayam 2007*). En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. Le modèle de Tempkin est souvent représenté par la relation suivante (*Aharoni et Sparks 1991*) :

$$Q_e = B_T \times \ln(A_T) + B_T \times \ln(C_e) \dots \dots \dots \text{Eq-I-7}$$

Où :

$$B_T = \frac{R \times T}{b_T} \dots \dots \dots \text{Eq-I-8}$$

La constante  $B_T$  est reliée à l'énergie de l'adsorption,  $R$  : constante des gaz parfaits,  $T$  : température en °K ;  $A_T$  : représente la constante de liaison à l'équilibre (L/g) correspondant à l'énergie de liaison maximale (*Pearce et coll. 2003*). Le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$  permet la détermination des constantes de Tempkin.

**I-2-4-Synthèse bibliographique dans le domaine de l'adsorption sur les argiles**

Plusieurs études sont publiées concernant l'adsorption de ces polluants par les argiles, nous nous proposons de présenter en revue, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine, parmi ces études, on cite : Un des premiers articles publié fut celui de Smith, 1934 où il étudia l'interaction des argiles avec la nicotine. Cependant, les propriétés adsorbantes de matières organiques des argiles étaient connues par l'homme approximativement 7000 ans avant JC. [21]

Des résultats publiés aussi sur les argiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et col, 1962 [22] ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines), ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe d'avantage ces produits par rapport aux deux autres matrices. Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi 1995, Lebek et Wardyslaw 1996, Choi et Cho 1996, se sont intéressés de leur côté

à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. [23,24]

Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles. Plus tard, Yariv et Heller, 1970 [25] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites. Des travaux publiés sur l'application des montmorillonites organophiles dans l'adsorption de polluants organiques tel que les chlorophénols ont montré une grande affinité adsorbant-adsorbat (Mortland et al 1986, Boyd et al 1988, Lee et al 1990, Michot et Pinnavaia 1991, Jaynes et Vance 1996,1999). [21]

Koh et Dixon, 2001 étudièrent l'adsorption du benzène, du toluène et du phénol sur des montmorillonites, des zéolites et des séricites organophiles. Leur conclusion était que le benzène, le toluène et le phénol avaient des capacités à s'adsorber sur ces matériaux suivant l'ordre montmorillonite > zéolites > séricites. Autres études menées par Lee et col 2001, [26] sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète VC, orange OR et rouge phénolique RP) par emploi de montmorillonites intercalées par des halogénures de cétylpyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP. Le Pluart et col, 2002 [27] ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkyl ammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organosilanes (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques, évaluer la quantité intercalée et proposer un mécanisme sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite. De leur côté Yilmaz et col, 2004 [28] ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyleammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol. L'adsorption du 2,4-dichlorophénol (DCP) a été faite sur des montmorillonites sodiques échangées avec les monoalkyls (Dodécyltriméthylammonium et l'octadécyltriméthylammonium) et les dialkyls (didodécyltriméthylammonium et dioctadécyltriméthylammonium) bromure par Witthuhn et al en 2005. [29] La modification a été faite en utilisant entre 35 et 89 % de la CEC de la

montmorillonite. Les résultats montrent que les isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires, ce qui indique que le mécanisme de partition n'est pas le seul impliqué dans le processus. La montmorillonite modifiée avec le dialkylammonium révèle des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles pour le DCP. Les auteurs ont observé aussi une dégradation complète du DCP et ont montré que ces argiles organophiles sont d'excellents adsorbants de chlorophénols. A.Özcan et al. 2007 [30] ont concentré leurs travaux sur l'élimination d'un colorant synthétique de textile: le bleu réactif 19(BR19) par adsorption sur la bentonite modifiée avec un surfactant cationique (bromure de dodécyltriméthylammonium) en fonction du pH, de température et du temps de contact. Ils ont constaté que la meilleure adsorption de BR19 est à pH=1.5, les modèles de diffusion intraparticule et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption. C.-H. Weng et al 2007 [31] ont étudié l'adsorption de Cu (II) sur l'argile activée, cette étude a montré que la vitesse d'adsorption de Cu (II) était rapide et plus de 90% de la quantité de Cu (II) adsorbée est produite dans les premières minutes. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et du pH. La cinétique d'adsorption a été mieux décrite par le modèle de pseudo second ordre et le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Dans un travail récent de Suguna Lakshmi et col, 2007, [32] la bentonite a été modifiée avec l'héxadécyl-ammonium, l'héxadécyl-phosphonium et le triphénylphosphonium dans le but de synthétiser de nouveaux bentonites/époxyanocomposites. Les bentonites modifiées par les phosphoniums ont montré des propriétés de résistance thermique intéressantes par rapport aux bentonites modifiées par les ammoniums. Adnan Özcan et col, 2007 [33] ont utilisé une bentonite modifiée par le bromure de dodécyltriméthyle ammonium dans l'adsorption d'un colorant textile (Bleu 19), la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 206 mg/g. Bouberka et col, 2007 [34] ont préparé une bentonite modifiée par le bromure de cétyltriméthyle, ils ont montré que la capacité d'adsorption de cette bentonite modifiée vis-à-vis du colorant de Benzopurpurin 4B (Rouge 2) augmente de 109,89 à 153,84 mg/g avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C. De leur côté, Müjde Altunlu et col, 2007 [35] ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite à piliers d'aluminium en utilisant comme modèle de polluants le phénol et le 2-chlorophénol. Ils ont montré que l'adsorption du phénol est plus importante lorsque les rapports OH-/Al<sup>3+</sup> et Al<sup>3+</sup>/bentonite sont plus importants, par contre pour l'adsorption du 2-chlorophénol, ces rapports OH-/Al<sup>3+</sup> et Al<sup>3+</sup>/bentonite n'ont aucune influence. L'adsorption du bleu de

méthylène en solution aqueuse sur la montmorillonite a été étudiée par C.A.P. Almeida et al 2008. [36] Ils ont trouvé que le processus d'adsorption est endothermique, les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

En 2008, Sennour et al [37] ont étudié l'adsorption du chlorobenzène sur une bentonite modifiée par activations chimique et thermique (100-500°C). La montmorillonite modifiée par activation thermique a montré une capacité d'adsorption plus forte que la montmorillonite chimiquement activée. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  ont été calculés, le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Le modèle de Freundlich décrit les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption.

Steudel et al, 2009 ont mis en contact une montmorillonite avec de l'acide sulfurique 5 fois molaire (5M) à 80°C pendant 90 heures. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le minéral ne présente aucune cristallinité, il devient complètement amorphe après ce traitement. L'élimination de Pb<sup>+2</sup> par le kaolin modifié avec 25% (P/P) de sulfate d'aluminium et le kaolin non modifié ont été étudiés par Ming-qin et al, 2009. [38] Les résultats montrent que la quantité de Pb<sup>+2</sup> adsorbée sur le kaolin modifié (20 mg/g) est quatre fois grande que celle adsorbée sur le kaolin non modifié (4,2 mg/g), donc le kaolin modifié peut être utilisé comme adsorbant pour l'adsorption de Pb<sup>+2</sup> des eaux usées. Autres études menées par B.K. Nandi et al. 2009, [39] sur le traitement des eaux polluées par des colorants cationiques (le vert brillant) par le kaolin. L'adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de vert brillant, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. L'étude a conclu que le processus d'adsorption a été influencé par le pH de solution, les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption. Y. Ma et al.2010 [40] et H. He et al. 2010 [41] ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles, ces adsorbants ont été caractérisés par différentes analyses, DRX et IRTF. L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaîne ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

K.S.Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien.2010 [42] ont montré que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur des argiles modifiées par activation avec l'acide,

l'échange cationique et la calcination est de pseudo second ordre et endothermique. Il était plus favorable à une augmentation plus élevée du pH de la solution et de la température (de 30 à 50°C).

Y. El Mouzdahir et al 2010, [43] se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant basique (le bleu de méthylène BM) sur une argile modifiée thermiquement (300°C, 2h) et chimiquement par l'acide nitrique (0.5 mol/dm<sup>3</sup>). La capacité d'adsorption de l'argile brute est de 350 mg/g, après l'activation thermique et chimique par l'acide nitrique, la capacité d'adsorption augmente jusqu'à 500 mg/g. Plusieurs modèles ont été utilisés : Freundlich, Langmuir et Toth, le modèle de Toth est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

C.O. Ijagbemi et al. 2010 [44] ont étudié l'élimination du Ni<sup>+2</sup> en solution aqueuse sur une montmorillonite sodique calcinée (Na-MMT) et une montmorillonite activée par l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A-MMT) en fonction du pH, la concentration initiale d'ions métalliques et le temps de contact. Ils ont constaté que l'équilibre a été atteint après un contact de 230 min. Pour la Na-MMT, le modèle de Redlich–Peterson est le meilleur modèle, par contre, pour la A-MMT, le modèle de Dubinin–Radushkevich est le meilleur modèle parmi les modèles utilisés. Le modèle de pseudo second ordre est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. L'élimination des ions métalliques de cuivre Cu<sup>+2</sup> en solution aqueuse sur la montmorillonite intercalée par le 2-oxyhydrazino-N-(2-méthylène-yl-hydroxy phényle) pyridinium chloride (MMT-OMHP) a été étudié par Khaled S, Abou-El- Sherbinia, Mohamed M. Hassanien, 2010. [45] Les résultats ont montré que la quantité d'adsorption des ions métalliques Cu<sup>+2</sup> est fortement affecté par l'augmentation de pH (de 3 jusqu'à 8), la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 119 meq/100 g.

Dans des études récentes, Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 [46] ont utilisé une montmorillonite activée (MtA) par l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'adsorption du 2, 4, 5- trichlorophenol (2, 4,5-TCP). Cette adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de TCP, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée de TCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TCP et le temps de contact et diminue avec l'augmentation de la température et du pH de la solution. La valeur de l'énergie d'activation

est de l'ordre de 47,7 kJ/mol, montre que l'adsorption est assignée à une physisorption. La cinétique d'adsorption a été décrite par le modèle de pseudo second ordre.

M. Borisover et al. 2011 [47] ont étudié l'adsorption de l'As(V) et As(III) sur des bentonites organophiles, les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des bentonites modifiées étaient 0.288 mg/g pour As(V) et 0.102 mg/g pour As(III), qui étaient beaucoup plus élevés par rapport à la bentonite non modifiée (0.043 pour As(V) et 0.036 mg/g pour As(III)). Le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. Y. Zhou et al. 2011 [48] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption du 2,4, dichlorophénol (2,4-DCP) sur trois bentonites modifiées avec des surfactants organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte a été égale à 281.8 mg/g à 30°C, l'isotherme et la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de pseudo second ordre. L'adsorption du bleu de méthylène sur une bentonite calcique activée avec l'HCl (BCa) à 90°C pour 16 h a été réalisée par N.Yener et al en 2012. [49] Ils ont constaté que la composition chimique, la cristallinité, la minéralogie et la structures des pores peuvent être changés selon le rapport HCl/BCa. Autres études menées par M.F. Abou Taleb et al. 2012 [50] sur le traitement des eaux polluées sur le complexe [alginate calcique/montmorillonite organophile (AC/MMTO)], ils ont trouvé que l'adsorption maximale a été obtenue à pH=2, le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Les résultats ont montré aussi que la montmorillonite organophile peut être un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants anioniques.

Manjot Toor, Bo Jin, 2012 [51] étudièrent l'adsorption du Rouge Congo (RC) sur trois adsorbants à base de montmorillonite : une montmorillonite modifiée par le traitement thermique (TA), une montmorillonite modifiée par l'activation avec l' HCl (0.1 M) à 30°C(AA) et une montmorillonite modifiée par la combinaison entre les deux traitements (ATA). L'étude a conclu que la montmorillonite ATA possède une grande capacité d'adsorption (d'environ 95%) par rapport aux deux autres matrices.

En 2013, M.S.U. Rehman et al [52] ont étudié l'adsorption du vert brillant sur une argile rouge AR (surface spécifique 100.3 m<sup>2</sup>/g, volume poreux 0.88 cm<sup>3</sup>/g, diamètre des pores 148.2 °A) en fonction de pH, de concentration initiale de vert brillant, de température, de masse de l'adsorbant et de temps de contact. Les résultats expérimentaux indiquent que la

capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 125 mg/g, l'isotherme d'adsorption a été décrite par plusieurs modèles: Langmuir ( $R^2 = 0.993$ ), Freundlich ( $R^2 = 0.997$ ), Hansley ( $R^2 = 0.997$ ) et Redlich–Peterson ( $R^2 = 0.999$ ). Le modèle de pseudo second ordre est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du vert brillant. L'adsorption du vert de malachite a été étudiée par S. Arellano-Cárdenas et al. 2013 [53] sur une montmorillonite organophile qui a été préparée par l'intercalation du surfactant cationique (bromure de hexasétyltriméthylammonium). L'adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale du colorant, la température et le temps de contact. La montmorillonite organophile a montré une affinité élevée du colorant (99.6%) dès les faibles concentrations en colorant (60 mg/l à pH=6 et T=25°C). Les données d'équilibre ont été bien adaptées par le modèle de Langmuir.

H. Zaghouane-Boudiaf, Mokhtar Boutahala, Sousna Sahnoun, Chafia Tiar, Fatima Gomri. 2014 [54] étudièrent l'adsorption du 2,4,5 trichlorophénol (TCP) sur la surface des bentonites activées avec l'acide sulfurique à 90°C et échangées avec un ensemble de quatre bromures d'alkyltriméthylammonium (alkyl = C12, C14, C16 et C18). Ils ont constaté que le traitement avec l'acide augmente l'espacement basal d001 de 13.3 à 13.84 Å, le d001 augmente plus de 13.84 à 21.50 Å avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été bien décrites par les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir.

F. Rasouli et al. 2014 [55] ont étudié les propriétés d'adsorption d'une montmorillonite modifiée par l'activation avec l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis l'organophilisation par le bromure de cétyltriméthylammonium. Ils ont montré que la montmorillonite modifiée est un adsorbant très efficace dans l'adsorption des colorants réactifs et que l'efficacité maximale de décoloration a été réalisée aux conditions optimales de l'activation : la température de 50°C, la concentration d'acide sulfurique de 3.6 M et le temps de contact de 2.2 h.

Une revue bibliographique a été attribuée par H. He et al en 2014 [56] concernant les argiles organophiles et les cations d'ammonium quaternaire dans le but principal de donner une vue sur l'ensemble des propriétés de la montmorillonite organophile, leur synthèse et leur application dans les traitements des eaux usées. La relation qui se trouve entre la

capacité d'échange cationique de la montmorillonite (CEC) et l'espace basal des argiles organophiles qui dépend de la nature et de la concentration des cations d'ammonium quaternaire (CAQ).

M. Auta, B.H. Hameed 2014, [57] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de bleu de méthylène sur une nouvelle classe d'argiles à base de chitosan ayant un grand pouvoir de rétention des composés organiques. Ils ont constaté que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et le pH de la solution, une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ce qui indique que ces adsorbants peuvent être utilisés avec succès pour l'enlèvement de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses.

Au cours de l'année 2015 Guesmi et al[55] a travailler sur l'adsorption croisé du bleu de méthylène et chrome de la bentonite activé en trouvant une cinétique d'adsorption qui montre que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteint Après 10 min d'adsorption. Les conditions optimales ont été trouvées à un pH de 6 et 5 pour Cr (III) et bleu de méthylène. Des modélisation de cinétique et isothermes ont été bien réalisé et prouvés.

Une étude par le laboratoire de Génie chimique et valorisation des Ressources (UAE/L01FST), Faculté des Sciences et Techniques de Tanger [57,56], Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc. Au cours de l'année 2016 qui porte sur la purification et la modification chimique d'une argile marocaine dans le but d'améliorer ses propriétés structurales et texturales. Les échantillons purifiés et modifiés ont été caractérisés par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), la spectroscopie d'Emission Atomique (ICP-AES), la diffraction des rayons X (DRX) et l'Analyse Dispersive en Energie (EDS). Les propriétés texturales, SBET et la distribution des tailles des pores ont été déterminées par physisorption de N<sub>2</sub> à -196 °C. Cette étude préliminaire fait partie d'une recherche dédiée à l'application de ces matériaux dans les technologies de dépollution.

### **I-3-Généralité sur la couche mince**

#### **I-3-1-Définition d'une couche mince**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [58]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

#### **I-3-2-L'intérêt des couches minces**

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères et les argiles qui sont le principale objectif de notre travail. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince de son support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant, par exemple.

#### **I-3-3-Procédé de fabrication**

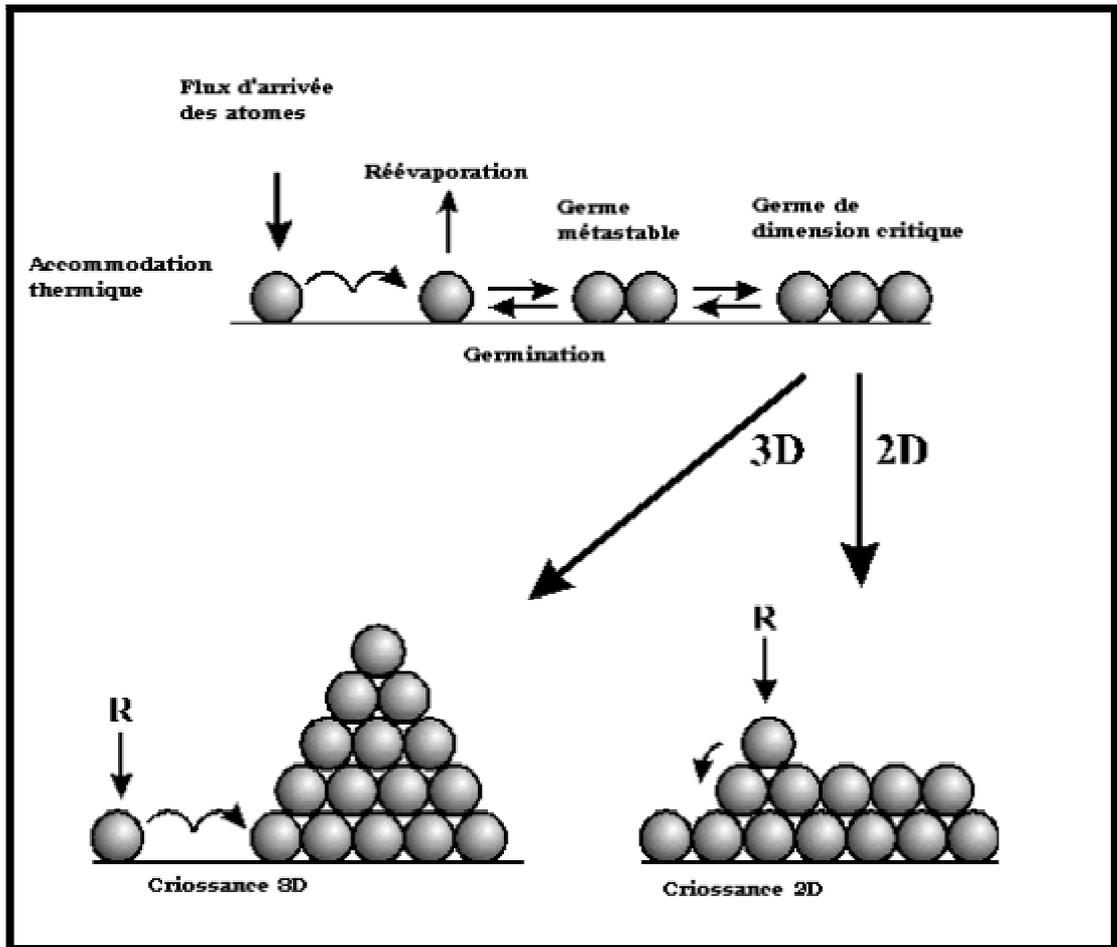
Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction. En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le

matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique (méthode utilisée pour la fabrication des plaques adsorbantes à base d'argile).

#### **I-3-4-Mécanisme de formation d'une couche mince**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de deux processus [59]:

Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée. Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant. Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot (voir Figure). En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.



**Figure I-4 :** Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. [60].

## CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

### II-1-Introduction

Dans ce chapitre de notre travail, nous nous sommes proposé en premier lieu de préparer une argile organophile (brute-surfactant, montmorillonite-surfactant) en utilisant le CTAB (cétyltriméthyle ammonium bromide) en poudre comme agent surfactant, ensuite élaboration des plaques adsorbantes à base d'argile organophile et butime ; les poudres d'argiles et supports adsorbantes préparés sont ensuite caractérisés et testés dans l'adsorption d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène.

Afin de caractériser les poudres d'argile et plaques obtenues, plusieurs analyses ont été effectuées.

### II-2-Méthode de Préparation des supports adsorbants en poudre

#### II-2-1-Traitement préliminaire de la bentonite brute

##### II-2-1-1-Caractéristiques de la bentonite utilisée

Nous avons travaillé avec la bentonite de Magnia, en nous basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaganem. Les caractéristiques physico-chimiques (**Tableau II-1**) et minéralogiques (**Tableau II-2**), font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite. Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, elle est donc calcique.

**Tableau II-1** : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			Na/Ca
<b>65</b>	<b>9.0</b>	<b>43.6(Ca)</b>	<b>4.8(Mg)</b>	<b>25.2(Na)</b>	<b>0,58</b>

**Tableau II-2** : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
<b>45-60%</b>	<b>15-20%</b>	<b>3-5%</b>	<b>8-10%</b>

Dans le but d'éliminer les phases cristallines indésirables (quartz, calcite, feldspath, ....etc.) et rendre cette argile homoionique sodique, nous avons procédé à une purification par traitement sodique qui est réalisée selon la procédure suivante [61,62]:

- 1- Nous dispersons une masse de 500 g de bentonite brute dans 5 L d'eau distillée sous agitation pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- 2- Après une décantation prolongée d'environ 8 h, l'eau sur nageante est remplacée par un même volume d'une solution de chlorure de sodium (1N). Cette opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4 h, afin de s'assurer de l'homoionisation sodique totale de la bentonite initiale. Cette étape est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée dans le seul but d'éliminer l'excès des ions chlorures encore présents dans la suspension argileuse. Dans ce cycle d'opérations, chaque lavage est effectué après une agitation de 4 h suivie d'une décantation de 24 h.
- 3- La suspension montmorillonitique ainsi obtenue est mise dans plusieurs éprouvettes de 2 L afin de réaliser la séparation granulométrique humide. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ont été réalisés à une profondeur de 10 cm de la surface libre après 8 h de repos grâce à la pipette de "Robinson-Kohn". Cette opération est effectuée autant de fois que nécessaire, jusqu'à épuisement total de la montmorillonite. La séparation solide-liquide est réalisée en utilisant une centrifugeuse type "MWLT 62" ce qui permet de récupérer la fraction réelle de la montmorillonite.

### **II-2-2-Préparation de la montmorillonite organophite (MMT-CTAB)**

La modification de la montmorillonite par l'ajout d'un tensioactif cationique (CTAB) (cétyltriméthyle ammonium bromide)  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  consiste à préparer une solution d'un tensioactif de 2g/l ( $\text{CMC} = 0.89 \cdot 10^{-3}$  mole/l ) qui sera mélanger par la suite avec une suspension de MMT-Na à une vitesse  $D=200$  tr/mn , et sous agitation afin d'assurer la co-adsorption des chaîne hydrophobique de CTAB dans le volume interfoliaire du MMT-Na ,le mélange obtenu sera ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à  $T=40^\circ\text{C}$  ;les conditions de modification sont comme suit :

- Concentration initiale de la solution du CTAB est 2g/l.
- Taille des grains du MMT-Na est 56  $\mu\text{m}$ .
- Rapport massique du  $\frac{\text{CTAB}}{\text{MMT-Na}}$  est 1

- Durée d'agitation est 24h
- Concentration de la suspension est 0.5%

**Remarque :** on suit le même procédé pour la modification de l'argile brute (Brute-CTAB).

Après avoir préparé la poudre (MMT-Na-CTAB) et (Brute-CTAB) nous préparons les plaques adsorbantes.

### **II-3-Préparation des plaques adsorbantes**

La préparation des couches minces à base d'argile organique sur des plaques de verre de dimension (50mm ,28mm ,1.25mm) consiste tout d'abord à nettoyer correctement les plaques de verre avec de l'eau distillée puis les séchés dans l'étuve, ensuite nous déposons une couche de bitume d'épaisseur 0.25 mm sur la plaque de verre à l'aide d'une raclette (voir la figure II-1) puis on laisse le tout sécher pendant 2h .



**Figure II-1 :** système de raclette pour la déposition du butime sur la lame de verre

La plaque de verre contenant le bitume séchée est déposée sur une plaque chauffante à une température entre 40 °C et 50°C, quand la température atteint les 40°C nous faisons disperser une masse bien définit pour chaque type d'argile , doucement et de manière pseudo uniforme jusqu'à le recouvrement total de la plaque puis nous laissons le tout chauffés pendant 15mn .Ensuite nous éliminons l'excès d'argile déposée puis nous l'utilisons pour répéter la déposition trois fois et nous laissons l'échantillon à l'aire libre pendant 24h (voir la figure II-2) , ensuite l'échantillon est traité par un jet d'eau distillée (à l'aide d'une pissette ) pour éliminer les particules d'argile non adhérees.

Enfin l'échantillon est prés pour les examens microscopiques et le test d'adsorption.



**Figure II-2 :** Photo montrant le processus de déposition des matériaux argileux sur la plaque de verre.

#### **II-4-Matériels de caractérisations (poudres et plaques adsorbantes)**

Plusieurs analyses ont été utilisées pour la caractérisation des supports adsorbants préparés dans le présent travail. Nous présentons dans ce qui suit les différentes techniques et méthodes de caractérisations utilisées.

##### **II-4-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon. Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation.

- **Conditions expérimentales**

La spectroscopie infra rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque FTIR 4200 JASCO. Les échantillons d'argile ont été dilués dans une matrice de KBr (transparente aux infrarouges) dans des proportions de 1 à 2 mg d'argile pour 150 mg de KBr avant analyse.

##### **II-4-2-La diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la

diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Avec

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,5418$ ).

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires  $d_{001}$  et les plans hkl correspondants. L'analyse de diffraction des rayons X des poudres préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre, **BRUKER D8 ADVANCE**, cet appareil fonctionne sous une anticathode en cuivre sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle  $2\theta$  variant de  $2^\circ$  à  $10^\circ$ .

#### **II-4-3-Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

L'analyse DSC (Différentiel Scanning Calormetry) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin. La DSC reste la technique la plus répandue pour la caractérisation des dépôts du fait qu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. En effet, l'appareil mesure le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à la référence (inerte) pour suivre le même programme de température, malgré les phénomènes dont il est le siège. Cette mesure s'effectue soit dans des conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur les transitions ou les transformations de phase et les chaleurs de réactions.

L'analyse de notre échantillon en poudre (Brute-CTAB et MMT-Na-CTAB) a été réalisé sur un appareille NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0.321-L entre  $20^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  avec un balayage thermique de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  dans une capsule aluminium. Cet appareil est doté d'un thermocouple qui contrôle la température du four et un système de refroidissement à l'azote permettant un refroidissement rapide et des lignes de base stables.

#### **II-4-4-L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) : C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

S'appuyant sur des études [63] ; la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les analyses des plaques adsorbantes ont été réalisées sur un équipement MEB FEI type : Quanta 650 couplé avec un spectromètre EDX de marque Bruker avec une sensibilité de (20 év) à la raie  $K_{\alpha}$  de Magnésium.

#### **II-4-5-Traitement des plaques adsorbantes par logiciel Image J**

**Image J 1.47** est un logiciel multiplateforme et open source de traitement et d'analyse d'images développé par l'institut national de la santé. Il est écrit en Java et permet l'ajout de nouvelles fonctionnalités via des plugins et macros.

Il a été initialement développé pour des applications biomédicales. Il permet par exemple de faire des analyses de gels d'électrophorèse, ou de la détection et analyse de tumeurs. Son usage s'est depuis étendu à d'autres domaines, comme la science des matériaux (détermination de tailles de grains, traitement d'images obtenues par microtopographie X par exemple). [63]

L'objectif d'étude par le logiciel Image J c'est de caractériser le dépôt de la matière argileuse et de savoir les démentions des particules argileuses, la manière de déposition sur couche mince (mono couche, particules dispersées, Multicouche ....Etc.) Ainsi la qualité de dépôt et n'oublions pas la porosité externe, on l'a définit par le vide qui se produit entre le butime et l'Argile, cette caractéristique et très importante qui peut donnés une idée sur l'exposition externe de la matière argileuse ainsi le taux de recouvrement.

## **II-5-Application à l'adsorption des poudres adsorbantes :**

### **II-5-1-Introduction :**

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de colorant Bleu du méthylène par les poudres et plaques adsorbantes. Avant d'entamer l'étude cinétique de l'adsorption, nous allons d'abord déterminer ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance du colorant est maximale et nous avons vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié puis une étude de la cinétique d'adsorption pendant 24 heures afin de déterminer le temps d'équilibre optimal dans lequel la saturation de (MMT-Na) est atteinte, ensuite nous allons faire une étude d'influence des paramètres (T, C, pH) sur le processus d'adsorption et après nous réalisons les isothermes d'adsorption des différents matériaux (poudres et plaques adsorbantes) selon les conditions préalablement étudiées sur la (MMT-Na-CTAB), et enfin nous étudions l'application à l'adsorption sur les plaques adsorbantes préparées.

### **II-5-2-Cinétique d'adsorption**

Cette expérience a été réalisée en batch dans un secoueur thermostat de marque Julabo SW22. Nous mettons plusieurs érlenmeyer dans lesquels on ajoute une masse de 50 mg d'argile modifiée (MMT-Na-CTAB) dans une solution de 100 ml de bleu de méthylène d'une concentration de 20 mg/l et un pH=6.8 à une température T=25°C, les solutions sont agitées à une vitesse de 200 rpm, puis des prélèvements sont effectués de 5 ml de (5 min-24 h) qui seront ensuite filtrés sur une membrane de 0.45  $\mu\text{m}$ , La quantification des concentrations résiduelles est faite par la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}=657 \text{ nm}$ .

#### **❖ Définition et caractéristiques du polluant bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino)phénazathionium. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

Il fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé (liste mise à jour en avril 2013)[64]

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines [65]:

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On l'utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau .
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou pour soulager les blessures graves en cas d'urgence. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anticancéreuse afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neurotoxicose du produit.
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine.
- Il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie, ou en traitement d'appoint des plaies superficielles (chez le cheval par exemple), bien que sa faible activité antimicrobienne l'ait fait progressivement abandonner chez l'homme.

#### ❖ Spectrométrie d'absorbions UV-visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Béer- Lambert.

##### • Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \frac{\text{Log}(I_0)}{I} = KCL \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Avec:

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )

C : Concentration massique du composé dosé (g/l)

L : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale. L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ . Pour une analyse quantitative d'une solution X on doit d'abord trouver la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  puis selon cette longueur d'onde on trace la courbe d'étalonnage  $A=f(c)$  en vérifiant la loi de Beer Lambert d'écrite si dessus.

Les analyses des concentrations d'équilibres du bleu de méthylène à été réalisé sur un équipement Jasco.V-530-UV/VIS spectromètre.

### **II-5-3-Etude des paramètres d'influence sur l'adsorption**

Plusieurs paramètres qui peuvent influencer le phénomène d'adsorption à savoir Température , pH et concentration de solution polluante donc dans cette partie ,nous avons réalisé la cinétique d'adsorption selon le même protocole cité précédemment à un temps de 180min, nous avons fixé un des paramètres (pH , T, C) et nous avons varié les autres selon les conditions choisis : L'intervalle de température varie de 10 à 60°C ,le pH de chaque solution est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique 0.01 N ou de l'hydroxyde de sodium 0.01 N et la concentration varie entre 5 et 50 g/l.

**Remarque :** Nous nous somme limiter à un temps de contact de 180 min en faisant des prélèvements variant de 3-180 min ; ce choix a été fait parce que le pseudo équilibre est atteint au bout de 100 min.

### **II-5-4-Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Plusieurs modèles mathématiques issues de la bibliographie ont été utilisées pour la modélisation de la cinétique d'adsorption à savoir le modèle de première ordre, pseudo deuxième ordre et le modèle de la diffusion.

➤ **Modèle de la vitesse de la réaction**

Nous avons essayé d'adapter deux modèles de la vitesse pour la cinétique de la réaction, qui sont le modèle du premier ordre défini par la relation suivante :

$$\ln(Q_{\max} - Q_t) = \ln(Q_t) - \frac{Kt}{2.3} \dots \dots \dots \text{Eq-II-1}$$

$Q_t$  : La quantité adsorbée à l'instant  $t$

$Q_{\max}$  : La quantité adsorbée maximale

$K$  : La constante de vitesse du modèle premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Et  $t$  (min) c'est la durée d'adsorption.

Le deuxième modèle utilisé est le modèle de pseudo second ordre qui est défini par la relation suivante :

$$\frac{t}{Q_{ads}} = \frac{KQ_{max}}{2} + \frac{t}{Q_{max}} \dots \dots \dots \text{Eq-II-2}$$

➤ **Modèle de diffusion**

La constante de vitesse de diffusion est déterminée à partir de l'équation:

$$\frac{ct}{C_0} = 1 - K(t)^{0.5} \dots \dots \dots \text{Eq-II-3}$$

$t$ : temps en (min).

$C_t$ : concentration à l'instant  $t$  en (mg/l).

$C_0$ : concentration initiale en (mg/l).

$K'$ : constante de vitesse de diffusion en ( $\text{min}$ )<sup>-0.5</sup>.

**II-5-5-Détermination des paramètres thermodynamiques :**

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique [66], qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimie-sorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Van T'hoff:

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} + \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots \text{Eq-II-4}$$

$$\text{Avec : } K_c = \frac{(C_e - C_0)}{C_e}$$

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta H$  : l'Enthalpie (cal/mole),

$\Delta S$  : variation de l'Entropie (cal/mole K-1)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K).

### **II-5-6-Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption ont été réalisés en faisant mélanger une masse d'adsorbant [MMT-Na-CTAB, MMT-Na, Brute-CTAB, Brute] variant de 5 à 200 mg dans un volume de 100ml de solution polluante (bleu de méthylène) à une concentration de 20 mg/l, pH=3 et à une température 25 °C.

Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillation (200 rpm) pendant un temps de contact de 180 min.

Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur des membranes cellulose (0.45 µm) de type sartorium puis analysés par spectrophotométrie UV-visible.

#### ➤ **Modélisation des isothermes d'adsorptions**

##### ▪ **Modèle de Langmuir**

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \dots \dots \dots \text{Eq-II-5}$$

Où :

b : le coefficient d'adsorption à l'équilibre (L/g)

$Q_{max}$  : la quantité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle (mmol/g ou mg/g)

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mmol/L ou mg/L) et  $Q_e$  : la quantité fixée à l'équilibre en (mmol/g ou mg/g)

##### ▪ **Modèle de Freundlich:**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{Eq-II-6}$$

Où

Kf : est la constante de Freundlich traduisant la capacité d'adsorption en mmol/g ou en mg/g, n : représente l'intensité d'adsorption adsorbat-adsorbant, et peut indiquer la réversibilité de l'isotherme d'adsorption, pour n =0 système irréversible, pour 1>n>0 le système est favorable et pour n>1 le système est non favorable.

L'équation précédente peut être arrangée sous sa forme linéaire pour donner :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{\ln(C_e)}{n_f} \dots \dots \dots \text{Eq-II-7}$$

▪ **Modèle d'Elovitch**

La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation :

$$\ln\left(\frac{Q}{C_e}\right) = \ln(KQm) - \frac{Q}{Qm} \dots \dots \dots \text{Eq-II-8}$$

Où : K est la constante d'élovitch.

▪ **Modèle de Tempkin**

Le modèle de Tempkin est souvent représenté par la relation suivante :

$$Q_e = B_T \times \ln(A_T) + B_T \times \ln(C_e) \dots \dots \dots \text{Eq-II-9}$$

Où :

$$B_T = \frac{R \times T}{bT} \dots \dots \dots \text{Eq-II-10}$$

La constante B<sub>T</sub> est liée à l'énergie de l'adsorption, R : constante des gaz parfaits, T : température en °K ; A<sub>T</sub> : représente la constante de liaison à l'équilibre (L/g) correspondant à l'énergie de liaison maximale. Le tracé de q<sub>e</sub> en fonction de ln (C<sub>e</sub>) permet la détermination des constantes de Tempkin.

**II-6-Application à l'adsorption des plaques adsorbantes**

Les plaques adsorbantes déjà réalisées dans la partie précédente sont émergés chacune dans 100 ml d'une solution de polluant (bleu de méthylène de concentration 20 mg/l , à un pH=3 à l'aide d'un secoueur nous agitons à une vitesse de 200 rpm pendant 180 min . Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur des membres cellulose (0.45 µm) de type sartorium puis analysés par spectrophotométrie UV-visible.

### **II-6-1-Détermination de la masse réactionnelle**

Dans le but de connaître la masse en adsorbant réactionnelle, nous avons tracé la masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre. Les courbes obtenues ont été modélisées afin de donner une explication mathématique sous forme d'un modèle (exponentielle, linéaire, puissance, logarithmiques, polynomiale...etc).

## CHPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie de notre travail nous allons présenter tout les résultats obtenus à savoir ceux relatifs à la caractérisation et l'application à l'adsorption ainsi que leur interprétation.

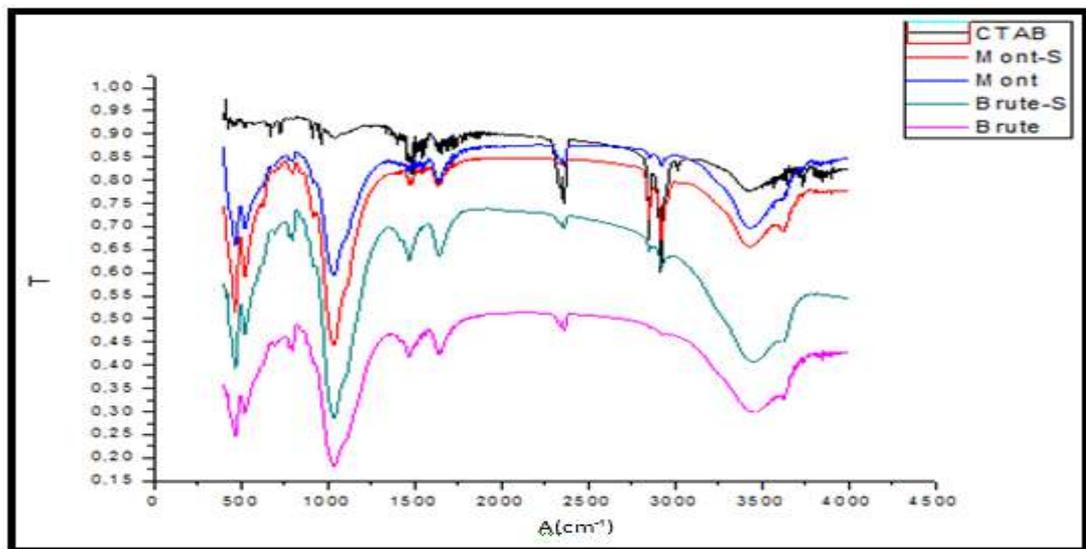
#### III-1-Caractérisation des poudres et plaques adsorbantes

##### III-1-1-Caractérisation des poudres adsorbantes

###### ➤ Caractérisation par spectrométrie FTIR

Les résultats de L'FTIR de différentes matrices adsorbantes sont donné en termes de spectres exprimant la transmittance en fonction du nombre d'onde.

Les spectres FTIR sont représentés dans la figure suivante :



**Figure III-1 : Analyse FTIR des poudres adsorbantes**

On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines ainsi l'identification du CTAB dans l'argile modifiée.

Les bandes caractéristiques de la phase argileuse correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

#### - Liaisons O-H

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. La bande située dans l'intervalle 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec des pics intenses à 3620-3640  $\text{cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640  $\text{cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium (3620  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626  $\text{cm}^{-1}$  et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Les pics à 2901 et 2988  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

### - Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 1027,42  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

### - Liaisons Si–O–M<sub>VI</sub>

La notation M<sub>VI</sub> désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550  $\text{cm}^{-1}$  [67] voir la figure III-2.

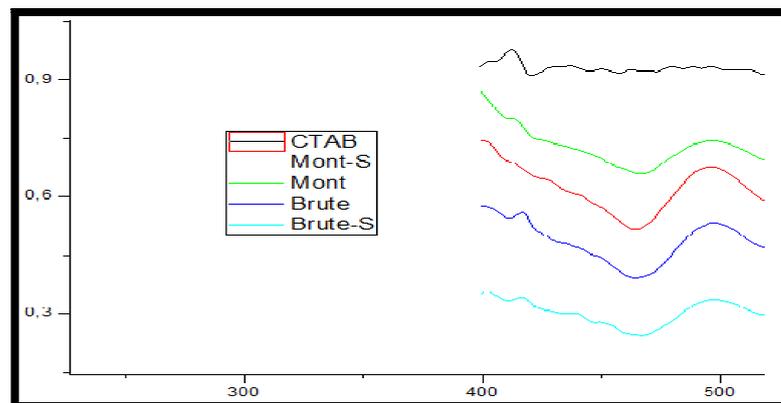
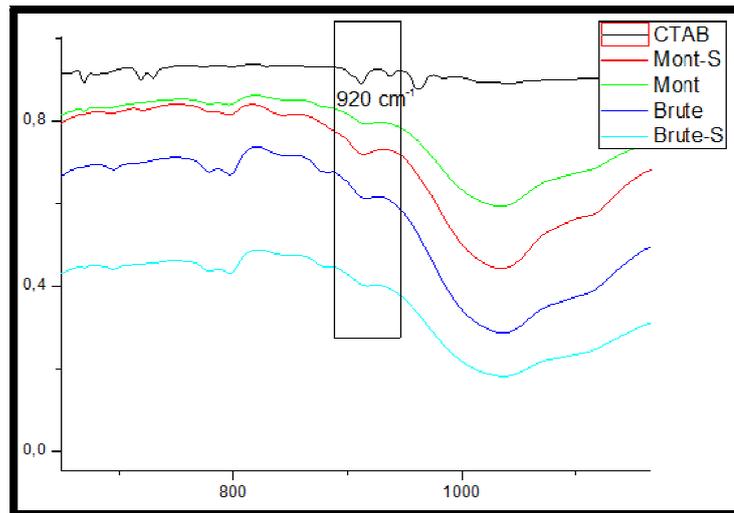


Figure III-2 : Analyse FTIR Zoom pour les vibrations entre 400-550  $\text{cm}^{-1}$

### - Liaisons $M_{VI}$ -OH ( $M_{VI}$ = Al, Mg, et Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al-OH se manifestent à  $920\text{ cm}^{-1}$  voir la **figure III-3**. Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $815\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à  $913\text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.



**Figure III-3** : Analyse FTIR Zoom pour les vibrations entre  $920\text{ cm}^{-1}$

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à  $1034, 915, 798$  et  $694\text{ cm}^{-1}$ . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à  $1010\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers  $1027\text{ cm}^{-1}$ ).

La confirmation de la présence du CTAB par la vibration Symétrique du  $\text{CH}_2$  vers ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) et la vibration asymétrique du  $\text{CH}_2$  vers ( $2915\text{ cm}^{-1}$ ) dans les deux types d'argiles modifiées (Brute-CTAB, MMT-Na-CTAB).

#### ➤ Caractérisation élémentaire par EDX

Les résultats de l'analyse d'énergie dispersive du rayon X des matrices adsorbantes sont donnés en termes de spectre exprimant le nombre de coups par seconde en fonction de l'énergie.

#### ▪ Caractérisation élémentaire par EDX de l'argile Brute

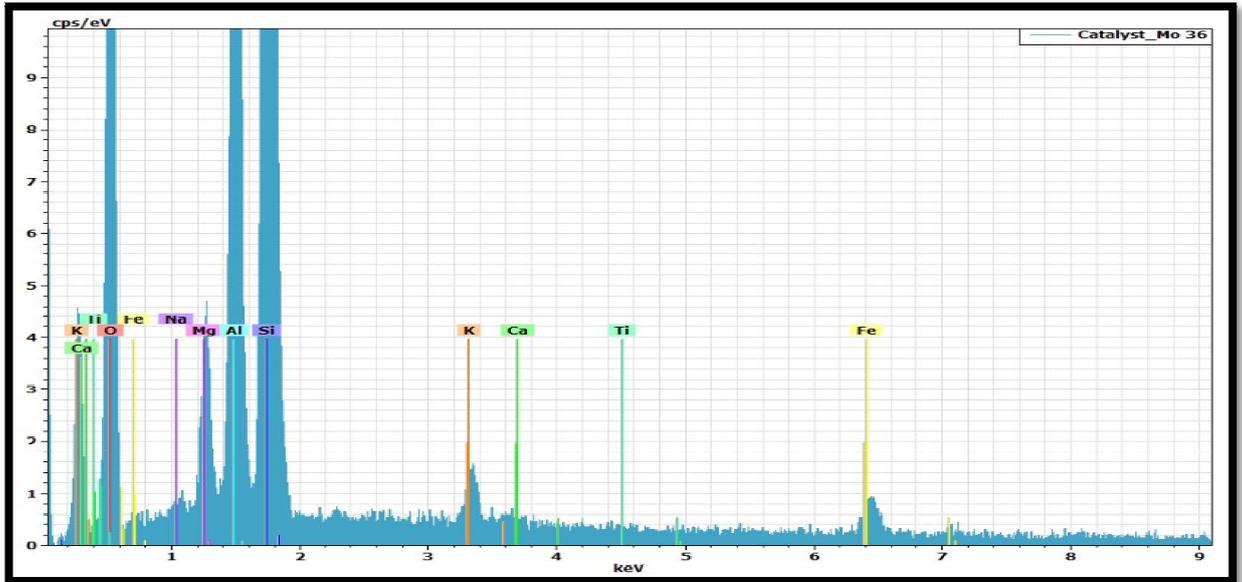


Figure III-2 : Analyse élémentaire EDX pour l'argile brute

▪ Caractérisation élémentaire par EDX de l'argile Brute-CTAB

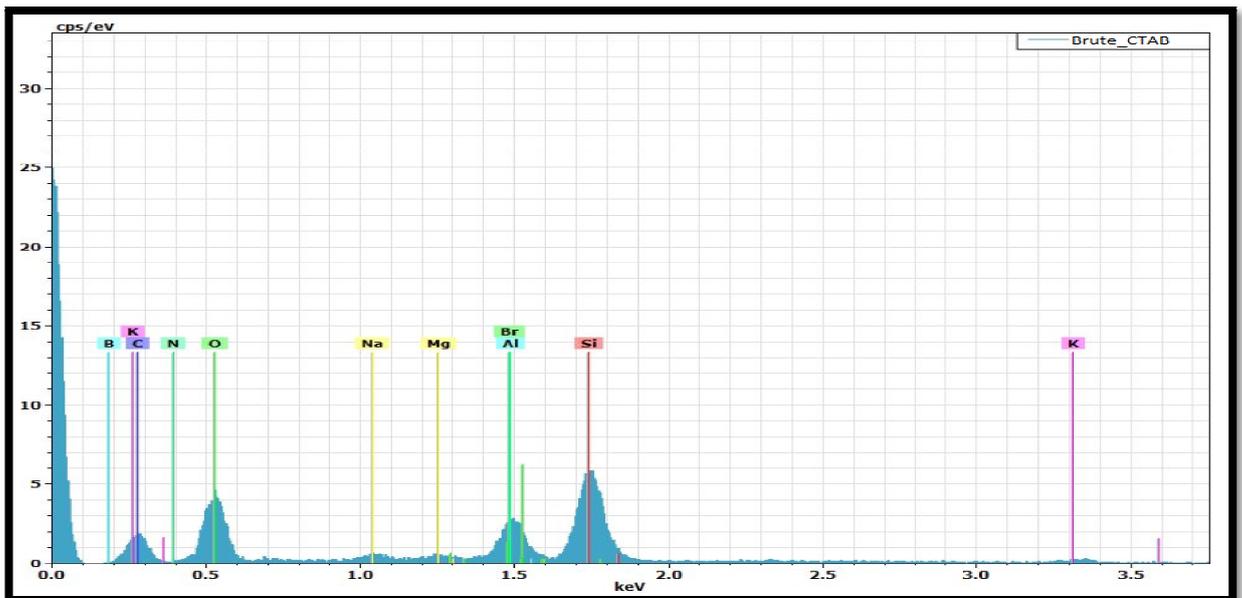
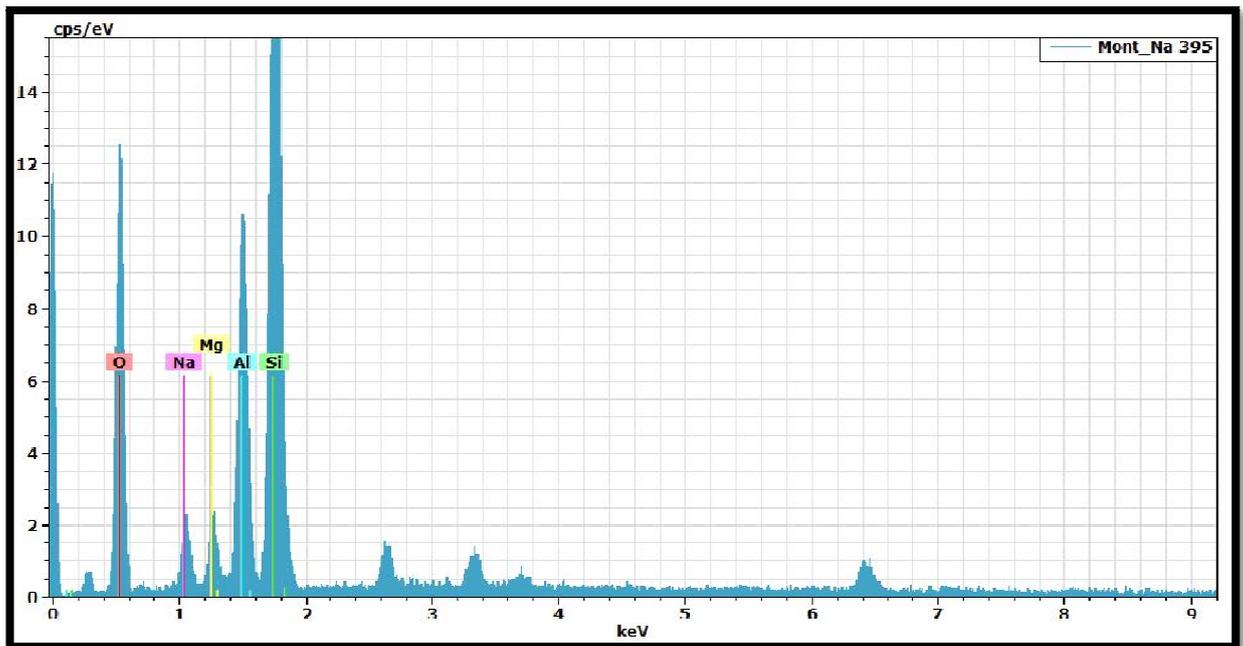


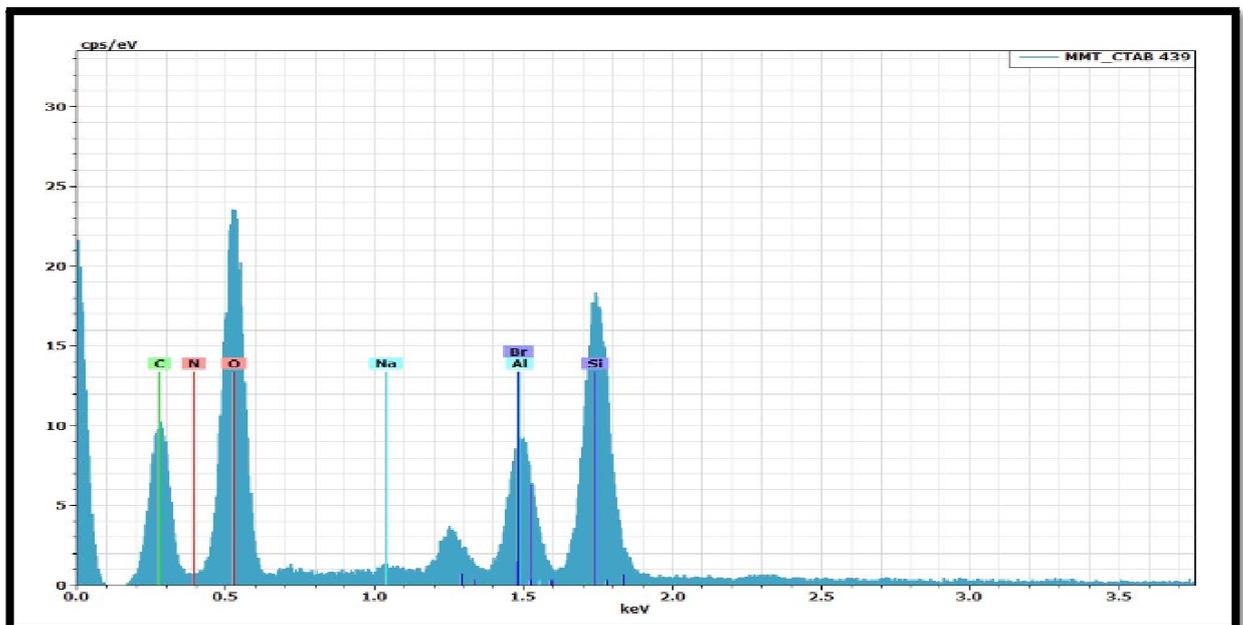
Figure III-3 : Analyse élémentaire EDX pour l'argile brute-CTAB.

▪ **Caractérisation élémentaire par EDX du MMT-Na**



**Figure III-4 :** Analyse élémentaire EDX pour MMT-Na

▪ **Caractérisation élémentaire par EDX du MMT-Na-CTAB**

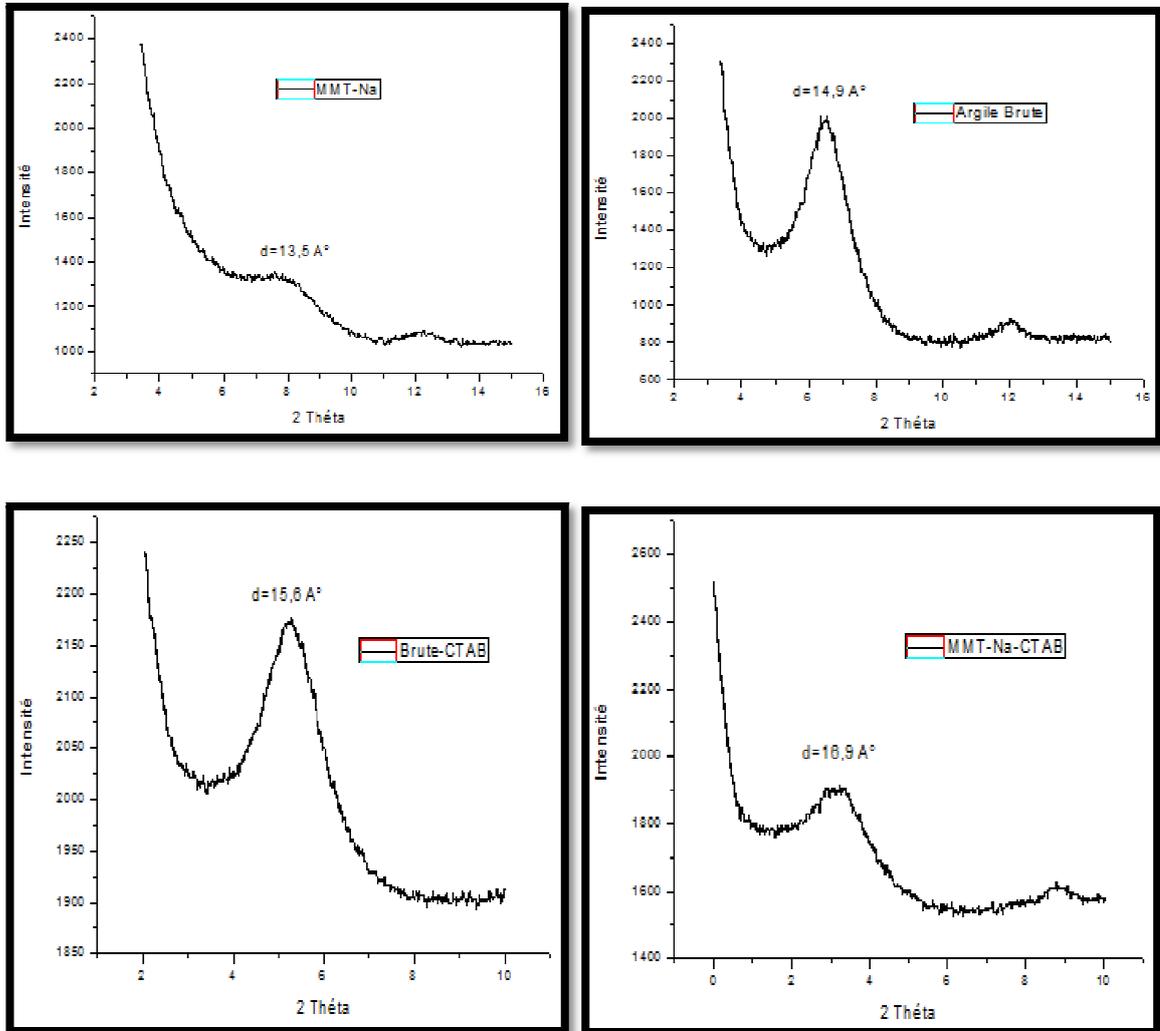


**Figure III-5 :** Analyse élémentaire EDX pour MMT-Na-CTAB

D'après les courbes trouvées par l'analyse élémentaire EDX issues du microscope électronique à balayage on constate l'apparition des éléments Br, N, C qui prouvent l'incorporation du CTAB (cétyle triméthyle ammonium bromide) dans les deux types d'argile utilisés (brute et MMT-Na). D'autre côté, la confirmation du degré de pureté de la MMT-Na par l'apparition des éléments Si, Al, O, Na, C, O.

➤ **Analyse par DRX (Diffraction de rayon X)**

Les résultats de l'analyse par DRX des différentes matrices adsorbantes sont présentés sous forme diffractogramme exprimant l'intensité du faisceau en fonction de l'angle  $2\theta$  et sont montrés dans les figures suivantes :



**Figure III-6 :** Résultats DRX des poudres adsorbantes.

Pour les Argiles, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espacement entre feuillets  $d$ . Le gonflement de l'argile par le tensio-actif CTAB se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles.

Nous constatons que la distance inter feuillets de l'argile brute ( $d = 14 \text{ \AA}$ ) est un peu plus grande à celle de la MMT-Na), qui due tous simplement aux impuretés ( $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,

Br.....etc.) incérés entre l'emplacement inter feuillet tandis que pour la MMT –Na, on trouve qu'il ya seulement le sodium  $\text{Na}^+$ .

Ainsi on constate que la distance interfeuillet de l'argile modifiée (Brute –CTAB, MMT-CTAB) est plus grande à celle de l'argile non modifié qui est due à l'insertion du CTAB.

Il est important de dire d'après les distances interfeuillet étudié que la modification de la MMT-Na est plus favorable que l'argile Brute.

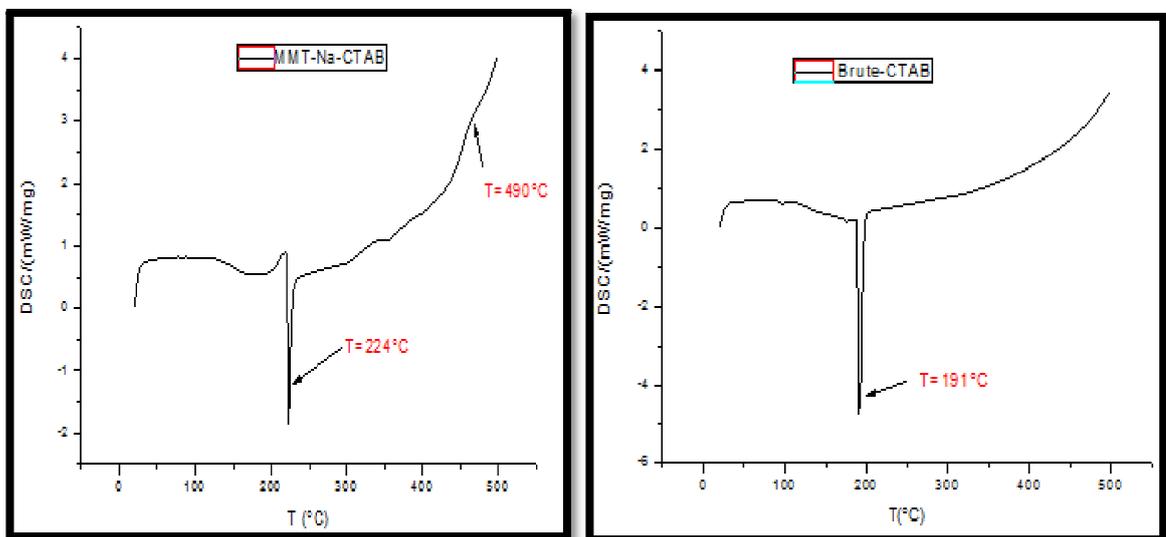
Les résultats des distances basales pour chaque type d'argile sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau III-2:** les distances basales  $d$  ( $\text{Å}$ ) pour chaque type d'argile étudié.

Type d'argile	Brute	Brute-CTAB	MMT-Na	MMT-Na-CTAB
Distance basale ( $\text{Å}$ )	14.9	13.5	15.6	16.9
Lampe utilisée	Anticathode de cuivre	Anticathode de cuivre	Anticathode de tungstène	Anticathode de tungstène

➤ **Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Les résultats de l'analyse par DSC des différentes matrices adsorbantes sont présentés sous forme de spectres exprimant l'énergie en (mW/mg) en fonction de la température ( $T$  °C) et sont montrés dans les figures suivantes :



**Figure III-7 :** Courbes de l'analyse Différentielle thermique des (Brute-CTAB et MMT-Na-CTAB).

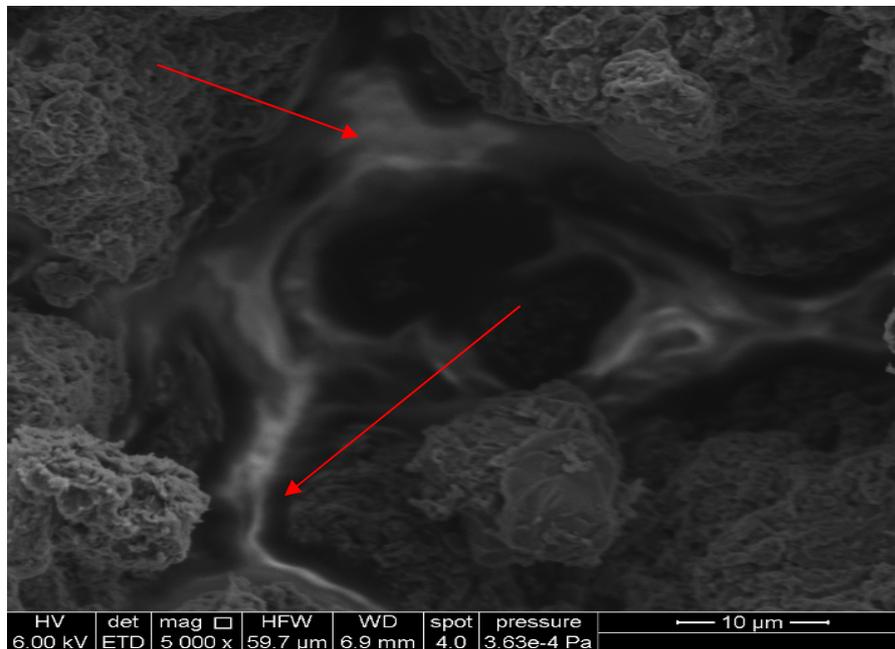
nous constatons que l'argile brute modifiée est stable thermiquement jusqu'à la Température  $T= 191^{\circ}\text{C}$  ou il ya un pic qui concerne le départ du CTAB .ensuite après cette

température l'argile brute modifiée présente une stabilité thermique jusqu'à la fin d'analyse ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ) par contre l'argile MMT-Na-CTAB présente une stabilité thermique jusqu'à la Température  $T=224^{\circ}\text{C}$  ou il ya un pic qui concerne le départ du CTAB ,ensuite un bosse à  $T=490^{\circ}\text{C}$  présente la désydroxylation de la MMT-Na (début de la désydroxylation) .

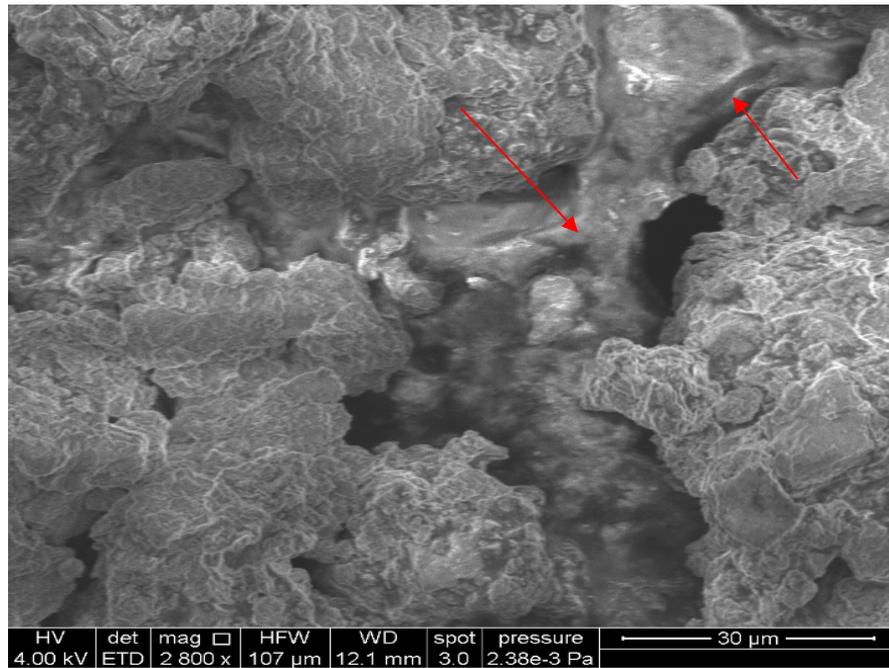
### **III-1-2-Caractérisation des plaques adsorbantes :**

#### **➤ Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :**

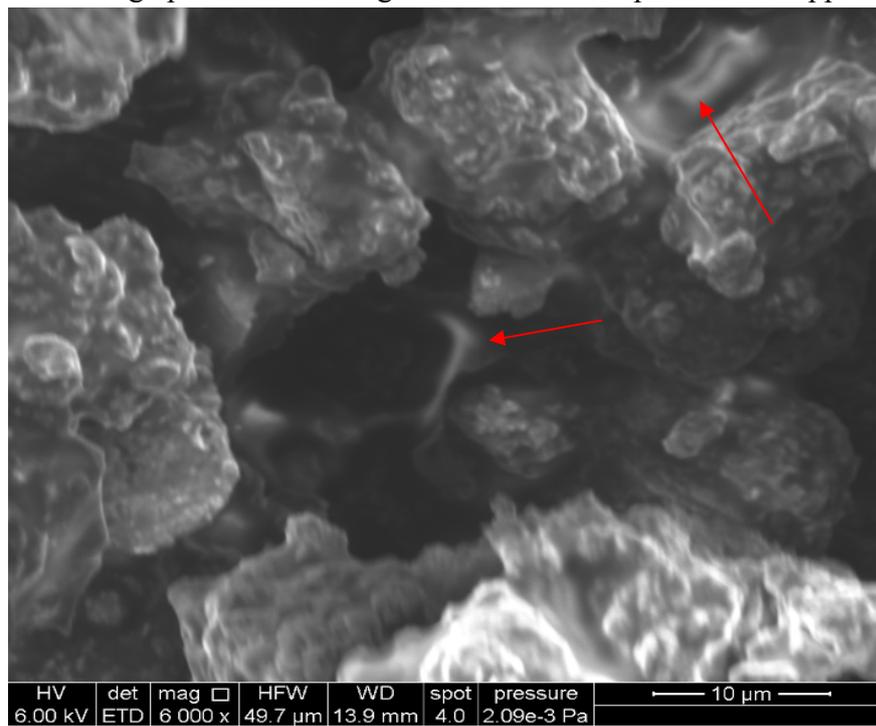
La microscopie à balayage électronique (MEB) a été utilisée pour observer la Morphologie des plaques adsorbantes, les images obtenues sont présentées dans les figures suivantes :



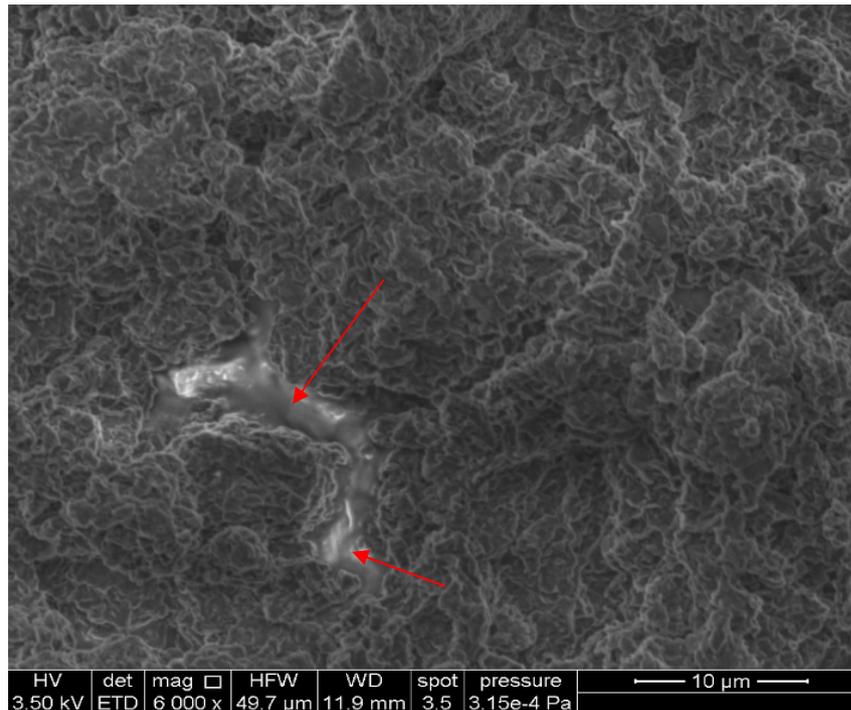
**Figure III-8 :** Image par MEB de l'argile brute déposé sur le support de verre.



**Figure III-9:** Image par MEB de l'argile brute-CTAB déposé sur le support de verre.



**Figure III-10 :** Image par MEB du MMT déposé sur le support de verre.



**Figure III-11** : Image par MEB du MMT-Na-CTAB déposé sur le support de verre.

Selon les conditions d'utilisation de la microscopie à balayage électronique, le vide constaté qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa, prouve la bonne liaison entre la couche d'argile et le butime déposé sur le support de verre.

D'après les images précédentes on constate l'apparition d'une troisième phase liant le butime avec l'argile (Indiquée par les flèches). Cette phase est due en fait à la diffusion des éléments constituant du butime et l'argile l'un vers l'autre selon la loi de diffusion.

➤ **La Cartographie élémentaire Par MEB des plaques adsorbantes**

Nous avons choisi l'étude de la cartographie élémentaire du dépôt pour les deux types d'argile modifiés (Brute-CTAB), (MMT-Na-CTAB) les résultats sont donnés dans les figures suivantes :

▪ La Cartographie élémentaire du dépôt Brute –CTAB :

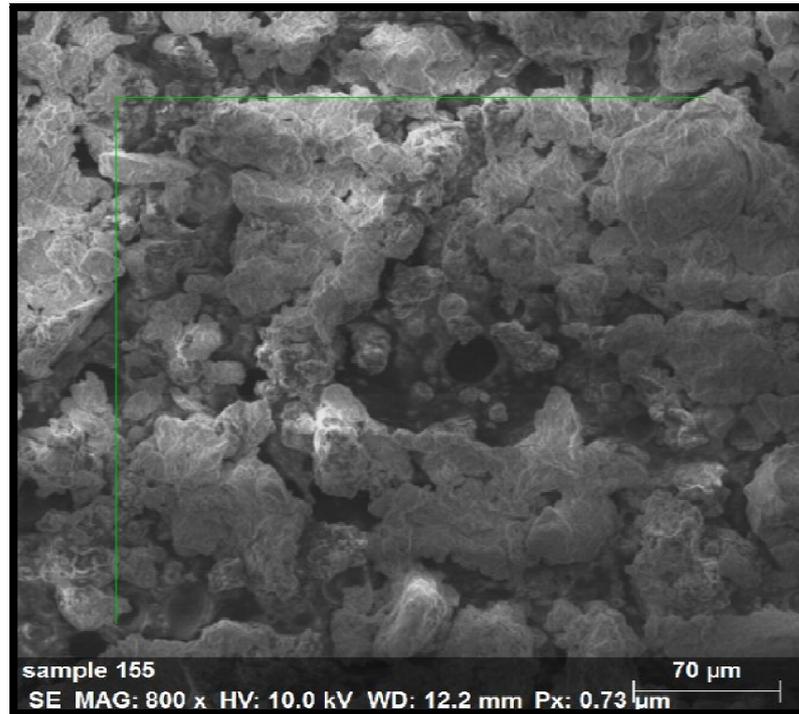


Figure III-12: Image (MEB) du dépôt Brute –CTAB pour la cartographie.

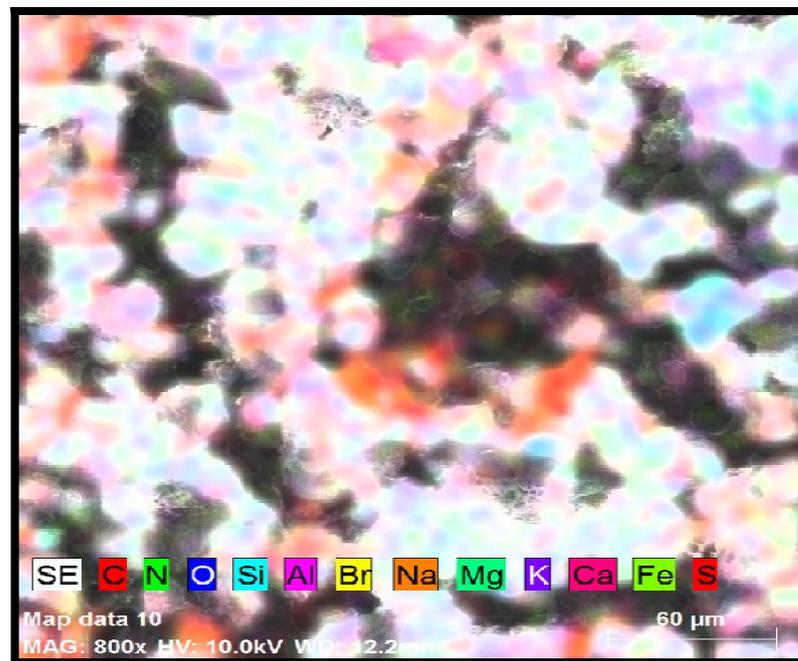


Figure III-13 : La Cartographie Elémentaire du dépôt Brute –CTAB

▪ La Cartographie élémentaire du dépôt Pour MMT-Na-CTAB

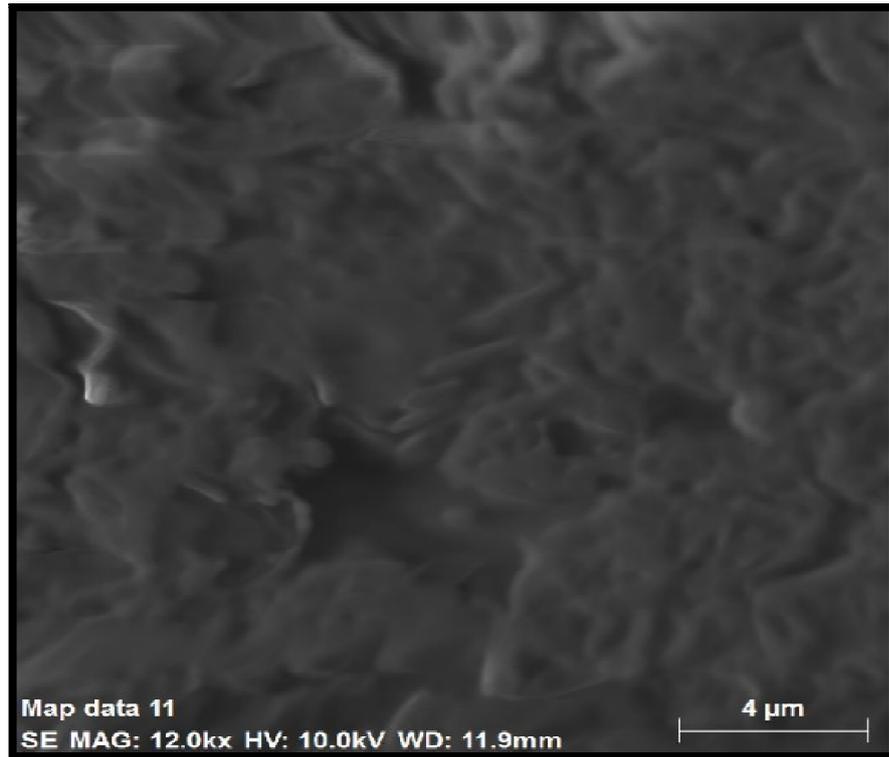


Figure III-14 : Image (MEB) du dépôt MMT-Na –CTAB pour la cartographie.

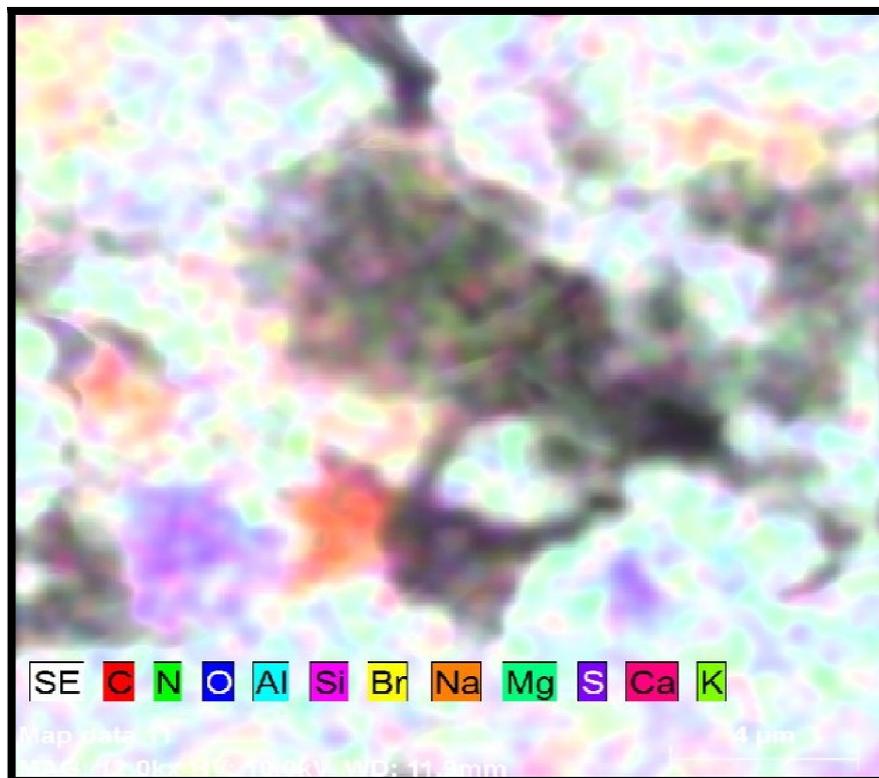


Figure III-15 : La Cartographie Elémentaire du dépôt MMT-Na –CTAB.

D'après les figures cartographiques issues du microscope électronique à balayage et d'après la nuance des couleurs on voit une concentration des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{S}^+$  au niveau du bordure entre le butime et l'argile qui exprime la diffusion de ses ions de l'argile (riche aux ions) vers l'émulsion de butime.

➤ **Analyse élémentaire par EDX**

Les résultats de l'analyse d'énergie dispersive du rayon X des supports adsorbante sont donnés en terme de spectre exprimant le nombre de coups par seconde en fonction de l'énergie et sont montrés dans les figures suivantes:

▪ **Caractérisation EDX de la plaque adsorbante à base Brute-CTAB**

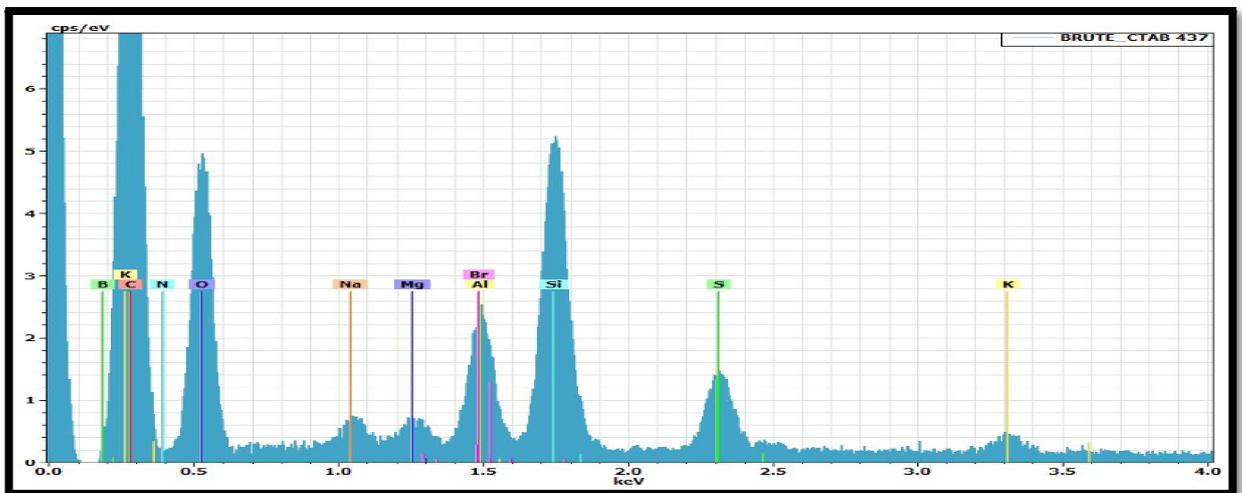


Figure III-16 : Analyse élémentaire EDX du dépôt (Brute-CTAB) sur le support de verre.

▪ **Caractérisation EDX de la plaque adsorbante à base MMT-Na-CTAB**

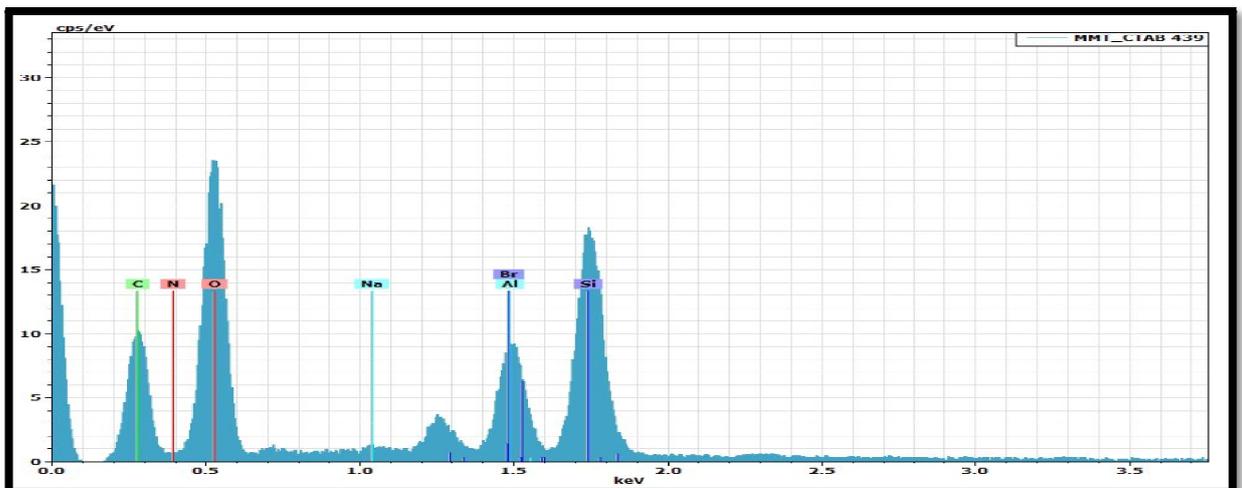


Figure III-17 : Analyse élémentaire EDX du dépôt (MMT-Na-CTAB) sur le support de verre.

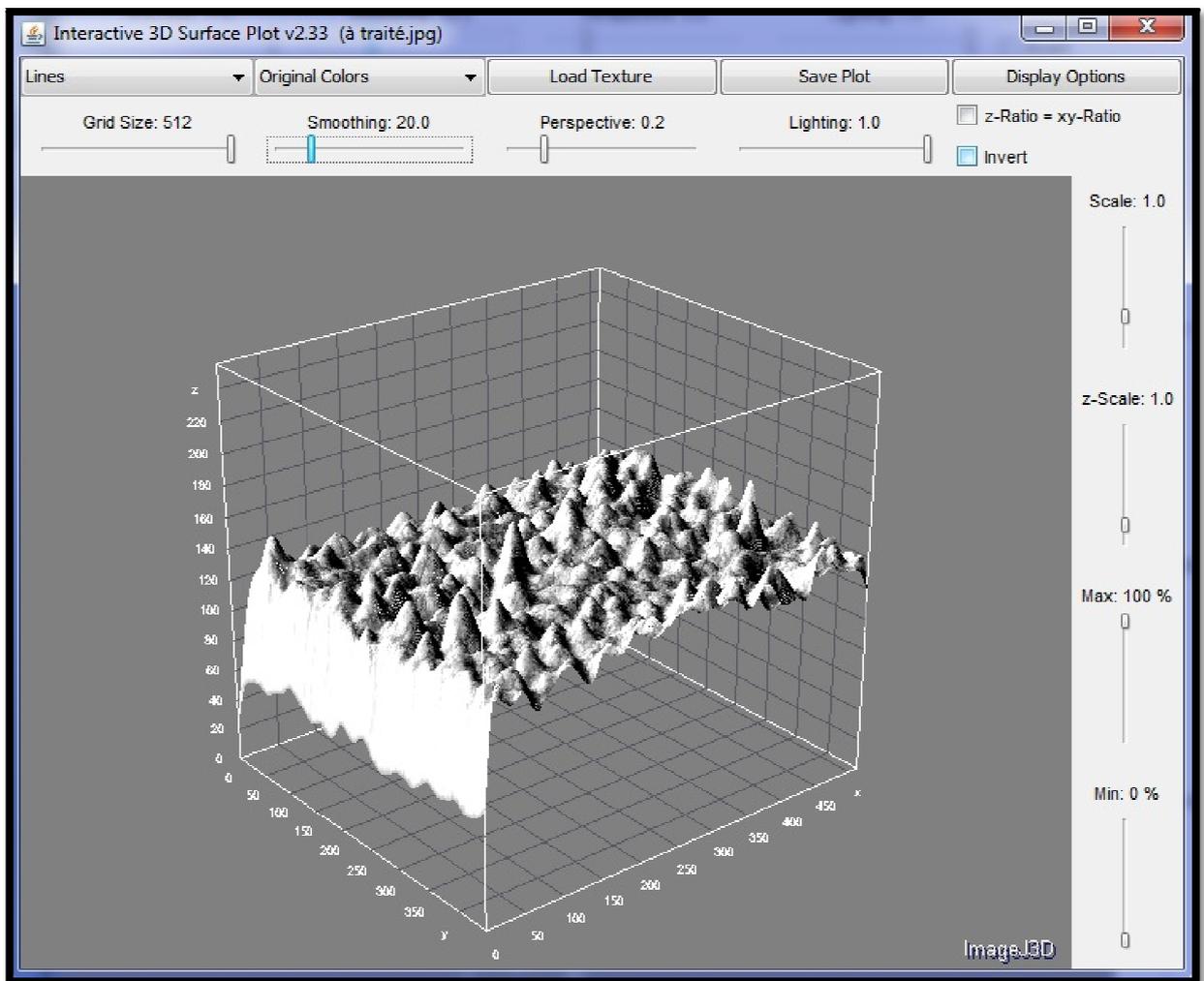
Les résultats ci-dessus montrent les constituants des dépôts sur les plaques de verre dont on confirme les éléments constitutifs sur la surface de dépôt.

Donc on peut dire qu'il n'y a aucune altération de la composition de l'argile de base constituant chaque plaque adsorbante.

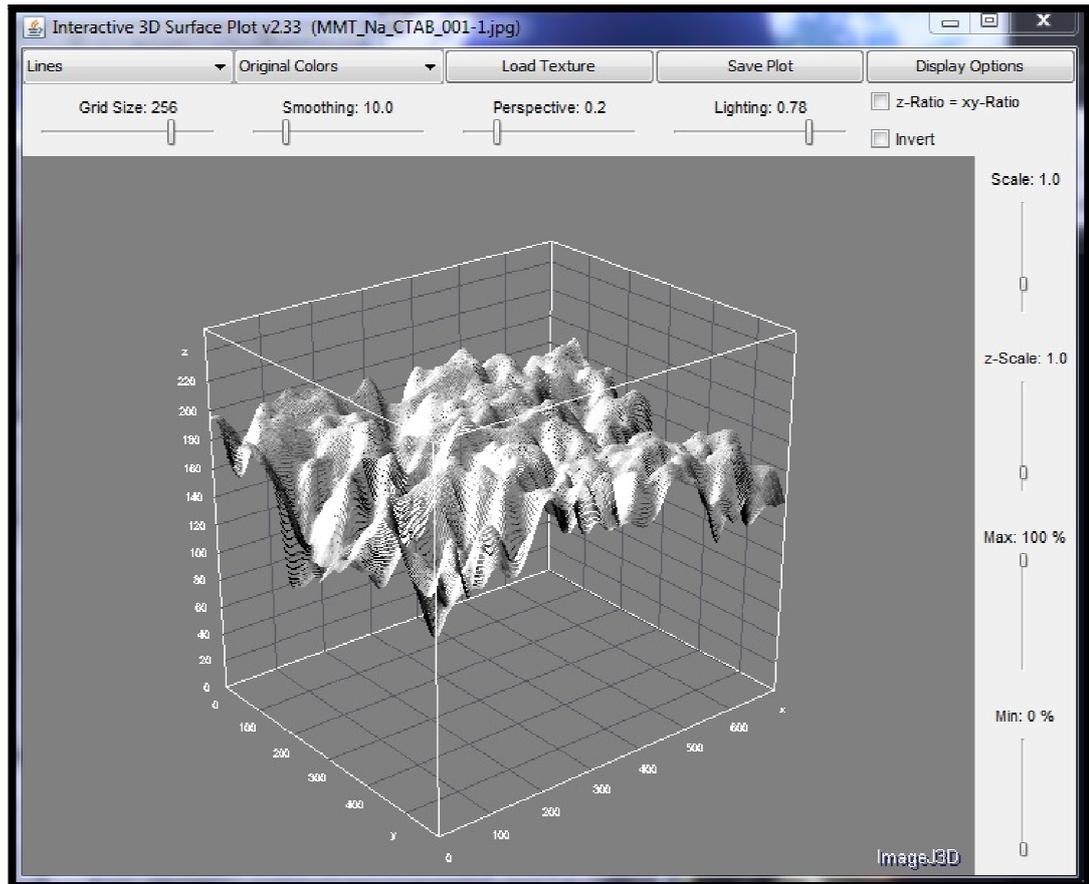
➤ **Détermination des caractéristiques des plaques adsorbantes par le logiciel**

**Image J :**

Nous avons choisi pour le traitement d'image par Image J l'étude du dépôt (Brute – CTAB et MMT-Na-CTAB) ; les résultats sont dans les figures suivantes :



**Figure III-18 :** Image présentant la texture en trois dimensions du dépôt (Brute-CTAB)

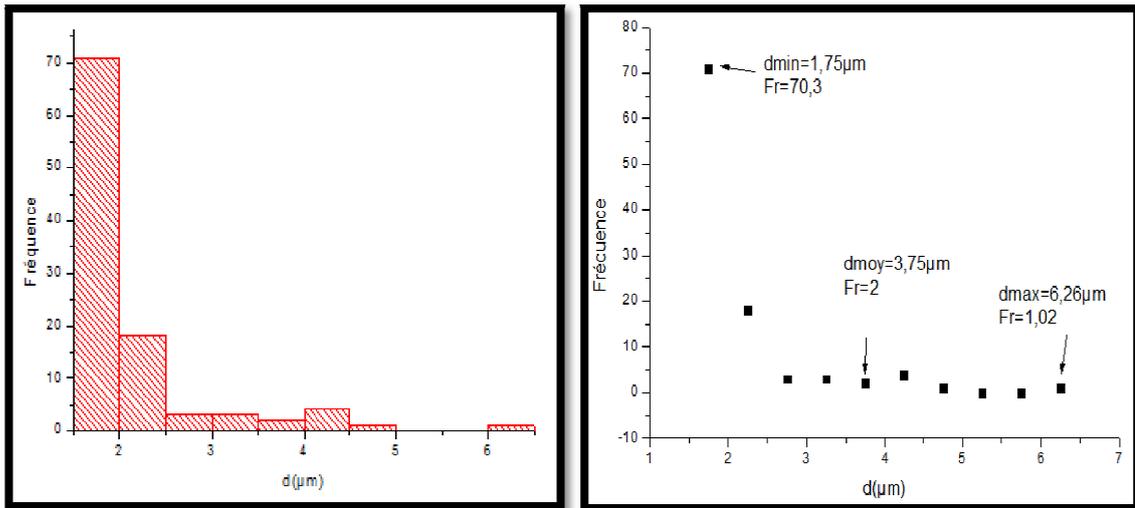


**Figure III-19 :** Image présentant la texture en trois dimensions du dépôt (MMT-Na-CTAB)

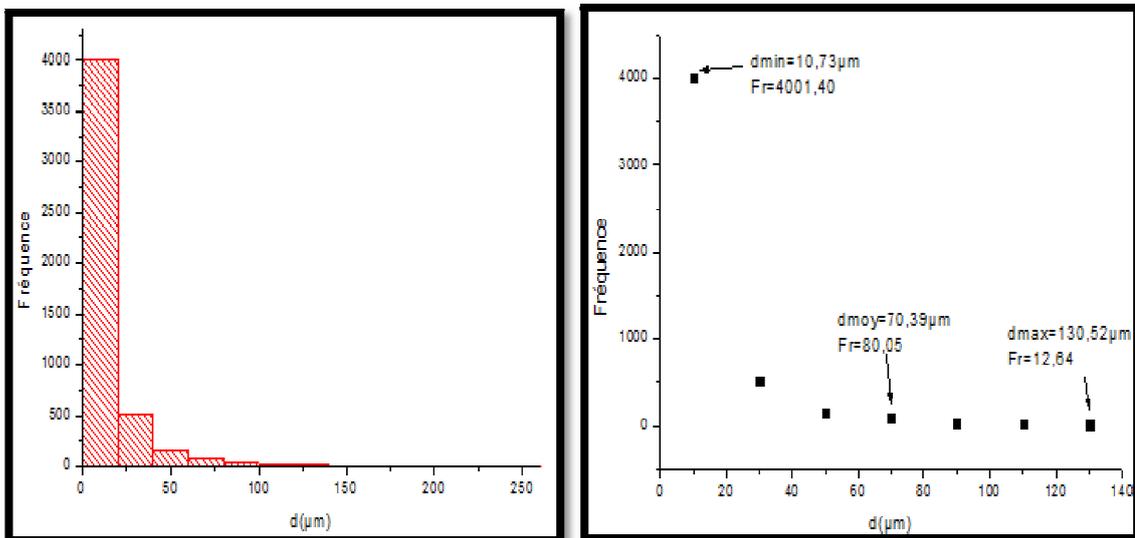
D'après les images en trois dimensions des plaques adsorbantes à base du (MMT-Na-CTAB et Brute-CTAB) nous constatons une bonne texture présente une rigidité pseudo uniforme qui couvre toute la surface

La présence des couleurs blanches attribuées aux argiles inter changeante par la couleur noire qui est logiquement attribuée au butime permet de confirmer la diffusion de ce dernier entre les grains d'argile ce qui résulte une très bonne liaison entre les deux matières.

Le tableau suivant montre la granulométrie des dépôts des plaques adsorbantes à base d'argile modifiée (Brute-CTAB, MMT-Na-CTAB)



**Figure III-20** : Etude statistique de la granulométrie de la plaque adsorbante à base (MMT-Na-CTAB)



**Figure III-21** : Etude statistique de la granulométrie de la plaque adsorbante à base (Brute-CTAB)

**Tableau III-3** : Etude de la distribution de diamètres des particules d'argiles déposées :

	Np/S (mm <sup>-2</sup> )	dmoy (μm)	dmax (μm)	dmin (μm)	fr (%)
MMT-Na-CTAB	3.7 10 <sup>2</sup>	3.75	6.26	1.75	96.3
Brute-CTAB	6.29 10 <sup>2</sup>	70.39	130.52	10.73	69.6

$N_p/S$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) : Nombre des particules par unité de surface

$d_m$  ( $\mu\text{m}$ ) : diamètre médiane des particules constituant la plaque adsorbante

$d_{\text{max}}$  ( $\mu\text{m}$ ) : diamètre maximal des particules constituant la plaque adsorbante

$d_{\text{min}}$  ( $\mu\text{m}$ ) : diamètre minimal des particules constituant la plaque adsorbante

$f_r$  (%) : le taux de recouvrement de l'argile sur la plaque adsorbante

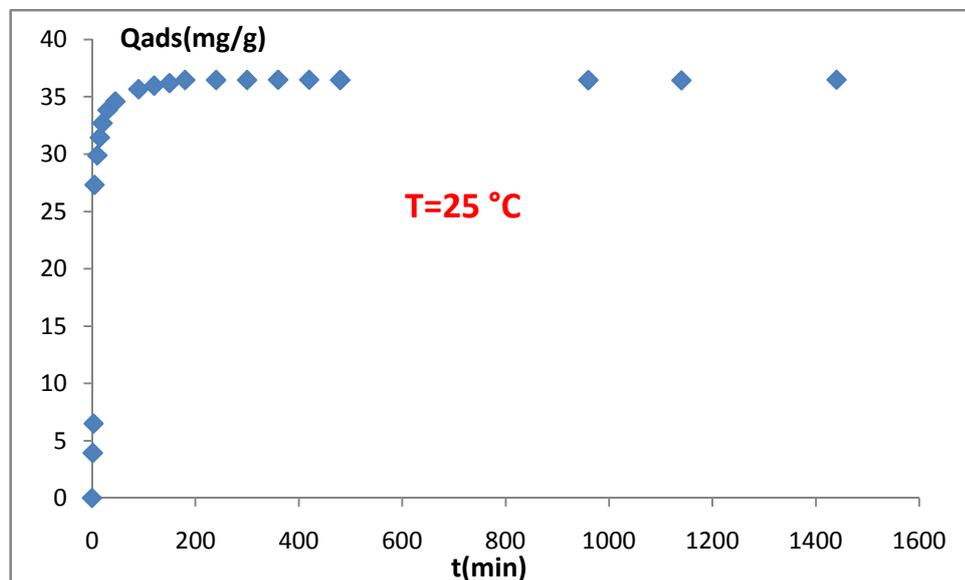
A la lumière du tableau III-3 nous constatons que le taux de recouvrement de l'argile MMT-Na-CTAB est plus élevé par rapport à l'argile brute-CTAB cela est due en fait à la bonne co-incréation du CTAB dans la MMT-Na en comparant avec celle de l'argile brute.

**Remarque :** L'annexe 9 montre les détails de calcul et traitement des plaques adsorbantes par image J.

### III-2-Application à l'adsorption des poudres et plaques adsorbantes

#### III-2-1-Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile organophile (MMT-CTAB) est donné sous forme des courbes exprimant la quantité adsorbée en fonction du temps (voir la figure III-22) :



**Figure III-22 :** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par MMT-Na-CTAB

La courbe ci-dessus montre 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-adsorbat. Pour une

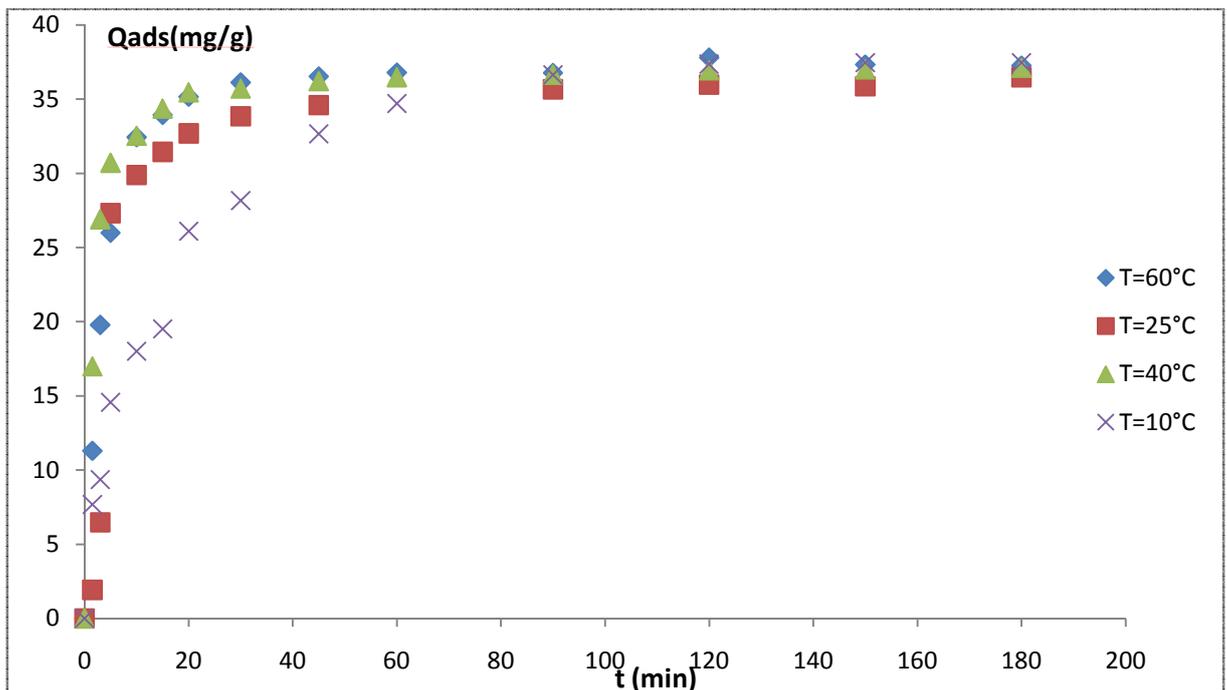
durée de contact de 100 min d'environ. La quantité du colorant (bleu de méthylène) fixée évolue vers une valeur maximale pour atteint un rendement  $R=99.31\%$ .

Par la suite, 180 minutes de temps de contact adsorbant/ adsorbât a été jugé approprié pour atteint un maximum d'adsorption et qui sera utilisé dans la suite des expériences.

➤ **Etude des paramètres d'influence sur d'adsorption**

a. **Effet de la température**

Les résultats de l'effet de la température sont donnés sous forme des courbes exprimant la quantité adsorbée en fonction du temps dans les figures suivantes :



**Figure III-23:** Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par MMT-Na-CTAB

A partir des résultats ci dessus nous constatons que le processus d'adsorption est en fonction du temps et se divise en deux parties :

- De  $t=0$  à  $t=45$  min le processus d'adsorption dépend de la température lorsque la température augmente l'adsorption est favorisé ( $Q(ads)$  augmente) exemple  $t(15$  mn) :

**Tableau III-4 :** variation de la quantité adsorbée par rapport à la température à  $t=15$ mn.

T(°C)	10	25	40	60
Qads(mg/g)	19.52	31.44	33.92	34.37

- De  $t=45$  min à  $t=180$  min le processus d'adsorption se stabilise est la différence de la quantité adsorbée entre les différentes températures n'est pas significatif et de

l'ordre de 4mg/g pour cette raison on choisit notre Température de travail pour tout les expériences  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

### ❖ Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'expression des vitesses globales du processus d'adsorption nécessite la connaissance des étapes principales par lesquelles traverse le composé adsorbé. Il s'agit des étapes de transfert extra -granulaire de matière (transfert de matière de la phase liquide vers la phase extérieure des grains); le transfert inter -granulaire de matière dans la structure poreuse depuis la surface extérieure des grains vers les sites actifs, constitue la réaction d'adsorption proprement dite.

Plusieurs paramètres caractérisant ces étapes peuvent être définis.

#### i. Modèle de la vitesse de la réaction

Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

**Tableau III-5** : Modélisation de la vitesse de la réaction

	K (constante de la vitesse)	$R^2$
Modèle du 1 <sup>ière</sup> ordre	0.0184 ( $\text{min}^{-1}$ )	0.536
<b>Modèle du pseudo 2<sup>ième</sup> Ordre</b>	<b><math>3.19 \times 10^{-3}</math> (<math>\text{min g}^2/\text{mg}^2</math>)</b>	<b>0.999</b>

D'après les résultats précédentes en comparant les deux constante de corrélation  $R^2$  on constate que la réaction d'adsorption est pseudo second ordre avec une constante de vitesse  $K'=3,186 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \text{ min}/\text{mg}^2$

#### ii. Modèle de diffusion

En appliquant l'équation de diffusion décrite dans la partie méthodes et matériels, Nous constatons trois phases de diffusion qui sont motionnées dans le tableau suivant :

**Tableau III-6** : les constantes de diffusion pour chaque phase.

Phases	t (mn)	K' (constante de diffusion)	R <sup>2</sup>
Phase 1	t=0 à t=5 min	0.097	0.986
Phase 2	t=10 min à t=45 min	0.132	0.977
Phase 3	t=60 min à t=180 min	0.07	0.936

### iii. Détermination des paramètres thermodynamiques

En appliquant la relation de Van't Hoff décrite dans la partie précédente on trouve les résultats suivantes :

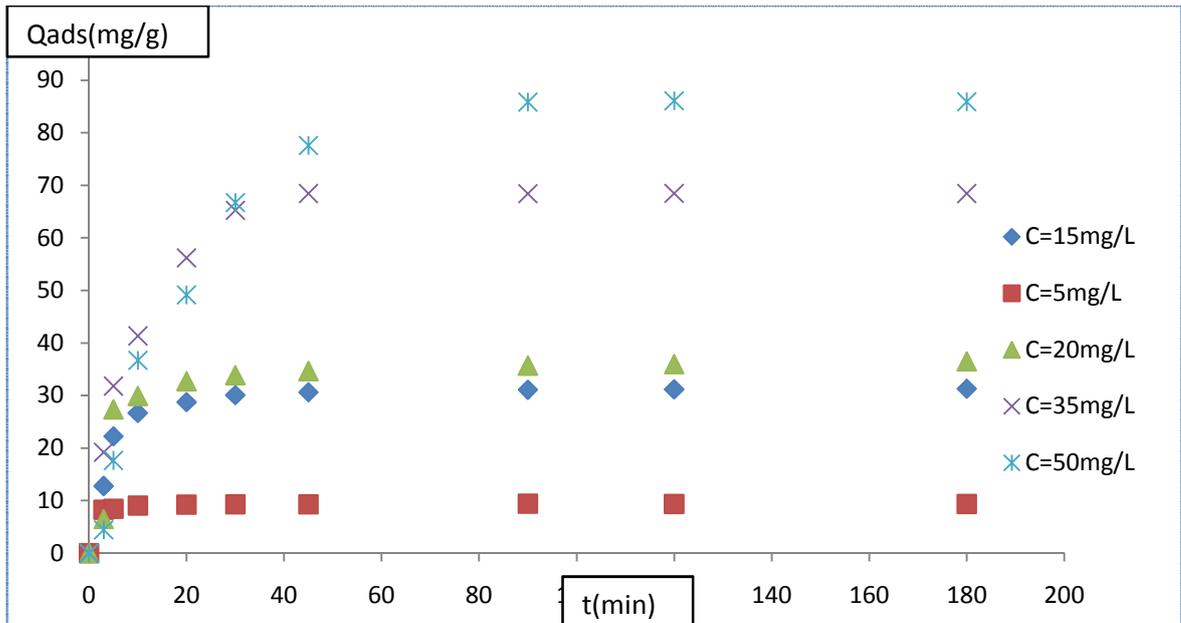
**Tableau III-7**: les paramètres thermodynamiques  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ .

<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.844</b>
$\Delta S$ (cal/mol.K <sup>-1</sup> )	-5.63
$\Delta H$ (cal/mol.K <sup>-1</sup> )	943.23

D'après les résultats nous constatons que  $\Delta S \leq 0$  et ce qui prouve la faisabilité du processus d'adsorption et d'après  $\Delta H \geq 0$  qui signifie que l'adsorption est exothermique étant donné que la chaleur favorise la réaction d'adsorption.

### b. Influence de La concentration sur le processus d'adsorption du (bleu de méthylène) sur la MMT-CTAB

Les résultats de l'influence de la concentration du bleu de méthylène sur le processus d'adsorption sont présentés sous formes des courbes exprimant la quantité adsorbée en fonction du temps et sont montrés dans la figure suivante :



**Figure III-24 :** Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps à différente concentration.

Au regard des courbes précédentes nous observons que les quantités adsorber augment avec la concentration de l'adsorbat.

Le choix de la concentration optimale se fait selon le calcul de l'efficacité d'adsorption et le tableau suivant montre l'efficacité d'adsorption pour chaque concentration :

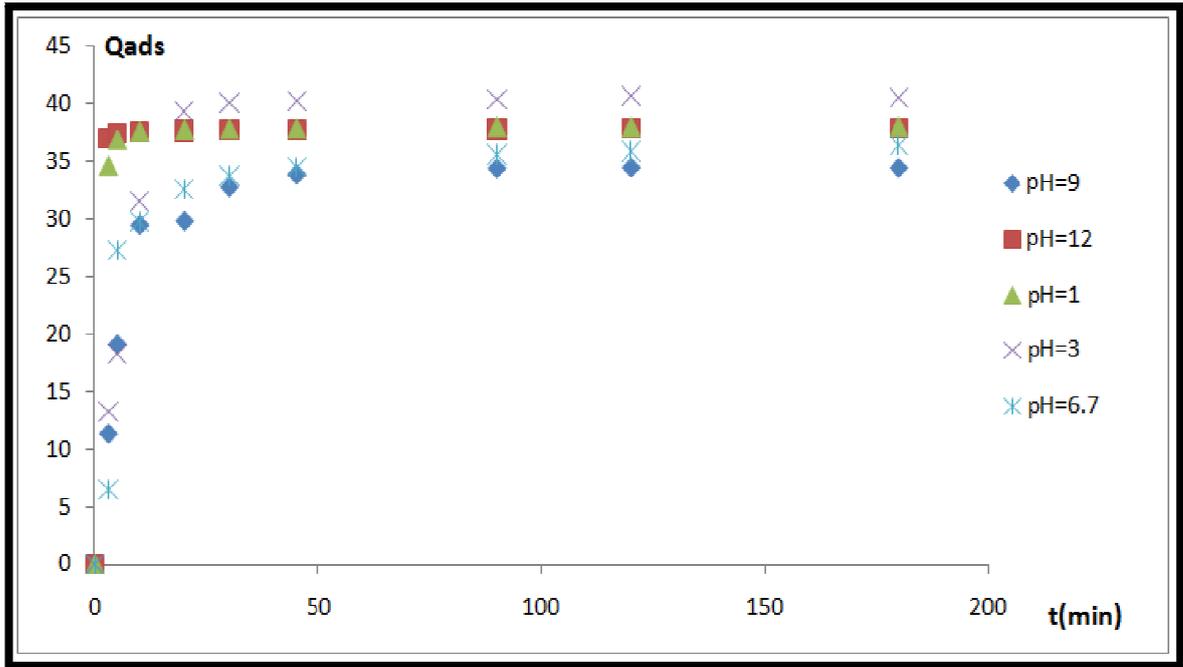
**Tableau III-7:** tableau montrant l'efficacité d'adsorption pour chaque concentration du bleu de méthylène

Concentration C (mg/l)	5	15	20	35	50
Efficacités (%)	94.54	96.60	99.34	91.32	86.19

D'après les résultats du tableau ci-dessus nous constatons que le maximum d'efficacité d'adsorption est attribué à la concentration 20 mg/l.

### c. Influence du PH du (bleu de méthylène) sur le processus d'adsorption

Les résultats de l'influence du pH de la solution du bleu de méthylène sur le processus d'adsorption sont présentés sous formes des courbes exprimant la quantité adsorbée en fonction du temps et sont montrés dans la figure suivante :



**Figure III-25 :** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur MMT-CTAB à différentes valeurs de pH.

D'après les courbes précédentes nous constatons que la quantité maximale adsorbée à l'équilibre (à  $t=180$  min) s'aperçoit à  $\text{pH}=3$ .

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou  $P_{ZC}$ . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface de l'adsorbant est nulle. Le  $P_{ZC}$  est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Ainsi, pour déterminer le  $P_{ZC}$ , des essais de pH ont été réalisés. Nous avons placé 100 ml de solution de NaCl 0,01 M et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 12) par addition de solution de NaOH ou  $\text{HNO}_3$  0,1 M. Dans chaque solution, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant (MMT-CTAB). Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante 200 rpm, à température ambiante, pendant 180 min, afin de déterminer le pH final. Le  $P_{ZC}$  est le point où la courbe  $\text{pH}_{\text{final}}$  vs  $\text{pH}_{\text{initial}}$  intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ .

Les résultats (voir Annexe 10) montre que le  $P_{ZC}$  de la MMT-Na est égale à 2.

N'oublions pas que le  $\text{pK}_a$  du bleu de méthylène qui est égale à 3,8 joue un rôle très importants dans le processus d'adsorption selon le pH du milieu par la relation suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Le  $P_{zc}$  de la MMT-Na est égal à 2. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au  $P_{zc}$ . Comme le colorant utilisé est basique, sa polarité dépend aussi le pH du milieu on peut discuter les résultats dans le tableau suivant :

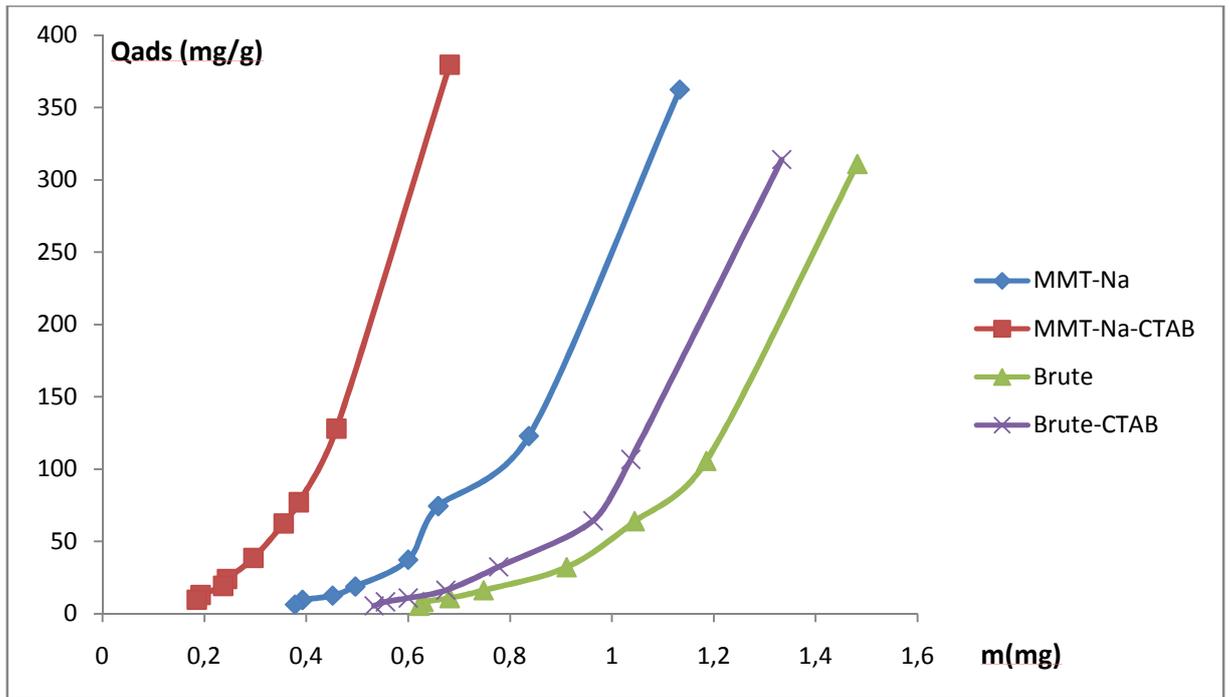
**Tableau III-9:** Tableau montre le processus d'adsorption selon les charges adsorbant-adsorbat

pH	La charge du colorant selon pH et pKa	La charge globale de la MMT-Na selon pH et $P_{zc}$	Adsorption
1	+	+	défavorisé
<b>3</b>	+	-	<b><u>favorisé</u></b>
6.7	-	-	défavorisé
9	-	-	défavorisé
12	-	-	défavorisé

Donc d'après le tableau nous constatons que la valeur de pH ou le processus d'adsorption est favorisé est pH=3

### **II-2-2-Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents types des poudres adsorbantes sont donnés sous forme des courbes exprimant la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant dans les conditions optimisées précédemment ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $C=20\text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}=3$ ) et sont montrés dans la figure suivante :



**Figure III-26** : les isothermes d'adsorption des poudres adsorbantes dans les conditions de concentration, température et pH optimées.

A la lumière des courbes présentées dans la figure ci-dessus, nous observons que les isothermes d'adsorption de nos colorant étudiés sur les différentes poudres adsorbantes, ont la même allure : la quantité du colorant adsorbée augmente rapidement pour de faibles concentrations en solution, ce qui traduisant une adsorption favorable pour les argiles modifiée par CTAB.

La cause principale de cette amélioration dans les capacités d'adsorption est l'importance de l'espacement des inter-feuillets entre les couches des matériaux argileux modifié, cela permet un passage plus facile et une adsorption meilleure des molécules du polluant.

Il est important de dire que les isothermes d'adsorption du polluant par les poudres adsorbantes est bien conforme au type S et appartient au groupe 1 (voir la partie théorique)

➤ **Modélisation des isothermes d'adsorption des poudres adsorbantes**

Les résultats de modélisation sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III-10** : Modélisation des isothermes d'adsorptions des poudres adsorbantes.

Modélisations	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle d'Elovitch			Modèle de Tempkin		
	K	Qmax	R <sup>2</sup>	Kf	nf	R <sup>2</sup>	Ke	Qma x	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	A <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>
Argile brute	-0.81	-7.57	0.83	<b>53.22</b>	<b>0.23</b>	<b>0.99</b>	-0.16	-111.1	0.77	281.1	13.62	0.75
Argile brute - CTAB	-0.90	-7.81	0.86	<b>88.75</b>	<b>0.23</b>	<b>0.99</b>	-0.16	-125	0.78	274.3	1.68	0.74
MMT-Na	-1.14	-10.75	0.86	<b>246.3</b>	<b>0.28</b>	<b>0.98</b>	-0.23	-142.9	0.75	281.6	2.3	0.79
MMT-Na surfactant	-1.92	-21.74	0.91	<b>1084</b>	<b>0.37</b>	<b>0.99</b>	-0.44	-200	0.78	241.1	4.56	0.76

D'après le tableau ci-dessus on trouve que les différents matériaux argileux suivent le modèle d'adsorption de Freundlich avec un très bon coefficient de corrélation R<sup>2</sup>

### II-2-3-Application à l'adsorption des plaques adsorbantes

#### ➤ Modélisation de la masse réactionnelle

Les résultats de modélisation de la masse réactionnelle de l'adsorbat en fonction de la concentration d'équilibre sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III-11** : les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> des courbes de tendances pour chaque type d'argile étudiés.

	Polynomial	Logarithmique	<b>Puissance</b>	Linéaire	Exponentielle
Brute	0.875	0.765	<b>0.993</b>	0.677	0.982
Brute-CTAB	0.896	0.780	<b>0.995</b>	0.683	0.982
MMT-Na	0.900	0.755	<b>0.989</b>	0.619	0.950
MMT-Na-CTAB	0.908	0.792	<b>0.997</b>	0.623	0.957

D'après le tableau ci-dessus et selon la valeur la plus élevée du coefficient de corrélation R<sup>2</sup> nous constatons que la variation de la masse réactionnelle d'argile des différents types d'argiles en fonction de la concentration d'équilibre suit une fonction de puissances de type :  **$y = ax^b$**  c'est-à-dire  **$m = a C_e^b$**

➤ **Résultats de l'adsorption pour les plaques adsorbante**

Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents supports adsorbants sont présentés dans le tableau suivant en calculant la quantité adsorbée après avoir trouvé la masse réactionnelle en appliquant son modèle trouvé précédemment.

**Tableau III-12 :** paramètres d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile déposée.

	$m_d(\text{mg})$	Abs	$C(\text{mg/l})$	Fd	$C_{cor}(\text{mg/l})$	$m(\text{react})$	$\Delta m (\text{mg})$	$Q_{ads}(\text{mg/g})$
CO	x	0,508	3,94	5	19,69	x	x	x
Blanc	x	0,444	3,44	5	17,21	x	x	x
MMT-CTAB	49	0,045	0,35	1	0,35	32,40	12.6	52,00
MMT	23	0,145	1,12	1	1,12	5,23	17.77	307,17
Brute	51	0,123	0,95	1	0,95	38,76	12.24	41,92
Brute-CTAB	26	0,131	1,01	1	1,02	15,46	10.54	104,69

D'après les résultats ci dessus nous constatons que la différence entre la masse réactionnelle et la masse estimée déposée pour la plaque adsorbante à base d'argile (MMT et brute) est important par rapport à celle qui est à base d'argile modifiée (MMT-Na) parce que la première est hydrophobe ne pénètre bien à l'intérieur du butime contrairement au secondaire qui pénètre à l'intérieur et par conséquent la diminution de la masse réactionnelles.

Au regard du tableau III-12 nous constatons que la quantité adsorbée est plus élevée pour la MMT-Na-CTAB déposé sur la plaque de verre (52 mg/g) par rapport au batch (36 mg/g) ou il ya une augmentation de 44.44% cela est due en faite à l'intervention des propriétés physiques et de surfaces de la couche mince élaborée.

## Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer des plaques adsorbante en couches minces à base d'argile modifiées organophiles et d'une émulsion de bitume, ensuite leur application dans l'adsorption du bleu de méthylène.

Au cours de cette étude, les supports préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes (RTIR, EDX, DRX, DSC, MEB et Image J). A travers les résultats de caractérisation nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ La modification des matériaux argileux (Brute, MMT-Na) par CTAB donne une augmentation du surface interfoliaire de l'argile (MMT-Na –CTAB) se qui résulte une meilleure capacité d'adsorption.
- ✓ L'augmentation de la surface interfoliaire de l'argile (MMT-Na-CTAB) est constaté plus que l'argile (Brute-CTAB) cela est due aux impuretés.
- ✓ Le traitement d'image par le logiciel Image J permet de confirmer le bon recouvrement de l'argile modifié (Brute-CTAB 69% et MMT-Na-CTAB 96.3%) avec une certain uniformité .ainsi une bonne texture vue en trois dimension.
- ✓ Le dépôt d'argile (MMT-Na-CTAB, MMT-Na, brute, brute-CTAB) est bien faisable selon des conditions de température bien déterminé.
- ✓ L'analyse par (MEB) permet d'identifier une troisième phase reliant le butime et l'argile déposée, est due enfaite à la diffusion des constituantes argiles vers le butime.
- ✓ L'analyse par la cartographie couleur du (MEB) (une nouvelle option du MEB, permet d'identifiée les éléments constituants par nuance de couleur) permet de confirmer la diffusion des ions comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{S}^+$ ...etc. vers le butime afin de produire une troisième phase de liaison.

L'étude de comportement des supports adsorbants préparés dans l'adsorption du bleu de méthylène ,nous a permis de dégager les renseignement suivants :

- ✓ Les expériences d'adsorption montrent que l'argile utilisée est très efficace dans l'élimination d'un colorant comme le bleu de méthylène. Son activation par le tensio-actif CTAB améliore beaucoup sa capacité d'adsorption, qui atteint une valeur de l'ordre de [36-40] mg/g.

- ✓ Les Conditions optimales utilisées pour l'adsorption du colorant (Bleu de méthylène) sur l'argile (MMT-Na-CTAB) sont :
  - $T=25^{\circ}\text{C}$ .
  - $\text{PH}=3$ .
  - Agitation=200rpm.
  - $C=20\text{ mg/l}$ .
  - Temps d'équilibre (adsorbant-adsorbat) est 180 mn.
- ✓ La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la MMT-CTAB est pseudo second ordre avec une constante de vitesse  $K'=3,186 \times 10^{-3}\text{ g}^2\text{ min/mg}^2$ .
- ✓ La diffusion des molécules du bleu de méthylène sur la MMT-CTAB est en fonction du temps selon trois étapes qui sont [ $t=0$  à  $t=5\text{min}$  ou la constante de diffusion est 0.097], [ $t=10$  à  $t=45\text{min}$  ou la constante de diffusion est 0.132] et [ $t=60$  à  $t=180\text{min}$  ou la constante de diffusion est 0.07].
- ✓ Le modèle du Freundlich est constaté le modèle le plus adéquat pour les différents type d'argile utilisé (MMT-Na-CTAB, MMT-Na, brute, brute-CTAB).
- ✓ La capacité d'adsorption du colorant du bleu de méthylène pour chaque dépôts des matériaux argileux utilisés et très favorable est de l'ordre de (52 mg/g à une masse déposé de 45 mg) pour l'argile MMT-CTAB et (41.92 mg/g à une masse déposé de 51 mg) pour l'argile brute et (307.17 mg/g à une masse déposé de 23 mg) pour l'argile MMT et (104.69 mg/g à une masse déposé de 26 mg) pour l'argile brute-CTAB.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être accomplie et mérite d'être poursuivie sur des systèmes plus complexes afin de se rapprocher des conditions naturelles. Nous pensons tout de même qu'il n'est pas dénué d'intérêt de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivants :

#### 1. En mode discontinu :

- Adsorption en systèmes binaires d'autres couples d'adsorbats plus représentatifs du milieu naturel.
- Modification de l'épaisseur de la couche du bitume et voir l'influence sur la perte en masse et la quantité d'adsorption.

## 2. En mode continu :

- voir l'influence du parcours (dimensions de la plaque élaborée), le débit du polluant et l'inclinaison du parcours sur le processus d'adsorption afin de faire des modélisations proche de la réalité.

## Bibliographie

- [1]-Abdelouahab et al, 1987 ; Ferhat, 2012, Zhang et al, 2011 ; Sen et Gomez, 2011
- [2]-Shahwan et al, 2005 ; Arias et Sen, 2009
- [3]-Koulouchi salim (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [4]-C.A .Jouenne, (traite de céramiques et matériaux minériaux) , 7 edition Dunod, Paris, (1975).
- [5]-Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92, 1999.
- [6]-Adel Benchabane, " Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I. (2006)
- [7]-K.S.Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien. 2010 « Study of organically modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). Journal of Hazardous Materials 184, 654–661 ».
- [8]-Y. El Mouzdahir et al 2010 « Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals .Desalination 250, 335–338».
- [9]-Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 « Kinetic analysis of 2, 4, 5- trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. International Journal of Mineral Processing 100, 72 78 ».
- [10]-N.Yener et al en 2012 « Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. Applied Surface Science 258, 2534– 2539 ».
- [11]-Kooli F. et al. 2009 « Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyltrimethylammonium bromide solution. Appl. Clay Sci., 43, 357- 363 ».
- [12]-M.F. Abou Taleb et al. 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate -organophilic montmorillonite nanocomposite. Carbohydrate Polymers 87, 2263– 2269 ».
- [13]-Kadouche Slimane, "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 50, 2013.
- [14]-A.Allami, propriétés interfaciales de tensioactifs zwiterioniques, thèse de doctorat, Montpellier II, 1989.

- [15]-J.DeLaat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers ,1988.
- [16]-K. P. Singh, D. Mohan, G.S.Tondan, D. Gosh, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1965–1976, 2003., Y.Ho, G. Mc Kay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research 34, 735, 2000.
- [17]-d'après WEBER et SMITH [*in* De Laat, 1988]
- [18]-Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985
- [19]-M. Salman, M. Athar,U .Shafique, J. Eng. Env. Sci., 36, 263–270, Turkish, 2012.
- [20]-C. Theivarasu, and S. Mylsamy, Inter. J.Eng. Sci. Tech., 2, 6284-6292, 2010.
- [21]-Hassina. Zaghouane.Boudiaf.2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [22]-Samajova E., Kraus I., Lajcakova.1992 «Smectite Clays properties. A. Geol. Carpath. Ser. Clays, 42, p. 21 ».
- [., 14 (2), 253–258 ».
- [24]-Bergouzini J.C., Duby C.1995 «Analyse et planification des experiences – les dispositifs en blocs. Masson, Paris, France ».
- [25]-Tkac I., Komadel P., Mule D.1994 «Infrared study of octahedral site in clay minerals. Clay Miner, 29, p. 11 ».
- [23]-Zhansheng W., Chun L., Xifang S., Xiaolin X., Bin D., Jin'e L., Hongsheng Z.2006 « Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. Chin. J. Chem. Eng
- [26]-Madejova J., Bednanikova E., Komadel P., Cichel B.1990-1993 « in Proc. 11<sup>th</sup> Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budejovica ,J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267 ».
- [27]-Nistor D., Dron P.I., Surpateanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., Azzouz A.2006 « Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84, 527–530 ».
- [28]-Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R.2003 « Optimization of whey separation process. Science et Technologie, Constantine (ISSN-1111-5041), 19, 88– 91 ».
- [29]-S. Arellano-Cárdenas et al .2013 « Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. Applied Surface Science 280, 74–78 ».

- [30]-H. Zaghouane-Boudiaf et al. 2014 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5- trichlorophenol. *Applied Clay Science* ».
- [31]-Boeglin, J., Petitpain-Perrin F., Mouchet P., Roubaty J., Delporte C., Truc A., Gilles P. Guibelin E. and Gay J.2000-2008 « techniques de l'ingénieur».
- [32]-European Journal of Lipid Science and Technology. 2001 « Official Journal of the European Federation for the Science and technology of Lipids. Practice of Bleaching. Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF), 103 (8):499–558 ».
- [33]-Temuujin J. et al.2004 « Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30, 251–255 ».
- [34]-Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D.2008 « Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*, doi:10.1016/j.clay.03.014. ».
- [35]-Alemdar A., Oztekin N., Gungor N., Ece O.I., Erim F.B.2005 « Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions. *Colloids Surf. A*252, 95–98 ».
- [36]-C.A.P. Almeida et al. 2008 « Removal of méthylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Colloid Interface Sci.*, doi:10.1016/j.jcis.12.012 ».
- [37]-Foth, H.D; Turk, L.M.1972 « *Fundamentals of Soil Science*, 5th Ed., Wiley, New York, p454 ».
- [38]-Ming-qin Jiang.,Oing-ping Wang., Xiao-ying Jin., Zu-liang Chen.2009 « Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials* 170,332-339 ».
- [39]-B.K. Nandi et al. 2009 « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials* 161,387–395 ».
- [40]-F.Rasouli et al. 2014 « Optimized removal of Reactive Navy Blue SP-BR by organo-montmorillonite based adsorbents through central composite design.*Applied Clay Science* 87, 228–234 ».
- [41]-H. He et al en 2014 «Synthesis of organoclays : A critical reviewand some unresolved issues.*App Clay Science* ».
- [42]-Aliprandig.1979 « *Matériaux réfractaires et céramiques techniques Eléments de Ceramurgie et de technologie* Édition Septime, Paris ».
- [43]-R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann.1980 « *Argon* 31, 385-427 ».

- [44]-C.O. Ijagbemi et al. 2010 « Adsorptive performance of un calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni<sup>2+</sup> removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials* 174, 746– 755 ».
- [45]-Khaled S. Abou-El-Sherbini, Mohamed M. Hassanien.2010 « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). *Journal of Hazardous Materials* 184, 654–661 ».
- [46]-Statterfield. C. N.1978 « Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut de technologie ».
- [47]-Komadele P. et al. 1997« Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 4207-4210».
- [48]-Ravichndran J, Sivasankar. B.1997« Properties and catalytic activity of acidmodified montmorillonite and vermiculte. *Clays Clay Miners.* 45, 854- 858 ».
- [49]-Adamson I.Y.R.,Bowden D.H.1978 « The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration :A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen.*Lad.Invest.*,30,35-42 ».
- [50]-Venaruzzo et al. 2002 « modified bentonic clay minerals as adsorbent of CO, CO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> gases. *Microp. And Mesop. Mater.* 56, 73- 80 ».
- [51]-Manjot. Toor, Bo Jin .2012 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye *Chem. Eng. J.* doi:10.1016/j.cej.2012.01.089 ».
- [52]-M.S.U. Rehman et al. 2013 « Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal* 228, 54–62 ».
- [53]-Rhodes C.N.et al. 1991 « the effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts. *Chem. Soc. Chem. Comm.*, 804-807 ».
- [54]-Rhodes C.N. Brown D.R. 1992 « Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- porosity silica supports for ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*88, 2296-2274 ».
- [55]-C.-H. Weng et al 2007 « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology* 54, 187–197 ».
- [56]-Sennour et al. 2008 « Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. *Applied Clay Science* ».

- [57]-M. Auta, B.H. Hameed. 2014 «Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237, 352–361 ».
- [58]-L. Holland, *Vacuum deposited thin films*, Chapman & Hall, London (1966).
- [59]-A. Richard, A.A. Durant. *Les interactions ions énergétiques-solides*, édition INFINE
- [60]-[www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).
- [61]-Bouras, O., « Propriétés absorbantes d’argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003)
- [62]-Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C., Baudu, M., “Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, 23, (2002), 405-411.
- [63]- Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930.
- [64]- WHO Model List of Essential Medicines, 18th list ,avril 2013.
- [65]-« Bleu de méthylène [archive] » dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 24 avril 2009.
- [66]-Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [67]-Bouras O., thèse de doctorat, Propriétés Adsorbantes d’argiles Pontées Organophite: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier (2003).

# ANNEXES

## Annexe N°1

### Cinétique d'adsorption 24h T=25°C (MMT-NA-surfactant, bleu de méthylène) :

t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur dilution	Ccor(mg/l)	Qads
0	0.459	3.672	5	18.36	0
1.5	0.41	3.28	5	16.4	3.92
3	0.378	3.024	5	15.12	6.48
5	0.294	2.352	2	4.704	27.312
10	0.427	3.416	1	3.416	29.888
15	0.33	2.64	1	2.64	31.44
20	0.252	2.016	1	2.016	32.688
30	0.18	1.44	1	1.44	33.84
45	0.133	1.064	1	1.064	34.592
60	0.024	0.192	1	0.192	36.336
90	0.066	0.528	1	0.528	35.664
120	0.047	0.376	1	0.376	35.968
150	0.053	0.424	1	0.424	35.872
180	0.016	0.128	1	0.128	36.464
240	0.016	0.128	1	0.128	36.464
300	0.016	0.128	1	0.128	36.464
360	0.015	0.12	1	0.12	36.48
420	0.015	0.12	1	0.12	36.48
480	0.016	0.128	1	0.128	36.464
960	0.017	0.136	1	0.136	36.448
1140	0.018	0.144	1	0.144	36.432
1440	0.015	0.12	1	0.12	36.48

### Cinétique d'adsorption 180 min à T=10°C (MMT-NA-surfactant ,bleu de méthylène)

t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur dilution	Ccor(mg/l)	Qads
0	0.485	3.88	5	19.4	0
1.5	0.389	3.112	5	15.56	7.68
3	0.368	2.944	5	14.72	9.36
5	0.303	2.424	5	12.12	14.56
10	0.26	2.08	5	10.4	18
15	0.241	1.928	5	9.64	19.52
20	0.794	6.352	1	6.352	26.096
30	0.665	5.32	1	5.32	28.16
45	0.384	3.072	1	3.072	32.656
60	0.256	2.048	1	2.048	34.704
90	0.135	1.08	1	1.08	36.64
120	0.09	0.72	1	0.72	37.36
150	0.084	0.672	1	0.672	37.456
180	0.084	0.672	1	0.672	37.456

## Annexe N°2

### Cinétique d'adsorption 180 min à T=40°C (MMT-NA-surfactant ,bleu de méthylène) :

t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur dilution	Ccor(mg/l)	Qads
0	0.51	3.864	5	19.32	0
1.5	0.361	2.735	5	13.67	11.29
3	0.249	1.886	5	9.43	19.78
5	0.167	1.265	5	6.32	25.99
10	0.41	3.106	1	3.106	32.43
15	0.311	2.356	1	2.356	33.93
20	0.23	1.742	1	1.742	35.16
30	0.167	1.265	1	1.265	36.11
45	0.14	1.06	1	1.06	36.52
60	0.123	0.932	1	0.932	36.78
90	0.124	0.939	1	0.939	36.76
120	0.056	0.424	1	0.424	37.79
150	0.087	0.659	1	0.659	37.32
180	0.092	0.697	1	0.697	37.25

### Cinétique d'adsorption 180 min à T=60°C (MMT-NA-surfactant, bleu de méthylène)

t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur dilution	Ccor(mg/l)	Qads
0	0.487	3.865	5	19.33	0
1.5	0.273	2.166	5	10.83	16.99
3	0.148	1.175	5	5.87	26.92
5	0.1	0.794	5	3.97	30.72
10	0.386	3.063	1	3.063	32.53
15	0.27	2.143	1	2.143	34.37
20	0.201	1.595	1	1.595	35.47
30	0.185	1.468	1	1.468	35.72
45	0.154	1.223	1	1.223	36.22
60	0.137	1.087	1	1.087	36.49
90	0.126	1	1	1	36.66
120	0.108	0.857	1	0.857	36.95
150	0.104	0.825	1	0.825	37.01
180	0.097	0.769	1	0.769	37.12

### Annexe N°3

#### Adaptation de la réaction d'ordre 1 et pseudo ordre 2 à T=25°C

temps (mn)	Qads(mg/g)	Ordre1 [Log((Qmax-Qt)/Qmax)]	Pseudo 2 [t/Qads]
0	0	0	#NOMBRE!
5	27,312	-0,60251057	0,18306971
10	29,888	-0,74606477	0,33458244
15	31,44	-0,86297695	0,47709924
20	32,688	-0,98699459	0,61184533
30	33,84	-1,14506275	0,88652482
45	34,592	-1,29172073	1,30087882
60	36,336	-2,45681661	1,65125495
90	35,664	-1,66093659	2,52355316
120	35,968	-1,8685449	3,33629893
150	35,872	-1,79170487	4,18153434
180	36,464	#NOMBRE!	4,9363756

#### Constante de vitesse de diffusion :

t(min)	0	1.5	3	5	10	15	20	30	45	60	90	120	150	180
t <sup>(0.5)</sup>	0	1.224	1.732	2.236	3.162	3.872	4.472	5.477	6.708	7.745	9.486	10.954	12.247	13.416
Qads(mg /g)	0	3.92	6.48	27.312	29.888	31.44	32.688	33.88	34.592	36.336	35.664	35.986	36.872	36.464

#### Détermination des paramètres thermodynamiques :

T(K)	1/T(K-1)	KC	Ln(Kc)
283	0,00353357	0,038	-3,27016912
288	0,00347222	0,0296	-3,51998092
313	0,00319489	0,051	-2,97592965
333	0,003003	0,0545	-2,90955458

## Annexe N°4

### Influence de La concentration de l'adsorbat (bleu de méthylène) sur le processus d'adsorption :

#### C=15 mg/l :

Durée t(min)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	C corr(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,701	5,39230769	3	16,18	0
3	0,637	4,9	2	9,8	12,76
5	0,659	5,06923077	1	5,06923077	22,2215385
10	0,371	2,85384615	1	2,85384615	26,6523077
20	0,237	1,82307692	1	1,82307692	28,7138462
30	0,15	1,15384615	1	1,15384615	30,0523077
45	0,114	0,87692308	1	0,87692308	30,6061538
90	0,084	0,64615385	1	0,64615385	31,0676923
120	0,079	0,60769231	1	0,60769231	31,1446154
180	0,072	0,55384615	1	0,55384615	31,2523077

#### C=5 mg/l :

Durée t(min)	Abs	C(mg/L)	Qads(mg/g)
0	0,644	4,95	0
3	0,107	0,82307692	8,25384615
5	0,095	0,73076923	8,43846154
10	0,056	0,43076923	9,03846154
20	0,044	0,33846154	9,22307692
30	0,041	0,31538462	9,26923077
45	0,04	0,30769231	9,28461538
90	0,033	0,25384615	9,39230769
120	0,036	0,27692308	9,34615385
180	0,036	0,27692308	9,34615385

#### C=35 mg/l :

Durée t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur de dilution	Ccor(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,476	3,7480315	10	37,48	0
3	0,354	2,78740157	10	27,8740157	19,2119685
5	0,274	2,15748031	10	21,5748031	31,8103937
10	0,427	3,36220472	5	16,8110236	41,3379528
20	0,397	3,12598425	3	9,37795276	56,2040945
30	0,617	4,85826772	1	4,85826772	65,2434646
45	0,413	3,2519685	1	3,2519685	68,456063
90	0,416	3,27559055	1	3,27559055	68,4088189
120	0,412	3,24409449	1	3,24409449	68,471811
180	0,413	3,2519685	1	3,2519685	68,456063

## Annexe N°5

**C=50 mg/l :**

Durée t(min)	Abs	C(mg/l)	Facteur de dilution	Ccor(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,634	4,99212598	10	49,92	0
3	0,606	4,77165354	10	47,7165354	4,40692913
5	0,522	4,11023622	10	41,1023622	17,6352756
10	0,401	3,15748031	10	31,5748031	36,6903937
20	0,322	2,53543307	10	25,3543307	49,1313386
30	0,421	3,31496063	5	16,5748031	66,6903937
45	0,283	2,22834646	5	11,1417323	77,5565354
90	0,178	1,4015748	5	7,00787402	85,824252
120	0,175	1,37795276	5	6,88976378	86,0604724
180	0,177	1,39370079	5	6,96850394	85,9029921

**Influence du PH du milieu d'adsorption (bleu de méthylène) sur le processus d'adsorption :**

**PH=1**

Durée t (min)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	Corr(mg/L)	Qads(mg/g)
0	0,489	3,88095238	5	19,4	0
3	0,263	2,08730159	1	2,08730159	34,6253968
5	0,119	0,944444444	1	0,944444444	36,91111111
10	0,073	0,57936508	1	0,57936508	37,6412698
20	0,064	0,50793651	1	0,50793651	37,784127
30	0,061	0,48412698	1	0,48412698	37,831746
45	0,058	0,46031746	1	0,46031746	37,8793651
90	0,049	0,38888889	1	0,38888889	38,0222222
120	0,05	0,3968254	1	0,3968254	38,0063492
180	0,049	0,38888889	1	0,38888889	38,0222222

**PH=3**

Durée t (min)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	Corr(mg/L)	Qads(mg/g)
0	0,529	4,1984127	5	20,99	0
3	0,361	2,86507937	5	14,3253968	13,3292063
5	0,299	2,37301587	5	11,8650794	18,2498413
10	0,655	5,1984127	1	5,1984127	31,5831746
20	0,166	1,31746032	1	1,31746032	39,3450794
30	0,118	0,93650794	1	0,93650794	40,1069841
45	0,108	0,85714286	1	0,85714286	40,2657143
90	0,099	0,78571429	1	0,78571429	40,4085714
120	0,08	0,63492063	1	0,63492063	40,7101587
180	0,088	0,6984127	1	0,6984127	40,5831746

## Annexe N°6

### PH=9 :

Durée t(min)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	Corr(mg/L)	Qads (mg/g)
0	0,468	3,65625	5	18,28	0
3	0,323	2,5234375	5	12,6171875	11,325625
5	0,224	1,75	5	8,75	19,06
10	0,456	3,5625	1	3,5625	29,435
20	0,433	3,3828125	1	3,3828125	29,794375
30	0,245	1,9140625	1	1,9140625	32,731875
45	0,174	1,359375	1	1,359375	33,84125
90	0,141	1,1015625	1	1,1015625	34,356875
120	0,136	1,0625	1	1,0625	34,435
180	0,138	1,078125	1	1,078125	34,40375

### PH=12 :

Durée t(min)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	Corr(mg/L)	Qads(mg/g)
0	0,489	3,8203125	5	19,1	0
3	0,077	0,6015625	1	0,6015625	36,996875
5	0,05	0,390625	1	0,390625	37,41875
10	0,039	0,3046875	1	0,3046875	37,590625
20	0,036	0,28125	1	0,28125	37,6375
30	0,031	0,2421875	1	0,2421875	37,715625
45	0,029	0,2265625	1	0,2265625	37,746875
90	0,026	0,203125	1	0,203125	37,79375
120	0,022	0,171875	1	0,171875	37,85625
180	0,024	0,1875	1	0,1875	37,825

### Isothermes d'adsorption :

#### Pour la Mont-Na-surfactant :

m (mg)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	C corr(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,531	3,933333	5	19,66	0
30,9	0,048	0,355556	1	0,355556	62,47393
50,2	0,04	0,296296	1	0,296296	38,57311
80,9	0,033	0,244444	1	0,244444	23,99945
100,8	0,032	0,237037	1	0,237037	19,26881
150,1	0,026	0,192593	1	0,192593	12,96963
200,3	0,025	0,185185	1	0,185185	9,722823

## Annexe N°7

### Adaptation des différents modèles d'adsorption Pour la Mont-Na-surfactant

Modèle de Freundlich $\ln(Q_{ads})=f(\ln(C_e))$		Modèle de Langmir $1/Q_e=f(1/C_e)$		Modèle d'Elovitch $\ln(Q_{ads}/C_e) =f(Q_{ads})$	
$\ln(C_e)$	$\ln(Q_{ad})$	$1/C_e$	$1/Q_e$	Qads	$\ln(Q_{ads})/C_e$
				0	
-1,03407	4,134749	2,8125	0,016007	62,47393	5,168823
-1,2164	3,652556	3,375	0,025925	38,57311	4,868951
-1,40877	3,178031	4,090909	0,041668	23,99945	4,586798
-1,43954	2,958488	4,21875	0,051897	19,26881	4,398027
-1,64718	2,56261	5,192308	0,077103	12,96963	4,209788
-1,6864	2,274476	5,4	0,102851	9,722823	3,960875

#### Pour la Mont-Na

m (mg)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	corr(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,52	3,851852	5	19,25926	0
50,1	0,081	0,6	1	0,6	37,22555
100,5	0,067	0,496296	1	0,496296	18,6604
150,9	0,061	0,451852	1	0,451852	12,45735
200,3	0,053	0,392593	1	0,392593	9,414582
300,6	0,051	0,377778	1	0,377778	6,278184

#### Adaptation des différents modèles d'adsorption Pour la Mont-Na

Modèle de Freundlich $\ln(Q_{ads})=f(\ln(C_e))$		Modèle de Langmir $1/Q_e=f(1/C_e)$		Modèle d'Elovitch $\ln(Q_{ads}/C_e) =f(Q_{ads})$	
$\ln(C_e)$	$\ln(Q_{ad})$	$1/C_e$	$1/Q_e$	Qads	$\ln((Q_{ads}/C_e))$
				0	
-0,51083	3,616995	1,666667	0,026863	37,22555	4,127821
-0,70058	2,926404	2,014925	0,053589	18,6604	3,626986
-0,7944	2,522311	2,213115	0,080274	12,45735	3,316712
-0,93498	2,24226	2,54717	0,106218	9,414582	3,177243
-0,97345	1,837081	2,647059	0,159282	6,278184	2,81053

## Annexe N°8

### Pour l'argile brute:

m (mg)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	corr(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,46	3,407407	5	17,03	0
50,1	0,123	0,911111	1	0,911111	32,17343
100,5	0,101	0,748148	1	0,748148	16,20085
150,9	0,092	0,681481	1	0,681481	10,83401
200,3	0,085	0,62963	1	0,62963	8,187903
300,6	0,084	0,622222	1	0,622222	5,458343

### Adaptation des différents modèles d'adsorption Pour l'argile brute:

Modèle de Freundlich $\ln(Qads)=f(\ln(Ce))$		Modèle de Langmir $1/Qe=f(1/Ce)$		Modèle d'Elovitch $\ln(Qads/Ce) =f(Qads)$	
$\ln(Ce)$	$\ln(Qad)$	$1/Ce$	$1/Qe$	Qads	$\ln(Qads/Ce)$
				0	
-0,09309	3,471141	1,097561	0,031082	32,17343	3,564231
-0,29015	2,785064	1,336634	0,061725	16,20085	3,075218
-0,38349	2,38269	1,467391	0,092302	10,83401	2,766176
-0,46262	2,102658	1,588235	0,122131	8,187903	2,565281
-0,47446	1,697145	1,607143	0,183206	5,458343	2,171603

### Pour 'argile brute surfactant:

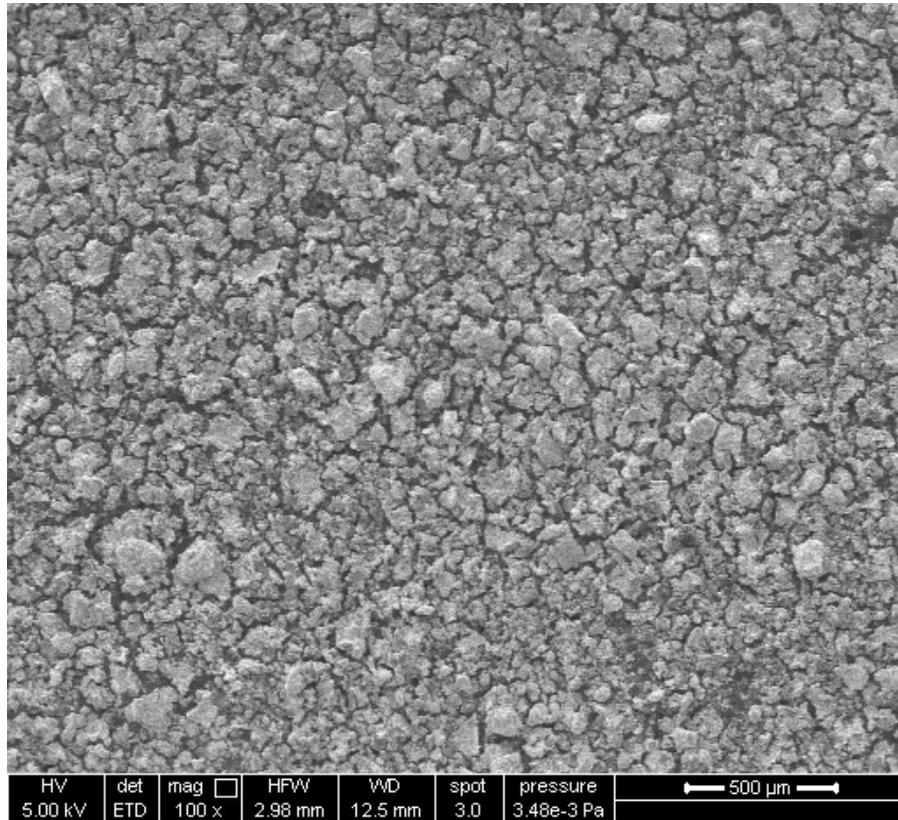
m (mg)	Abs	C (mg/L)	Facteur de dilution	C corr(mg/l)	Qads(mg/g)
0	0,46	3,407407	5	17,03	0
50,1	0,105	0,777778	1	0,777778	32,43957
100,5	0,091	0,674074	1	0,674074	16,27455
150,9	0,081	0,6	1	0,6	10,88801
200,3	0,075	0,555556	1	0,555556	8,224885
300,6	0,072	0,533333	1	0,533333	5,487913

### Adaptation des différents modèles d'adsorption Pour l'argile brute surfactant

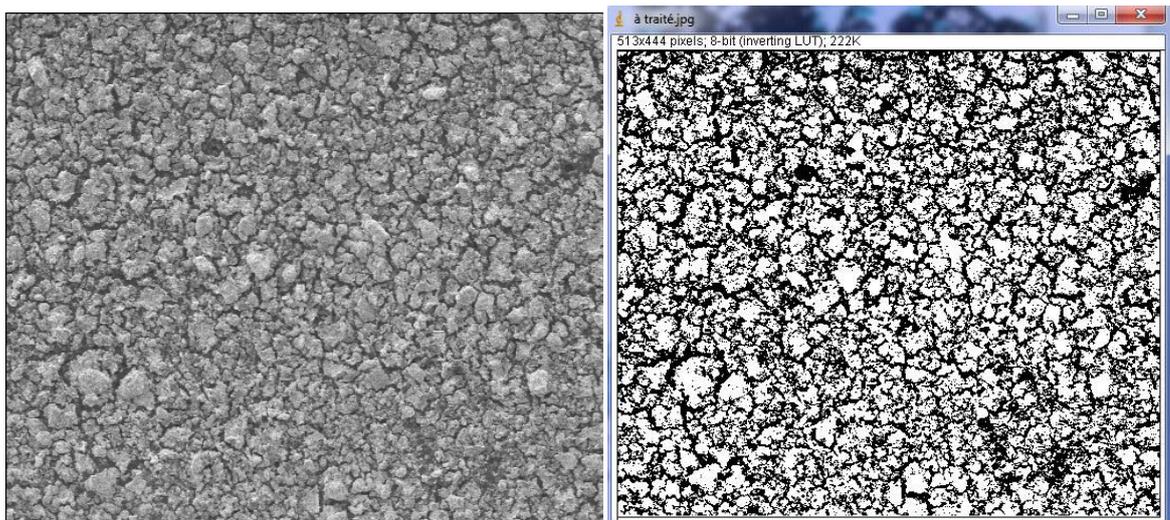
Modèle de Freundlich $\ln(Qads)=f(\ln(Ce))$		Modèle de Langmir $1/Qe=f(1/Ce)$		Modèle d'Elovitch $\ln(Qads/Ce) =f(Qads)$	
$\ln(Ce)$	$\ln(Qad)$	$1/Ce$	$1/Qe$	Qads	$\ln(Qads/Ce)$
				0	
-0,25131	3,479379	1,285714	0,030827	32,43957	3,730693
-0,39442	2,789603	1,483516	0,061446	16,27455	3,184018
-0,51083	2,387662	1,666667	0,091844	10,88801	2,898487
-0,58779	2,107164	1,8	0,121582	8,224885	2,694951
-0,62861	1,702548	1,875	0,182219	5,487913	2,331157

## Annexe 9

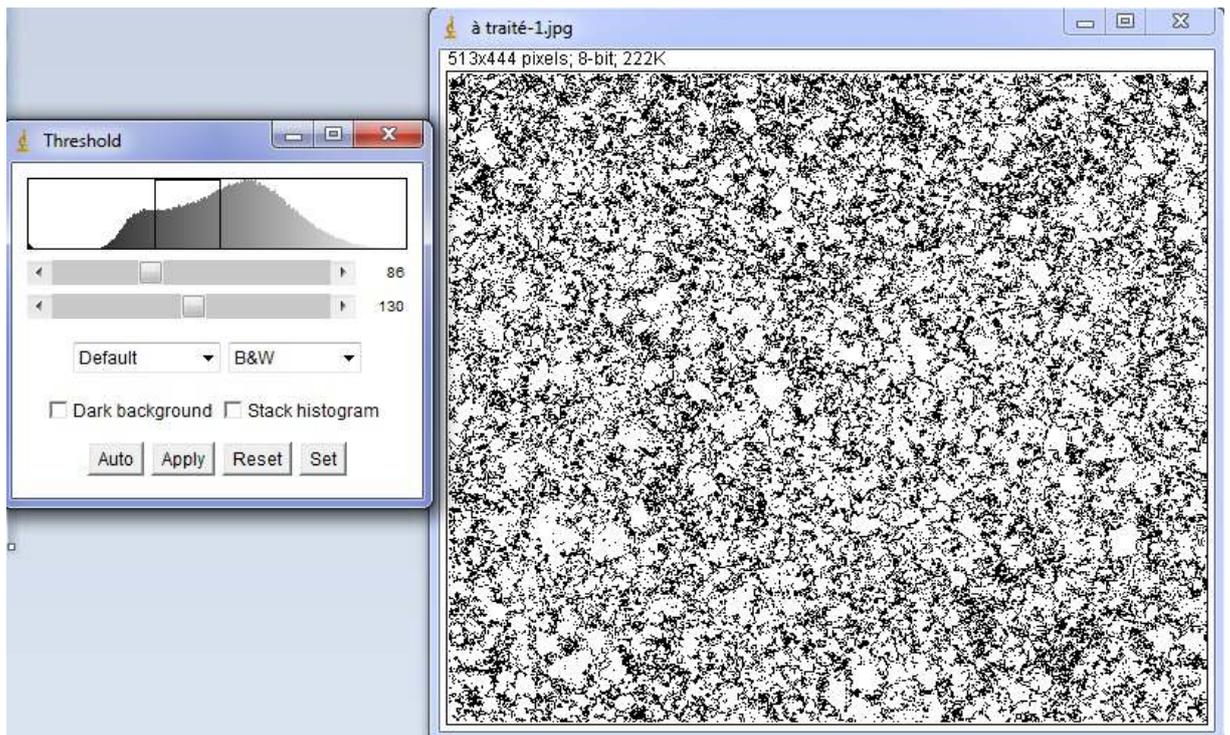
### Traitement d'image par logiciel Image j pour MMT-Na-CTAB



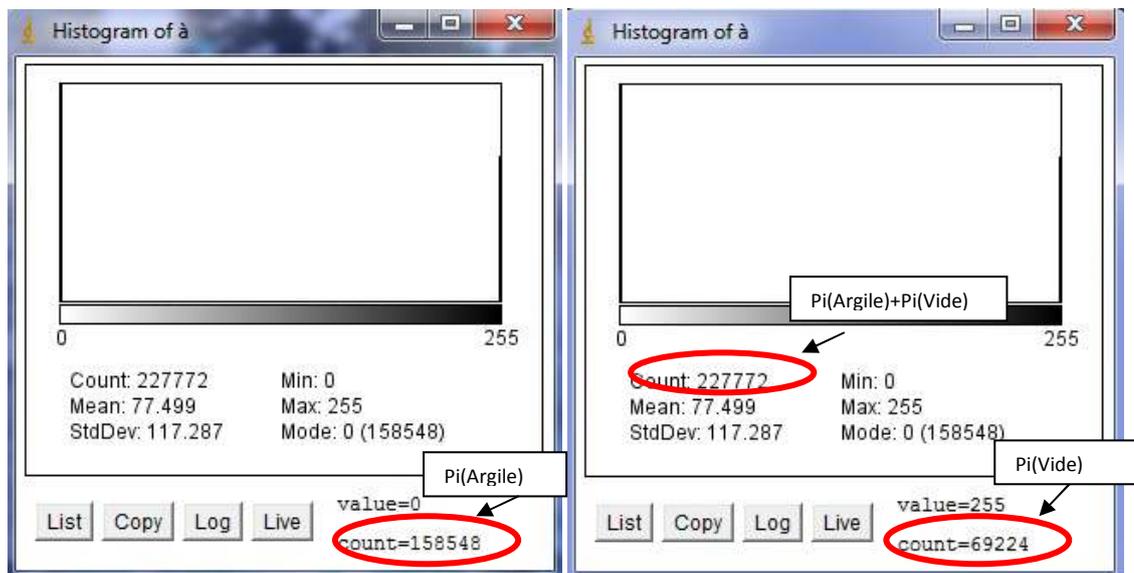
**Figure** : Image prise par MEB du dépôt Brute-CTAB.



**Figure** : Image à traité du dépôt brute-CTAB avec son binaire.



**Figure :** l'option treshold afin de calculer le taux de recouvrement.



**Figure :** Image présente le nombre du pixel de l'argile (à gauche) ainsi le nombre du pixel du vide (à droite).

On définit le taux de recouvrement le pourcentage de l'argile déposée (brute-CTAB) par rapport au vide.

On définit aussi le taux du vide par le pourcentage du vide non recouvert par l'argile par rapport à l'argile.

Le calcul se fait en utilisant le logiciel Image J par la figure précédente à l'aide des formules suivantes :

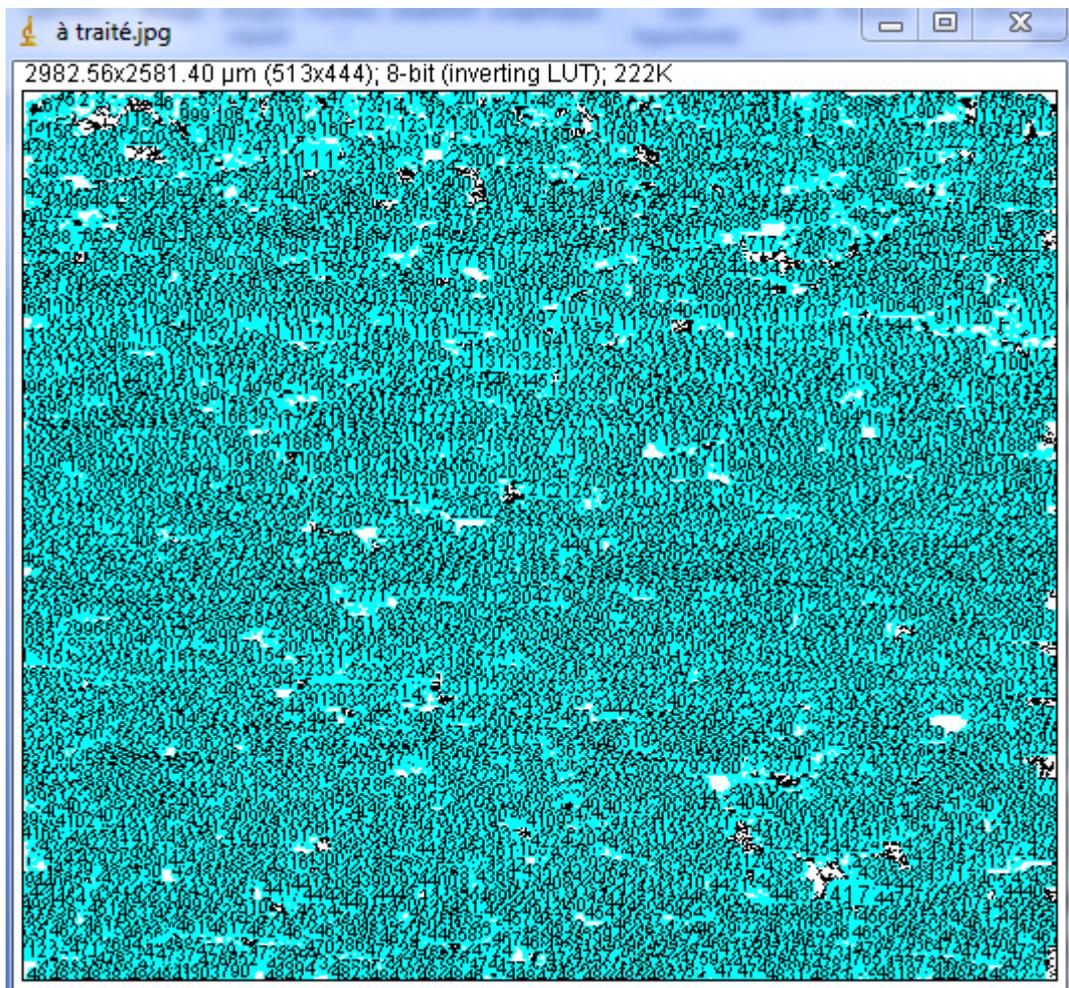
$$Tr = \frac{Pi(\text{argile})}{Pi(\text{argile}) + Pi(\text{vide})} \quad Pv = \frac{Pi(\text{vide})}{Pi(\text{argile}) + Pi(\text{vide})} \quad \text{ou bien } Pv = 1 - Tr$$

Tr=Taux de recouvrement.

Pi(argile) = nombre de pixel de l'argile.

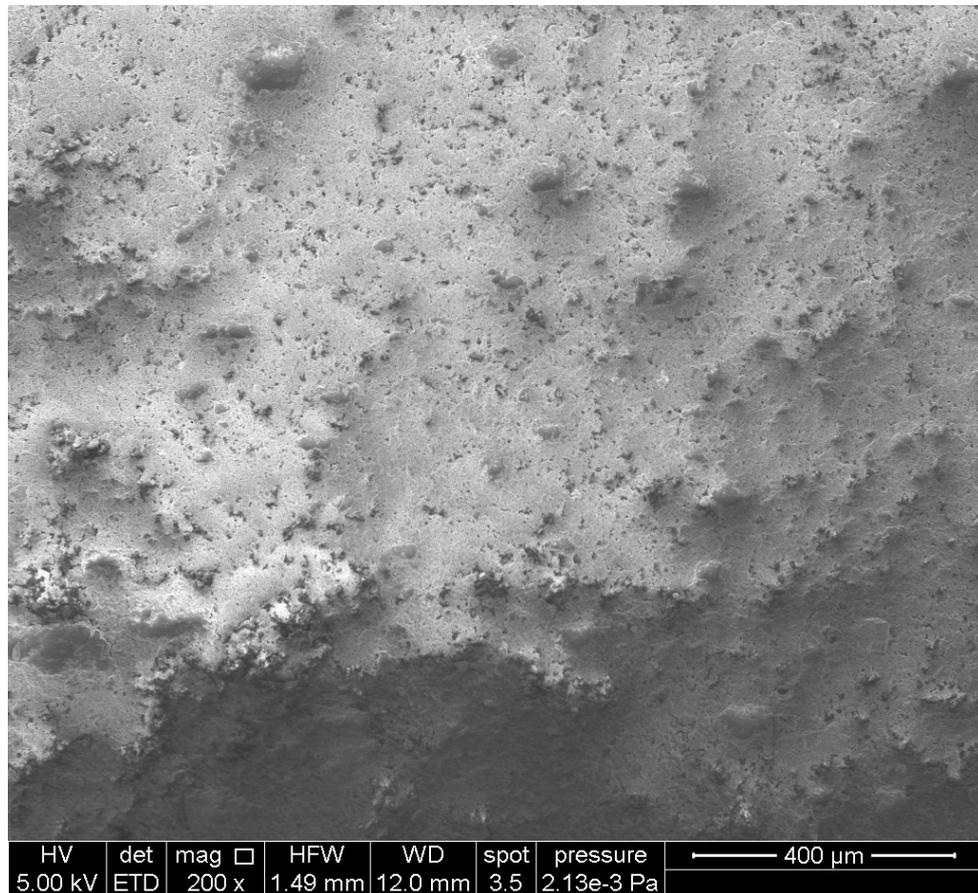
Pi(vide)= *nombre de pixel du vide.*

Donc :Tr= 69.6% et Pv=30.4 %

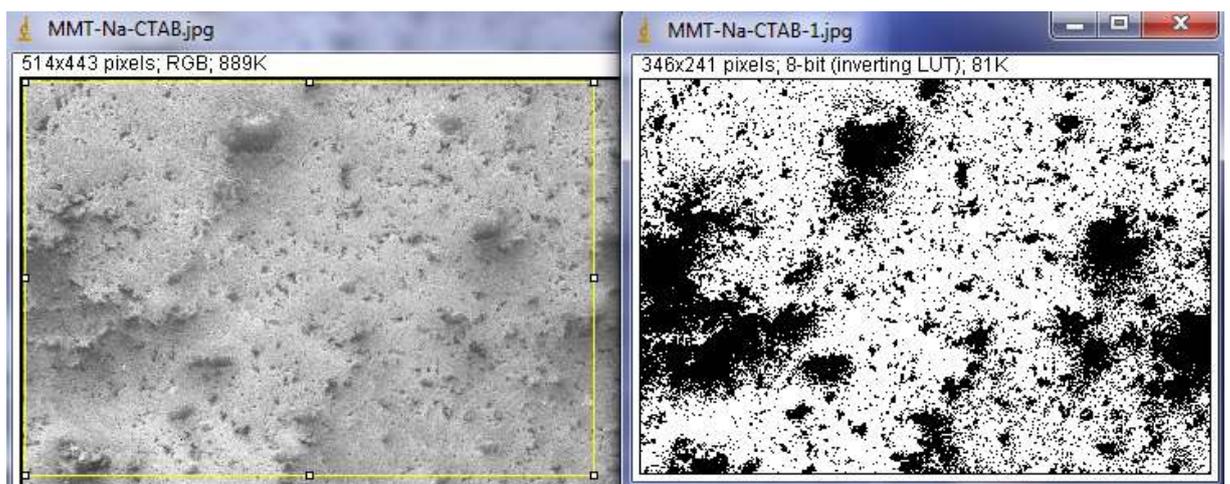


**Figure :** Image présente le nombre des particules (3448 particules) existants dans le dépôt (brute-CTAB)

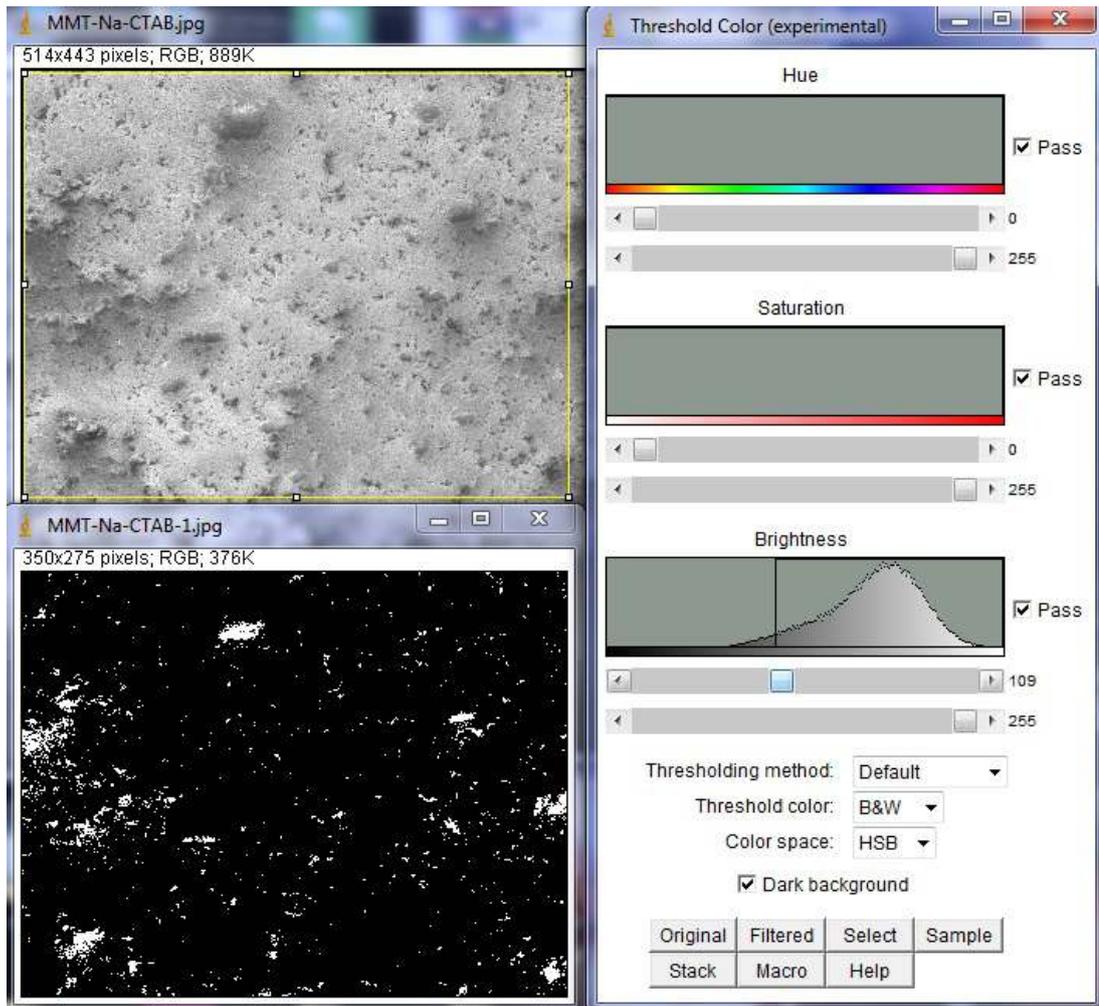
**Traitement d'image par logiciel Image j pour MMT-Na-CTAB :**



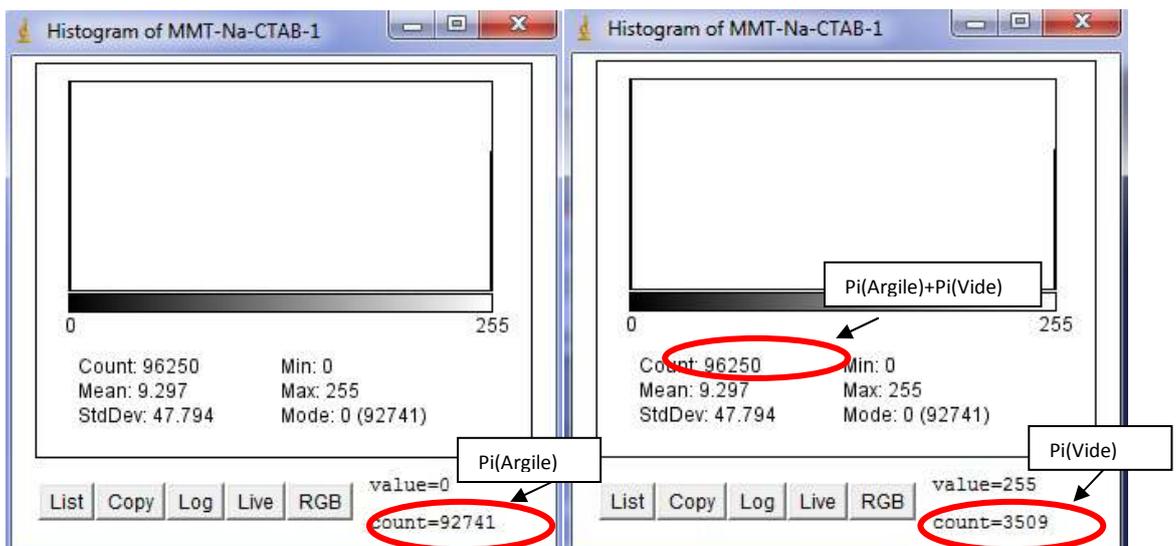
**Figure :** Image prise par MEB du dépôt MMT-Na-CTAB.



**Figure :** Image à traité du dépôt MMT-Na-CTAB avec son binaire.



**Figure :** l'option treshold afin de calculer le taux de recouvrement.



**Figure :** Image présente le nombre du pixel de l'argile (à gauche) ainsi le nombre du pixel du vide (à droite).

On définit le taux de recouvrement le pourcentage de l'argile déposée (MMT-Na-CTAB) par rapport au vide.

On définit aussi le taux du vide par le pourcentage du vide non recouvert par l'argile par rapport à l'argile.

Le calcul se fait on utilisant le logiciel Image J par la figure précédente à l'aide des formules suivantes :

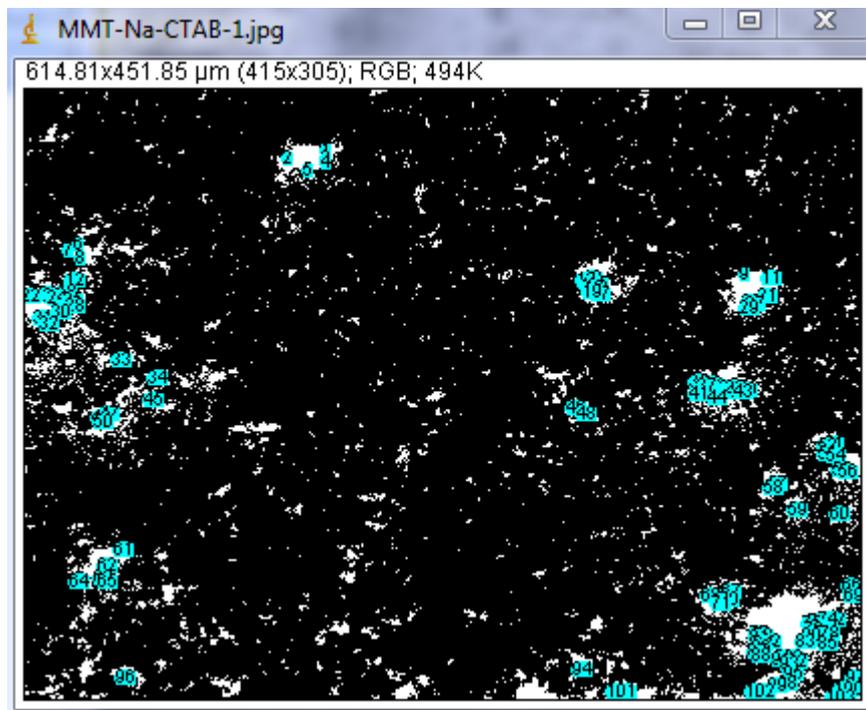
$$\text{Tr} = \frac{\text{Pi}(\text{argile})}{\text{Pi}(\text{argile}) + \text{Pi}(\text{vide})} \quad \text{Pv} = \frac{\text{Pi}(\text{vide})}{\text{Pi}(\text{argile}) + \text{Pi}(\text{vide})} \quad \text{Ou bien } \text{Pv} = 1 - \text{Tr}$$

Tr=Taux de recouvrement.

Pi(argile) = nombre de pixel de l'argile.

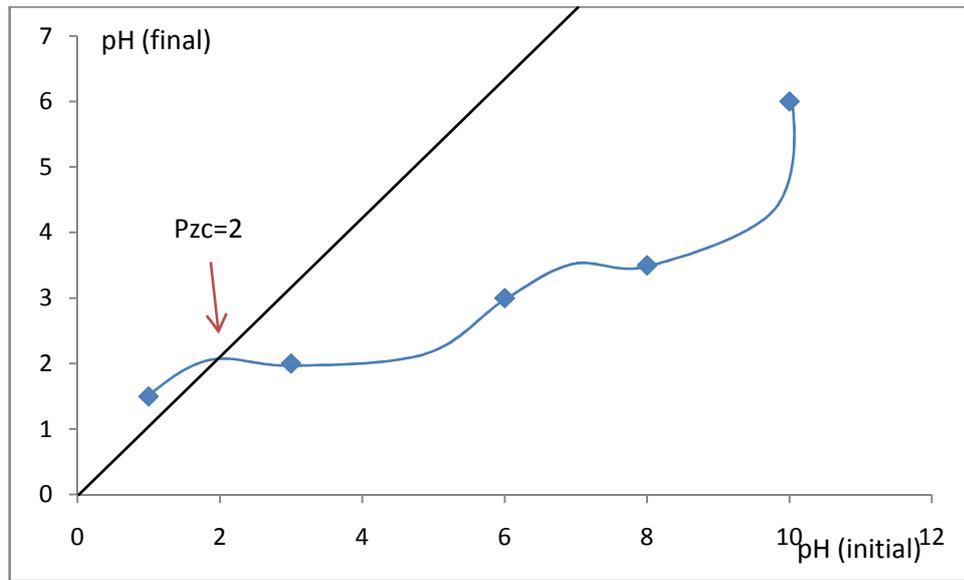
Pi(vide)= nombre de pixel du vide.

Donc :Tr= 96.3% et Pv=3.7 %



**Figure :** Image présente le nombre des particules existants (103 particules) dans le dépôt (MMT-Na-CTAB)

## Annexe 10



**Figure :** Courbe déterminant la charge  $P_{zc}$  de la MMT-Na