

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie Physique des Polymers

ETUDE DE LA COADSORPTION DES ESPECES ORGANIQUES ET INORGANIQUES SUR ARGILES PONTEES MIXTES

Présenté par

M^{elle} BRAHAMI Yamina

Devant le jury composé de :

R. BELAL	Professeur,	USD Blida	Président
M. KREA	M.C.A,	UYF Médéa	Examineur
O. MOHAMMEDI	Professeur,	USD Blida	Examinatrice
Z. BEN MAAMAR	M.C.A,	USD Blida	Examineur
O. BOURAS	M.C.A,	USD Blida	Rapporteur

Blida, Janvier 2012

RESUME

Les réserves bentonitiques en Algérie dont ceux de la région Ouest comptent parmi les plus importants dans le monde.

Dans cette étude, la bentonite de Maghnia sert de précurseur pour la préparation de quelques matrices argileuses modifiées, et ce dans le but d'étudier l'influence de la présence des ions du cuivre sur l'adsorption du pentachlorophénol en mélange binaire.

Les complexes inorgano-montmorillonite (CIM) qui sont très stables thermiquement ont été préparés par l'intercalation de la montmorillonite par des polymères à base de fer ou d'aluminium. Le traitement de ces argiles intercalées par les cations du cetyl-triméthyl ammonium conduit à la formation des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) organophiles et hydrophobes.

Les quatre matrices obtenues ainsi que la montmorillonite purifiée ont été caractérisées par emploi des analyses DRX, BET et IRTF.

Des expériences de cinétiques et d'isothermes d'adsorption du pentachlorophénol ont été menées à différentes valeurs de pH. Les résultats obtenus ont montré que la rétention du PCP est favorisée en milieu acide.

L'étude de l'adsorption en mélange binaire du couple (PCP/Cu) a montré que la présence des ions cuivriques en solution semble avoir une grande influence sur la fixation des molécules de PCP.

ABSTRACT

Bentonitic reserves in Algeria from which those of the Western area count among most significant in the world.

In this study, the bentonite of Maghnia is used as precursor for preparation of some modified argillaceous solids in order to study the adsorption of pentachlorophénol in the presence of the ions of copper.

The complexes inorgano-montmorillonites (CIM) are prepared by intercalation of montmorillonite by polymers of iron or aluminium. Treatment of these pillared clays by the cationic surfactant cétyltriméthyl ammonium bromide led to the formation of hydrophobic and organophilic clays (COIM).

The modified clays obtained as well as purified montmorillonite are characterized by analyses XRD, BET and FTIR.

Experiments of adsorption of the pentachlorophénol are carried out with varying the pH and the time of contact. The retention of the PCP is enhanced in acid medium.

The study of adsorption in mixture solution showed that the presence of the cupric ions in solution has great influence on the fixing of the PCP.

ملخص

احتياط الجزائر من التربة الغضارية (الطين) و خاصة البنتونيت المتوفرة بكثرة في الغرب الجزائري يعد من أهم الاحتياطات في العالم. في هذه الدراسة استعملت البنتونيت المجلوبة من مدينة مغنية كمادة أولية لتحضير بعض أنواع الطين المعدلة كيميائيا بهدف دراسة تأثير وجود شوارد النحاس على امتزاز خماسي كلور الفينول من الماء.

مركبات المونتموريونيت (العنصر الأساسي في البنتونيت) غير العضوية (CIM) و التي تعتبر جد مستقرة حراريا حضرت عن طريق تعמיד المونتموريونيت بجزيئات مكثفة من الالومنيوم أو الحديد. معالجة هذه المركبات الغضارية المععدة بمادة ستيل ثلاثي مثيل الامونيوم تؤدي إلى صنع مركبات عضوية مضادة للماء (COIM).

درست خصائص المركبات الأربعة المحصل عليها و كذلك المونتموريونيت النقية بقياس مساحتها النوعية (BET) و بإخضاعها للأشعة السينية (DRX) و الأشعة تحت الحمراء (IRTF).

أجريت تجارب امتزاز خماسي كلور الفينول بتغيير درجة حموضة الوسط (pH) و مدة التجربة. تبين من ذلك أن حيز مادة خماسي كلور الفينول يكون أكثر نجاعة في وسط عالي الحموضة.

دراسة الامتزاز في الخليط أظهرت أن تواجد شوارد النحاس في وسط حمضي مع خماسي كلور الفينول تؤثر و بنسبة كبيرة على تثبيت هذا الأخير بالمركبات الغضارية المحضرة.

Remerciements

Ce travail a été mené sous la direction de Mr Omar BOURAS, maître de conférences à l'université de Blida et rapporteur de ma thèse. Au terme de ce travail, je tiens à lui exprimer mes grands remerciements et ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier un tel sujet, pour sa disponibilité, mais surtout pour sa patience.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Mr Rachid BELAL, professeur à l'université de Blida, en acceptant d'examiner ce travail et de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont à Mr Mohammed KREA, maître de conférences à l'université de Médéa, à Mme O. Mohammedi, professeur à l'université de Blida, ainsi qu'à Mr Zoubir BEN MAAMAR, maître de conférence à l'université de Blida, d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Mr KHLIFA, ex-chef du département de chimie industrielle, Mr MEGATLI, ex-chef du département d'agronomie, Mr HAMAIDI, ex-chef du département de biologie et Mme CHAOUICHE, maître de conférence à l'université de Blida de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires ainsi que Mr CHEBAH et Mr TABET de l'ANRH de Blida pour les analyses effectuées.

Je remercie profondément Mr HOUARI, chef du département de chimie industrielle, Mr BOUTOUMI, maître de conférences, Mme GUELLIL de centre de recherche et de développement à Boumerdès ainsi que Mme ZEFOUNI, Mme ZERMANE et Mr LAZHARI, chargés de cours, à l'université de Blida pour leur aide et leur soutien. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis très reconnaissante aux ingénieurs de laboratoire : Zahia, N'fissa et Z'hira Souad et Hanane ainsi qu'à mes copines et collègues de laboratoire Aicha et Zahia pour tout ce qu'elles ont fait pour m'aider à finir ce travail. Je vous remercie infiniment.

De la même façon je remercie les ingénieurs de laboratoire Mr. Belkacem, Mr. Mourad, Mr.Zoubir, Mr Taher, Melle. Amel et Mr.Samir ainsi que Mr. Mohamed et Mr. Amine du centre de calcul (pavillon 18), et tout les travailleurs de l'université de Blida pour leur aide et leur disponibilité.

Un grand merci à tous les enseignants de mon cursus, ceux et celles qui m'ont donné la main et permis une à une de monter les marches du savoir jusqu' à arriver à ce stade de connaissance.

J'ai une pensée très particulière à toutes mes collègues et copines : Houda, Souhila, Hafidha, Isma, Djaouida, Widad, Leila, Nadjia, Fatiha, Naima, Amina, Saida et Meriem ainsi qu'à mes collègues Sabour, Benatallah et Kordali. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements pour le soutien permanent qu'ils m'avaient prodigué tout au long de ces années d'études. Merci d'avoir été là.

Tant de fois j'ai pensé à vous offrir quelque chose comme signe de reconnaissance à tous vos sacrifices et à tout ce que vous avez consenti rien que pour me voir réussir, cette fois c'est l'occasion, à toi ma très chère mère et à toi mon père je dédie ce modeste travail. Vous trouvez ici ma gratitude, mon estime et mon grand amour

Je dédie ce travail aussi à ma chère sœur Fatiha et mes deux frères Mohammed et Sidali, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs pour leur soutien moral et surtout physique tout au long de mon cursus.

Enfin, je remercie particulièrement ma tante Khadoudja ainsi que ma cousine Naima, surtout pour ses encouragements.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION GENERALE.....	09
1. ADSORPTION.....	13
1.1. Définition.....	13
1.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	15
1.3. Mécanisme d'adsorption.....	19
1.4. Paramètres d'adsorption.....	20
1.4.1. Cinétique d'adsorption.....	20
1.4.2. Isothermes d'adsorption.....	22
1.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
1.5. Adsorbants.....	30
2. ARGILES.....	34
2.1. Minéraux argileux.....	35
2.2. Minéraux phylliteux.....	35
2.3. Classification des phyllosilicates.....	36
2.4. Smectites.....	37
2.5. Montmorillonites.....	38
2.6. Propriétés des argiles.....	39
2.7. Adsorption sur les argiles.....	39
2.8. Adsorption sur les argiles modifiées.....	43
2.8.1. Activation thermique.....	43
2.8.2. Activation chimique.....	44
2.8.2.1. Activation acide.....	44
2.8.2.2. Activation chimique par intercalation interfoliaire.....	46
3. PARTIE EXPERIMENTALE.....	57
3.1. Préparation des matrices adsorbantes.....	57
3.1.1. Purification de l'argile.....	58
3.1.2. Préparation des solutions pontantes.....	59

3.1.3.	Préparation des complexes inorgano-argileux (CIA).....	60
3.1.4.	Préparation des complexes inorgano-organo-argileux.....	61
3.2.	Méthodes de caractérisation des adsorbants préparés.....	62
3.3.	Application à l'adsorption.....	65
3.3.1.	Choix des adsorbats.....	66
3.3.2.	Méthodes de quantification.....	69
3.3.3.	Cinétiques d'adsorption.....	70
3.3.4.	Isothermes d'adsorption.....	71
4.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	73
4.1.	Résultats de caractérisation.....	73
4.1.1.	Solutions pontantes.....	73
4.1.2.	Matrices adsorbantes.....	73
4.1.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	73
4.1.2.2.	Mesures texturales.....	78
4.1.2.3.	Spectroscopie IRTF.....	81
4.2.	Résultats d'adsorption.....	85
4.2.1.	Cinétiques d'adsorption.....	85
4.2.2.	Isothermes d'adsorption.....	93
4.2.2.1.	Cas du PCP seul.....	93
4.2.2.2.	Cas du cuivre seul.....	98
4.2.2.3.	Cas des mélanges binaires (PCP/Cu).....	99
4.2.3.	Test de régénération.....	107
	CONCLUSION GENERALE.....	109
	REFERENCES.....	

APPENDICES

A.	Liste des abréviations	
B.	Courbe d'étalonnage du PCP et du cuivre.....	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

<i>Figure 1-1:</i>	<i>Les quatre étapes de l'adsorption</i>	
Figure 1-2 :	Classification d'isothermes d'adsorption de composés purs en solution aqueuse proposée par Gilles et al	23
Figure1-3 :	Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux	24
Figure 2-1:	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1	37
Figure 2 -2:	Schéma représentant le processus de pontage de l'argile	52
Figure 2 -3 :	Structure du polymère cationique de Keggin (Al_{13})	52
Figure 3-1 :	Protocole de préparation des argiles pontées.	61
Figure 3-2 :	Spectre UV du pentachlorophénol	69
Figure 4 -1 :	Diffractionogrammes des échantillons argileux étudiés	74
Figure 4 -2 :	Diffractionogrammes de la matrice montm- $Al_x(OH)_y$	76
Figure 4 -3 :	Diffractionogrammes de la matrice montm- $Fe_x(OH)_y$	77
Figure 4 -4 :	Diffractionogramme de montm- $Al_x(OH)_y$ - CTAB	78
Figure 4-5 :	Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les échantillons étudiés	79
Figure 4-6 :	Spectres IRTF des échantillons étudiés	82
Figure 4-7 :	Spectre IRTF du CTAB seul et COIM	83
Figure 4 -8 :	Cinétiques d'adsorption de PCP sur les deux COIM utilisées	85
Figure 4-9 :	Evolution du taux d'adsorption en fonction du temps	
Figure 4-10 :	Cinétiques d'adsorption du Cuivre sur la matrice CIM	87
Figure 4-11 :	Application de modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption du PCP et Cu	88
Figure 4-12 :	Application de modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption du PCP et Cu	88
Figure 4-13 :	Application de modèle d'Elovich à l'adsorption du PCP et Cu	91
Figure 4-14 :	Application de modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption du PCP	92
Figure 4-15 :	Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH sur les deux matrices COIA étudiées	95

Figure 4-16 :	Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH sur les matrices CIA étudiées	96
Figure 4 -17:	Taux d'élimination du cuivre ; R = 0.1; (A) pH = 3; (B) pH = 5	100
Figure 4-18 :	Taux d'élimination du cuivre ; R = 1; (A) pH = 3; (B) pH = 5.	100
Figure 4-19:	Taux d'élimination du cuivre ; R = 10; (A) pH = 3; (B) pH = 5	101
Figure 4-20 :	Isothermes d'adsorption du PCP à p H=3 pour différents rapports sur CIM	102
Figure 4-20 :	Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 5 pour différents rapports sur CIM	103
Figure 4 -22:	Isotherme d'adsorption du PCP à p H = 3 pour différents rapports sur COIM	104
Figure 4-23 :	Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 5 pour différents rapports sur COIM	105
Figure 4-24 :	Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 3 sur les matrices COIM initiale et régénérée	108
Tableau 3-1:	Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (%en poids)	58
Tableau 4-1:	Caractéristiques des solutions pontantes PCBF et PCBA	73
Tableau 4-2:	Distances basales des solides étudiés	78
Tableau 4-3:	Surfaces spécifiques des solides étudiés	80
Tableau 4-4:	Constantes cinétiques d'adsorption du PCP et du cuivre pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre .	89
Tableau 4-5:	Constantes cinétiques d'adsorption du PCP pour le modèle de diffusion intraparticulaire	92
Tableau 4-6:	Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption du PCP (pH = 3 et 5) sur COIM et CIM	97
Tableau 4-7:	Tableau 4-7 : Valeurs des paramètres de modèle D-R pour l'adsorption du PCP (à pH = 3 et 5) sur COIM et CIM	98

INTRODUCTION

L'eau qui est considérée comme premier élément de vie fait partie du patrimoine commun de la nation. Sa protection, sa mise en valeur, ainsi que le développement de cette ressource vitale, dans le respect des équilibres, sont d'intérêt général. Cependant, les pollutions et les utilisations excessives ainsi que les changements climatiques menacent ce patrimoine et la qualité des eaux (rivières, nappes souterraines, eaux littorales) se dégrade de manière préoccupante. C'est pourquoi l'eau est devenue un enjeu majeur, auquel le monde entier, quelque soit le niveau de développement atteint, attache aujourd'hui une très grande importance.

Par ailleurs, les accroissements inquiétants tant sur le plan démographique, économique qu'urbain sont à l'origine de toute cette pollution. En effet, la demande accrue en eau, constatée ces dernières décennies, dans la consommation domestique et dans le développement des diverses industries, a donné naissance à de grandes quantités d'eaux résiduares. Celles-ci sont souvent polluées accidentellement ou volontairement par divers produits chimiques d'origines industrielles (hydrocarbures, phénols, colorants, métaux lourds...) ou agricole (pesticides et engrais).

Ces produits même s'ils facilitent nos tâches quotidiennes, ils modifient constamment la composition chimique des eaux, soit par infiltration, c'est-à-dire lorsqu'ils imprègnent la terre et se rendent jusqu'aux eaux souterraines après avoir été lixiviés des décharges et des terres agricoles, par exemple, soit par ruissellement lorsqu'ils sont entraînés dans des masses d'eau en provenance de la terre, où ils ont été utilisés ou déversés.

Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1].

La présence des chlorophénols et particulièrement le pentachlorophénol (qui sont des sous produits de la dégradation des acides humiques et de certains phénoxyherbicides (tel que l'acide dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin (TCDD)) et proviennent aussi de la chloration des eaux contenant des composés phénoliques) dans l'eau potable peut à des doses infinitésimales ($0,1\mu\text{g}/\text{dm}^3$) lui conférer des goûts et des odeurs très prononcés, la rendant ainsi, impropre à la consommation [1, 2]. De plus, l'oxydation de ces chlorophénols pourrait conduire à des composés dont les toxicités seraient encore plus fortes que celles des produits de départ [3].

Pour leur part, les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium...etc.) représentent, eux aussi, une menace réelle. En effet, non seulement leurs toxicités peuvent être fort dommageables pour le milieu aquatique mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets nocifs sur la santé humaine.

Afin de limiter la pollution de l'environnement et notamment celle des eaux, des efforts importants ont été effectués telle que la réglementation de plus en plus stricte que connaît l'usage des produits chimiques ainsi que la mise en place d'une technologie propre liée à la dépollution d'effluents des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et /ou agricoles qui reste l'une des priorités les plus importantes des pays du monde entier (industrialisées et ceux en voie de développement), est réalisée en utilisant différents procédés de types physico-chimiques et/ou biologiques.

Ces procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués aussi à grande échelle dans l'industrie incluent des traitements basés généralement sur la coagulation – floculation - décantation, l'oxydation, la fermentation, l'osmose inverse et l'adsorption. Le traitement adéquat à choisir dépend des concentrations minimales qu'on veut obtenir et de l'état de pollution de l'eau à traiter. Le plus souvent, l'épuration complète d'une eau résiduaire nécessite une combinaison de toutes ces opérations.

L'adsorption comme procédé constitue, pour le traitement d'eau, l'un des procédés physico-chimiques les plus importants pour éliminer des micropolluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

La caractéristique essentielle de la technologie liée à l'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire qui est aussi généralement cyclique. En effet, après une phase d'adsorption, les adsorbants saturés sont soumis à des cycles de régénération partielle ou complète pour de nouvelles utilisations ultérieures [4].

L'adsorption sur charbon actif, considérée comme un traitement de choix, est restée pendant longtemps et jusqu'à nos jours la méthode la plus efficace et la plus utilisée à cause de la grande stabilité de ce matériau et son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique.

Cependant, bien qu'il soit un matériau spécifique pour l'adsorption, le charbon actif reste confronté, à certains inconvénients liés à la perte d'une fraction substantielle du carbone (oxydation du carbone lors des cycles de régénération) [5, 6] ainsi que la non uniformité des pores conduisant ainsi à une adsorption peu sélective.

Depuis les années quatre vingt de vingtième siècle, de nombreux autres produits naturels abondants et performants (notamment les zéolithes, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles) ont été utilisés par plusieurs chercheurs de différents horizons en particulier ceux en relation avec la chimie de surface (catalyse, adsorption,.....).

Dans le domaine de l'adsorption, les argiles, à l'état brut ou modifiées, ont manifesté une grande capacité de capter les différentes molécules organiques ou minérales.

De nos jours quatre types d'argiles modifiées chimiquement sont utilisées : les argiles pontées inorganiques, les argiles pontées organiques, les argiles pontées mixtes et les argiles acides. En effet, de nombreux travaux [1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ...etc.] révèlent les différentes méthodes de synthèses et de caractérisation de ces matériaux et rapportent des informations sur leurs comportements vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces chimiques hydrosolubles.

C'est dans ce contexte que nous menons cette présente étude. Elle s'inscrit globalement dans la continuité des précédents autres travaux [1, 5, 14, 15, 16,

17...] qui visent à valoriser une bentonite algérienne (issue du gisement de Maghnia) en lui conférant des propriétés spécifiques liées essentiellement à l'hydrophobie et l'organophilie de cette nouvelle génération des supports adsorbants.

De façon plus globale, ce manuscrit aborde l'étude de l'adsorption en mélanges binaires du couple (pentachlorophénol PCP/cuivre Cu) sur quatre types d'argiles modifiées. Dans cette partie de notre étude, les effets de quelques paramètres notamment le pH, le rapport molaire ($R = \text{adsorbat} / \text{co-adsorbat} = \text{PCP} / \text{Cu}$) ainsi que la possibilité de régénération des supports adsorbants préparés ont été examinés.

Du point de vue structure, ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

- une introduction où nous essayons de faire ressortir en relief la problématique afin de justifier le choix du sujet.
- Une partie théorique basée essentiellement sur une synthèse bibliographique actualisée des différents travaux effectués dans ce domaine que nous présentons par ordre chronologique.
- Une partie expérimentale comprenant deux chapitres :- matériels et méthodes
 - Résultats et discussion
- Une conclusion.

Chapitre 1

Adsorption

Comme il est bien connu, les solides poreux peuvent retenir des volumes importants de gaz condensable ou de liquide. Cette capacité à retenir les gaz a été décrite par Fontana en 1777 qui constatait, à l'époque que le charbon fraîchement calciné et refroidi avait la propriété de capter plusieurs fois son volume de gaz. Mais le terme "adsorption" a été proposé pour la première fois par Kayzer en 1881 [18].

1.1. Définition :

Lorsqu'une molécule s'approche d'une surface solide, elle subit une attraction qui conduit à la formation d'une liaison plus ou moins intense entre cette particule et la surface du solide.

Ce phénomène de surface par lequel les molécules d'un soluté (adsorbat) en phase gazeuse (ou liquide) s'accumulent sur la surface d'un solide (adsorbant) est appelé l'adsorption, par opposition à l'absorption qui s'effectue en profondeur [18, 19]. La sorption englobe ces deux phénomènes.

Les applications de l'adsorption sont multiples. 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 et chimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques. Parmi ces applications, on trouve :

- La production des gaz industriels (oxygène, azote...)
- La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir du sucre blanc.
- Le traitement des eaux potables sur lit fixe (généralement à base de charbon actif granulaire) pour enlever les goûts et les odeurs résiduelles.
- L'élimination des polluants dans les eaux résiduaires industrielles et ménagères.....etc.

Par ailleurs, l'adsorption a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques : Ainsi par exemple, l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur constitue la première phase d'une catalyse hétérogène [20]. De façon générale, le phénomène d'adsorption regroupe plusieurs mécanismes notamment la complexation à la surface, la diffusion, l'échange ionique ...etc., mais selon l'énergie mise en jeu et la nature des liaisons, on distingue deux types d'adsorption :

1- adsorption physique :

C'est la rétention réversible d'un soluté à la surface de l'adsorbant sans modification de son identité chimique grâce à un échange de forces d'interaction réciproques d'origines électrostatiques. Elle fait intervenir les forces de Van der Waals incluant les forces de London, de Keesom et de Debye [4, 19, 21, 22, 23].

La physisorption provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide. En effet, sur la face interne de la surface, les atomes sont liés à d'autres atomes du solide alors que sur la face externe, ils sont au contact du fluide. Ainsi pour compenser ce manque d'interaction et minimiser leur énergie, les atomes de surface vont attirer des molécules de fluides.

Du fait de la faible énergie des interactions mises en jeu (ne dépassant pas 50 kJ/mol), la physisorption, peu spécifique, est faiblement exothermique. Dans ce cas, les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température [18, 22].

2- adsorption chimique :

Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique est exothermique et met en jeu des énergies beaucoup plus importantes (de 50 à 400 kJ/mol) car elle implique l'établissement de véritables liaisons chimiques avec échange d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type d'adsorption modifie la structure moléculaire de soluté et rend le processus irréversible ou difficilement réversible [19, 21, 22, 23].

La formation de liaisons covalentes ou purement ioniques lors de la chimisorption impose la présence de sites réactifs d'où la spécificité de ce type d'adsorption. Elle est complète quand tous les centres actifs présents à la surface établissent des liaisons avec les molécules de l'adsorbat [24].

L'adsorption physique est rapide et peut se faire en mono ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est lente et est uniquement monomoléculaire à cause de la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant qui exclue la possibilité de couches multimoléculaires [2, 25].

Dans la réalité, la distinction entre les adsorptions physique et chimique est souvent difficile, soit parce que la molécule étudiée a les deux possibilités, soit parce que le solide est suffisamment hétérogène pour donner lieu simultanément aux deux types d'adsorption [26].

1-2- Facteurs influençant l'adsorption :

L'adsorption d'une espèce chimique est influencée par différents paramètres que nous présentons comme suit :

1-2-1- Caractéristiques de l'adsorbant :

La connaissance des mécanismes de rétention des adsorbats passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales du solide utilisé. En effet, la texture (organisation et répartition poreuse) et la structure (chimie de surface) d'un adsorbant déterminent la capacité et la cinétique d'adsorption vis-à-vis d'un adsorbat donné [21, 26].

L'adsorption qui est un processus de surface est directement liée à la surface spécifique de façon que l'augmentation de cette dernière engendre une augmentation de la quantité de soluté adsorbé.

La surface spécifique englobe les surfaces interne et externe. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores alors que la surface externe est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon [4, 24].

La distribution des tailles des particules et des pores ainsi que la forme des grains jouent un rôle très important lors de l'adsorption [18]. En effet, la surface spécifique est d'autant plus grande que le support est finement divisé et la forme des grains est irrégulière. De plus, l'adsorption sur des grains de petites tailles est plus rapide que celle obtenue sur des grains de grandes tailles. Donc, ce sont les dimensions de la particule qui gouvernent la cinétique d'adsorption [27, 28].

D'autre part, la présence des micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité de rétention car l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus intense que sur les parois des autres pores (mésopores et macropores) [24].

Par ailleurs, les charges et les groupements fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant changent avec le pH et influent considérablement sur l'adsorption [21].

D'après certains travaux relatifs à l'adsorption des gaz (Su-Hsia Lin [29]; Ruey-Shin Juang [30]); le volume et la nature des pores sont les facteurs prédominants. Dans le cas des liquides ce sont surtout les propriétés des groupes de surface qui gèrent l'adsorption.

Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté- adsorbant sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du solide [28].

1-2-2- Propriétés de l'adsorbat :

Les caractéristiques des solutés jouent, eux aussi, un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Nous les présentons de la manière suivante :

- Taille de la molécule :

La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les petits pores [22, 28].

- Solubilité et nature de la molécule :

La solubilité indique l'affinité de la molécule envers le solvant. Elle représente sa capacité à se dissoudre en solution.

En ce qui concerne l'adsorption, plus la molécule du soluté est liée au solvant (d'une grande solubilité) et plus sa capture à la surface de l'adsorbant est difficile (adsorption plus faible) [2, 18, 21].

De plus, plus la molécule est hydrophobe (présence de chaînes carboniques importantes) et plus elle est adsorbable. Ainsi donc, les molécules présentant des

groupements fonctionnels seront mieux liés au solvant et donc moins facilement adsorbés.

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicagel adsorbent préférentiellement les corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent mieux les substances non polaires [18]. Cela revient à dire que l'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le solide que pour le solvant.

Dans le cas des solutions d'électrolytes, il est connu depuis longtemps que certains minéraux naturels comme les argiles et les zéolithes ont la capacité d'échanger des ions en solution; cet échange d'ions a lieu à l'interface solide/électrolyte. Ce processus indépendant du pH, appelé adsorption par échange d'ions, est un phénomène réversible à éviter dans quelques cas [18, 23, 31].

Les adsorptions d'échanges interviennent généralement dans la purification des eaux, spécialement pour l'alimentation des chaudières. Dans ce cas, on utilise généralement des zéolithes poreuses afin d'adsorber les ions calcium des eaux naturelles par échange cationique avec les ions sodium [18].

- Concentration :

La concentration initiale, d'après plusieurs études [21, 32, 33, 34] semble être parmi les paramètres qui ont une grande influence sur la quantité retenue d'un adsorbat ainsi que sur sa cinétique d'adsorption.

Les études menées par S. Sen Gupta et K. G. Bhattacharyya [33, 35, 36] ainsi que celle effectuée par B. K. Nandi et al [37] montrent que la quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_m) augmente avec sa concentration initiale.

En effet, aux faibles concentrations d'adsorbat, le rapport du nombre des molécules du soluté au nombre des sites d'adsorption disponible est faible, et par conséquent, l'adsorption est indépendante de la concentration initiale, mais lorsque cette dernière augmente, la situation change et l'adsorption devienne féroce. De ce fait, le taux d'adsorption (%) diminue considérablement alors que la quantité adsorbée par unité de masse augmente.

D'un autre coté, la concentration initiale d'adsorbat a une grande influence sur l'effet du pH sur l'adsorption [38]

1-2-3- Nature du milieu :

- pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, notamment dans la rétention des composés organiques comme le confirment plusieurs études [1, 23, 31, 39, 40]. Son influence dépend, à la fois, des natures de l'adsorbant et de l'adsorbat (groupements fonctionnels).

La structure et la charge de surface du solide ainsi que la solubilité de quelques composés chimiques (acides et bases organiques) sont directement liées au pH, ce qui influe considérablement sur le mécanisme de rétention. [21, 41].

L'adsorption des cations M^{2+} est aussi un processus qui dépend fortement du pH. Les complexes formés, entre cations et ligands sont d'autant plus stables que le pH est élevé et inversement dans le cas des anions. [42]

- Température :

Les effets de la température sur l'adsorption sont profonds (notamment la chimisorption) et son influence est variable [18, 21].

La température peut, en effet, modifier l'équilibre d'adsorption de certains produits organiques à cause de son influence sur leur solubilité [2]. Par contre, la physisorption par échange d'ions n'est guère influencée par la température [18]

De très nombreux auteurs dont Mollah et Robinson [41] ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques. L'augmentation de la température conduit, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption [28]

Les mesures sont habituellement prises à température constante pour obtenir des graphiques appelés "isothermes d'adsorption".

- Composition du milieu :

L'introduction d'un co-soluté (en particulier la matière organique) dans un système simple fait varier les paramètres d'équilibre d'adsorption du système initial.

En mélange, il y a possibilité de compétition entre ces solutés mis en contact pour des sites d'adsorption similaires ou voisins, générant ainsi un gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule. D'un autre côté, on ne peut pas négliger l'influence des interactions qui pourraient avoir lieu entre les solutés libres ou ceux déjà fixés au solide [2, 21, 30].

- Salinité :

Une augmentation de la salinité peut minimiser l'adsorption des cations de manière significative.

Généralement, l'échange cationique est influencé par la force ionique à cause de la fixation probable des cations alcalins alors que la complexation sur surface est influencée par le pH [42].

Les molécules neutres qui sont généralement moins affectées par la salinité montrent souvent une augmentation dans l'adsorption en fonction de l'augmentation de la concentration du sel.

1- 3- Mécanismes d'adsorption :

L'adsorption d'un soluté s'effectue selon une succession d'étapes cinétiques. Plusieurs auteurs dont Weber et Smith (1987), ont décrit les 4 phases suivantes (figure1-1) :

- 1- transfert des molécules du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide.
- 2- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe du solide.
- 3- Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.
- 4- Adsorption proprement dite [2, 19, 21,22]

Chacune de ces étapes peut, dans des conditions données, contrôler le processus global, mais il est admis généralement que l'acte d'adsorption est rapide et par conséquent la vitesse globale de rétention d'un composé est déterminée par les étapes de transfert de masse et la diffusion interne (les étapes les plus lentes) [2, 21, 22].

Dans le cas des réacteurs discontinus, l'agitation utilisée pourra limiter l'épaisseur du film liquide. En conséquence, le seul facteur limitant la réaction sera la diffusion intra particulaire sur laquelle on ne peut pas agir du fait qu'elle est indépendante des conditions de mise en œuvre de l'adsorption [2, 21]

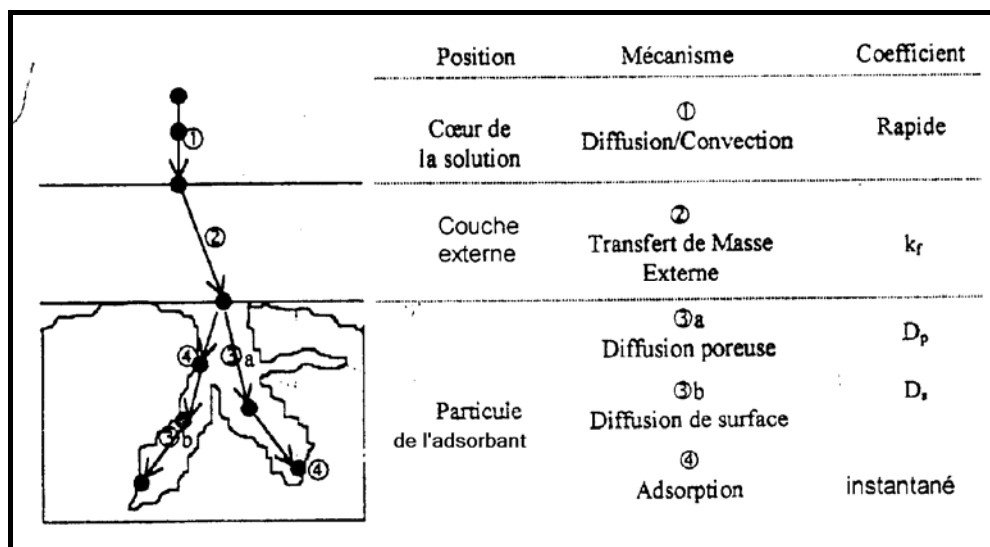


Figure 1-1 : Les quatre étapes de l'adsorption [22]

1-5- Paramètres d'adsorption :

1-5-1 - Cinétique d'adsorption :

Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le suivi de la quantité adsorbée en fonction du temps donne lieu aux courbes de cinétique d'adsorption. Cette étude permet d'établir le temps nécessaire à l'équilibre car l'adsorption peut prendre quelques minutes, quelques heures et même quelques jours avant d'atteindre son équilibre.

A l'instar des équilibres, la cinétique d'adsorption d'une espèce peut être modélisée. La modélisation des données cinétiques expérimentales permet la description des mécanismes de fixation et de mode du transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

A cet effet, de nombreux modèles théoriques typiques à chaque étape d'adsorption sont rapportés dans la littérature.

1- 5- 1- 1- Diffusion externe :

Pour décrire cette étape d'adsorption, la formule la plus utilisée est la suivante :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) (C_t - C_e)$$

Où : C_e : représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (mol /L ou mg/L).

a : représente l'aire de l'interface solide/liquide (m^2).

V : représente le volume de la solution (L)

k : représente le coefficient de transfert externe ($m \cdot \text{min}^{-1}$).

Après l'intégration on obtient : $\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \left(\frac{a}{V} \right) t$

Le traçage de $\ln [(C_0 - C_e) / (C_t - C_e)]$ en fonction du temps nous permet de savoir si la diffusion externe est l'étape déterminante de l'adsorption [28]

1- 5- 1- 2- Diffusion interne :

L'expression cinétique de cette étape a été rapportée dans plusieurs publications dont les auteurs s'appuient sur les travaux de Weber et Morris (1963). Ces derniers ont montré expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction du soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps. Ce modèle est défini par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{in} t^{1/2} + C$$

où : k_{in} représente la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) et Q_t la quantité du soluté adsorbée à l'instant "t" par unité de masse du solide ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Cette courbe sous forme de droite passe par l'origine lorsque le transfert des solutés est régi par la diffusion intraparticulaire [28, 43].

1- 5- 1- 3- Adsorption proprement dite :

Cette étape de réaction de surface a été décrite par plusieurs modèles cinétiques dont les plus célèbres et les plus utilisés sont ceux de pseudo premier et pseudo deuxième ordre.

- Le modèle de pseudo- premier ordre est généralement applicable durant les 20 à 30 premières minutes du phénomène d'adsorption. [43, 44]

Ce modèle peut être exprimé selon l'équation de Lagergren suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Où : k_1 : représente la constante cinétique de la réaction d'adsorption (min^{-1}) alors que q_e et q_t sont les quantités du soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant "t" respectivement.

- Le modèle du pseudo- second ordre a été présenté en 1998 par Ho et McKay surtout pour décrire les phénomènes d'adsorption du type chimique [44].

L'expression de ce modèle est la suivante : $\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ qui devient après

l'intégration :
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)}$$

k_2 : représente la constante cinétique de 2^{ème} ordre (g de solide/mg du soluté. min)

D'après Osnick Joseph [43], le modèle de pseudo second ordre pourrait s'appliquer à un intervalle du temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) contrairement au modèle de Lagergren.

1 – 5 - 2 – Isothermes d'adsorption :

Les capacités des adsorbants à retenir les différentes espèces constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [4].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la quantité du soluté déjà fixée par le solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre [18]. Les isothermes d'adsorption en

phase liquide ont été classées par Gilles et al., en 1960 en quatre principales classes pour les différents solutés à solubilité limitée selon la forme initiale de la courbe $Q_e = f(C_e)$ (figure 1-2).

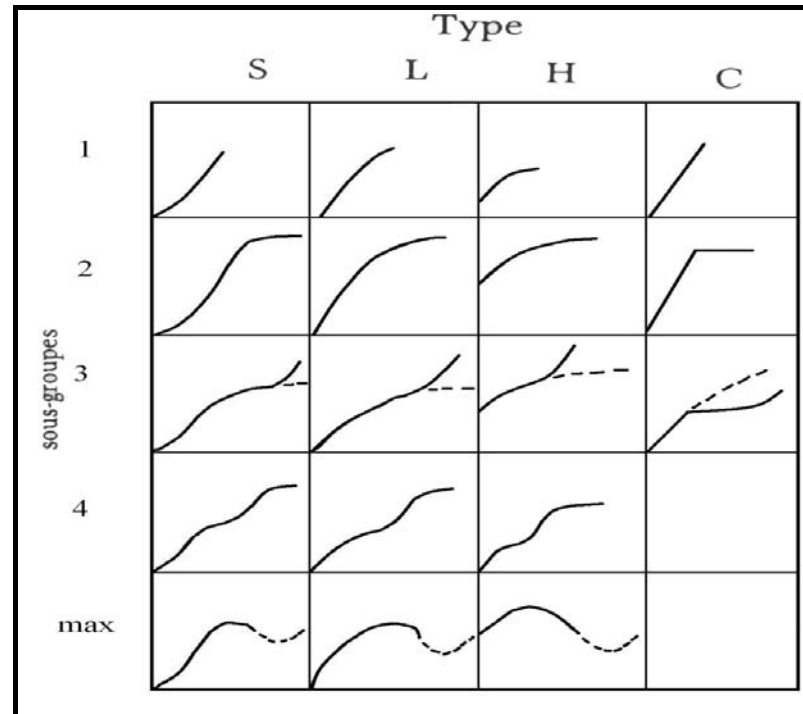


Figure 1-2 : Classification d'isothermes d'adsorption de composés purs en solution aqueuse proposé par Gilles et al. (1960), cité par Le Cloirec [19]

En se référant à quelques travaux et par analogie avec la classification de BET pour les gaz (figure 1- 3), on peut donner la description suivante :

- Isotherme de type S (dite sigmoïde) :

Cette isotherme est convexe et correspond au type III. Elle est caractéristique d'un système non poreux ou macroporeux et traduit des interactions plus fortes entre adsorbats que les interactions adsorbat/adsorbant [4, 45, 46]. Elle est aussi obtenue lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement fonctionnel ou dans le cas où elles se trouvent en forte compétition d'adsorption avec le solvant [18]

Pour ce type, la rétention du soluté devient plus facile lorsque la quantité adsorbée croît du fait que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes [18, 47].

L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par ce modèle [19, 48]

- Isotherme de type L (dite de Langmuir) : Elle est concave et correspond au type I. Les isothermes de ce type sont typiques d'une adsorption en monocouche moléculaire correspondant à un système microporeux pour lequel la taille des pores ne permet l'adsorption que d'une seule couche d'adsorbat. Lorsque celle-ci est déposée, le volume adsorbé ne varie plus d'où l'existence d'un plateau [24, 45, 46]

Ce type est rencontré lors d'une adsorption chimique et dans le cas où les molécules d'un soluté ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat c'est-à-dire que l'attraction entre les molécules d'adsorbat est faible [18]

- Isotherme de type H (dite de haute affinité) : Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L où la pente initiale est très élevée. C'est le cas où le soluté exhibe une forte affinité pour le solide [19,28, 49]. Ce type de courbes s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté et dans certains cas d'échanges d'ions.

- Isotherme de type C (dite de partition constante) : Ce type montre des isothermes pratiquement linéaires à de faibles concentrations d'équilibre. La répartition du soluté entre la solution et l'adsorbant s'effectue de façon très égale. l'affinité de l'adsorbant pour le soluté est plus importante, ce qui facilite sa pénétration à l'intérieur du solide [49]. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

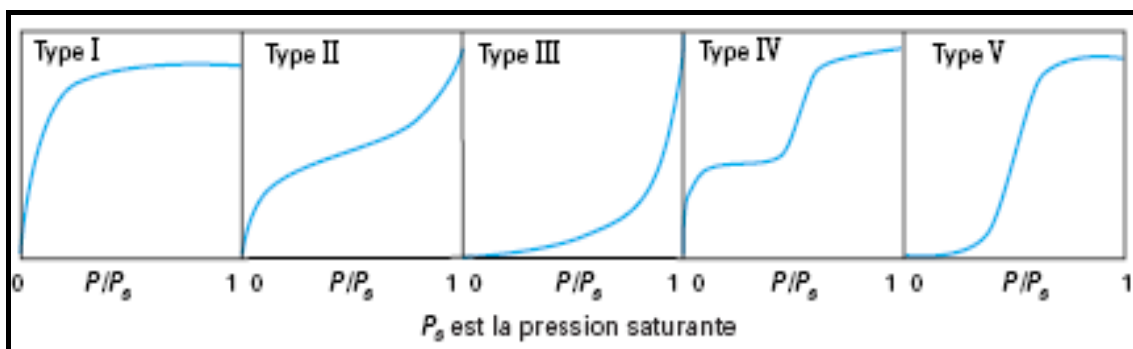


Figure1-3 : Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes gazeux [4].

Pour décrire les isothermes d'adsorption, plusieurs modèles théoriques ou empiriques ont été proposés et leur validité a été vérifiée pour les systèmes solide-gaz et solide-liquide [26]. Le choix du modèle est déterminant pour une meilleure appréhension des résultats obtenus.

1- 5- 3- Modélisation des isothermes d'adsorption

1 -5 -3 -1 - Cas d'un corps pur

a- Modèle de Freundlich :

Cette description de l'adsorption a tout d'abord été établie de manière empirique il y a une centaine d'années. Freundlich (1906) décrit l'adsorption comme un phénomène interfacial entre un adsorbant et un soluté où l'adsorption a lieu en sites localisés et la chaleur d'adsorption est fonction de la surface couverte de l'adsorbant [22]

La description mathématique de ces isothermes est de la forme : $Q_e = K C_e^{1/n}$

Où K et $1/n$: représentent les constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich. Elles caractérisent respectivement la capacité et l'affinité d'adsorption.

Q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mol.g^{-1} ou mg.g^{-1})

C_e : représente la concentration du soluté à l'équilibre (mol/L ou mg/L).

La linéarisation de cette équation donne $\ln Q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$ (l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$).

Ce modèle s'applique d'une manière satisfaisante dans de nombreux cas d'adsorption en milieu aqueux mais surtout dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents) ou dans le cas d'une adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Il décrit aussi bien les interactions de type physique que chimique [22, 25].

Dans le cas où $1/n$ est égale à 1, l'isotherme devient linéaire et prédit que le rapport entre la concentration du soluté dans la phase aqueuse et celle dans la

phase solide (quantité adsorbée) est constant sur tout le domaine de concentration [47, 50].

L'équation correspondante sera donc : $q_e = K_d C_e$, où K_d est le coefficient de distribution ou de partition " K_p " ($L.g^{-1}$)

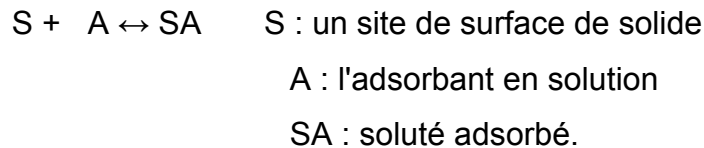
b- Modèle de Langmuir :

Ce modèle (le second modèle le plus communément utilisé) a été démontré pour le cas d'adsorption en phase gazeuse puis il a été transposé au phénomène en milieu aqueux [22].

C'est un modèle simple qui est utilisé lorsque les conditions suivantes sont vérifiées.

1. l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini.
2. chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
3. l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins [1,22, 26]

Donc, dans ce modèle, l'adsorption est considérée comme étant une réaction entre les sites d'adsorption à la surface du solide et de l'adsorbat. [22]



L'équation qui correspond à ce modèle est

$$q = \frac{q_m K C_e}{(1 + K C_e)} \quad ; \quad \frac{1}{q} = \frac{(1 + K C_e)}{q_m K C_e}$$

Où : q : représente la quantité d'adsorbat retenue par le solide ($mol .g^{-1}$ ou $mg.g^{-1}$)

q_m : représente la capacité maximale théorique d'adsorption de l'adsorbat ($mol.g^{-1}$ ou $mg.g^{-1}$).

C_e : représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mol/L ou mg/L).

K : représente la constante d'équilibre ($L.mg^{-1}$ ou $L.mol^{-1}$)

La linéarisation de cette équation donne : $\frac{1}{q} = \left[\left(\frac{1}{C_e} \right) \left(\frac{1}{q_m K} \right) \right] + \left[\frac{1}{q_m} \right]$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $(1/(q_m * K))$ et d'ordonnée à l'origine $(1/ q_m)$.

Le modèle de Langmuir (1918) décrit assez convenablement les isothermes de type I avec une saturation vers les pressions (concentrations) infinies et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions [4]

d- Modèle de Langmuir- Freundlich :

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, le modèle à trois paramètres, de Langmuir- Freundlich peut être utilisé.

Il est de la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{(K_{LF}C_e)^n}{1 + (K_{LF}C_e)^n} \quad \text{ou} \quad \frac{q_e}{q_m} = 1 + \frac{1}{(K_{LF}C_e)^n}$$

Où n : représente la constante caractéristique des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant (généralement inférieur à 1) [28]

Ce modèle se réduit au modèle de Langmuir pour n = 1, mais pour n < 1, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine tend vers l'infini [4].

e- Modèle de TEMKIN :

Selon El Mardini [28], le modèle de Temkin (Temkin et Pyzhev, 1940) est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Il repose sur l'hypothèse suivante : lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec le taux de recouvrement Θ .

L'utilisation de ce modèle permet de préciser les conditions thermodynamiques de l'adsorption (énergie d'adsorption). Il se formule par la relation suivante :

$$\theta = RT \frac{[\ln(K_T C_e)]}{\Delta Q}$$

Où :

$$\Theta = q_e / q_m,$$

R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹, T : représente la température absolue (K)

ΔQ: représente la variation d'énergie d'adsorption (J.mol⁻¹),

K_T: représente la constante de Temkin (L.mg⁻¹).

Le tracé de q_e en fonction de Ln C_e permet de calculer B_T = q_mRT / ΔQ.

En introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), il est possible de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ.

f – Modèle de Redlich-Peterson :

C'est un modèle empirique qui combine les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit comme suit [28, 51] :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L (C_e)^n)}$$

Pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration, ce modèle à trois paramètres est très utilisé dans la littérature.

Aux faibles concentrations en soluté le modèle de Redlich- Peterson s'approche de la loi d'Henry tandis que pour les fortes concentrations, il devient comparable à celle de Freundlich [51].

g- Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) :

Le modèle d'isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) est plus général que le modèle de Langmuir qui exige la présence d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant.

Ce modèle est généralement exprimé par l'équation : $q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$

Où

q_e : est la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mol/g); q_m : est la capacité d'adsorption (mol/g); β : constante liée à l'énergie d'adsorption (mol²/ kJ²); ε : est le potentiel de Polanyi. Il peut être calculé par la formule $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ où : C_e : représente la concentration du soluté à l'équilibre (mol/L), R : constante des gaz parfait, T: température (K).

La valeur de β est utilisé pour calculer l'énergie libre d'adsorption et dont la valeur peut donner une idée sur son type, par la formule : $E = -(2 \beta)^{-1/2}$.

.

Il existe plusieurs autres modèles tels que ceux de Kislev, de Hill et De Boer, de Fowler - Guggenheim et d'Elovich compatibles avec la fixation de plusieurs couches de soluté sur la surface de l'adsorbant.

1-5-2-2- Cas de mélanges binaires :

Dans l'eau naturelle, il y a de nombreux composés organiques et/ou inorganiques qui sont susceptibles de la polluer. Ces différentes espèces seront donc en compétition avec toutes les autres espèces. Pour ces systèmes, il est

important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des solutés en systèmes monosolutés simples mais aussi les isothermes de chaque adsorbat du couple du mélange.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'adsorption compétitive en mélange binaire.

La littérature scientifique montre qu'il existe des modèles applicables aux systèmes monosoluté classiques et ceux établis spécifiquement pour décrire les effets de la compétition dans les mélanges (principalement le modèle "IAST").

a - Modèle compétitif de Langmuir :

Le modèle de Langmuir généralisé est basé sur les mêmes hypothèses que celui de Langmuir à un seul constituant. Il suppose lui aussi que :

- l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à une isotherme de type Langmuir.
- les espèces du mélange existent en compétition envers les mêmes sites.
- la capacité maximale d'adsorption est identique [25]

La forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante [14, 17] :

$$Q_i = (q_{mi} b_i C_i) / (1 + \sum b_j C_j)$$

Avec C_i : concentration du composé "i" dans la phase liquide (mol/L ou mg/L).

Q_i : concentration du composé "i" dans la phase solide (mol .g⁻¹ ou mg.g⁻¹).

q_{mi} (mol.g⁻¹ ou mg.g⁻¹), b_i (L.mg⁻¹ ou L.mol⁻¹) : constantes de Langmuir du composé "i" en solution simple.

N : nombre de composés présents dans le mélange [22].

b- Modèle de Freundlich :

De nombreux composés obéissent à la relation de Freundlich dans le cas de solutions monosolutés simples. Cependant, d'après David Raveau [22] divers auteurs ont proposé des modifications sur la relation de Freundlich afin de décrire l'équilibre de mélanges de multiples composés. Le modèle décrit sous le nom "Multi component Freundlich Isotherm" est de la forme suivante :

$$q_i = K_i C_i (\sum a_{ij} C_j)^{n_i-1}$$

Où K_i , n_i : représentent les constantes de Freundlich du composé "i" en solution monosoluté simple.

N : représente le nombre de composés présents dans le mélange.

a_{ij} : coefficient de compétition (paramètre d'interaction) de composé "i" vers le composé "j".

Du point de vue pratique dans le domaine du traitement des eaux polluées, l'étude cinétique et l'établissement des isothermes sont importants. Ils permettent d'une part de choisir l'adsorbant le plus adéquat pour traiter une eau polluée, et d'autre part d'estimer la quantité d'adsorbant et le temps nécessaire pour le traitement de cette eau.

1- 4- Les solides adsorbants :

Un adsorbant est défini comme étant un matériau solide poreux se présentant sous forme de poudre ou de grains et se caractérise essentiellement par sa surface spécifique importante.

Le choix de l'adsorbant dépend principalement de [46] :

- a- la capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- b- la sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- c- la cinétique de diffusion des molécules dans l'adsorbant.
- d- la désorption, dans des conditions acceptables de température et de pression, des composants retenus lorsque le solide est saturé.
- e- la stabilité et le coût du solide.

De nos jours, il existe une grande variété de solides adsorbants mais les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les argiles.

1- 4-1- Les charbons actifs :

Historiquement parlant, le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. En tant qu'adsorbant, il est aujourd'hui utilisé de façon routinière dans la préparation des aliments, dans le raffinage des sucres, dans les

industries pharmaceutique, chimique et pétrochimique ainsi que dans le traitement des eaux.

Le charbon actif désigne une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500 à 2000 m²/g) due à l'existence de nombreux pores très fins (micropores et ultramicropores) [2, 28]. La forme granulaire (CAG) est utilisée pour l'adsorption des gaz et des vapeurs alors que les poudres (CAP) sont utilisées en pharmacie et servent à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [2].

La structure des charbons actifs est assez voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers similaires au cycle aromatique [28].

Plusieurs auteurs les définissent comme étant des composés de microcristaux élémentaires de graphite de taille variable (5 à 15 Å) qui sont assemblés avec une orientation aléatoire. Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (de 2 à 5 nm) et aux macropores (> 50 nm). Les irrégularités de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéroatomes permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface du matériau dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et du procédé d'activation [28].

Ces groupements de surface, dont les plus courants sont les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones confèrent au charbon des propriétés acido-basiques et jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption spécifique [2].

La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. En conséquence, ils adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires.

1- 4- 2- Les zéolites :

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux de composition proche de celle des argiles. Leur structure résulte de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 de façon que chaque atome d'oxygène soit commun entre deux tétraèdres. Ils ont une structure microporeuse dont le diamètre de pores, d'après la nomenclature de l'IUPAC, est inférieur à 20 Å. La microporosité qui est ordonnée et régulière conduit à des canaux et des cavités répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires" [4, 24, 52, 53].

La présence des ions aluminium ou d'autres éléments de valence supérieure à 3 dans la structure des zéolithes (naturelles ou synthétiques) induit des charges négatives sur leur charpente. Ces charges sont équilibrées par des cations de compensation, d'origine minéral (en général, ce sont des alcalins ou alcalino-terreux) ou organique, qui occupe la microporosité et sont le plus souvent mobiles et facilement échangeables [4,24, 52, 53, 54].

Le rapport Si/Al dans les zéolites est toujours supérieur ou égale à 1, mais n'a pas de limite supérieure. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures [4, 46].

Il existe plusieurs familles de zéolites naturelles dont on peut citer : la famille des analcimes, famille des chabasites...

1- 4- 3- La silice :

La silice SiO_2 , souvent plus ou moins hydratée, également désignée sous le terme de gel de silice, est obtenue par précipitation acide de silicates métalliques (silicates de sodium). Elle se présente sous forme d'une poudre blanche de très fine granulométrie.

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimensions à peu près uniformes (entre 2 et 20 nm).

Le mécanisme de rétention sur la silice hydratée résulte de la présence de groupes silanol et de groupe siloxane sur la surface, ce qui explique sa polarité, son caractère acide et la possibilité de former des liaisons hydrogène.

Le gel de silice est très utilisé surtout dans la fixation des substances polaires, mais aussi pour adsorber fortement les composés à caractère basique [4, 46].

Les utilisations principales sont dans les domaines de séchage, de la fabrication des composés aromatiques, du traitement du gaz naturel...etc.

1- 4- 4- L'alumine $Al_2O_3 \cdot nH_2O$:

Cet adsorbant est très utilisé car il présente de très bonnes propriétés d'adsorption. Selon sa préparation, il renferme un certain nombre de molécules d'eau liée, mais s'hydrate très facilement au contact de l'air, ce qui implique que son activation doit être ménagée (la meilleure température se situant vers 200 °C). La surface des pores des alumines activées est couverte de groupement Al-OH et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

1- 4- 5- les argiles :

Il est actuellement évident que plus la fraction solide (dans les eaux, les sédiments ou les sols) est fine et importante plus la capacité de rétention des composés est élevée. Cette fraction est souvent dominée par les argiles minérales qui représentent le plus souvent l'essentiel des particules les plus finement divisées.

La présentation, les propriétés ainsi que l'application des argiles seront présentées à part dans le chapitre 2 suivant.

Chapitre 2

Les argiles

Depuis l'antiquité, l'être humain avait considéré l'argile comme une matière première indissociable de la vie, en raison de ses diverses propriétés, sa grande résistance aux conditions atmosphériques, sa pureté géochimique, et la facilité d'accès à ses gisements.

Les argiles, qui sont des matériaux naturels répandus dans tous les continents et couvrent environ 42 % de volume de l'écorce terrestre, occupent à l'heure actuelle, une place privilégiée dans tous les domaines. En effet, grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, les terres argileuses, voient leurs applications dans certains secteurs industriels augmentés. Elles sont employées comme matériaux céramiques, charges pour les peintures, dans les boues de forage, dans l'industrie du papier, dans la cosmétologie, dans le domaine pharmaceutique et elle a fait, ces dernières années, son entrée dans le domaine de l'environnement (traitement des eaux en particulier)

Le mot "argile" recouvre des notions différentes en fonction de la discipline, des propriétés étudiées ou de l'emploi qui en est fait, mais les spécialistes des sols considèrent que les argiles englobent tous les minéraux de taille inférieure à 2 µm.

Le processus principal de la formation des argiles est l'altération hydrothermale des roches éruptives (granite, les micas et surtout les feldspaths) et des minéraux silicatés qui se fait essentiellement par fragmentation et par hydrolyse.

Les particules d'argiles résultent aussi de la genèse des milieux sédimentaires riches en base et du pH légèrement alcalin [7, 14, 23, 48, 55].

En tant que roche et matière première brute, l'argile qui se rapporte à la terre grasse, est molle. Elle est généralement constituée d'un mélange hétérogène contenant en plus des minéraux argileux, d'autres phases solides tel que le quartz, la calcite et le feldspath, des matières organiques, des sels hydrosolubles et des

substances non cristallines. Les propriétés de l'argile en termes de gonflement, plasticité et hydratation sont tributaires surtout de sa composition en minéraux argileux [1, 7, 48, 55]

La couleur de l'argile dépend, elle même, de sa composition physico-chimique. Elle peut être jaune, rouge (riche en fer), verte, blanche (très pure), grise et même bleue.

2-1- Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont les principaux composants du matériau naturel "argile". Ce sont des minéraux cristallisés très finement divisés. Chimiquement on peut les définir comme étant des silicates d'aluminiums hydratés.

En fonction de la nature de la roche mère, de la chimie du milieu, des conditions climatiques, de la végétation du sol, de la profondeur ainsi que de la durée de l'altération, les espèces minérales formées constituent la large gamme de minéraux argileux [14, 23, 55]. L'illite est le minéral le plus abondant en climat tempéré suivi du chlorite, des sméctites, de la vermiculite, de la kaolinite, ..., etc.

Les minéraux argileux se présentent le plus souvent sous la forme de feuillets empilés les uns sur les autres (phyllosilicates) mais, à côté de ceux-ci, on rencontre les minéraux fibreux et parfois sphérolitiques [26, 48].

2-2- minéraux phylliteux :

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont les minéraux argileux qui présentent une structure en feuillets [48].

La particule élémentaire des argiles phylliteuses est formée par plusieurs feuillets empilés les uns sur les autres. Le nombre de feuillets par particule et la taille de cette dernière varient selon le type d'argile. En général, les particules argileuses ont un diamètre inférieur à 2 μm [23].

Le feuillet élémentaire d'une particule argileuse est défini par deux unités structurales de base : le tétraèdre de Silice SiO_4 et l'octaèdre d'alumine Al_2O_3 en présence de molécules d'eau d'où le nom de silicates d'aluminium hydratés [23, 55].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- où les anions occupent les sommets d'assemblage octaédrique (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales

élémentaires viennent se loger les cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer les couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet [48, 56].

Les feuillets sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (forces de Van der Waals) et éventuellement de liaisons hydrogène qui s'établissent entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. Ces liaisons sont plus ou moins fortes selon le type d'argile [7].

L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" dont l'épaisseur (la distance basale) constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux [48, 56].

2-3-Classification des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont classés en sous groupes et espèces qui se diffèrent par la structure, les espacements, le type de superposition des feuillets, ainsi que la nature et le nombre des cations existants entre les feuillets. La classification la plus retenue est basée sur l'épaisseur et la structure de feuillet. On distingue ainsi quatre sous groupes : [1, 7, 23, 48, 56]

- 1- 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.
- 2- Minéraux à 10 Å : le feuillet est constitué de 2 couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 :1. c'est le cas des sméctites.
- 3- Minéraux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de deux couches tétraédrique et deux couches octaédriques (T : O : T : O). C'est le cas des chlorites.

4- Minéraux interstratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

2 - 4 - Les smectites :

Les smectites appartiennent à une famille des argiles non métalliques principalement composés de silicates hydratés d'aluminium, de sodium et de calcium. Ils se développent surtout à partir des basaltes et dans des endroits avec de longues saisons sèches et un mauvais drainage de sorte qu'il y ait un enrichissement en silice et en éléments alcalins [7].

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 2-1). Ainsi, chaque deux feuillets se côtoient par les plans d'oxygène des couches tétraédriques, ce qui entraîne de très faibles forces d'interaction et un excellent clivage. En plus, les substitutions isomorphiques dans les deux types de couches créent un déficit de charge positive dans les feuillets et par conséquent une certaine répulsion entre ces derniers. Tout cela fait que l'eau et d'autres molécules polaires, ainsi que certaines molécules organiques peuvent pénétrer entre les feuillets causant ainsi une expansion selon l'axe C ce qui rend les smectites des argiles gonflantes par excellence [7, 56].

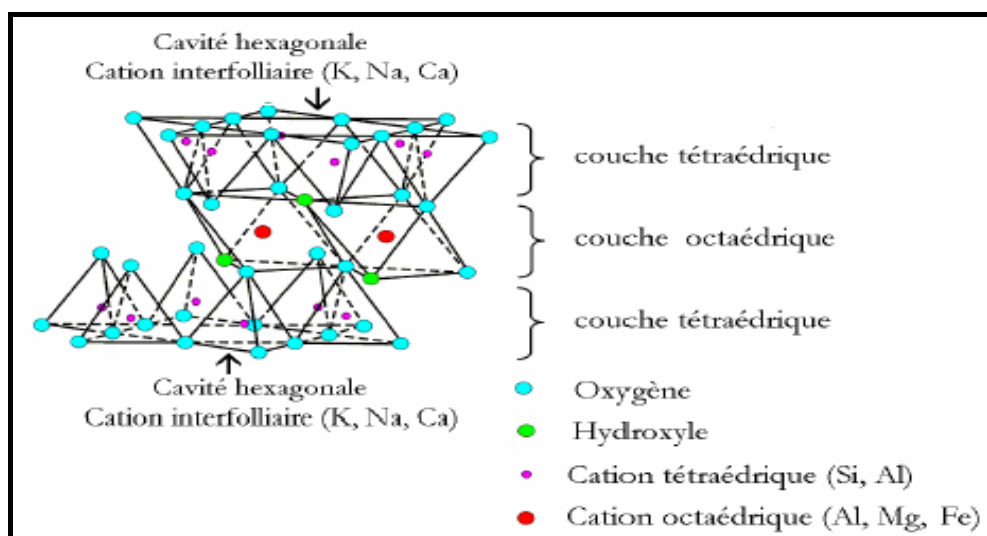


Figure 2 – 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 (Luckham et al., 1999) cité par Benchaabane [56].

La structure de la couche octaédrique des smectites ainsi que la localisation des substitutions, conduit à une autre classification de ces minéraux. Il existe deux grandes catégories de smectites :

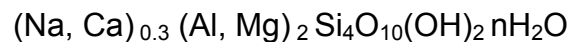
- les smectites diotaédriques dont seulement deux sites sur trois sont occupés comme dans le cas de la montmorillonite et la beidellite.
- les smectites trioctaédriques : Dans ce type, tous les sites octaédriques sont occupés. C'est le cas de l'hectorite et la saponite [7, 56].

La localisation des substitutions isomorphiques est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites. La montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature et donc les plus étudiées [56].

2 – 5 - La montmorillonite :

C'est l'espèce la plus connue du groupe smectites. C'est le constituant principal de la bentonite et des cendres volcaniques utilisées dans les boues de forage. Découverte en 1847 dans Montmorillon en préfecture de Vienne (France), la montmorillonite se trouve dans beaucoup d'endroits mondiaux.

Chimiquement, c'est le silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule générale



La montmorillonite est hautement gonflante grâce à sa structure expansible. Ceci fait de la montmorillonite un minerai utile pour plusieurs buts.

La bentonite est une roche argileuse issue de l'altération de cendres volcaniques. Elle est constituée principalement de la montmorillonite (> 75 % en masse) ce qui lui confère toutes les propriétés de cette dernière. Le terme bentonite, nom commercial, a été proposé pour désigner une roche tendre, au toucher savonneux et de différentes couleurs (blanc, gris,...).

Selon le cation échangeable, on rencontre les bentonites calciques, les plus fréquentes et les bentonites sodiques caractérisées par leur capacité de gonflement très élevée [1].

En Algérie, les gisements bentonitiques sont exploités depuis plus de 60 ans dont les plus connus sont ceux de M'zila à Mostaganem et Hammam Bouhrara à Maghnia.

2- 6 - Propriétés des argiles :

Parmi les différents avantages que possèdent les argiles, quelques propriétés physiques et chimiques méritent d'être soulignées [1, 4, 23] :

- 1- Capacité de gonflement en présence d'eau.
- 2- Une surface importante pour un volume faible : leur petite taille et leurs formes particulières confèrent aux argiles une surface spécifique très élevée.
- 3- La capacité d'échange des éléments avec leur environnement : en fonction des substitutions dans les feuillets d'argiles, ceux-ci présentent une charge électrique négative. Pour la compenser, les argiles (smectites, illite...) fixent des cations en position interfoliaire (Na, Ca, K). Ces cations entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de plasticité et ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles. Ils ont aussi la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante en fonction du degré d'affinité pour la surface de l'argile. Cette capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante et mesurable expérimentalement.

La CEC dépend du type d'argile. Elle est faible pour l'illite, le chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites.

- 4- La capacité de fixer certains éléments à leur surface : Dans certaines conditions (pH,...), les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de charge et de sites réactionnels (SiOH ou AlOH) à leur surface.

Les argiles sont capables d'acquérir d'autres propriétés par différentes modifications : chimique, physique et/ou thermique. Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'application très vastes.

2 – 7 - L'adsorption sur les argiles :

L'argile qui est une roche imperméable joue dans la nature le rôle d'un filtre car l'eau migre très lentement à travers cette roche d'où la protection des eaux souterraines contre la pollution [57].

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption. On distingue :

- 1- les charges négatives (relativement délocalisées sur les surfaces basales) ayant pour origine les déficits de charge positive dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline.
- 2- Les sites en bordures du feuillet à (groupements silanol SiOH et aluminol AlOH) pouvant s'ioniser plus ou moins selon le pH de la solution [14].

Deux types de modélisation d'adsorption sur les argiles ont été relevés dans la littérature :

- a- Interaction entre les ions et les surfaces chargées des argiles : ce mécanisme s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorbat, en considérant les mécanismes de complexation sur la surface ou d'interaction électrostatiques entre les ions et la surface chargée du matériau.
- b- Théorie des échangeurs d'ions : les ions adsorbés sur une surface chargée peuvent être échangés contre d'autres ions présents à l'état libre dans la solution. Un équilibre s'établit alors entre les ions échangeables retenus par l'adsorbant et les ions en solution. Toute modification du milieu entraînerait donc un nouvel équilibre.

L'échange cationique est fonction de la nature du cation assurant l'électroneutralité de l'argile. Plus la valence du cation échangeable est élevée, moins l'adsorption est importante [23].

L'intérêt donné aux argiles comme échangeur d'ions date depuis longtemps, notamment dans l'adsorption des métaux

C'est ainsi que C. Dumat et al. [58] ont remarqué que l'affinité de l'illite pour le Césium Cs est dix fois plus élevée que celle de la montmorillonite et que la présence de la matière organique dans le milieu réduit l'adsorption du césium considérablement.

Plus tard, et en effectuant une étude comparative entre la montmorillonite et la vermiculite, O. Abollino et al. [59] constatent qu'aux faibles concentrations et en présence d'une forte force ionique, la montmorillonite adsorbe le métal mieux que la vermiculite car elle n'est pas affectée par la compétition des ions sodium. Aux concentrations élevées par contre, c'est la vermiculite qui est la plus favorisée. Ils

ajoutent que l'adsorption des ions du métal croit approximativement en réduisant la facilité d'hydrolyse des cations et en augmentant le poids atomique du métal. Toutefois, l'effet de la présence des ligands organiques sur l'adsorption du métal dépend de la charge et de la stabilité du complexe formé entre le métal et le ligand.

L'étude menée par S. Zhu et al [60] relative à l'adsorption du plomb montre que la capacité d'échange ionique de la bentonite dépend du rapport (Si/Al) puisque l'adsorption diminue lorsque ce rapport augmente.

Les études relatives aux adsorptions des métaux : plomb (Z. Wu et al. [61], C. A. Coles et R. N. Yong [62], ...), nickel (F. Ayari et al. [63], Di Xu et al. [40]), cadmium (C. A. Coles et R. N. Yong [62], K. G. Bhattacharyya et S. S. Gupta [35]), strontium (E. Başçetin et G. Atum [64]) et thorium (S. M. Yu et al. [65]) montrent que le mécanisme de rétention dominant est l'échange ionique.

L'adsorption des métaux augmente avec la concentration initiale et le pH de fait de la présence des hydroxydes adsorbables $M(OH)^+$ et dépend aussi de la force ionique de la température et de la masse d'adsorbant.

La présence d'un agent chélateur dans la solution minimise le taux d'adsorption du métal par l'effet de complexation.

Concernant le cuivre, K. Bellir et al. [66] ont constaté que ce métal a une grande affinité vis-à-vis du kaolin alors que K.G.Bhattacharyya et S.S.Gupta [67] ont montré que la montmorillonite adsorbe le cuivre mieux que la kaolinite.

Pour leur part, M.El-Batouti et al. [68] ont utilisé la montmorillonite sodique dans l'élimination du cuivre dans trois solvants de polarités différentes. Il a été constaté que la vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de l'acidité du milieu et la diminution de sa polarité.

Les argiles naturelles ont été utilisées aussi pour fixer certains composés organiques notamment les colorants, les pesticides, ...etc.

Le phénol, l'un des produits chimiques très dangereux, a été le sujet de plusieurs études dont celles de F. A. Banat et al. [69], T. Viraraghavar et Flor de Maria Alfaro [70], et Su-Hsia Lin et al. [71] qui ont utilisé la montmorillonite et la kaolinite comme adsorbants. Ces chercheurs suggèrent que le phénol possédant de fortes affinités envers les argiles s'adsorbe en milieu acide sous sa forme moléculaire alors qu'il peut être retenu par échange ionique après protonation. Il a été montré que son adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale et en sens inverse du pH.

L'étude de l'adsorption du colorant "Bleu de méthylène" sur un mélange d'argiles fibreuses saturées en sodium et sur des argiles en feuillets sodiques et calciques menée par M.Hajjaji et al. [72] ainsi que les travaux de M.Alkan [73], V.Vimouses [74] et B.K.Nandi [37] et leurs coéquipiers montrent globalement que l'adsorption des colorants dépend de leurs concentrations initiales, du pH, de la force ionique, du temps et de la vitesse d'agitation et de la température.

L'utilisation de la montmorillonite, chargée négativement, pour l'élimination de pesticide "Thiabendazole" (B. Lombardi et al. [bib 31]), de l'herbicide "Difenzoquat" (G. Rytwo et al. [75]), ainsi que la tetracycline (M. C. Parolo et al. [76]) montre bien que la force ionique n'a pas d'influence sur leur adsorption.

Contrairement aux études précédentes, E.Morillo [77] a trouvé qu'un sol riche en phyllosilicates n'est pas un bon adsorbant pour l'herbicide "Glyphosate".

De leur côté, Mahmoud Salman et al [78] ont étudié l'adsorption des acides humiques sur une bentonite brute. Il a été conclu que la structure des couches et des interfeuillets est le facteur déterminant dans l'adsorption de ces espèces dont l'adsorbabilité est directement liée au pourcentage d'alumine (Al_2O_3).

En mélanges binaires, M.Barhoumi et al. [79] ont choisi d'étudier l'adsorption (phénol/tensioactif non ionique) sur une montmorillonite et une kaolinite. Les résultats obtenus ont montré que la présence d'un tensioactif non ionique dans la solution améliore la rétention du phénol.

Dans des systèmes pareilles, deux situations peuvent se produire : si le soluté n'a pas d'affinité pour la surface du solide lorsqu'il est seul mais il peut être retenu

après l'adsorption d'un tensioactif, ce comportement est désigné par l'adsolubilisation, alors que si le soluté est adsorbable à cette surface lorsqu'il est seul et son adsorption s'améliore en présence du tensioactif on appelle ce phénomène la coadsorption

De leur part, J. Hizal et R. Apak [80] ont trouvé que le cuivre et le plomb sont mieux adsorbés en présence des acides humiques à cause de la formation des complexes ternaires entre le métal, l'argile et les molécules d'acides humiques.

Ying Li et al. [81] ont prouvé que le chrome existant sous la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et qui ne peut pas être fixé sur le kaolin chargé négativement est réduit en Cr^{3+} en présence des acides humiques qui manifestent de fortes affinités envers les surfaces minérales. Ils ont conclu que les acides humiques doivent être ajoutés au milieu après le métal pour une bonne élimination du chrome.

2 – 8 – Adsorption sur les Argiles modifiées :

Bien que les argiles brutes ont différentes applications et possèdent plusieurs avantages par rapport aux autres adsorbants, elles présentent, en revanche, des inconvénients liés essentiellement à la porosité [82], au caractère hydrophile [7, 14], ainsi qu'à la réversibilité du phénomène d'échange cationique.

Ces problèmes peuvent être, néanmoins, évités en réalisant quelques modifications structurelles sur ces matériaux afin de les rendre hydrophobes et organophiles.

De façon plus globale et générale, les argiles peuvent être modifiées par les méthodes suivantes :

2-8-1- Activation thermique :

Elle consiste à chauffer l'argile jusqu'à une température qui peut aller même à 500 ou 600 °C pour détruire les impuretés par fusion et éliminer les molécules d'eau présentes dans ce solide [1].

La calcination de la bentonite permet d'améliorer la capacité d'adsorption en augmentant la surface spécifique. L'efficacité de ce traitement dépend ; néanmoins, de la température choisie et de la durée du processus.

Dans la littérature scientifique, plusieurs travaux ont montré l'efficacité de ce type d'argile dans l'adsorption des différentes espèces chimiques.

E. Bojemeller et al. [83] ont remarqué que l'adsorption de l'herbicide "Metolachlor" sur une argile calcinée est supérieure à celle non calcinée. Il a été montré que les molécules de "Metolachlor", neutres au $\text{pH} \geq 6$, peuvent se fixer sur l'argile calcinée par les forces de Van der Waals, les ponts d'hydrogène et les interactions ion- dipôle.

Les études relatives à l'adsorption du chlorobenzène [84] et l'hydroxybenzaldehyde [85] sur des argiles calcinées montrent clairement les affinités adsorbant-adsorbat et que les rétentions dépendent du pH et de la température.

Dans une autre étude, S. Al-Asheh et al. [34] ont montré que le mécanisme dominant dans l'adsorption du phénol sur une argile calcinée ayant une grande surface spécifique est de type diffusion intraparticulaire

L'étude menée par D. Ghosh et K.G. Bhattacharya [86] a permis de conclure que le traitement thermique du kaolin augmente sa CEC et sa capacité adsorptionnelle vis-à-vis du bleu de méthylène,

Les mêmes résultats ont été obtenus par S. S. Tahir et N. Rauf [87] qui ont étudié l'adsorption du vert malachite (colorant cationique basique) sur une bentonite calcinée à 200 °C.

Pour leur part, K.G. Bhattacharyya et S.S.Gupta [88] ont constaté que la calcination de smectites de type montmorillonite et kaolinite préalablement traitées par le tetrabutyl ammonium (tensioactif) entraîne des augmentations dans les distances basales et les surfaces spécifiques et des diminutions dans les CEC. Les résultats obtenus ont montré également que les adsorptions des métaux (Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+}) sur ces argiles augmentent avec le pH.

2-8-2- Activation chimique:

2-8-2-1- Activation acide :

Cette activation permet d'augmenter les porosités des argiles par dissolution périphérique des smectites donnant ainsi un produit de haute capacité sorptionnelle [1, 12]. elle permet d'accroître le nombre des sites actifs sur les surfaces des minéraux argileux soit par la création des défauts dans les couches tétraédriques (Si-O) soit par le remplacement des cations échangeables par les protons sans lixiviation d'une grande quantité d'aluminium structural et l'élimination des impuretés [89, 90].

L'étude effectuée par A. G. E. Espantaleon et al. [91] a prouvé que la bentonite et la sépiolite activées par un acide s'avèrent de bons adsorbants pour les colorants anioniques et les tensioactifs non ioniques.

L'étude menée récemment par A. Amari et ses coéquipiers [90] sur l'adsorption du toluène sur une bentonite acide a montré que le meilleur taux d'élimination est obtenu par l'argile traitée par l'acide le plus faible.

De leur côté, Z. Rawajfih et N. Nsour [92] ainsi que Blain Paul et al. [93] ont montré, à travers les études effectuées sur l'adsorption de γ -picoline (4- methyl pyridine) sur quatre types d'argile et de l'herbicide "Simazine" (base faible) sur la beidellite, qu'un traitement acide de l'argile améliore considérablement l'adsorption de ces solutés.

Concernant les métaux, T. Vengris et al. [94] ont remarqué que le traitement de l'argile par un acide puis par une base donne un produit capable d'éliminer les métaux lourds mieux que l'argile non traitée.

Dans le même contexte, K. G. Bhattacharyya et S. S.Gupta [36], H. Benhabal [57], G. Wang et al. [95] ainsi que M. Eloussaif et al. [11] ont montré, non seulement que la montmorillonite adsorbe les métaux mieux que la kaolinite (argile non gonflante) mais aussi que les argiles acidifiées donnent des taux d'élimination plus élevés que ceux obtenus par une argile naturelle.

Dans le cas des solutions complexes, Aigo Liu et Richard D. Gronzalez [96] se sont intéressés à examiner la capacité de la montmorillonite à adsorber les acides humiques et métaux lourds (Cd, Cu et Pb) en mélange. Il a été remarqué que la présence d'un métal en mélange entraîne une augmentation dans l'adsorption des acides humiques alors que la rétention des métaux bivalents en présence des acides humiques ne change qu'en fonction de la variation de la force ionique.

2-8-2-2- Activation chimique par intercalation interfoliaire :

L'insertion de grosses molécules dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux fait augmenter les distances basales de ces derniers.

De façon générale, l'intercalation des minéraux argileux par des molécules organiques ou des polycations inorganiques est typiquement initiée par un échange cationique entre l'argile et l'espèce cationique désirée. Le produit obtenu peut être organique ou inorganique selon la nature de l'espèce intercalée. Ainsi donc, il existe plusieurs familles d'argiles intercalées que nous présentons de la manière suivante :

a- Les complexes organo-argileux (COA) :

Les argiles organophiles sont définies comme étant des argiles échangées avec des agents de surface spécifiques (cations organiques) pour acquérir d'autres propriétés désirables telles que l'hydrophobie et l'organophilie.

L'activité chimique spécifique peut être créée par la sélection des groupes fonctionnels adéquats tel que : thiol, amine,...etc. Ces minéraux argileux fonctionnalisés peuvent fournir des sites d'adsorption spécifiques [89].

Dans le cas des sels d'amine par exemple, le groupement amine prend la place du cation échangeable (Na^+ ou Ca^{2+}) présent initialement dans l'espace interfoliaire et la chaîne carbonée prend celle des molécules d'eau adsorbée, sous différents arrangements, parallèles ou inclinées, par rapport à la surface du feuillet [8].

La structure finale de l'espace interfoliaire dépend de la taille des chaînes carbonées et leur organisation.

Les complexes organo-argileux se sont avérés d'excellents adsorbants envers les substances organiques malgré leur instabilité thermique [8, 97]. De ce fait, ils ont fait l'objet de plusieurs applications environnementales notamment dans la séparation des matières organiques contaminantes.

C'est ainsi que, M. G. Stapleton et al [98] et R.S. Juang [30] ont montré que l'adsorption de PCP et d'autres phénols sur la montmorillonite intercalée par le cetyl trimethyl ammonium de bromure (CTAB) diminue lorsque le pH augmente. Il a été conclu que la force ionique n'a d'influence ni sur la solubilité ni sur la rétention de PCP à pH 4 alors qu'aux pH > 8, le taux d'adsorption augmente avec la force ionique.

Pour leur part, S. Mokoh et al. [99] ont étudié l'adsorption des molécules du benzène, toluène et du phénol sur une montmorillonite intercalée par un tensioactif et ont conclu que le produit le plus soluble dans l'eau (phénol) a été le moins adsorbé.

Dans une autre étude, Z. Rawajfih et al. [100] constatent qu'une augmentation dans le nombre d'atome de chlore sur un chlorophénol provoque une augmentation dans l'hydrophobie traduite par une forte adsorption de ce soluté. De plus, ces auteurs ont montré que la solubilité du produit influe sur sa partition et par conséquent sur le taux d'adsorption.

Par contre, M.A.M .Lawrance et al. [101] et S.H.Lin avec M. J.Cheng [102] qui ont étudié l'adsorption du phénol, du 3-chlorophénol et du m-chlorophénol ont montré que les rétentions de ces composés organiques dépend non seulement de leur solubilité et de la surface spécifique d'argile, mais aussi et surtout du degré d'hydratation du cation organique déjà fixé et de la taille et la forme de la molécule à éliminer.

Le taux d'insertion de cations organiques dans l'argile ainsi que son type et sa façon d'arrangement entre les feuillets influe considérablement sur l'adsorption des espèces organiques. D'après l'étude de S. Richard et A. Bouazza [103], l'arrangement diagonal de l'hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) sur une argile basaltique produit une phase de partition plus efficace pour une rétention

meilleure du phénol par rapport à HDTMA-bentonite malgré le contenu carbonique élevé que possède cette dernière.

De façon générale, l'adsorption ainsi que la partition sont les deux mécanismes généraux responsables de la fixation des molécules de contaminants organiques neutres.

Les recherches effectuées par plusieurs auteurs (L. P. Meier et al. [8], L. Groisman et al. [97], B. Witthum et al. [104], Y-H shen [105], Z. Rawajfih et al. [100], et L. Zampori et al. [106]) relatives à l'adsorption de certains polluants organiques (2-chlorophénol, de 2,4-dichloro phénol, de nitrobenzène, de l'acide benzoïque, de phénol et d'autres produits organiques) ont permis de distinguer entre deux types d'argiles organiques.

Le premier, appelé "Argile organique adsorptive", contenant un cation organique avec une courte chaîne carbonique (rigide), possède généralement une surface spécifique plus élevée et des sites de sorption spécifiques. Les résultats d'adsorption sont bien décrits par l'isotherme de Langmuir. Par contre, le deuxième type est celui intercalé par une longue chaîne carbonique (flexible) est nommé "argiles organophiles". L'adsorption sur ce type qui n'est pas affectée par la compétition est caractérisée par des isothermes linéaires montrant que le mécanisme d'adsorption dominant est la partition qui est un processus réversible.

Les travaux de Y. H. Hsu [107], S. L. Bertelt [50], D. G. R.Sarmiento [108], L. G. Yan [109], A. Marsal [110] et de S. Chang Chaivong [111] et leurs coéquipiers montrent globalement que l'adsorption de plusieurs produits organiques et solutés non ioniques sur des argiles organophiles augmente avec le taux de chargement par le cation organique. La forme linéaire des isothermes confirme que la partition est le mécanisme d'adsorption de ces composés.

De son côté, Y. Hwei.Shen [105] montre, à travers l'étude menée sur l'adsorption de certains composés organiques, que les smectites de densités de charge élevées doivent être traitées par des tensioactifs de longues chaînes organiques alors que celles de faibles densités de charge devraient être modifiées par des courtes chaînes carboniques.

De leur côté, T. S. Anirudhan et M. Ramachandran [112] constatent que la bentonite traitée par HDTMA adsorbe les acides humiques mieux que la bentonite sodique.

Le chitosan, lui aussi, a été utilisé pour intercaler la montmorillonite par J. Hyok An et S. Dultz [38]. Le solide obtenu s'est avéré beaucoup plus efficace que l'argile intercalée par HDTMA et qu'un charbon actif dans la rétention de l'acide tannique.

Les études menées par certains auteurs (O. R. Pal et al. [113] ; M. J. Carrizosa et al. [114]) relatives à l'adsorption de certains pesticides (malathion, butachlor et Dicamba) sur une argile traitée par le tétradécyltriméthyl ammonium ont permis de conclure que les argiles organophiles sont beaucoup plus efficaces que les argiles non traitées. Cette grande efficacité a été interprétée grâce aux interactions hydrophobes entre les molécules des pesticides et la surface hydrophobe de l'argile organophile.

Plus tard dans un autre travail, D. Y. Marcovich et al. [115] ont confirmé que les argiles organophiles sont des bons adsorbants pour les pesticides. Il a été conclu que l'argile intercalée par des cations organiques de petites tailles portant un anneau phényle manifeste une forte adsorption de la Fluridone.

Dans le domaine de la décoloration, P. Baskaralingam [116] a trouvé que la montmorillonite intercalée au bromure de cetyl-diméthylbenzyl ammonium (CDBA) ramifiée adsorbe le colorant acide anionique AR151 mieux que celle modifiée par le cetyl pyridinium (CP) à cause du gêne stérique.

De même, Q. Y. Yue [117] a prouvé que la bentonite modifiée par un polymère cationique organique est très efficace pour la rétention de certains colorants.

Dans un autre laboratoire, P. Monvisade et P. Siriphannon [118] ont remarqué le taux d'adsorption faible (49 à 76 %) de certains colorants cationiques sur une montmorillonite non traitée peut atteindre 92 à 99 % sur une montmorillonite intercalée par le chitosan à cause des interactions électrostatiques entre les colorants et le chitosan fixé sur l'argile.

Siriwan Kittinaovarat et al. [119] ont constaté que les billes gélifiées fabriquées à base d'argile intercalée par le chitosane et l'octadecylamine adsorbent efficacement le colorant acide "Red 120" par rapport aux billes à base de montmorillonite seule ou de chitosane seul.

Parmi les travaux effectués récemment sur l'adsorption des métaux, Su Hsiu Lin et R.S.Juang [29] ont remarqué que l'intercalation des argiles par le dodecylsulfate du sodium SDS augmente leur charge négative et améliore considérablement l'adsorption des métaux. Il a été constaté qu'aux faibles pH, les cations métalliques entrent en compétition avec les protons et entraînent une diminution dans l'adsorption.

L'étude menée par M.Erdemoglu et al. [120] a montré que l'addition des cations métalliques ou des ligands qui peuvent former des complexes avec le Pb minimise son adsorption sur la pyrophyllite traitée par 3- (2- aminoethylamino) propylmethyl diméthoxysilane (APMDS).

De façon globale et générale, les argiles organophiles intercalées par des tensioactifs ont manifesté de grandes affinités envers le chrome (B. S. Krishna et al. [121]), le cadmium (M. Arias et al. [122]), le plomb (M. Erdemoglu et al. [120] ; V.A.O.Craver et J. A. Smith [123]), le nickel (S. Sen Gupta et al. [33]), le mercure (T.Photitontimengkole et al. [124]), le cuivre (M. Arias et al. [122])

Les argiles organophiles ont été utilisées aussi pour éliminer les nitrates (Yenfi Xi et al. [125]) et les iodures (B. Riebe et al [126]),

Dans le cas des mélanges, plusieurs autres études ont été menées. C'est ainsi que M. Arias et al. [122] ont montré que la présence des acides humiques dans l'argile améliore la rétention des cations Cu^{2+} et Cd^{2+} .

Cette étude a montré qu'en mélange binaire (Cd/Cu), la présence des cations Cd^{2+} n'a pas d'influence sur l'adsorption de Cu^{2+} alors que la fixation du Cd^{2+} diminue en présence du Cu^{2+} .

D'autres auteurs se sont intéressés à étudier l'adsorption du chlorobenzène en présence de Pb (Jung-Ju [32]) et celle du phénol en mélange avec Pb ou Cd (Ji-Young You et al. [127]) sur des argiles organophiles. Il a été constaté que ces argiles adsorbent bien les métaux mais il n'y avait aucune compétition entre les espèces organiques et inorganiques parce qu'elles sont retenues différemment.

Les résultats de l'étude de S. Andini et al. [128] ont indiqué que l'adsorption du 2-chlorophénol diminue lorsqu'il est mis en mélange avec le plomb ou le cadmium. Cette diminution a été attribuée aux interactions entre les molécules de 2-CP et les cations du métal en donnant des complexes.

Dans une autre étude, N.J.Jovićić et al. [129] ont étudié la coadsorption du colorant acide "Orang 10" en présence des cations du plomb. Les résultats obtenus ont montré un accroissement dans le taux d'élimination du colorant à cause des attractions entre le groupe SO_3^- du colorant et les ions Pb^{2+} déjà adsorbés sur les argiles organophiles.

Dans ce même contexte, Vinka A. Oyanedel-Craver et al. [13] ont intercalé la bentonite homoionique calcique par les tensioactifs HDTMA ET BTEA pour éliminer le benzène et les métaux Cd, Zn, Pb, et Hg.

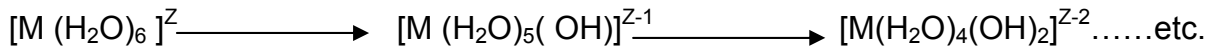
Bien que les rétentions du benzène et du métal se fassent différemment sur les sites actifs du support adsorbant, leur présence simultanée en mélange binaire cause un gêne stérique conduisant ainsi à une diminution d'adsorption de ces deux solutés par rapport aux systèmes monosolutés simples.

De leur côté, W. Zhou et al. [130] ont remarqué une adsorption très compétitive entre le dinitrophénol et l'acide benzoïque sur le sol traité par HDTMA.

b - Les complexes inorgano-argileux:

Ce genre de solide résulte de l'intercalation des argiles par des cations métalliques ou organométalliques. Les cations métalliques sont des polyhydroxymétalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation désiré.

Selon Bouras [14], l'hydrolyse des métaux peut être définie comme étant des réactions de déprotonation qui s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du métal.



On appelle "argiles pontées" les argiles obtenues après la calcination des argiles intercalées par des polycations métalliques. Ces derniers se transforment, après la déshydratation et la déshydroxylation, en piliers rigides et résistants (figure 2 - 2).

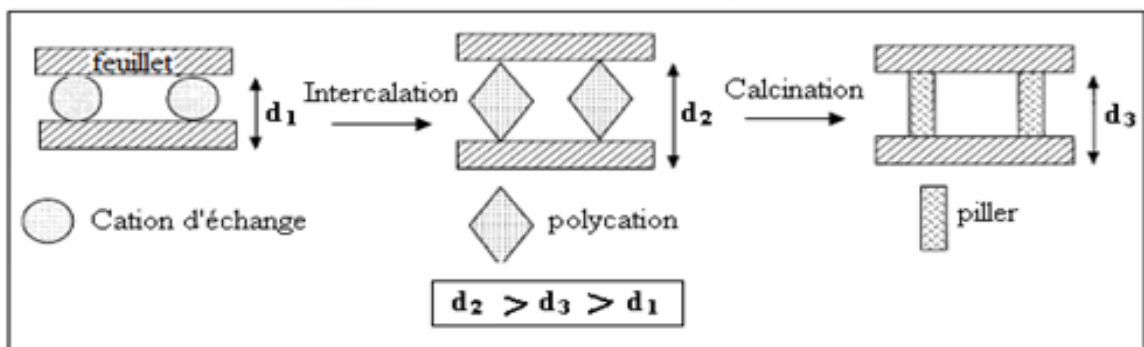


Figure 2 - 2 : Schéma représentant le processus de pontage de l'argile

De tous les polycations préparés à base des différents (Fe, Ti, Al, Ni, Cu, Ga...), seuls ceux à base d'aluminium ont été les plus étudiés. En effet, le polycation d'aluminium est le seul dont la composition chimique $[(Al_{13}O_4(OH)_{24}H_2O)_{12}]^{7+}$, la structure et la charge de son polymère sont bien définis (structure de Keggin). (Figure 2 - 3)

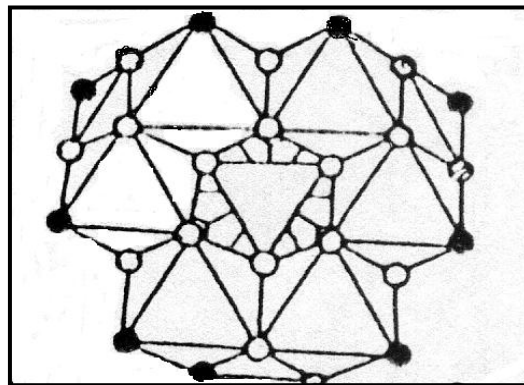


Figure 2 - 3 : Structure du polymère cationique de Keggin (Al_{13}), citée par Bouras [14]

Les argiles pontées constituent aujourd'hui l'une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux développés par la technologie moléculaire. Le maintien du réseau poreux bien défini à des températures élevées accompagné de distances basales, de surfaces microporeuses importantes et de la présence d'une grande acidité suggère des applications intéressantes de ces solides.

Dans le domaine de l'adsorption, Theopharis G. Danis et al. [6] ont utilisé une montmorillonite intercalée à l'aluminium dans l'adsorption de quelques chlorophénols. Les résultats obtenus indiquent que le taux de rétention augmente avec le nombre des chlores porté par le noyau benzénique et que le pentachlorophénol est le plus retenu.

U. Herwing et al [131] ont trouvé que parmi les différentes argiles sodiques, la montmorillonite est le meilleur adsorbant pour l'atrazine (pesticide) et que parmi les montmorillonites, celle qui contient le fer a donné le meilleur rendement d'élimination

De leur côté, M. Nagy et Konya [132] ont utilisé plusieurs argiles intercalées et ont remarqué que l'adsorption de valine est meilleure sur l'argile intercalée par le cuivre par rapport aux autres métaux. L'adsorption de valine se fait par complexation avec les cations du cuivre ou les protons.

Pour la décoloration des eaux, Yael Golda Mishael et al. [133] ont intercalé l'argile acide par l'aluminium et ont remarqué que l'argile acide pontée possède un caractère mésoporeux et une surface spécifique inférieure à celle des argiles pontées sans traitement acide.

Par contre, C. Wang et al [134] ont trouvé que la montmorillonite calcique fixe les colorants basiques mieux que celle intercalée par le titane à cause de la différence de charge entre Ca^{2+} et Ti^{4+} .

Pour leur part, C. Ooka et al [135] ont étudié l'adsorption de 4 molécules gazeuses sur trois matrices à base d'argiles modifiées (montmorillonite-Ti, saponite-Ti et mica-Ti). Il a été constaté que l'augmentation de l'hydrophobie de surface favorise l'adsorption des molécules très hydrophobes mais n'influe pas sur l'adsorption des molécules peu hydrophobes.

Les argiles inorganiques ont manifesté de grandes affinités envers les métaux. Dans ce contexte, L. Bergaoui et ses coéquipiers [31] qui ont étudié l'adsorption des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} sur une saponite intercalée par un polymère aluminique ont prouvé que ces ions métalliques se fixent sur les piliers d'aluminium.

K.O.Adeboule et al. [136, 137] ont choisi d'utiliser les phosphates et les sulfates pour modifier la Kaolinite afin d'éliminer les ions métalliques Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires.

Ces auteurs ont trouvé que la modification de l'argile par ce type d'espèce et surtout les phosphates améliore la rétention des métaux et que le métal le plus adsorbable est celui le plus facilement hydrolysé.

Toutes les études menées relatives à l'adsorption des cations métalliques sur les argiles pontées inorganiques [33, 138, 139.....] ont montré que l'adsorption des métaux par ce type d'argile augmente dans le même sens que le pH mais diminue en présence d'un électrolyte (NaCl par exemple).

Arrivés à ce stade, il est bon de signaler que plusieurs autres travaux ont été effectués dans l'intercalation des montmorillonites algériennes.

Dans ce contexte, la montmorillonite (d'origine de Maghnia) a été intercalée par les polycations d'aluminium (Bouras [14], Khallaf [140]), du fer (Bouras et al. [141]), du titane (Bouras et al [15], Damardji et al. [143]), de chrome (Bouberka et al. [142]).

c- Les complexes organo-inorgano-argileux (COIA)

Pour combiner les avantages des complexes organo-argileux et celles des argiles intercalées aux polycations métalliques, un nouveau type d'adsorbants argileux a été développé en intercalant l'argile, à la fois, par les deux espèces organiques et inorganiques.

Zielke et al. [144] furent les premiers qui ont utilisé des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des tensioactifs cationiques dans l'adsorption de quelques composés phénoliques.

Par la suite, plusieurs autres travaux relatifs à la synthèse, à la caractérisation et à l'application des supports COIA ont été effectués dans plusieurs laboratoires différents.

De façon globale, ces recherches montrent clairement que les argiles inorgano-organiques se caractérisent par des propriétés d'hydrophobie et d'organophilie très importante.

Dans ce contexte, J. Q. Jiang et Z. Zeng [145] ont montré que l'adsorption de solutés organiques et/ou inorganiques sur une argile modifiée COIA dépendent du type d'argile et des conditions de modification.

En utilisant une bentonite algérienne préalablement purifiée et modifiée, Bouras et al. [16] ont mené des études d'adsorption de trois chlorophénols et ont montré le support COIA à base de piliers d'aluminium et de chaînes de CTAB adsorbe efficacement ces trois micropolluants. De plus, il a été conclu que le PCP, le moins soluble, est le mieux adsorbé.

Plus tard, P. X. Wu et al [146], J. Q. Jiang et al [147] ainsi que S. Al-Asheh [34] ont remarqué que l'argile pontée mixte à base de piliers d'aluminium ou de fer et de tensioactif CTAB ou HDPY-Br adsorbe le phénol beaucoup plus que l'argile pontée calcinée et l'argile organique organophile.

Dans un autre travail, Bouras et al. [15] ont étudié l'adsorption du colorant anionique " Sulfacid Brilliant Pink (SAP)" sur l'argile pontée au titane est traitée par trois types de tensioactifs différents (cationique, anionique et non ionique). Il a été constaté que le meilleur taux d'adsorption est obtenu avec le tensioactif cationique.

De leur côté, Boubarka et al. [148] ont constaté que la calcination d'une argile pontée par l'aluminium et traitée par un tensioactif conduit à l'élimination de ce dernier et la formation des mésopores. Cette argile pontée mixte a été utilisée dans l'adsorption du colorant non ionique " Supranol Yellow 4GL" avec un taux de 99 %.

Pour leur part, Naceur et al. [149] ont étudié l'adsorption de la matière organique sur l'argile pontée mixte (montm-Al-CTAB) et ont déduit que l'adsorption des

acides humiques et fulviques est supérieure à celle obtenue par l'argile inorganique (mont-Al).

Les supports COIA ont été également utilisés dans l'adsorption des pesticides. C'est ainsi que Bouras et al. [5] ont consacré toute une étude sur l'adsorption du diuron et trois de ces sous produits de dégradation sur trois argiles pontées mixtes pontées différemment. Le résultat de ce travail montre que ces quatre herbicides, très toxiques et dangereux, sont mieux adsorbés sur les argiles pontées et traitées par le tensioactif par rapport aux argiles pontées inorganiques. De plus, il a été montré que l'adsorption est favorisée en milieu acide et que le diuron est le plus retenu à cause de sa faible solubilité dans l'eau et son poids moléculaire élevé.

De leur côté, Jianfa Li et al. [150] ont utilisé des argiles organophiles et mixtes pour éliminer un pesticide anionique "2,4D" et un autre non ionique "Acetochlor" et ont montré que l'argile pontée mixte adsorbe le "2,4D" mieux que l'argile organique notamment en milieu acide.

Dans le cas de mélange d'adsorbats, l'étude effectuée par Bouras et ses coéquipiers [151] montre clairement que les matrices de type COIA en poudre possèdent des affinités élevées vis-à-vis des acides humiques.

En mélange binaire (PCP/AH), il a prouvé que la fixation des molécules de PCP diminue considérablement en présence des AH notamment pour des rapports molaires (PCP/AH) faibles.

Dans le même laboratoire, Zermane et al. [17] ont étudié l'adsorption de 4-nitrophénol (4NP) et du colorant cationique "JB 28", d'abord en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires (4-NP/JB28) sur une montmorillonite modifiée par les polycations de fer et chaînes CTAB.

Les résultats obtenus ont montré que la rétention, de nature physique, du colorant est plus rapide que celle de 4NP sur cette argile COIAP.

En système binaire (4-NP/JB28), l'adsorption du 4NP augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du JB28 alors que l'augmentation de la concentration de 4NP dans le mélange améliore légèrement la rétention du JB28.

Chapitre 3

Partie expérimentale

Ce chapitre englobe les techniques utilisées dans la préparation, la caractérisation ainsi que l'utilisation des différentes matrices adsorbantes que nous avons préparé à partir d'une bentonite algérienne (gisement de Roussel situé à Maghnia).

Des essais d'adsorption, en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires du couple d'adsorbats [pentachlorophénol (PCP) / cuivre (Cu)] ont été effectués. L'objectif étant d'examiner l'influence de la présence des ions Cu^{2+} comme coadsorbats sur l'adsorption des molécules du PCP.

3-1- Préparation des matrices adsorbantes :

Dans un premier temps, nous nous focaliserons à modifier la structure de la montmorillonite préalablement homoionisée afin d'améliorer sa surface spécifique, sa distance basale et de créer des sites plus favorables à l'adsorption tout en conservant le maximum de ses caractéristiques.

La préparation de cette nouvelle génération de matrices adsorbantes nécessite d'abord une purification de la terre argileuse suivie d'un traitement chimique et/ou thermique.

Dans cette étude, nous avons choisi de traiter initialement la bentonite homoionisée par deux solutions pontantes à base de polycations d'aluminium et de fer symbolisées respectivement par PCBA et PCBF.

Les montmorillonites intercalées sont, par la suite, traitées par une solution de cetyltrimethyl ammonium de bromure (CTAB) afin de co-insérer les grandes chaînes CTA dans ces argiles modifiées. L'objectif primordial étant de préparer des argiles modifiées hydrophobes et organophiles.

La bentonite utilisée dans toutes nos expériences, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux), provient d'un même lot du gisement de Roussel (près de Maghnia à l'ouest de l'Algérie).

La composition chimique de cette argile, à l'état brute, est donnée dans le tableau (3-1) suivant (Bouras [14]) :

Tableau 3-1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF : perte au feu à 900 °C.

3-1-1- Purification de l'argile :

La purification de la bentonite consiste à éliminer les phases cristallines (quartz, calcite,...) et à récupérer la fraction argileuse de taille inférieure à 2 µm correspondante à la montmorillonite. Le procédé de purification comprend les étapes suivantes :

1- Dispersion

L'argile est dispersée dans l'eau distillée en proportion (10 % p/p). Après avoir éliminé les différentes phases cristallines citées précédemment par sédimentation, nous obtenons une suspension argileuse que nous soumettons à une bonne agitation pendant 8 heures afin de la bien homogénéiser.

2- Homoionisation sodique

Le mode opératoire de cette étape consiste à remplacer l'eau surnageante, obtenue après la décantation de la l'argile, par une solution molaire de chlorure de sodium. La suspension ainsi obtenue est soumise, de nouveau, à un cycle de réagitation pendant 4 heures puis à une décantation.

Cette opération est répétée 4 à 5 fois afin d'assurer le remplacement total des cations échangeables de natures diverses localisés entre les feuillets de l'argile par les mêmes ions du sodium. Par la suite, nous transférons l'ensemble de cette suspension dans des éprouvettes de 2 litres pour la décantation.

3- Lavage de la montmorillonite sodique

La bentonite sodique obtenue après l'homoionisation est lavée plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer l'excès des ions chlorures encore présents dans la suspension.

4 - Récupération de la fraction granulométrique inférieure à 2 μm

Après un repos de 8 heures dans des éprouvettes graduées, la fraction argileuse inférieure à 2 μm est récupérée en aspirant le volume correspondant aux dix premiers centimètres ; profondeur obtenue par un calcul basé sur la loi de Stokes.

5- Centrifugation

Les quantités d'argiles récupérées par siphonage sont soumises à des centrifugations pour réaliser la séparation solide – liquide et éliminer, à la fois, l'excès des ions chlorures et les impuretés encore présents. Cette fraction représente la montmorillonite homoionique sodique symbolisée dans la suite de notre travail par montm-Na.

6 – Elimination des sels résiduels

Afin d'éliminer tout le reste des sels sous forme d'ions chlorures, nous procédons à la dialyse de nos suspensions. Les suspensions de montm-Na obtenues sont d'abord mises dans des sacs de film transparent "cellophane étirable" puis immergés dans des récipients contenant l'eau distillée. Celle-ci est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

7 - Séchage

La montm-Na finalement obtenue est séchée à 40 °C dans une étuve, broyée, puis conservée dans un flacon brun loin de toute contamination par les produits organiques volatils.

3-1-2- Préparation des solutions pontantes :

Dans ce travail, nous avons synthétisé deux solutions intercalantes à base d'aluminium (PCBA) et de fer (PCBF) fournissant respectivement les polycations de type $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$. Les préparations de ces solutions ont été réalisées comme suit :

a- Solution pontante PCBA :

Une solution 0,5 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) est titrée goutte à goutte par une solution 0,225 M de NaOH (Panreac) en utilisant une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 1,5 mL/mn et sous une forte agitation.

Les volumes des deux solutions ont été calculés en tenant compte des conditions opératoires suivantes (Bouras [1])

- Al / montm-Na = 4 mmoles/g
- OH / Al = 1,8
- $[Al]_f = 0,1 \text{ M}$

b- Solution pontante PCBF

A l'aide d'une pompe péristaltique et avec un débit de 0,6 ml/mn, une solution 0,43 M de $Fe(NO)_3 \cdot 9HO$ (Panreac) est titrée par une solution 0,75 M de NaOH (Panreac) sous agitation violente. Les conditions optimales pour la préparation de cette solution sont : (Bouras [1]) :

- Fe / montm-Na = 5 mmoles/g
- OH / Fe = 2
- $[Fe] = 0,2 \text{ mole/L}$.

Au cours de la préparation des deux solutions PCBA et PCBF, l'agitation vigoureuse est indispensable afin d'éviter la suralcalinité locale et d'empêcher la formation des éventuels précipités $Al(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$.

Les solutions obtenues à la fin des titrations doivent être soumises à de fortes agitations pour encore un certain temps afin d'assurer l'homogénéisation totale. Ces solutions sont laissées vieillir à l'obscurité pour maturation pendant des durées de 48 heures pour l'aluminium et 10 jours pour le fer.

3-1-3- Préparation des complexes inorgano- argileux (CIA)

Avant d'être intercalée par les polymères hydroxymétalliques préparés; la montmorillonite sodique est dispersée dans l'eau distillée en proportion de 0,5 % (p/v) pendant 18 heures dans le seul but de bien hydrater ses feuillets.

La solution pontante PCBA (ou PCBF) préparée précédemment mure, est ajoutée goutte à goutte à la suspension argileuse initialement bien homogénéisée avec un débit de 8,1 mL (Bouras [1]) et sous agitation mécanique rapide et permanente. Afin d'assurer un bon échange cationique entre la montmorillonite sodique et les espèces polycationiques métalliques, chaque suspension obtenue après l'ajout de

la solution pontante est laissée sous agitation pendant encore 8 heures puis laissée au repos pour décantation.

Après la séparation liquide-solide, le précipité est filtré, lavé plusieurs fois par l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40 °C.

Les solides obtenus après broyage sont soumis à un traitement thermique par calcination à 400°C avec une montée de température de 5 °C/min suivi d'un plateau de 4 heures à cette même température. Le four à moufle utilisé est de modèle Naberthern Mod 25.

Nous réservons le nom de montmorillonites pontées à ces échantillons calcinés que nous symbolisons par CIM.

Le diagramme ci-dessous (figure 3-1) récapitule les différentes étapes de préparation des adsorbants argileux inorganiques.

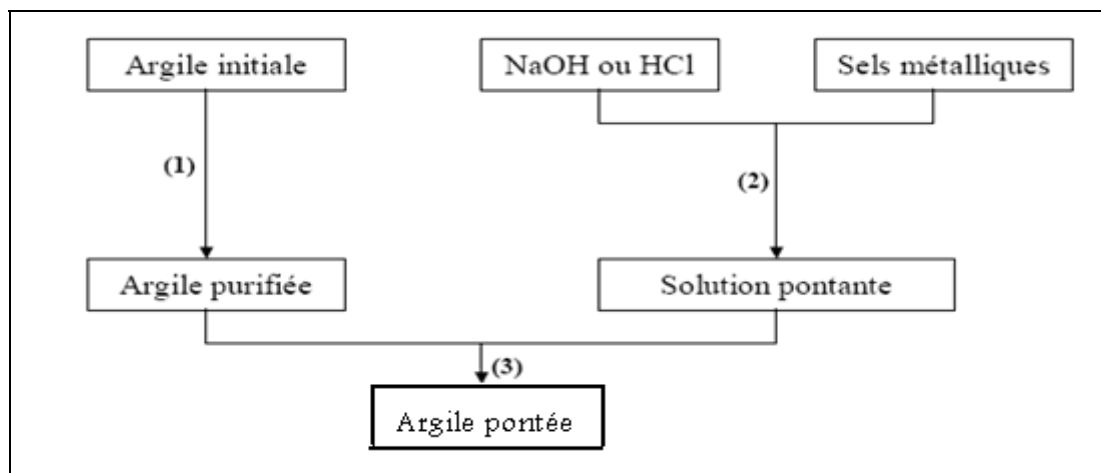


Figure 3-1 : Protocole de préparation des argiles pontées.

- (1) Purification de l'argile, homogénéisation sodique
- (2) Préparation et maturation de la solution pontante
- (3) Pontage de l'argile purifiée.

3-1-4- Préparation des complexes organo- inorgano-argileux :

Dans le but de rendre les complexes inorganiques (déjà préparés) plus hydrophobes et organophiles, nous procédons, par la suite, à la coadsorption des molécules de bromure de cetyltriméthyl ammonium (un tensioactif cationique dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après) sur les complexes CIA

préparés. Les produits ainsi obtenus sont appelés argiles pontées mixtes ou complexes organo- inorgano-montmorillonites (COIM).

Le bromure de cetyltriméthyl-ammonium (CTAB) utilisé est de formule chimique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ et de masse molaire 354,46 g/mole. Sa concentration micellaire critique est $0,89 \cdot 10^{-3}$ mole/L.

Les molécules de ce tensioactif cationique sont constituées de deux parties :

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

Du point de vue pratique, cette opération consiste à titrer, à l'aide d'une pompe péristaltique, une suspension argileuse de complexe CIM (0,5% p/p) déjà homogénéisée pendant 1 heure par une solution de CTAB de concentration de 2 g/L avec un débit de 8,1 mL/mn. La titration se fait sous une forte agitation mécanique. Le volume de CTAB ajouté à la suspension argileuse dépend du rapport CTAB/CIM choisi. Ce dernier étant égal à 5 et 4 mmoles/g respectivement pour les complexes Al-CIM et Fe-CIM [1].

Pour chaque échantillon, l'agitation est poursuivie encore après la titration pendant une durée de 5 heures. Les produits obtenus sont filtrés et lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la disparition de la mousse qui représente l'excès de tensioactif utilisé.

Avant de les utiliser dans les essais d'adsorption, les solides préparés ont été caractérisés par trois méthodes usuellement employés dans la caractérisation des supports solides.

3-2- Méthodes de caractérisation des produits argileux :

Les techniques de caractérisation (DRX, BET, IRTF, Fluorescence X) permettent de voir et suivre les différentes transformations que subie la montmorillonite avant et après le pontage.

En effet, la diffraction des rayons X et les mesures texturales (surface spécifique et porosité) sont utilisées afin de suivre l'évolution de la distance basale et du réseau microporeux de la montmorillonite, alors que les propriétés hydrophobiques et organophyliques des complexes COIM sont mises en évidence par la spectroscopie IRTF.

3-2-1- Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle ne s'applique qu'aux milieux solides présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels [82]. Dans le cas de l'argile, cette technique nous permet de déterminer et de suivre l'évolution des espacements basaux entre les feuillets de la montmorillonite avant et après intercalation.

Principe d'analyse :

Les échantillons solides finement broyés, montés sur des portes échantillons adéquats, sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin; celle-ci est régie par la loi de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$ (où λ = longueur d'onde en Angstrom, d = distance réticulaire en Angstrom et θ = angle de diffraction en degré).

Les positions et les intensités de pics observés dans les différents diffractogrammes obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayons X sont comparées aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File – International Center For Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel High Score Plus du fichier PDF-ICDD.

Les analyses ont été effectuées au centre de recherche et du développement – Boumerdes – par un diffractomètre PANalytical – XPERT - PRO, équipé par un tube radiogène à anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$).

La gamme de 2θ balayée est entre 2 et 35° avec un pas de 62,027s.

3-2-2- Mesures texturales

La surface spécifique est une donnée essentielle pour la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux en particulier ceux destinés à l'adsorption.

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface

spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon tel que l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie et la valeur de la surface (faible ou élevée).

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche V_m (interface adsorbat-adsorbant) ; cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) qui serait nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète lors de l'adsorption.

La manométrie d'adsorption d'azote reste la méthode la plus utilisée pour déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces spécifiques et volumes poreux). La quantité physisorbée d'azote à température constante voisine de son point d'ébullition (-196°C), à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient ainsi une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante

En pratique, une fois l'échantillon dégazé à 250°C pour obtenir le vide, on réalise l'isotherme complète d'adsorption – désorption d'azote (N_2) à -196°C .

La détermination de la surface spécifique des solides se fait souvent par la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui consiste à déterminer le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface de l'échantillon. Elle est basée sur l'équation suivante [24] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{P}{P_0} \left(\frac{C-1}{CV_m} \right)$$

Où P : représente la pression du gaz adsorbé.

P_0 : représente la pression du gaz liquéfié.

V : représente le volume du gaz adsorbé (généralement en cm^3).

C : constante.

V_m : représente le volume du gaz adsorbé pour la formation de la monocouche sur la surface du solide (en cm^3).

La représentation graphique de $P / [V (P_0 - P)]$ en fonction de P / P_0 donne une droite pour les valeurs de pression relatives comprises entre 0,05 et 0,35. La pente de la droite et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet de calculer

le volume de la monocouche V_m et de déduire la surface spécifique en utilisant la relation suivante :

$$S = (V_m N A_m) / V_0 ;$$

Où S : représente la surface spécifique (m^2 / g)

V_0 : volume molaire (22,4 L / mol)

N : nombre d'Avogadro

A_m : l'aire d'une molécule du gaz adsorbé ($N_2 = 16,2 \text{ \AA}^2$).

3-2-3- Spectrométrie infrarouge :

Cette méthode fonctionnelle très fine permet d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques organiques, inorganiques existant dans le composé à analyser et les énergies des liaisons des atomes.

Sur le plan pratique, un mélange de solide finement divisé et du bromure de potassium KBr séché (en proportion 1/250 en poids) est comprimé à l'aide d'une pastilleuse pour obtenir des pastilles solides et transparentes destinées à l'analyse par spectrométrie IRTF.

Les spectres IRTF ont été réalisés sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 8900 équipé d'un logiciel IPER-IR.

3-3- Application à l'adsorption :

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'influence des ions Cu^{2+} sur l'élimination des molécules du PCP par adsorption. Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

En premier lieu, nous avons essayé de suivre l'adsorption des espèces (PCP ou Cu^{2+}) en fonction du temps (étude cinétique) afin de déterminer le temps nécessaire pour une adsorption maximale.

Dans la deuxième partie relative à l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons examiné l'influence du pH sur l'adsorption du PCP.

La troisième partie a été consacrée à l'adsorption de PCP en présence du cuivre pour plusieurs rapports molaires (PCP/Cu) et à deux pH différents.

Tous les essais ont été dupliqués et réalisés en réacteur discontinu.

3-3-1- Choix des adsorbats :

Dans nos essais d'adsorption, nous nous sommes intéressés à éliminer deux polluants nocifs et dangereux pour l'homme et l'environnement. Il s'agit du pentachlorophénol (PCP) et du cuivre (Cu).

a- Pentachlorophénol :

Les chlorophénols constituent un groupe important de composés organiques qui sont utilisés comme agents de protection dans l'industrie du bois, mais qui interviennent également comme co-produits dans la fabrication des pesticides.

De même, la chloration des eaux de surface peut conduire à la formation des chlorophénols car le chlore ou l'acide hypochloreux utilisé comme agent d'oxydation ou de désinfection peut réagir avec les phénols naturels ou anthropiques pour former des composés chlorés entre autres les chlorophénols.

Il est admis que la toxicité des chlorophénols tend à augmenter au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore fixés augmente. Ainsi, de tous les chlorophénols, le pentachlorophénol PCP reste le plus toxique et le plus persistant [1, 3].

En France, la réglementation concernant les eaux de consommation impose que la concentration du phénol ne doit pas excéder 0,5 µg /L et 0,1 µg /L pour le PCP [3].

Par ailleurs, le PCP peut être obtenu par chloration catalytique de phénol ou par hydrolyse alcaline d'hexachlorobenzène [152].

L'emploi du PCP et de ses sels est admis dans les installations industrielles notamment :

- pour la préservation des bois, sauf ceux servant à la fabrication de meubles ou de conteneurs alimentaires.
- pour le traitement des bâtiments d'intérêt historique et culturel.
- Comme intermédiaire de synthèse ou de transformation dans les procédés industriels [152].
- Pour la production de la dioxine (OCDD) par un simple chauffage [153]

En corollaire à sa faible solubilité dans l'eau, la bioconcentration de PCP dans les organismes aquatiques est élevée. Elle est d'autant plus élevée que le pH est faible.

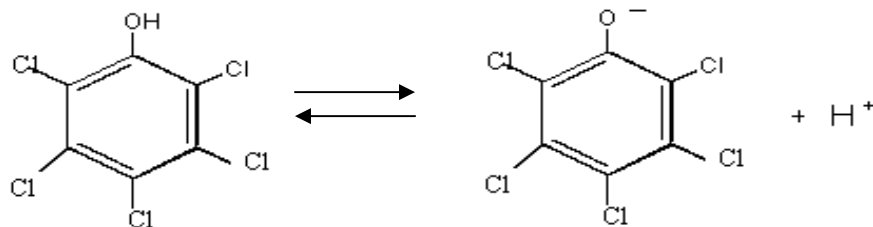
Selon M.A.M. MOUSBAHOU [3], des études concernant l'accumulation de PCP par les plantes (plants d'épinard et de soja) ont montré que le PCP se trouve stocké dans les parois cellulaires de ces végétaux. Par la suite il peut être rencontré dans des chaînes alimentaires supérieures et engendrer des graves phénomènes d'intoxication ou de pollution.

La contamination peut se faire par la voie cutanée (Le PCP est rapidement absorbé par la peau) et plus rarement la voie orale par l'eau des boissons ou des aliments contaminés. Cependant, la voie principale d'exposition à ce produit en atmosphère professionnelle est l'inhalation.

* Coté chimique :

Les chlorophénols comme polluants prioritaires, sont des composés organiques ionisables avec des pKa entre 4 et 9, gamme du pH des eaux de surfaces et souterraines. Le PCP est un acide faible avec pKa = 4,75 [1, 6, 98].

Comme tous les composés organiques ionisables dans les phases aqueuses, le PCP peut exister sous les deux formes chimiques : protonée et déprotonée



L'espèce protonée domine lorsque $\text{pH} \ll \text{pKa}$ et l'espèce ionisée domine lorsque $\text{pH} \gg \text{pKa}$. Si $\text{pH} \approx \text{pKa}$, les deux espèces coexistent.

La solubilité de PCP augmente avec le pH et avec la force ionique lorsque le $\text{pH} > \text{pKa}$ [98].

On prévoit que les propriétés chimiques des deux espèces sont différentes, donc il faut prendre ce point en considération lorsqu'on décrit le comportement d'adsorption.

b- Cuivre :

La présence des métaux lourds dans les eaux aussi bien de surface que souterraines, est d'origine naturelle et humaine : l'altération naturelle des roches et le lessivage des terrains miniers conduit, elle aussi, à la dissolution des métaux [153]. Cependant, leur présence dans l'environnement à des conditions indésirables est très liée à l'activité humaine.

Une liste de 9 éléments traces à risque pour la santé humaine a été proposée dans le rapport 42 de l'Académie des sciences (1988) [154]. Ces éléments sont : Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cu, Zn et Se.

A cause de son utilisation énorme par l'homme, la production du cuivre a augmenté lors des dernières décennies. De ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté elles aussi.

En règle générale, les sources de pollution sont : la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement des surfaces, les teintureries, la papeterie, la fabrication et l'utilisation des pesticides (le cuivre sous forme de sulfate est largement utilisé depuis plusieurs décennies comme fongicide)

Le cuivre peut se présenter sous différentes formes en fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'eau mais aussi en fonction des éléments constitutifs du milieu (nature du sédiment, espèces microbiennes, végétales et animales). L'ion Cu^{2+} libre est plus réactif que les formes complexées. Sa biodisponibilité est donc plus importante [154].

Bien que le cuivre soit un élément essentiel pour la santé et que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cet élément, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

Le cuivre est peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés. La teneur limite du cuivre recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) dans le décret n° 2001 – 1220 du 20 décembre 2001 est 2 mg /L [154].

Comme c'est un produit non biodégradable, le cuivre s'accumule dans les plantes et le sol et finit par atteindre des taux suffisants pour tuer les animaux qui y sont sensibles comme le mouton [153].

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent dans les lieux de travail. Ainsi, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre de fondeur.

La mauvaise élimination du cuivre du corps humain peut conduire à la maladie de Wilson qui est une affection génétique héréditaire, caractérisée par l'accumulation toxique du cuivre dans l'organisme, essentiellement dans le foie et le cerveau. En l'absence de traitement, elle entraîne des troubles neurologiques et/ou une atteinte du foie potentiellement dangereuse.

3-3-2-Méthodes d'analyse :

Le pentachlorophénol possède un groupement aromatique dans sa formule chimique et donc une absorption en UV. Son spectre présenté dans la figure 3-2 a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-1700 Pharma spec / Shimadzu) muni d'une cuve en quartz de 1 cm de largeur.

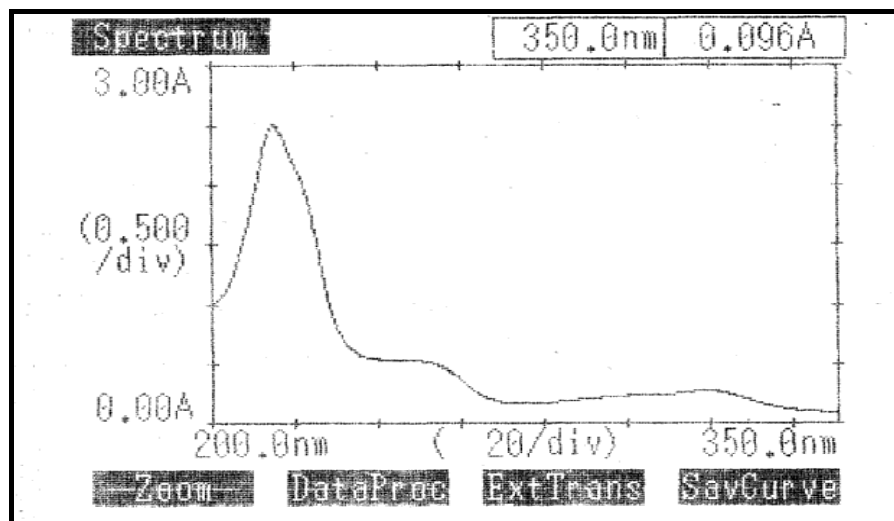


Figure 3-2- Spectre UV du pentachlorophénol

L'étude de son spectre à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm pour une solution de 50 $\mu\text{moles/L}$ et pour différents pH nous a permis de choisir la longueur d'onde 320 nm pour réaliser les mesures des densités optiques de tous nos solutions.

A cette longueur d'onde de PCP, nous avons établi, pour chaque pH étudié, la courbe d'étalonnage correspondante qui donne la densité optique D.O en fonction de la concentration dans un domaine compris entre 0 et 50 $\mu\text{moles/L}$.

Les concentrations inconnues des différentes solutions de PCP sont déterminées directement par extrapolation à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.

La méthode de la construction de la courbe d'étalonnage consiste à préparer, par dilutions successives, plusieurs solutions de concentrations connues à partir d'une solution mère. Ces solutions sont analysées par spectrophotométrie UV et la courbe d'étalonnage (une droite) est obtenue en traçant la densité optique en fonction de la concentration. Cette droite obéit à la loi de Beer Lambert

$$D.O = \epsilon.L.C$$

Où D.O: représente la densité optique ou l'absorbance.

L : représente le trajet optique (cm).

C : représente la concentration (moles/L)

ϵ : représente le coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

3- 3- 3- Cinétique d'adsorption :

Les études sur la cinétique d'adsorption des composés chimiques en solution aqueuse sont généralement réalisées pour des gammes réduites de concentration initiales en composé chimique et en adsorbant, voire à partir d'une seule concentration initiale de soluté et/ ou d'adsorbant [28]

Le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre a été étudié pour les différents types d'adsorbants pour une seule concentration de polluant.

Dans une série de flacons sombres de 250 mL (pour protéger les solutions contre la lumière), nous avons introduit des masses d'adsorbant (100 ou 50 mg de COIM pour PCP et 100 mg CIM pour le cuivre) auxquelles sont ajoutés des volumes de 100 mL de solution de PCP de concentration 50 μ moles/L ou du cuivre de concentration de 31,50 mg /L. Le pH est ajusté à 5 dans les deux cas.

Les flacons sont hermétiquement fermés et soumis à une même oscillation horizontale de 220 coups/mn (agitation pratiquement identique pour tous les échantillons) dans un secoueur de type "Edmund Bühler GmbH" à une température de 21 ± 2 °C.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers allant d'une heure jusqu'à 24 heures. Les échantillons sont filtrés sur un entonnoir fritté et la

concentration résiduelle de PCP est déterminée par spectrophotométrie UV-VIS alors que celle du cuivre est mesurée par absorption atomique sur un spectromètre de type "Séries M GE600371 v1,14" au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

Les prélèvements sont poursuivis jusqu'à l'obtention de l'équilibre c'est-à-dire le moment où la concentration finale demeure constante.

A l'instant "t", la quantité de PCP (ou du Cu) adsorbée par gramme d'adsorbant argileux sec Q_t en fonction de la concentration de PCP (ou de Cu) en solution est calculée par la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

Où C_0 : représente la concentration initiale de PCP ou du Cu (respectivement en $\mu\text{moles/L}$ ou mg/L).

C_t : représente la concentration de PCP ou du Cu (respectivement en $\mu\text{moles/L}$ ou mg/L) à l'instant "t".

V : représente le volume de la solution (L)

m : représente la masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus ont été interprétés de façon, d'une part, à essayer de préciser l'étape (ou les étapes) déterminante(s) de l'adsorption, et d'autre part, de préciser les constantes de vitesse et autres paramètres utiles au dimensionnement.

3-3-4- Isothermes d'adsorption :

- systèmes monocomposés simples (PCP seul) :

De la même manière que la cinétique et dans les mêmes conditions opératoires de température et de vitesse d'agitation, nous soumettons à l'agitation des flacons contenant des masses d'adsorbant variant de 10 à 100 mg mélangées avec des mêmes volumes de 100 mL de solution PCP de concentration initiale 50 $\mu\text{moles/L}$.

Après l'ajustement du pH, l'agitation est poursuivie jusqu'à 24 heures pour s'assurer de l'équilibre.

Dans le cas des milieux très acides (pH 3), pour chaque essai, nous avons augmenté les pH jusqu'à 5,5 en ajoutant quelques gouttes de NaOH avant

filtration pour s'assurer de la dissolution totale du PCP restant en solution est d'éviter des éventuels colmatages des filtres utilisés.

- Systèmes binaires (PCP / Cu) :

Pour construire les isothermes d'adsorption en cas des mélanges binaires du couple d'adsorbats (PCP/Cu), nous avons réalisé nos expériences dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans les systèmes monosolutés simples.

Pour tous les rapports molaires (PCP/Cu) étudiés, les volumes et les concentrations des solutions de nitrates du cuivre ajoutées ont été calculés de sorte que le volume total soit 100 mL et la concentration initiale de PCP en solution reste toujours égale à 50 μ moles/L.

Pour tous les mélanges binaires préparés, nous nous sommes limités à travailler uniquement aux pH 3 et pH 5 afin d'éviter la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Pour les solutions de pH initial 3, il nous a été nécessaire de l'augmenter jusqu'à 5.5 avant filtration pour s'assurer de l'absence du PCP sous sa forme non dissoute et éviter le colmatage des filtres. Toutes les mesures du pH ont été effectuées après filtration.

- Test de régénération :

Pour étudier la possibilité de régénérer les solides adsorbants déjà utilisés, nous avons choisi d'utiliser seulement la matrice adsorbante COIM de type montm – $\text{Fex}(\text{OH})_y$ - CTAB supposée être saturée en PCP.

Le procédé consiste à effectuer les opérations suivantes :

- * calcination de cette matrice à la température de 400 °C pendant une durée de 3 heures,
- * Plusieurs lavages successifs à l'eau distillée,
- * séchage à 40 °C,
- * co-adsorption de nouveau par le même tensioactif CTAB et selon le même protocole utilisé précédemment.

Le produit obtenu a été utilisé de nouveau dans les mêmes tests d'adsorption de PCP mais seulement à pH = 3.

Chapitre 4

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce dernier chapitre, nous regroupons les différents résultats de caractérisation des matrices argileuses préparées obtenus essentiellement par DRX, BET et FTIR ainsi que ceux relatifs à leurs utilisations dans l'adsorption (cinétiques et isothermes).

4-1- Résultats de caractérisation :

4-1-1- solutions pontantes :

Lors de la préparation de ces polymères inorganiques, la solution pontante à base de fer, initialement marron, change de couleur et devient très brune alors que la solution d'aluminium reste incolore. Pour toutes les conditions utilisées, ces solutions doivent être limpides et sans aucun précipité à la fin de préparation. Les différentes caractéristiques des ces deux solutions sont regroupées dans le tableau (4-1) suivant :

Tableau 4-1 : Caractéristiques des solutions pontantes PCBF et PCBA

	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	solution PCBA (OH/Al = 1,8)	Solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Solution PCBF (OH/Fe = 1,8)
couleur	incolore	incolore	marron	Très brun
pH	–	4,00	1,09	1,87
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	–	–	800	908

4-1-2- Matrices adsorbantes :

4-1-2-1- Diffraction des rayons X (DRX) :

L'étude par la diffraction des rayons X de l'argile brute (figure 4-1) montre qu'elle contient une fraction importante de minéraux argileux (montmorillonite, illite,...) et une faible quantité d'impuretés cristallines (quartz, Feldspath, calcite...). Le pic situé à $2\theta = 6,06$ relatif à la montmorillonite (fraction argileuse la plus importante) est assez intense et donne une distance basale de 14,57 Å.

L'impureté cristalline la plus répandue, sous forme de quartz, est caractérisée par deux pics dont le plus intense se trouve à $2\theta = 26,9$ et correspond à une distance basale de 3,309 Å.

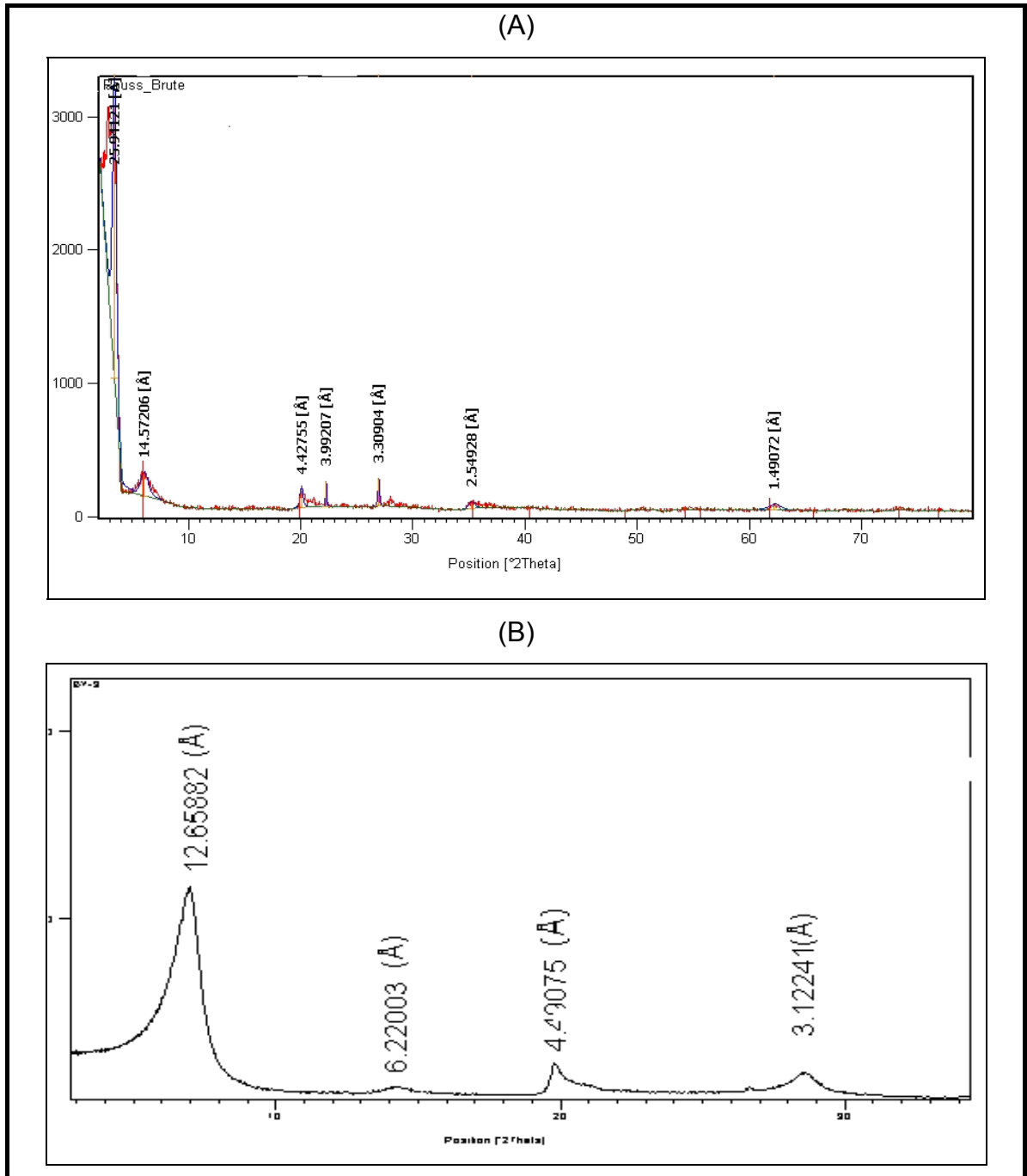


Figure 4-1 : Diffractogrammes des échantillons argileux étudiés

(A) : Bentonite brute; (B): Bentonite purifiée

Le diffractogramme de la bentonite homoionique sodique (figure 4 – 1 (B)) montre qu'après la purification, le pic caractérisant la montmorillonite devient plus intense

avec une distance basale de 12,66 Å à $2\theta = 6,98$. La diminution de la distance basale peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la purification, il y a le remplacement des cations échangeables de l'argile par les ions de sodium moins volumineux.

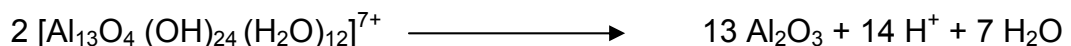
Le spectre montre aussi une diminution de l'intensité du pic spécifique de quartz, indiquant par là, l'élimination presque totale de cette phase cristalline et la bonne purification de l'argile brute.

Au cours de l'intercalation de l'argile purifiée par les deux solutions pontantes hydroxymétalliques, la plupart des cations échangeables (Na^+) sont remplacés par les polymères inorganiques de grandes tailles conduisant ainsi à l'augmentation des espaces interfoliaires de la montmorillonite.

L'analyse des diffractogrammes des argiles intercalées (figures 4-2(A) et 4-3 (A)) montre clairement le déplacement de la raie d_{001} typique de la montmorillonite vers les faibles valeurs de l'angle de Bragg 2θ . En effet, la distance basale de la matrice montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ augmente jusqu'à la valeur de 19,29 Å ($2\theta = 5,58$) alors que celle du complexe inorganique montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ atteint la valeur de 15,51 Å ($2\theta = 5,69$). Dans l'argile intercalée au fer, la raie d_{001} est moins intense à cause de la coexistence de certains oxyhydroxydes à base de fer.

La calcination de l'argile intercalée permet, non seulement, d'éliminer les eaux (eaux de constitution, celles fixées dans les espaces interfoliaires et les groupements OH) et certaines impuretés telles que les carbonates, mais aussi, de transformer les polycations intercalés en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides (Al_2O_3 pour l'aluminium et Fe_2O_3 pour le fer). Celles-ci confèrent à ces nouvelles matrices CIM de grandes stabilités thermiques et des structures microporeuses bien développées.

Dans le cas de la montmorillonite à piliers d'aluminium, nous expliquons ce phénomène de calcination de la manière suivante :



Ainsi donc, l'élimination de toutes les molécules d'eau et des groupements hydroxyles (déshydratation et deshydroxylation) par calcination, conduit à la diminution de la taille des polymères ce qui justifie le faible abaissement de la

distance basale sans que la structure de l'argile soit détruite, confirmant ainsi la grande stabilité de ce genre de matériaux.

Ces propriétés ont été déjà soulevées dans d'autres études antérieures (Bouras, [14] ; Khalaf et al., [140]).

Les spectres DRX des argiles intercalées et calcinées sont représentés sur les figures (4 –2(B)) et (4–3 (B)).

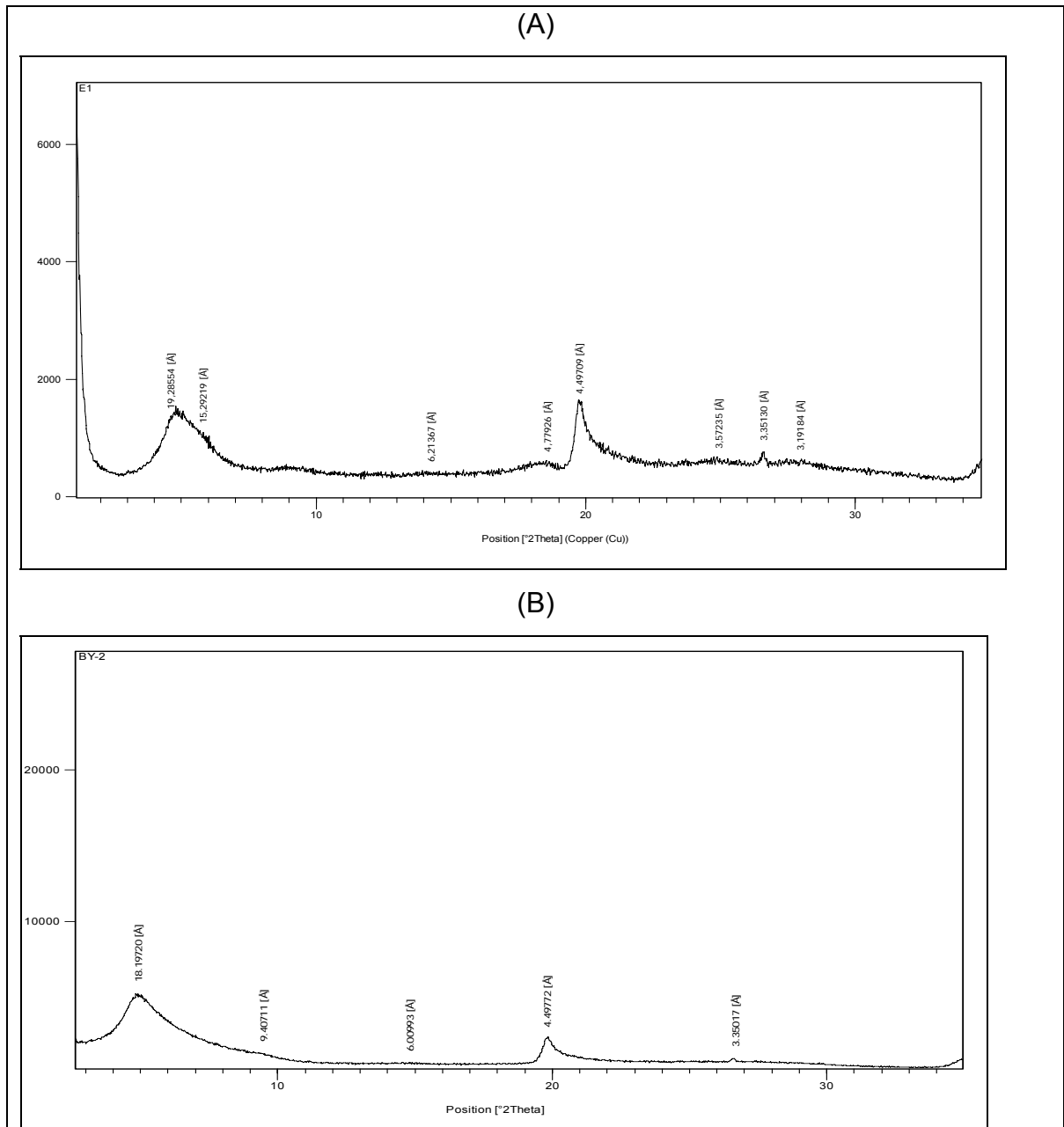


Figure 4 – 2 : Diffractogrammes de la matrice montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$
A- non calcinée; B- calcinée

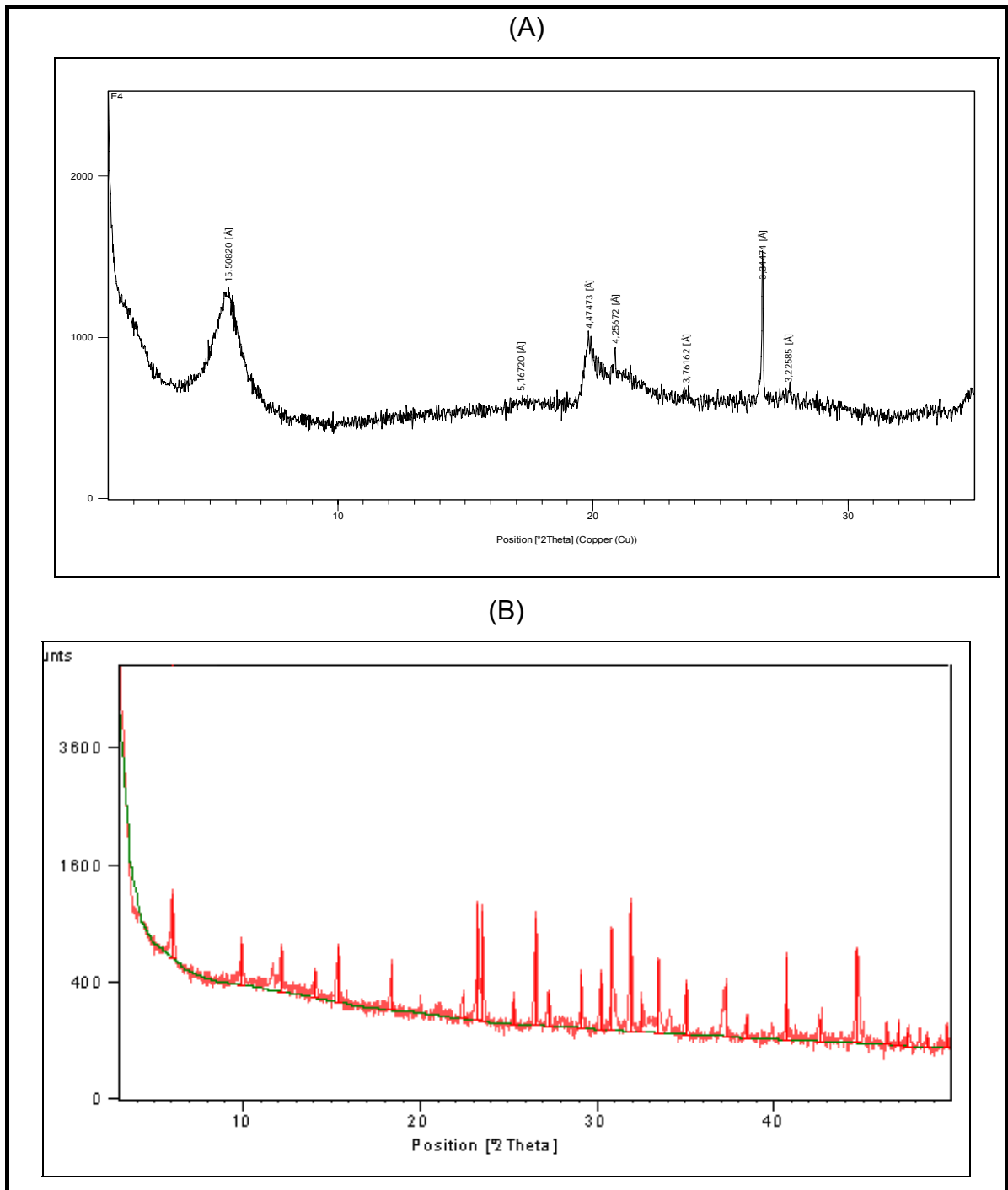


Figure 4 – 3 : Diffractogrammes de la matrice montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$

A- non calcinée; B- calcinée

Pour rendre les matériaux obtenus par pontage plus hydrophobes et organophiles, il a été nécessaire de les traiter à travers la co-adsorption par les molécules à chaînes longues de cetyltriméthyl ammonium de bromure (CTAB).

Le spectre des rayons X du support COIM de type montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$.CTAB est représenté par la figure (4- 4).

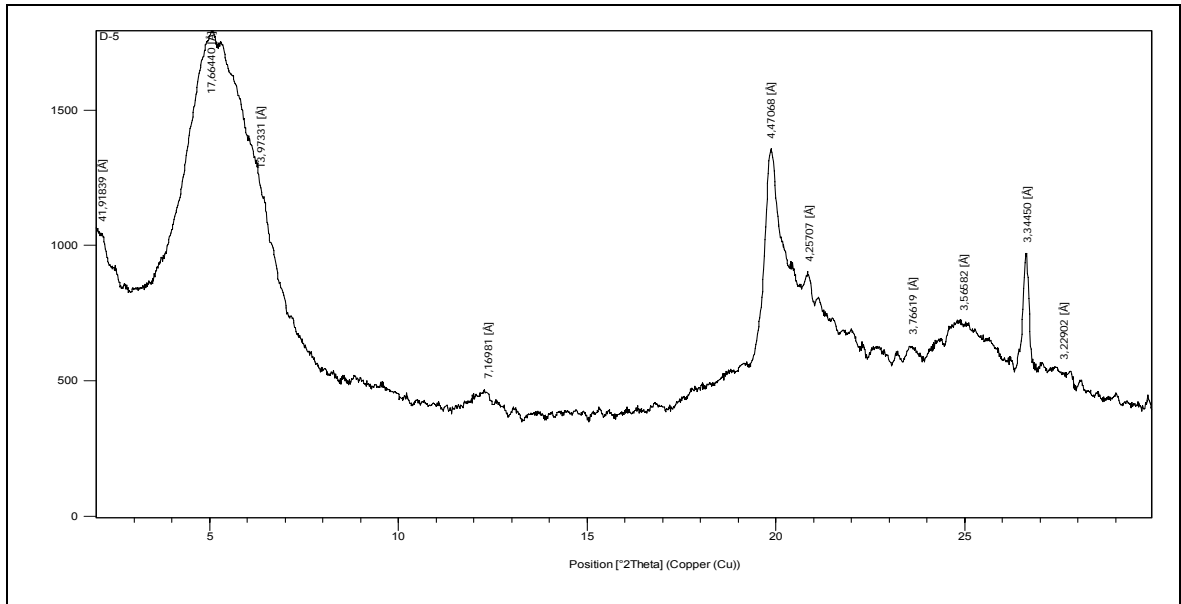


Figure 4 – 4 : Diffractogramme de montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ - CTAB

Le tableau (4-2) ci- dessous regroupe les distances basales des différents solides étudiés.

Tableau 4-2 : Distances basales des solides étudiés

échantillon	Distance basale "d (Å)
Argile brute	14,57
montm-Na	12,66
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ (n.c)	19,29
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ (calcinée)	18,19
montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ (n.c)	15,51
montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ (calcinée)	14,57
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB	17,66

4-1-2-2- Mesures texturales :

La physisorption d'azote permet de mettre en évidence la variation des propriétés texturales des adsorbants au cours des différentes étapes de leur préparation. Les paramètres qui devraient être les plus sensibles aux modifications subies seront essentiellement les surfaces spécifiques et les volumes poreux (micropores et volume total). Ainsi, un bon pontage devrait accroître considérablement les surfaces spécifiques des argiles pontées.

La figure (4-5) représente les isothermes adsorption- désorption de l'argile purifiée et de celles pontées par le fer et par l'aluminium.

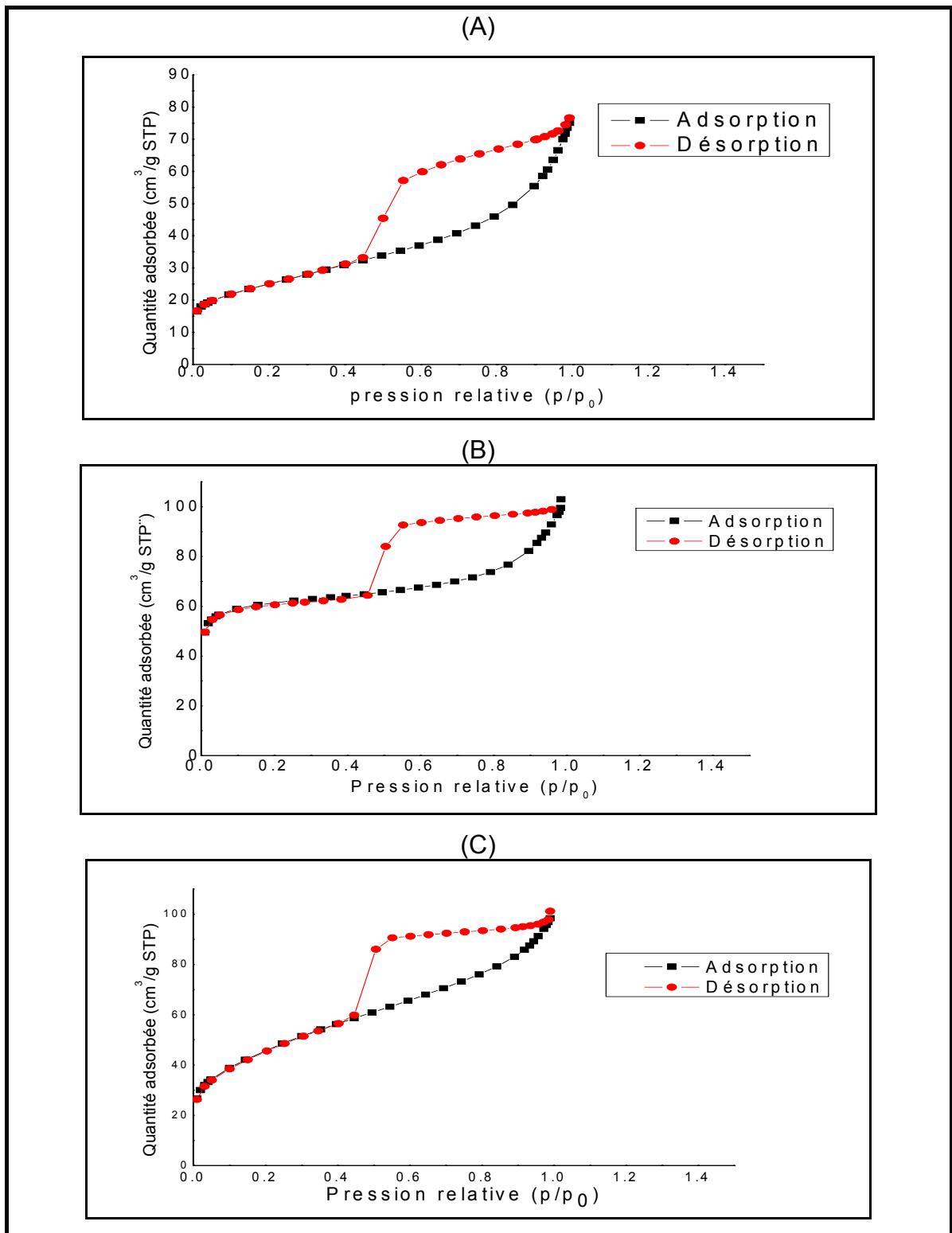


Figure 4-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les échantillons étudiés (A) montm-Na ; (B) montm-Al_x(OH)_y; (C) montm - Fe_x(OH)_y.

Les valeurs de la surface spécifique BET des différents adsorbants préparés sont représentées dans le Tableau (4-3) avec celles obtenues par Bouras [1].

Tableau 4-3 : Surfaces spécifiques des solides étudiés

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	$S_{BET}[1]$ (m^2/g)
montm - Na	85,01	90,56	91
montm–Al _x (OH) _y	187,58	255,69	229
montm–Fe _x (OH) _y	160,1	160,36	270
montm–Fe _x (OH) _y -CTAB	36,46	33,403	10

D'après les résultats de ces analyses, nous constatons que les surfaces spécifiques des argiles à piliers de fer ou de l'aluminium sont nettement supérieures à celle de la montmorillonite sodique (montm–Na).

L'évolution de la surface spécifique suggère le développement d'un système poreux dans l'espace interfoliaire, confirmant ainsi la pénétration des polycations inorganiques dans les espaces interlamellaires de l'argile.

Des études effectuées antérieurement (Khalaf et al.,[140] ; Bouras [1]) suggèrent que l'essentiel de la surface est dû principalement à des micropores dont le rayon est inférieur à 20 Å.

L'insertion des molécules CTAB est confirmée, elle aussi, par la mesure de la surface spécifique. En effet, l'étude texturale des COIM montre clairement des surfaces BET très faibles même par rapport à celle du précurseur montm-Na.

Des études effectuées par Bouras [1] ont montré que les argiles pontées CIM se caractérisent par une microporosité très importante mais la fixation aléatoire des molécules CTAB entre les feuillets conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote N₂, ce qui justifie les faibles valeurs de surface spécifique des COIM.

Il faut noter à ce stade que les résultats de l'étude texturale sont en parfait accord avec ceux de DRX et que le comportement de la surface spécifique suit étroitement l'évolution de la distance basale.

4-1-2-3- Spectroscopie IRTF :

En se reportant aux travaux de Pen Yean [12] et J- Madejova [155] et d'autres auteurs [1, 10, 63, 89 et 118] nous pouvons identifier les différentes bandes d'absorption présentes sur les spectres de nos solides.

L'analyse du spectre de l'argile purifiée "montm-Na" (figure 4-6 (A)) montre clairement la disparition de la bande de vibration de l'unité Si-O située à 777 cm^{-1} sur le spectre de l'argile brute et qui caractérise le quartz éliminé par la purification.

- Le pic le plus intense sur ce spectre est situé à 1032 cm^{-1} et caractérise les bandes de vibration d'élongation des liaisons Si-O de la couche tétraédrique dans la montmorillonite.
- Les bandes situées à $465,52$ et 840 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg, Si-O-Al et Al-Mg-OH respectivement.
- La bande située à 916 cm^{-1} est typique à la vibration de cisaillement de la liaison OH de l'unité Al-Al-OH.
- L'eau est présente dans l'argile sous deux différents types: l'eau de constitution dont les bandes de vibration d'élongation des groupements OH sont localisées entre 3200 et 3800 cm^{-1} et l'eau adsorbée entre les feuillets qui est caractérisée par un pic fin à 1637 cm^{-1} .
- Le pic présent à 3629 cm^{-1} caractérise les smectites riches en aluminium dans la couche octaédrique confirmant ainsi, avec le pic à 916 cm^{-1} , le caractère dioctaédrique de cette fraction d'argile.

Sur les figures (4-6 (B et C)), sont représentés les spectres IRTF des montmorillonites pontées non calcinées et calcinées à piliers d'aluminium et de fer.

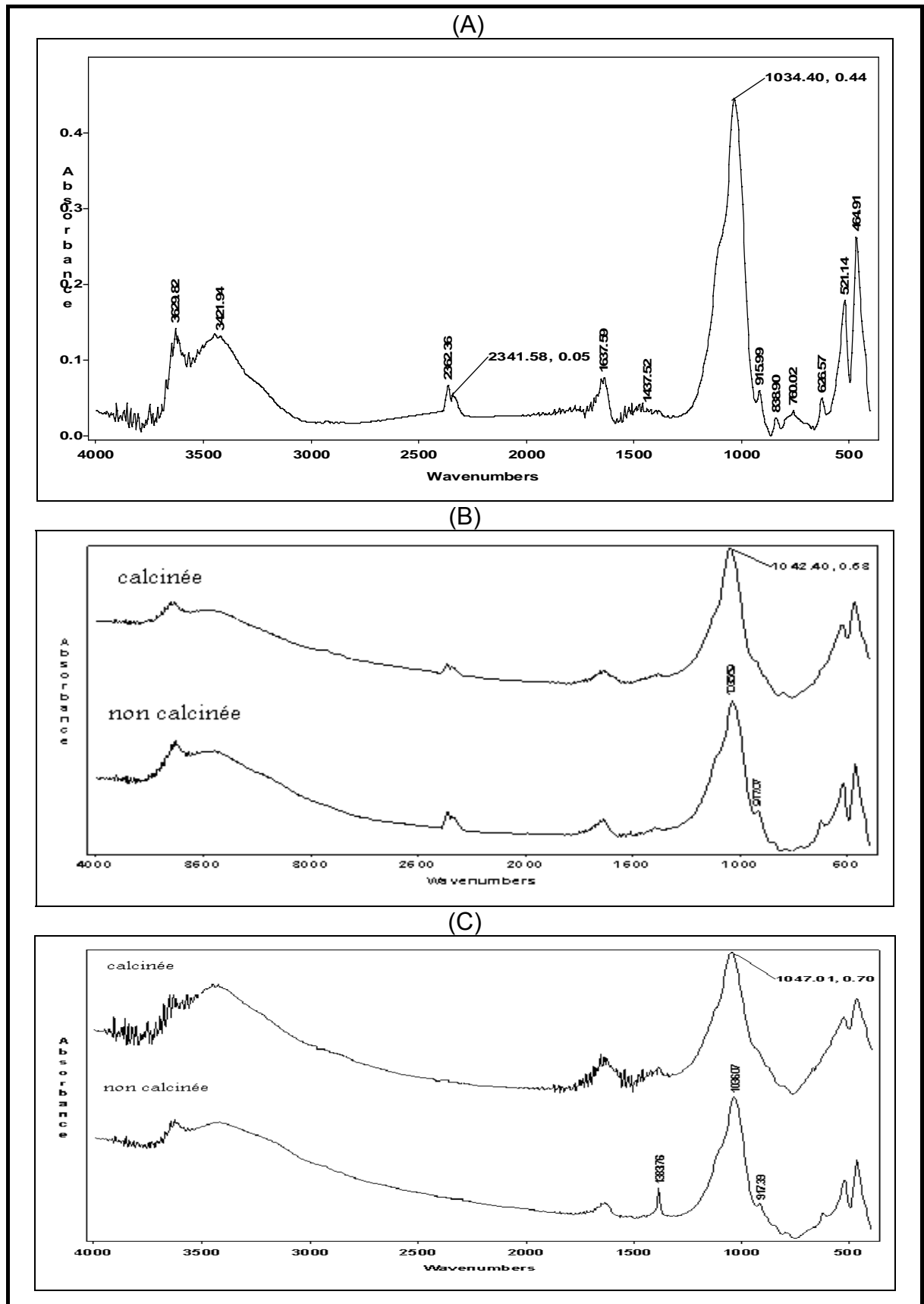


Figure 4-6 : Spectres IRTF des échantillons étudiés : (A) : montm-Na ;
 (B) montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$; (C) montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ calcinée et non calcinée.

L'examen de ces courbes montre de façon claire qu'elles présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des smectites avec quelques différences entre les échantillons purifiés et pontés. En effet, nous constatons la disparition du pic situé à 916 cm^{-1} après la calcination de l'argile modifiée ainsi que le déplacement du pic caractéristique de la liaison Si-O vers 3048 cm^{-1} . Ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétraédrique et permet de confirmer que le pontage de l'argile a été effectivement réalisé.

La sensibilité de technique IRTF permet de visualiser la présence des molécules organiques sur les spectres après le traitement des argiles par le tensioactif CTAB. En effet, la pénétration de ces molécules dans l'argile réduit l'intensité des pics d'eau (Madejova, [155]).

De plus, nous remarquons sur les spectres des matrices « montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB » et « montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB » (figure 4-7(B et C)) l'apparition de quelques nouvelles bandes caractéristique du tensioactif bien visibles dans le spectre IRTF du CTAB (figure 4-7 (A)).

En s'appuyant sur les travaux de certains auteurs (Hsu et al., [107], Guimares et al., [89]; Bouras., [1] nous attribuons les bandes d'absorption de la façon suivante :

- le doublet à 2924 et 2850 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongations symétrique et asymétrique du groupe CH_2 aliphatique.
- les vibrations de valence de liaison $\text{CH}_3\text{-N}$ sont localisées à 2921 cm^{-1} .
- le groupe CH_3 subit des vibrations de déformations dont la bande est situé à 1475 cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N entre 900 et 1000 cm^{-1} sont masquées par d'autres bandes relatives aux argiles.

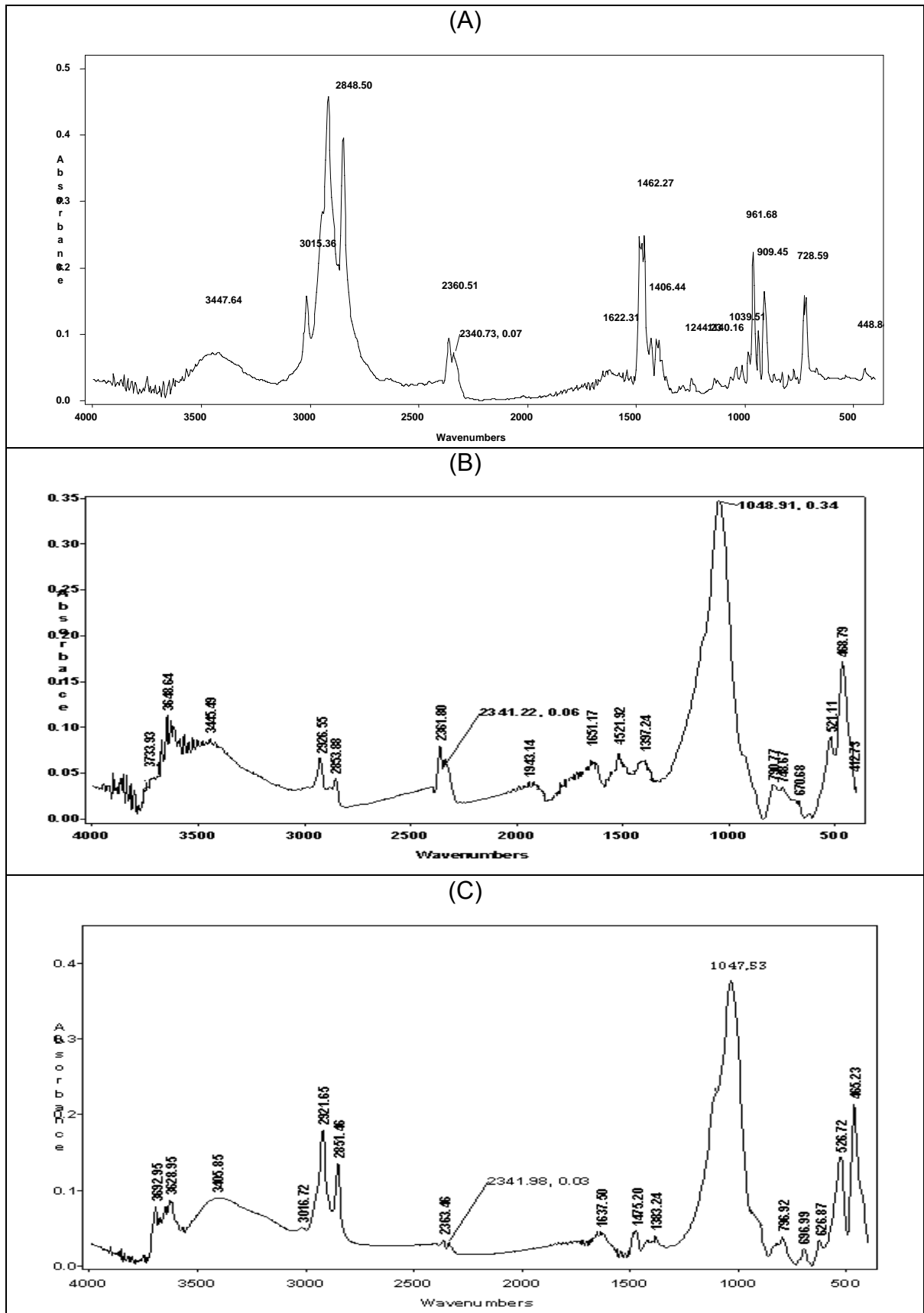


Figure 4-7 : Spectre IRTF de: A)- CTAB seul

B) montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB

C) montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB

4-2- Résultats d'adsorption :

4-2-1- Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption de PCP à pH = 5 est donnée uniquement pour les deux matrices COIM : montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB et montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (4-8) sous forme de courbes $Q_t = f(t)$. Celles-ci montrent clairement que l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide est atteint au bout de 7 à 8 heures de contact. Après cette période, l'adsorption sera presque nulle.

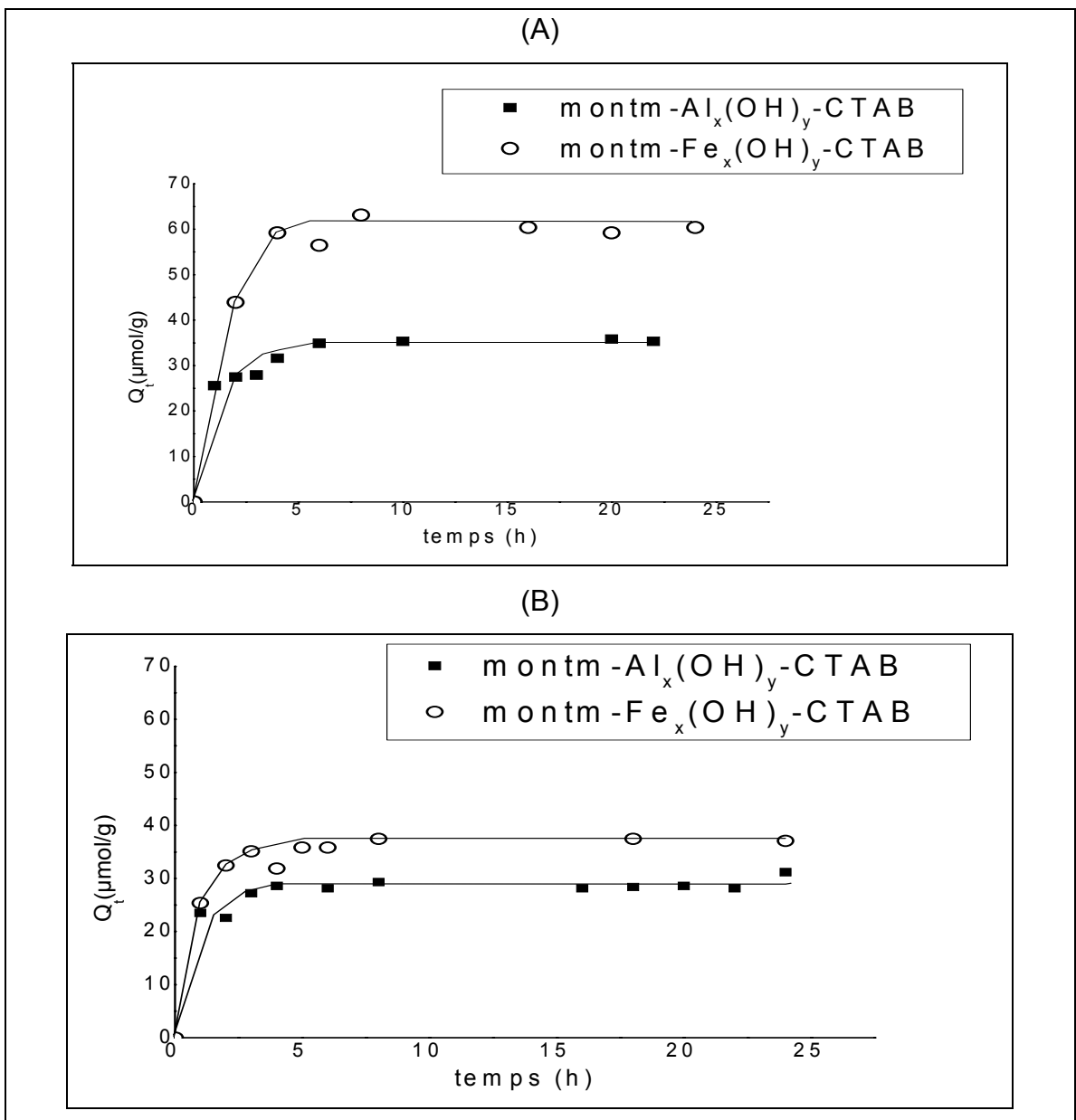


Figure 4 - 8 : Cinétiques d'adsorption de PCP sur les deux COIM utilisées

(A) : m = 50 mg ; (B) : m = 100 mg

D'après ces courbes, nous constatons que la quantité du PCP adsorbée par gramme du solide diminue en augmentant la quantité d'adsorbant surtout pour la matrice montm-Fe_x(OH)_y-CTAB, contrairement au taux de fixation qui augmente (figure 4 - 9)..

En effet, au bout de 60 minutes, la concentration de PCP en solution a diminué de 25.58 % et de 43.92 % dans le cas d'une masse égale 50 mg de montm-Al_x(OH)_y-CTAB et montm-Fe_x(OH)_y-CTAB respectivement et de 46.98% et 49.3% pour une masse de 100 mg de ces deux mêmes matrices. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que la surface disponible à l'adsorption lorsque la masse d'argile augmente sera plus grande, provoquant ainsi une prise considérablement plus élevée de PCP dans un intervalle très court du temps.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption, pour chaque adsorbant, est caractérisée par trois principales étapes suivantes :

- Adsorption importante et rapide pendant la première heure correspondant à l'attachement rapide de PCP sur la surface de l'adsorbant.
- Adsorption très lente à partir de la deuxième heure de contact due, peut être, à la diffusion intraparticulaire.
- Adsorption presque nulle montrant un état de pseudo-équilibre au-delà de 8 heures de contact.

La vitesse élevée d'adsorption initiale peut être attribuée à l'existence de surface libre. Lorsque le taux de recouvrement augmente, le nombre de sites libres de surface disponibles à l'adsorption diminue, ce qui affaiblit la vitesse d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [36]

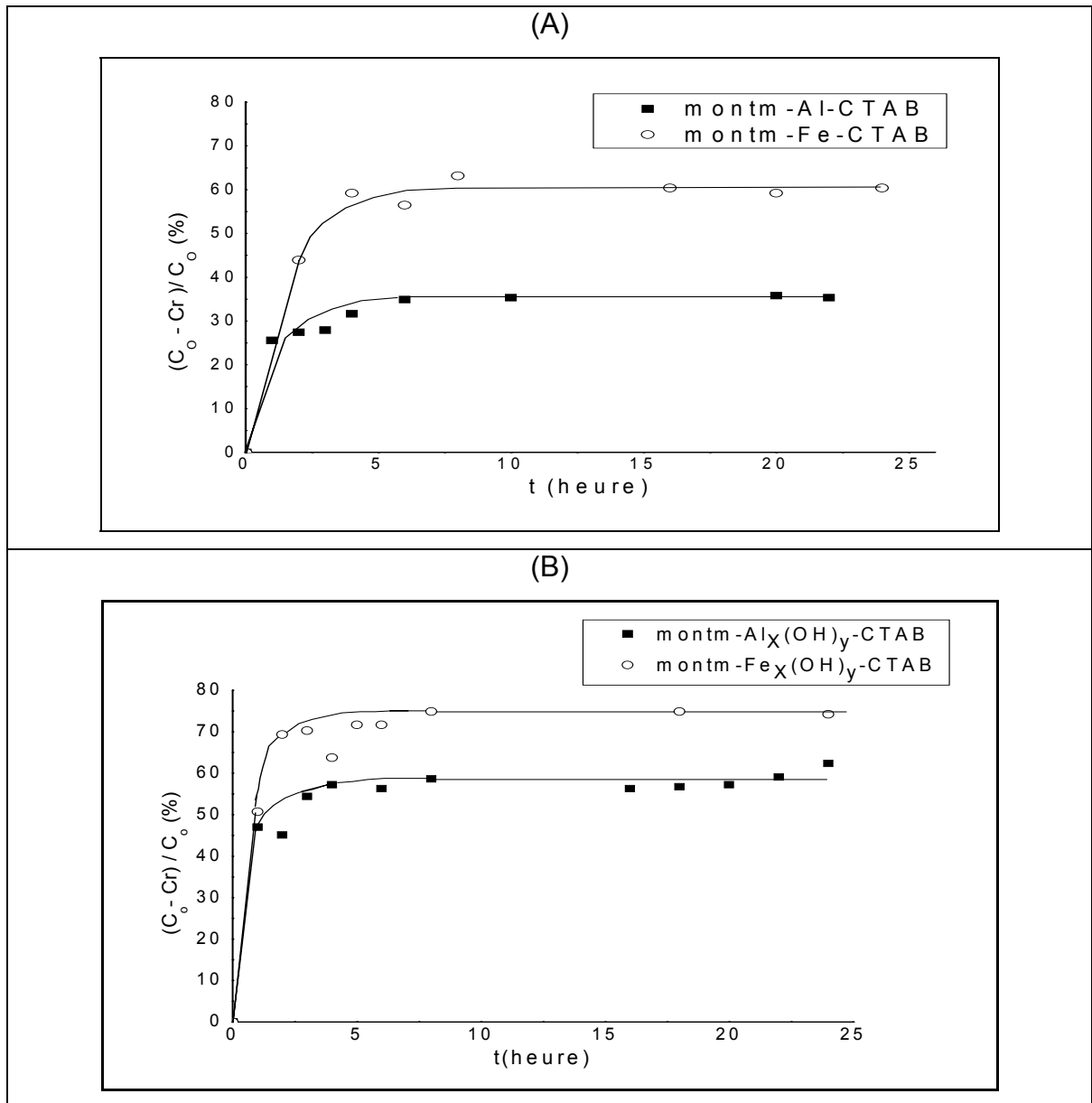


Figure 4-9 : Evolution du taux d'adsorption en fonction du temps : A) - $m = 50$ mg

B)- $m = 100$ mg

D'après ces résultats, nous constatons que les deux matrices ont de meilleures affinités envers le PCP avec une supériorité bien remarquée pour l'adsorbant montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB, en parfait accord avec le résultat obtenu par Bouras [1].

Comme le montre la figure suivante (4 – 10), la rétention du cuivre sur la matrice inorganique montm- Fe_xOH_y à pH 5 n'évolue plus après 7 heures, une durée qui peut être considérée comme étant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

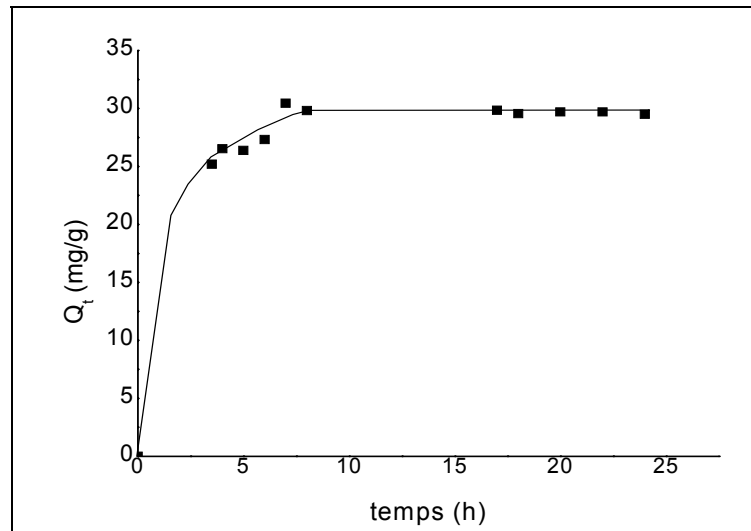


Figure 4 - 10 : Cinétiques d'adsorption du Cuivre sur la matrice montm- Fe_xOH_y ($m = 100$ mg), $C_0 = 31.5$ mg / L, pH = 5

Les cinétiques d'adsorption du pentachlorophénol et du cuivre sur les matrices argileuses utilisées ont été analysées par des équations classiques en utilisant le logiciel ORIGIN 7.

Les données expérimentales d'adsorption du PCP sur montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB et montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB et celles du Cu (II) sur montm- Fe_xOH_y ont été, en premier lieu, modélisées au moyen des modèles de pseudo premier et second ordre, en traçant les graphes linéaires de $\log (q_e - q_t) = f(t)$ pour le premier et de $(t / q_t) = f(t)$ pour le deuxième.

La figure (4- 11) montre clairement la forme linéaire de modèle de pseudo-premier ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du PCP et du cuivre. Il est très remarquable que les graphes aient des coefficients de corrélation élevés et que ce modèle décrit bien nos résultats.

Les constantes de vitesse k_1 ainsi que les coefficients de corrélation correspondants à ce modèle sont présentés dans le tableau (4 - 4). Les valeurs de ces constantes indiquent que l'adsorption de PCP et du cuivre peut être contrôlée par la diffusion.

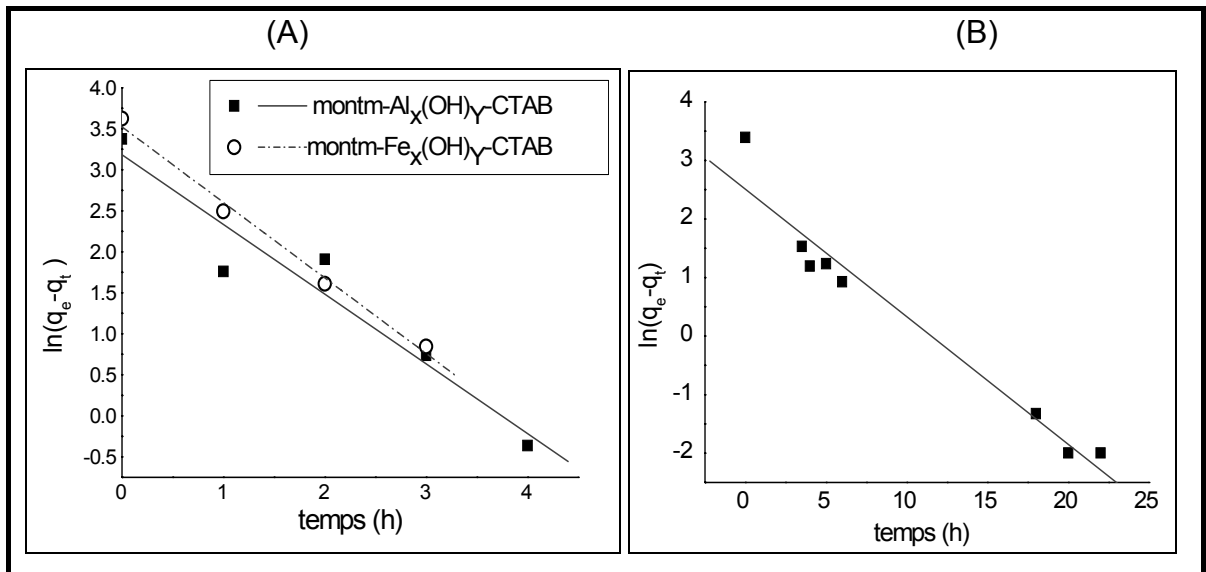


Figure 4-11 : Application de modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption du:
 (A) PCP sur montm-Al_x(OH)_y-CTAB et montm-Fe_x(OH)_y-CTAB
 (B) Cu(II) sur montm- Fe_xOH_y

Concernant le modèle de pseudo-second ordre, le tracé de t/q_t en fonction de t se présente sous forme de ligne droite (Figure 4 -12) avec des coefficients de régression $R^2 > 0,99$, ce qui montre que les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par ce modèle.

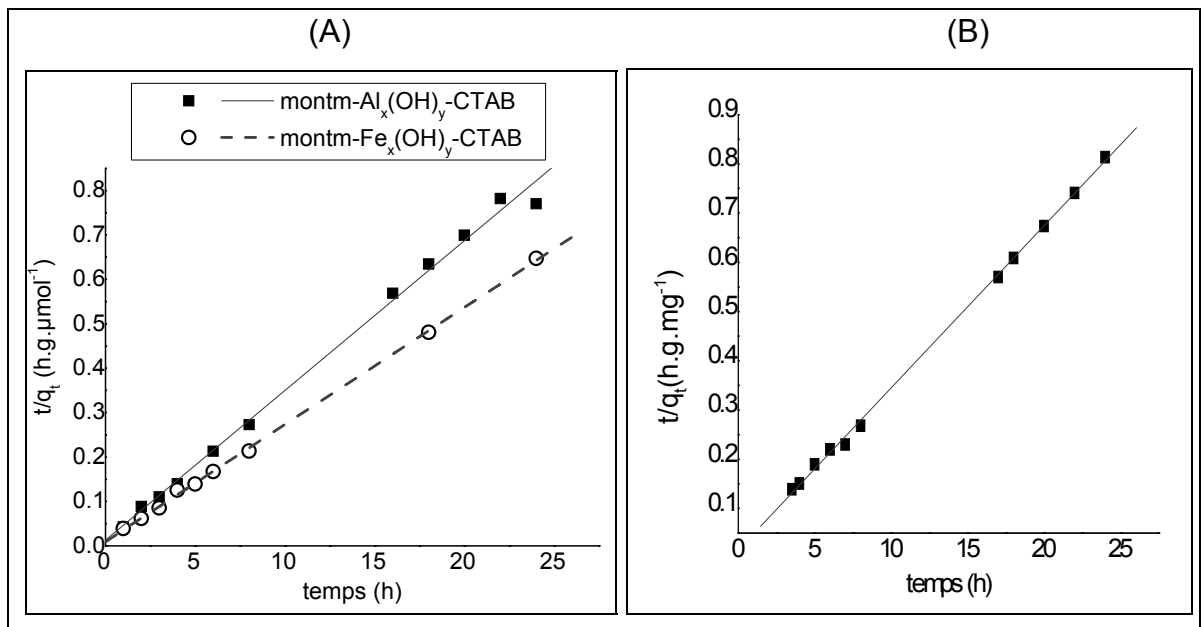


Figure 4-12 : Application de modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption du:
 (A) PCP sur montm-Al_x(OH)_y-CTAB et montm-Fe_x(OH)_y-CTAB
 (B) Cu(II) sur montm- Fe_xOH_y

Les valeurs des constantes de vitesse k_2 , calculées à partir de ce modèle pour le PCP sont portées également dans le tableau (4- 4) ci-dessous.

Tableau 4- 4 : Constantes cinétiques d'adsorption du PCP et du cuivre pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Soluté	Matrice	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			k_1 (h^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($g.mg^{-1}.h^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
PCP	COIM (Al)	7,80	0,85	6,44	0,93	$8,95. 10^{-2}$	7,90	0,995
	COIM(Fe)	9,97	0,922	9,045	0,99	$7,11. 10^{-2}$	10,09	0,994
Cu (II)	CIM-Fe	29,84	0,218	12,33	0,95	$6,76 .10^{-2}$	30,40	0,999

La bonne adéquation du modèle de pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux suggère que les mécanismes d'adsorption du PCP et du cuivre sont attribuées en grande partie à la chimisorption, avec formation de liaisons de valence entre les fonctions de surface d'argile et le PCP ou le cuivre [43, 44].

La validité des modèles pseudo^{1^{er}} et ^{2nd} ordre peut aussi être vérifiées en faisant la comparaison entre les valeurs expérimentales de q_e et celles calculées à partir de ces deux modèles. Cette comparaison reflète une corrélation légèrement meilleure pour le modèle de pseudo second ordre où la déviation maximale entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 17,44 % pour montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB et de 9,3% pour montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB. En revanche, le modèle de pseudo premier ordre donne des valeurs différentes des valeurs expérimentales de -1,3 % pour montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB et de - 1,2% pour montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB. En conséquent, les cinétiques d'adsorption peuvent être décrites favorablement par le modèle de pseudo second ordre.

Considérant la vitesse d'adsorption initiale h lorsque "t" tend vers zéro ($h = k_2 * q_e^2$), l'adsorption de PCP sur montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB était 1.3 fois plus rapide que sur montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB.

Dans le but de vérifier si les adsorptions de PCP sur les deux COIM et du cuivre sur CIM sont de type chimique, nous avons jugé utile d'utiliser le modèle d'Elovich, qui a été montré d'être utilisable pour la description de l'adsorption chimique sur les adsorbants hautement hétérogènes [33].

Le modèle d'Elovich est exprimé par l'équation suivante : $q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t$
 Où α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^2$) et β ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) sont les coefficients d'Elovich et qui représentent respectivement la vitesse d'adsorption initiale et le coefficient de désorption [36]

Les tracés de q_t en fonction de $\ln(t)$ pour le cuivre et le PCP sont représentés sur la figure (4 -13). Les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues montrent la bonne adéquation de ce modèle seulement pour les résultats d'adsorption du cuivre avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.98.

Ce résultat rejoint ceux de Ho et McKay [156] qui indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes suivent les hypothèses du modèle de pseudo second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux.

Bien qu'aucun mécanisme bien défini n'est proposé par ce modèle, il est prédit que les ions Cu (II) sont attachés fortement à la surface d'argile par des liaisons chimisorptionnelles.

En revanche, la non linéarité remarquée sur les tracés de $\ln q_t = f(\ln t)$ pour le PCP sur les deux COIM, confirme que l'adsorption de ce composé n'est pas de type chimique, ce qui est en parfait accord avec les données d'équilibre d'adsorption bien représentées par le modèle de Freundlich.

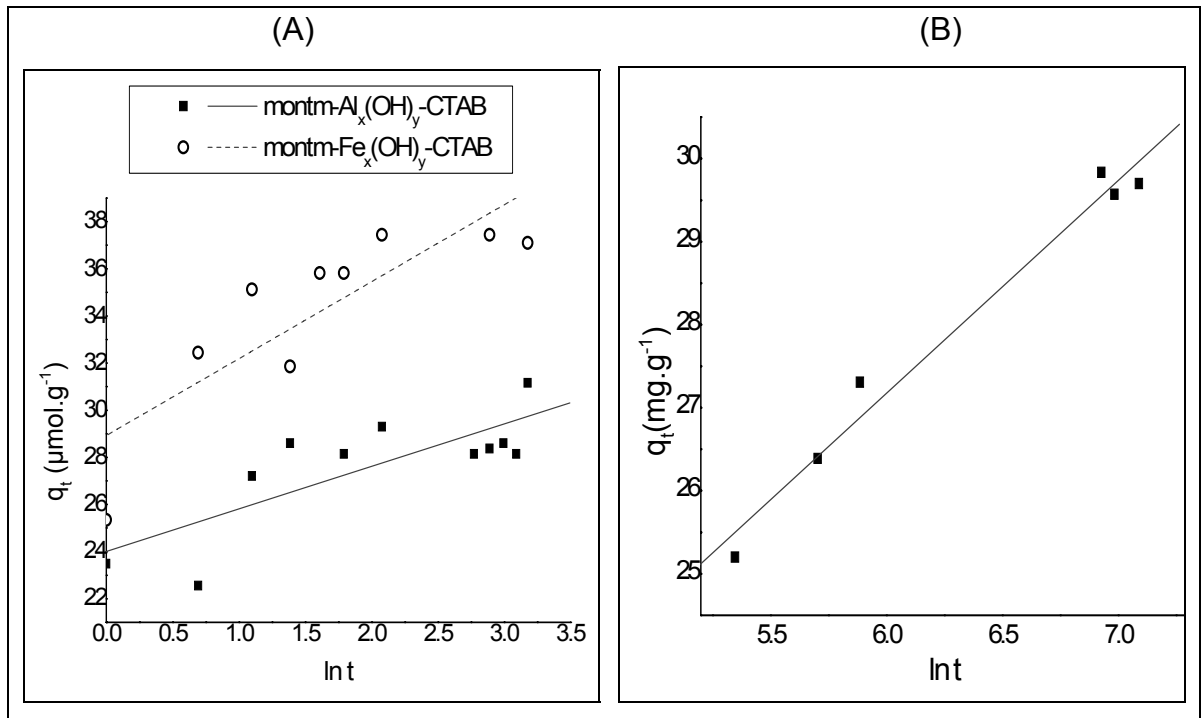


Figure 4-13 : Application de modèle d'Elovich à l'adsorption du :

(A) PCP sur $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ et $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$

(B) Cu(II) sur $\text{montm-Fe}_x\text{OH}_y$

En outre, selon Lazaridis et Asouhidou [157], une énergie d'activation inférieure à 25 – 30 kJ (adsorption physique) peut signifier que le processus d'adsorption est contrôlé par le phénomène de diffusion intraparticulaire.

Le modèle de diffusion intraparticulaire de formule $q_t = k_{id} * t^{1/2} + I$, a été ainsi appliqué à nos résultats expérimentaux, concernant l'adsorption du PCP sur les matrices argileuses $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ et $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

En général le phénomène d'adsorption est gouverné soit par le transfert de masse soit par la diffusion intraparticulaire.

Dans les deux cas, la modélisation des données expérimentales présente une multi linéarité, signifiant, d'après les études de Cherrier J-F et al.; [44] et Nandi B.K [37], l'existence d'une évolution dans le processus d'adsorption (différentes étapes).

Les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour PCP sur les deux COIM sont représentés sur la figure (4-14). Les deux courbes sont composées de deux sections.

La première section, selon Cherrier J-F et al.; [44] et Vimonses V et al [74], illustre le stage d'adsorption graduelle où la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire. La deuxième étape, marquée par le ralentissement de la diffusion intraparticulaire et par conséquent de l'évolution de la quantité adsorbée du soluté q_t , correspond à l'équilibre dû à l'appauvrissement de la solution en soluté.

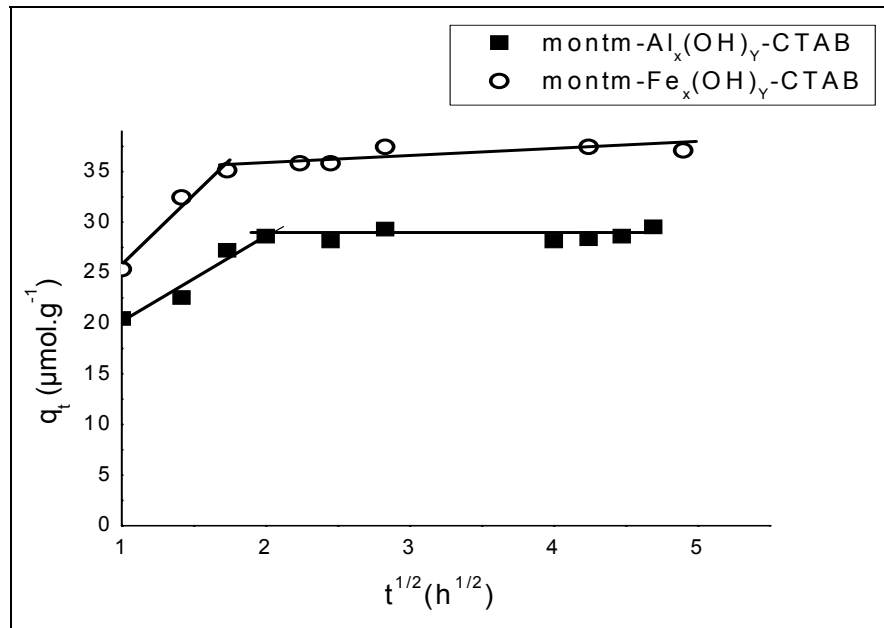


Figure 4-14 : Application de modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption du PCP sur montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ et montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$

Les deux sections linéaires des courbes ont été évaluées séparément. Les données obtenues correspondantes à la partie linéaire de l'application de ce modèle (1^{ère} section) sont regroupées dans le tableau (4-5) suivant.

Tableau 4-5 : Constantes cinétiques d'adsorption du PCP pour le modèle de diffusion intraparticulaire

Matrice	$K_{in} (\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$	R^2
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$	4.962	0.99
montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$	8,29	0,82

Il est aussi remarqué d'après ces figures que les lignes droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire a lieu simultanément avec un autre phénomène, à savoir, le transfert de masse (diffusion externe). Ainsi la

diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de rétention du PCP mais elle n'est pas la seule étape limitante de la vitesse d'adsorption.

4-2-2- Isothermes d'adsorption en systèmes monosolutés simples :

a- PCP seul :

Bien que le temps nécessaire pour l'obtention d'un état de pseudo équilibre soit entre 7 et 8 heures, nous avons néanmoins prolongé ce dernier jusqu'à 24 h afin de pousser cet état jusqu'à l'équilibre.

Comme le montrent les figures (4-15 et 4-16), les isothermes d'adsorption du PCP sur les argiles pontées et les argiles pontées mixtes obtenues à pH 3 et à pH 5 présentent presque les mêmes allures. De façon plus générale, ces isothermes sont du type S d'après la classification de Giles et ressemblent au type III dans la classification de BET. Ce sont des isothermes de type multicouches typiques à une interaction modérée entre l'adsorbat et le solide suivie d'un effet coopératif des molécules déjà adsorbées.

L'adsorption du PCP sur les matrices $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ et $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y$ est remarquable, mais très faible par rapport aux argiles inorgano-organiques, montrant par là le rôle hydrophobique et organophile joué par les molécules de tensioactif CTAB inséré par coadsorption sur les complexes inorgano-argileux.

Les isothermes d'adsorption du PCP sur ces adsorbants inorganiques se caractérisent par de faibles rétentions aux concentrations les plus faibles mais en augmentant la concentration, les molécules du PCP déjà adsorbées peuvent changer la surface de l'argile, la rendant ainsi plus hydrophobe, ce qui favorise de plus l'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus par Jianfa Li et al [150].

La non linéarité des isothermes d'adsorption du PCP sur les matrices pontées mixte malgré la présence d'un tensioactif de longue chaîne alkyl, indique que qu'un mécanisme autre que l'adsorption intervient. En effet, l'adsorption améliorée du PCP sur les argiles inorgano-organiques comparée à celle sur les argiles inorganiques est liée aux fortes interactions de Van der Waals avec la chaîne alkyl de CTAB [16, 150].

D'après Rawajfih Z et al.; [99], les molécules aromatiques et notamment les molécules phénoliques, du à leur formes plane et à la délocalisation des liaisons π , réagissent fortement avec le tensioactif cationique CTAB, ce qui conduit au réarrangement des chaînes alkyles. Dans ce mécanisme "donneur-accepteur" induit par interaction entre la surface de l'argile modifiée et le cycle aromatique de la molécule, le matériau joue le rôle de donneur d'électrons et le cycle aromatique le rôle d'accepteur.

Dans le cas du PCP, les chlorures ont un effet attracteur d'électrons très élevé sur le cycle aromatique de la molécule, ce qui accentue le caractère "accepteur d'électrons" de ce dernier et facilite l'adsorption.

De plus, la présence de ces chlorures, rend le PCP le chlorophénol le plus hydrophobe, ce qui est traduit par des interactions hydrophobiques avec l'argile pontée mixte de grande hydrophobicité.

L'examen de ces courbes montre aussi que l'affinité de PCP vers la matrice montm-Fex(OH)y-CTAB est supérieure à celle pour la matrice montm-Al_x(OH)y-CTAB.

Le pentachlorophénol étant un acide faible ($pK_a = 4,5$), sa solubilité dans l'eau varie avec le pH. Donc toute modification du pH devrait se traduire par une variation de la quantité adsorbée.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de PCP (figure 4-14) montre que sa rétention sur les différentes matrices est favorisée en milieu acide notamment à pH3.

A ce pH, la molécule non ionisée est l'espèce dominante et les surfaces des adsorbants contiennent beaucoup de sites de charge positive. Par conséquent il n'y a pas de répulsion entre le PCP et les surfaces des adsorbants.

Donc, en milieu acide, le pentachlorophénol sous sa forme moléculaire est adsorbé par des forces physiques, néanmoins, il peut être protoné et sera adsorbé par échange d'ions.

En milieu alcalin, l'adsorption du PCP diminue vu les forces de répulsion qui règnent à cet intervalle du pH. En effet, en augmentant le pH, le taux des espèces ionisées augmente et les molécules du PCP entrent en compétition avec les hydroxydes (OH⁻)

De plus, les ions phénolates sont moins hydrophobes que le PCP non ionisé (plus solubles dans l'eau) et par conséquent moins adsorbables.

La petite quantité adsorbée du PCP aux pH basique peut être attribuée aux interactions électrostatiques entre le CTAB et les pentachlorophénolates

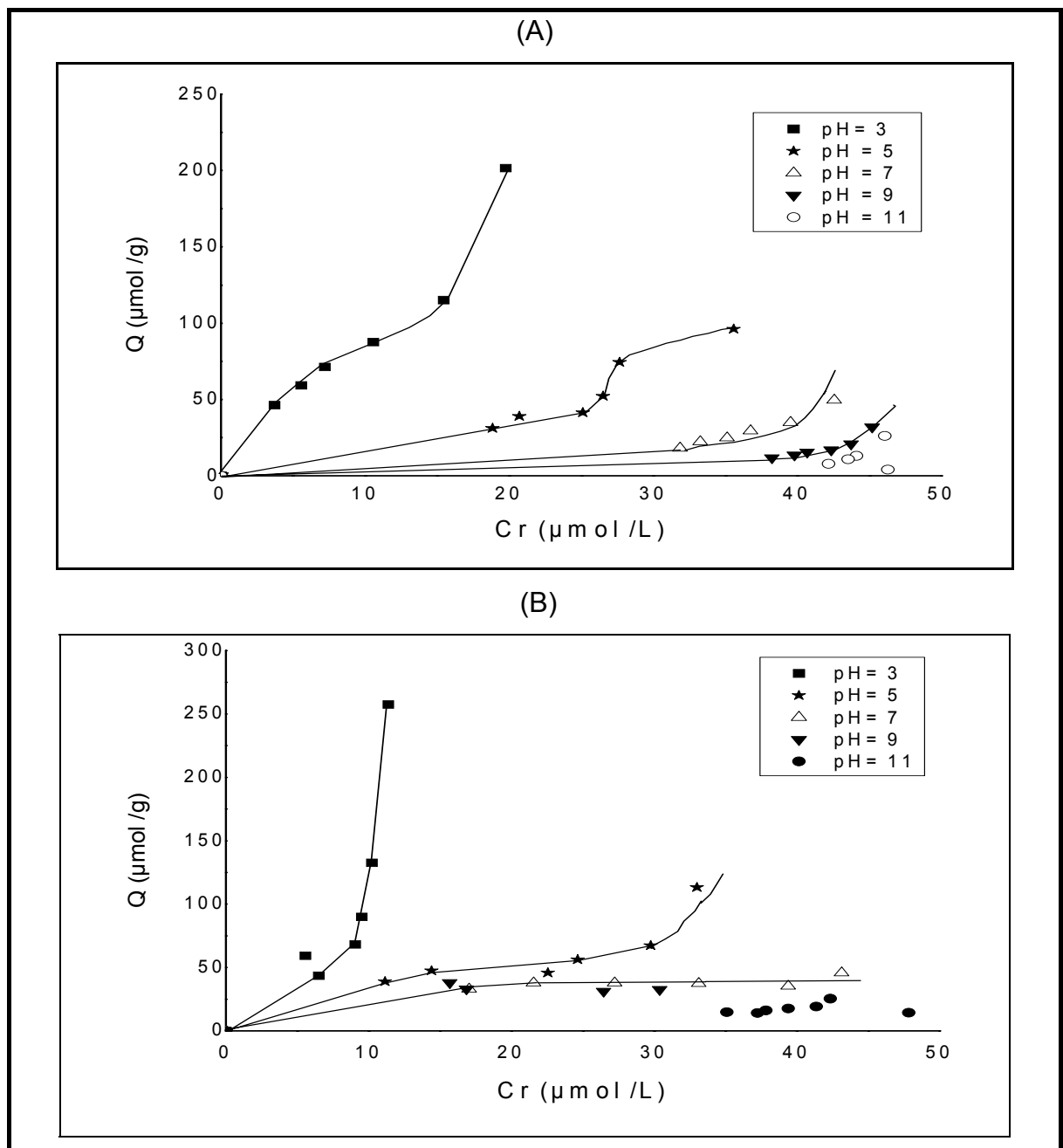


Figure 4-15 : Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH sur les deux matrices COIA étudiées : (A) montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB ; (B) montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB

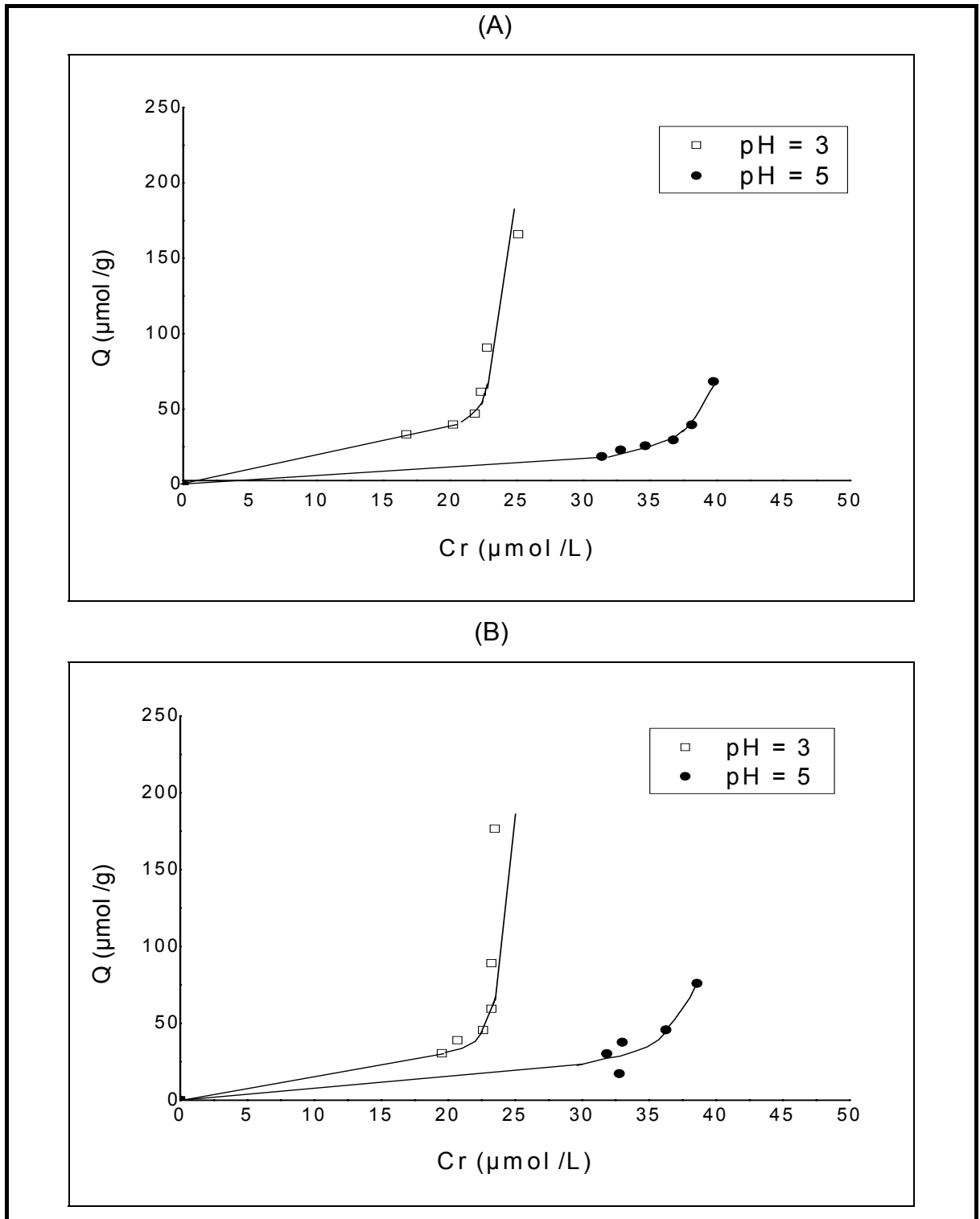


Figure 4-16 : Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH sur les matrices CIA étudiées. (A) montm-Al_x(OH)_y ; (B) montm-Fe_x(OH)_y

Du point de vue modélisation, pour décrire nos résultats expérimentaux nous avons utilisé trois modèles classiques utilisés couramment dans la littérature scientifique à savoir le modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Dubinin-Radushkevich "D-R".

La modélisation a montré que le modèle de Freundlich et celui de D-R s'adaptent très bien aux points expérimentaux. Les valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation ainsi déduites par ces deux modèles sont dressées dans les tableaux (4-6) et (4-7) ci-dessous.

En revanche, les coefficients de régression R^2 obtenus pour le modèle de Langmuir ne sont pas acceptables. Les résultats obtenus en utilisant ce modèle ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

En examinant les données du tableau (4 - 6), nous remarquons qu'à l'exception de la matrice montm – $Fe_x(OH)_y$ – CTAB, les valeurs de $(1/n)$ obtenues en appliquant le modèle de Freundlich à nos résultats expérimentaux sont supérieures à 1.

Ces résultats sont logiques pour des isothermes montrant des faibles adsorptions pour les plus faibles concentrations mais qui augmentent considérablement pour les fortes concentrations du PCP, confirmant par là, que les interactions soluté-soluté sont plus fortes que les interactions soluté-adsorbant.

Tableau 4-6 : Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption du PCP (pH = 3 et 5) sur COIM et CIM

	matrice	Paramètre		
		$K_f (mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
pH =3	montm– $Al_x(OH)_y$ - CTAB	11,48	0,801	0,94
	montm – $Fe_x(OH)_y$ - CTAB	1,96	2,93	0,84
	montm – $Al_x(OH)_y$	0,027	3,76	0,88
	montm – $Fe_x(OH)_y$	0,00021	636	0,91
pH =5	montm – $Al_x(OH)_y$ - CTAB	0,49	1,78	0,95
	montm – $Fe_x(OH)_y$ - CTAB	0,877	1,48	0,98
	montm – $Al_x(OH)_y$	0,0001	5.003	0,93
	montm – $Fe_x(OH)_y$	0.0008	4,32	0,93

Tableau 4-7 : Valeurs des paramètres de modèle D-R pour l'adsorption du PCP (à pH = 3 et 5) sur COIM et CIM

	matrice	Paramètre		
		B	E (kJ /mol)	R ²
pH =3	montm– Al _x (OH) _y - CTAB	0,0057	- 9,37	0,93
	montm – Fe _x (OH) _y - CTAB	0,0209	- 4,89	0,83
	montm – Al _x (OH) _y	0,0309	- 4,02	0,96
	montm – Fe _x (OH) _y	0,0496	- 3,18	0,91
pH =5	montm – Al _x (OH) _y - CTAB	0,0141	- 5,95	0,95
	montm – Fe _x (OH) _y - CTAB	0,0053	- 9.71	0,95
	montm – Al _x (OH) _y	0,045	- 3,33	0,96
	montm – Fe _x (OH) _y	0,0352	- 3,77	0,93

D'après les valeurs des paramètres présentés dans le tableau (4 - 7), nous pouvons constater que le modèle de D-R décrit convenablement nos résultats d'adsorption avec des coefficients $R^2 \geq 0,91$.

La caractéristique essentielle de ce modèle c'est de permettre de calculer la valeur d'énergie d'adsorption.

Dans notre cas, les valeurs de cette énergie obtenues pour les quatre matrices argileuses utilisées à pH 3 et à pH 5 sont inférieures à 10 kJ / mol, ce qui confirme une autre fois le caractère physique de l'adsorption du PCP sur ces solides.

b- Cuivre seul :

Les expériences concernant les isothermes d'adsorption du cuivre, en système monosoluté, sur les quatre matrices étudiées n'ont pas été réalisées.

D'après plusieurs études [29, 61, 66, 67 et 145], l'adsorption du cuivre sur les adsorbants argileux se fait soit par un échange ionique sur les sites d'échange cationique encore libres, soit par réaction chimique avec les groupements silanol et aluminol sur les bords de l'argile. Ces recherches montrent aussi que l'affinité du cuivre pour les argiles pontées inorganiques est nettement supérieure à celle pour les argiles non modifiées et les argiles organiques

Pour les pH inférieurs au pH de précipitation, l'adsorption du cuivre augmente en augmentant le pH. La faible adsorption des ions Cu^{2+} au faibles pH, peut être expliquée par la compétition entre ces cations et les protons.

c- Cas des mélanges binaires :

L'introduction du cuivre comme co-adsorbat dans un système simple constitué d'un soluté (PCP) en solution aqueuse mis en présence des matrices ($\text{montm-Al}_x\text{OH}_y$), ($\text{montm-Fe}_x\text{OH}_y$), ($\text{montm-Al}_x\text{OH}_y\text{-CTAB}$) ou ($\text{montm-Fe}_x\text{OH}_y\text{-CTAB}$) comme matériaux adsorbants, peut modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial.

D'après les figures (4 – 17, 4 – 18 et 4 - 19) suivantes représentent le taux de rétention du cuivre en fonction de la masse d'adsorbant. D'après ces figures nous constatons que le taux d'élimination du cuivre par les quatre matrices étudiées est en général, entre 70 et 90% pour le pH 3 et entre 70 et 100 % pour pH 5.

Les isothermes d'adsorption du PCP sur les quatre matrices en présence du Cu^{2+} aux pH3 et pH5 pour les différents rapports (R compris entre 0,1 et 10) sont comparées à celles obtenues lorsque le PCP est seul en solution.

Les résultats correspondants sont représentés sur les Figures (4- 20, 4 -21, 4 -22, 4 - 23) ci-après :

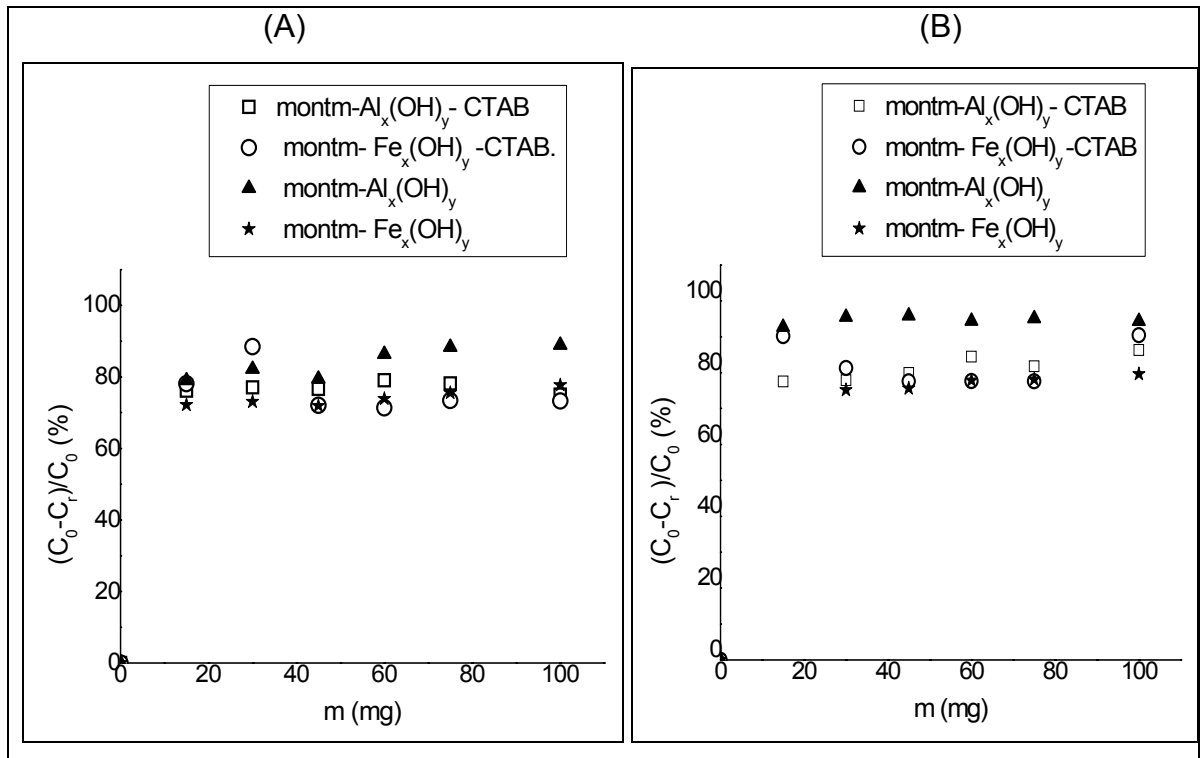


Figure 4 - 17 : Taux d'élimination du cuivre ; $R = 0.1$; (A) pH = 3; (B) pH = 5

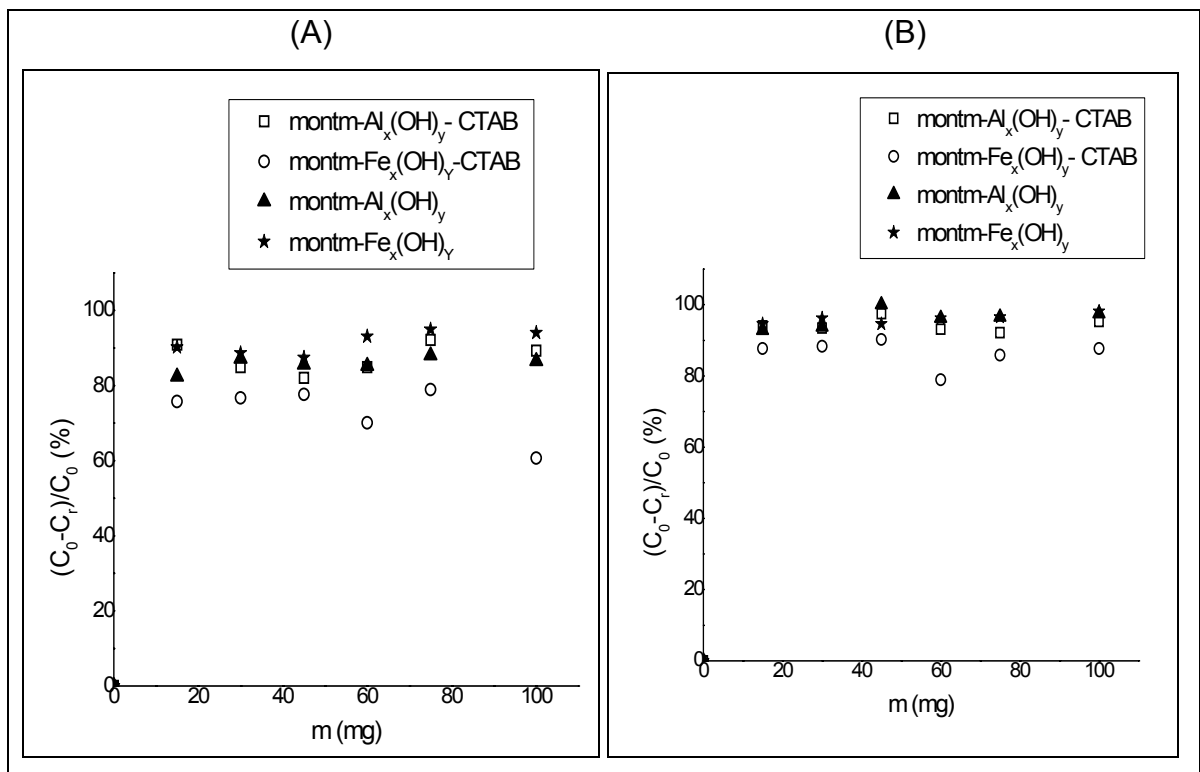


Figure 4 - 18 : Taux d'élimination du cuivre ; $R = 1$; (A) pH = 3; (B) pH = 5.

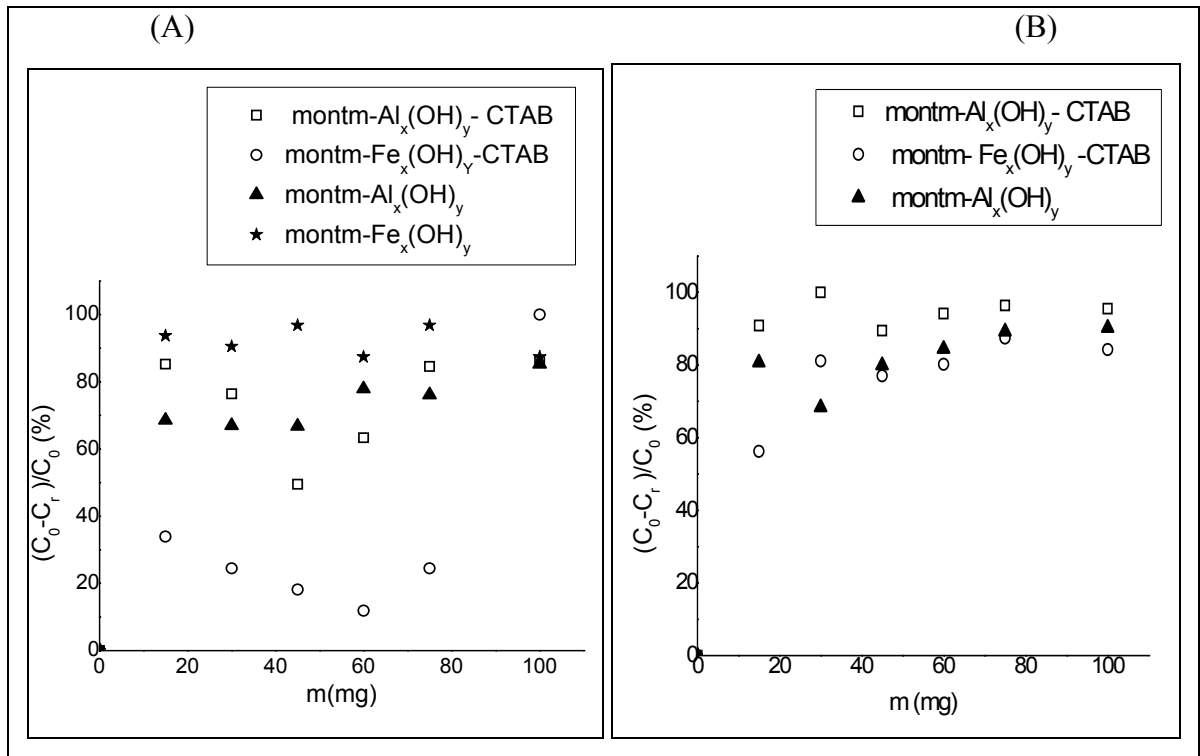


Figure 4 – 19 : Taux d'élimination du cuivre ; R = 10; (A) pH = 3; (B) pH = 5

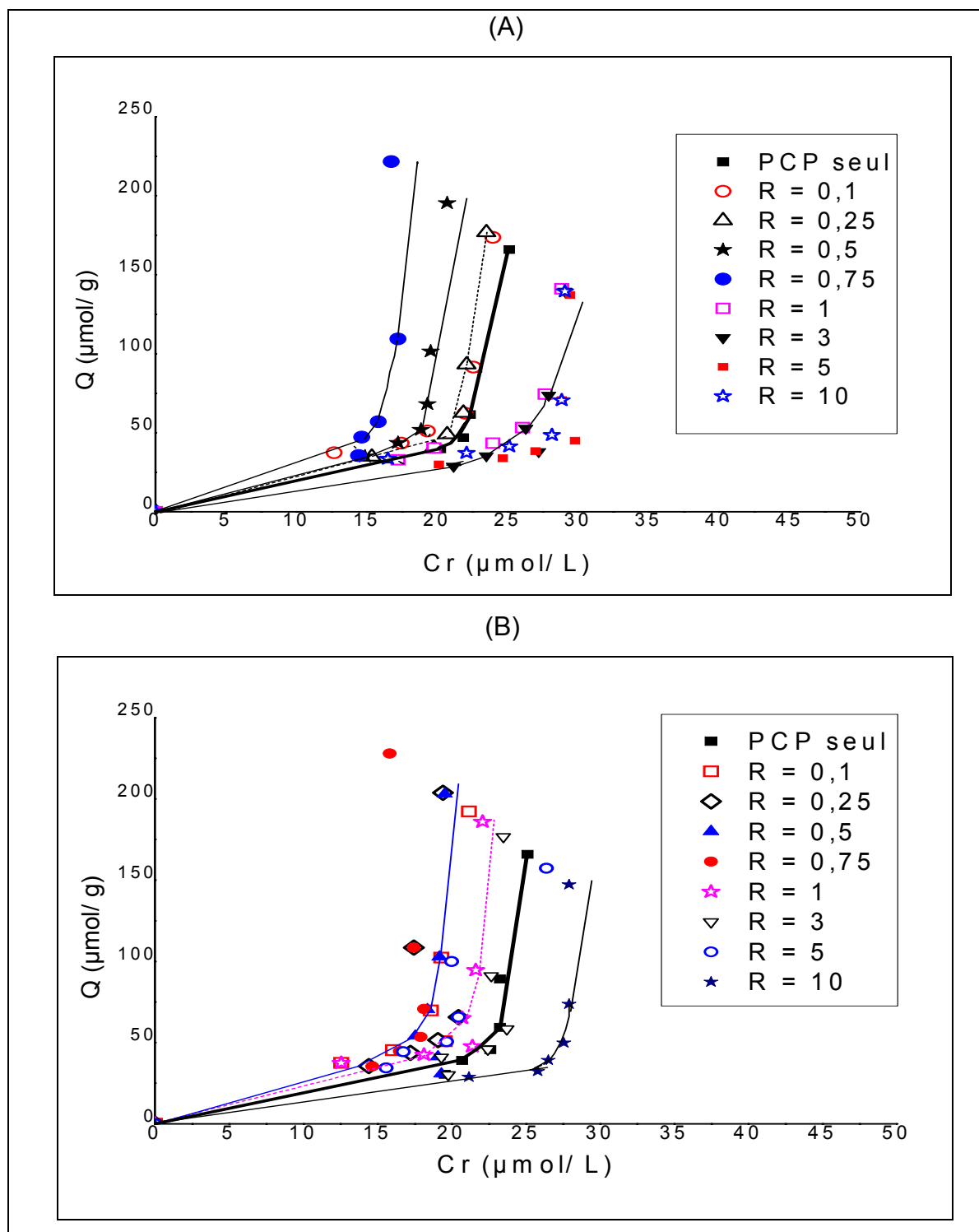


Figure 4-20 : Isothermes d'adsorption du PCP à p H=3 pour différents rapports $R = \text{PCP/Cu}$ sur: (A) $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y$; (B) $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$

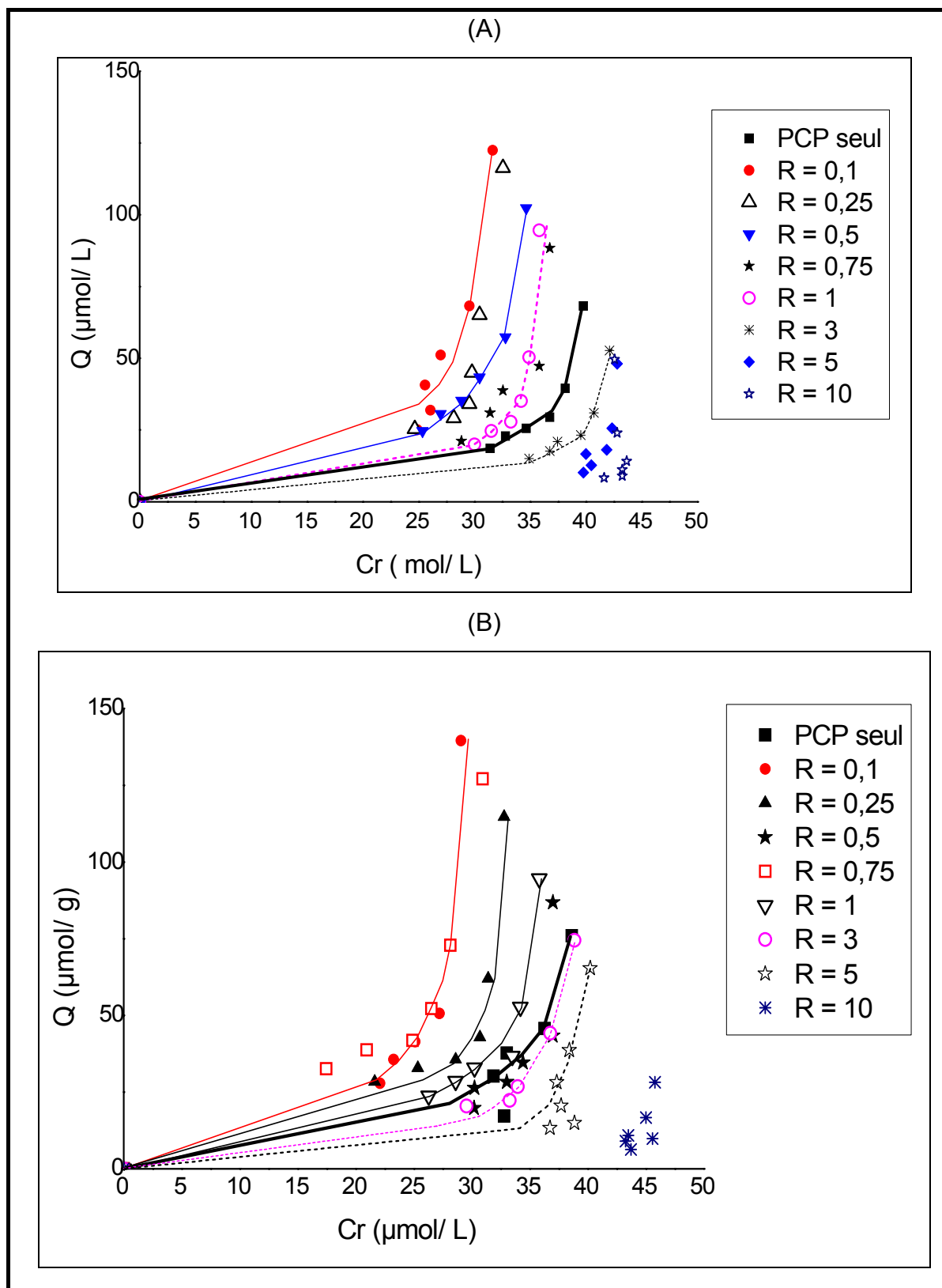


Figure 4-21 : Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 5 pour différents rapports $R = \text{PCP}/\text{Cu}$ sur (A) montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$, (B) montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$

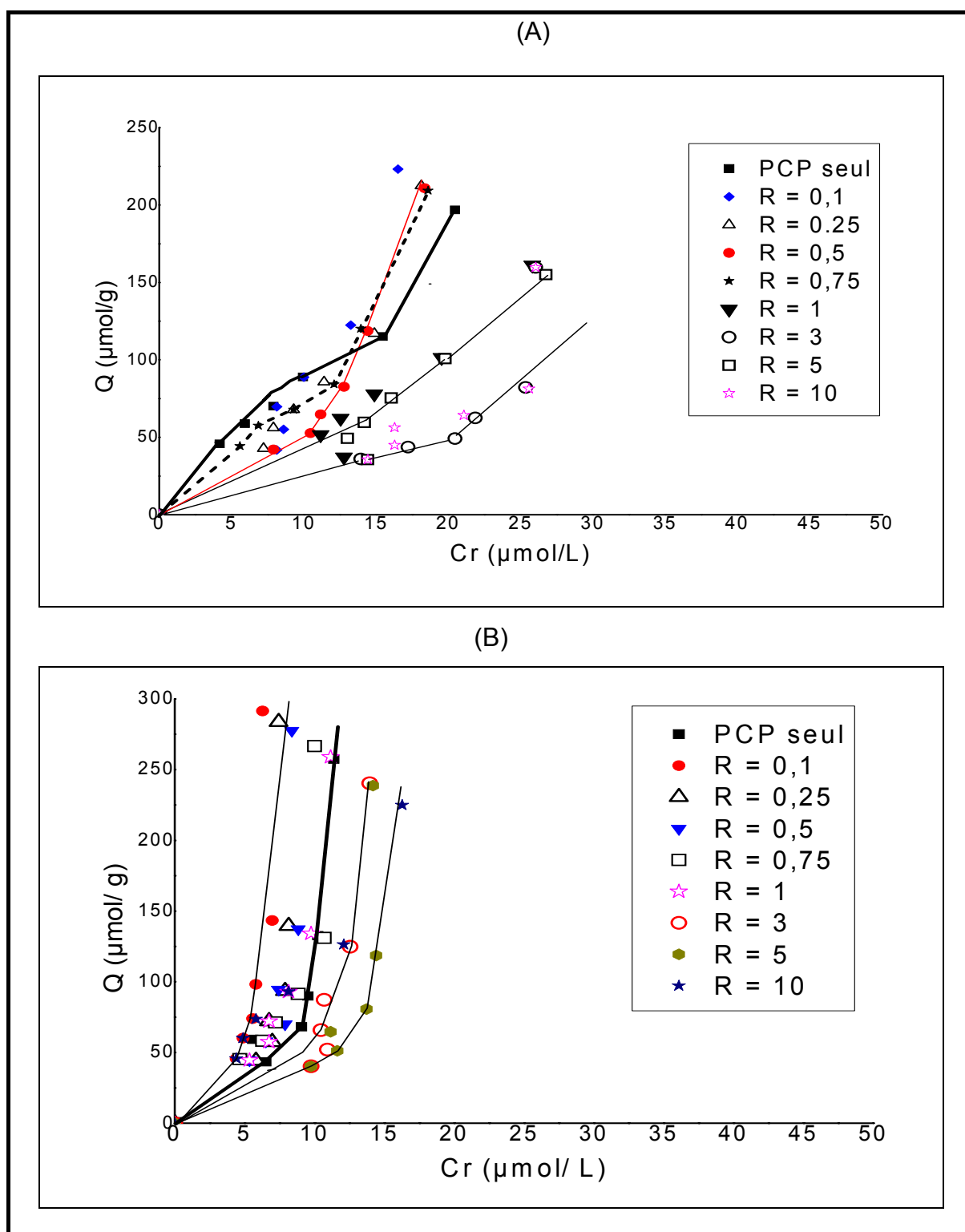


Figure 4 -22 : Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 3 pour différents rapports $R = \text{PCP}/\text{Cu}$ sur (A) montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB, (B) montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB

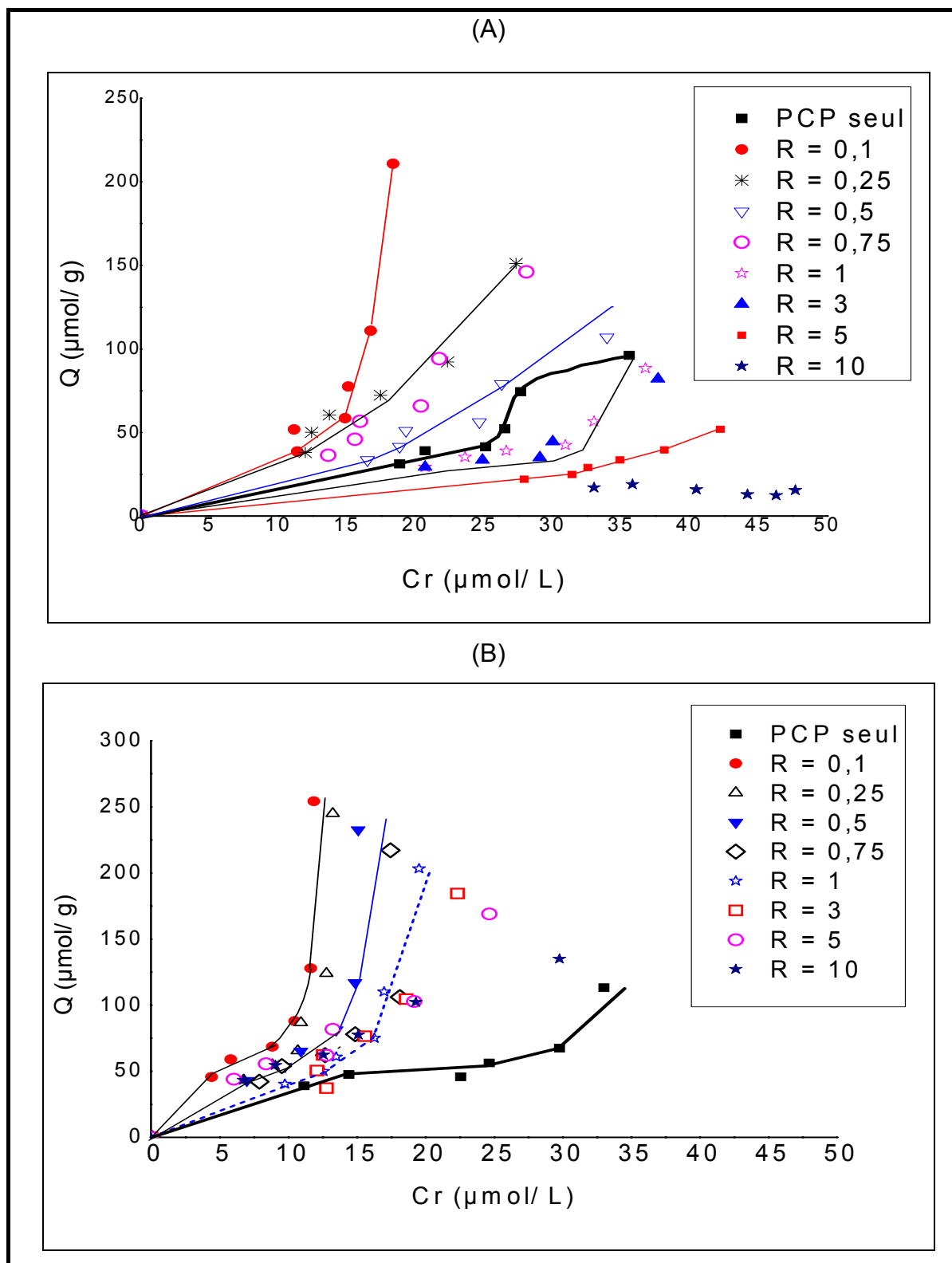


Figure 4 -23 : Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 5 pour différents rapports $R = \text{PCP}/\text{Cu}$ sur (A) montm-Al_x(OH)_y-CTAB, (B) montm-Fe_x(OH)_y-CTAB.

A l'exception de la matrice montm-Fe_xOH_y-CTAB qui manifeste, à pH =5, une forte rétention du PCP pour tous les rapports, l'adsorption sur les autres matrices semble, en général, augmenter lorsque le rapport est inférieur à 1 et diminue pour les rapports supérieurs à 1. Nous interprétons ces résultats comme suit:

➤ R < 1 :

A pH 5, les matrices montm-Fe_xOH_y et montm-Al_x(OH)_y, en système monosoluté manifestent une grande capacité d'adsorption pour le cuivre et une faible affinité vers le PCP. Dans le cas du mélange, la rétention du PCP s'améliore considérablement en augmentant la concentration du cuivre dans la solution (R diminue). Ce phénomène peut être expliqué par la formation des ponts cuivriques entre les molécules du PCP et la surface de montm-Fe_xOH_y ou montm-Al_x(OH)_y (effet de complexation). De plus, l'ajout des ions Cu²⁺ pourrait contribuer à la neutralisation des charges de surface négatives, et donc, diminuer la répulsion électrostatique entre les charges de surface du solide et celles des espèces de PCP

Pour pH 3, la charge de surface est positive pour les deux matrices CIM. Lorsque le rapport PCP / Cu augmente de 0,1 à 0,75 (la concentration du cuivre diminue), l'adsorption du PCP augmente. En ce basant sur l'étude de Zhou W et al.; [130], on déduit que le cuivre qui est de la même famille que le zinc, applique une force ionique dans la solution. Cette force ionique améliore la rétention du PCP sur les deux CIM de façon général. Cependant, la protonation très élevée des groupements silanol et aluminol à ce p H, empêche la fixation du complexe Cu – PCP sur ces groupes [121]. Par conséquent l'adsorption du PCP diminue lorsque la concentration du cuivre dans le mélange augmente (R diminue).

La diminution de la concentration du Cu dans la solution, peut être due à la formation de complexe Cu- PCP [128].

L'adsorption du PCP à p H 3 sur les matrices COIM est déjà maximale. Par conséquence, l'introduction du cuivre dans la solution améliore la rétention du PCP légèrement, de faite de la force ionique appliquée par les ions du cuivre.

A pH5, l'affinité du PCP pour les deux matrices COIM en système monosoluté est modérée. En augmentant la concentration du Cu dans la solution, l'élimination du PCP s'améliore considérablement. Ce phénomène peut être argumenté la fixation très élevée du complexe Cu-PCP sur les groupements silanol et aluminol de l'argile à ce p H à coté de la force ionique imposée par le cuivre.

A coté de la force ionique et les ponts cuivriques, l'adsorption du PCP augmente aussi par l'effet de la présence du cuivre sur le pH. En effet ce dernier, diminue lorsque la concentration de Cu dans le mélange augmente [77], ce qui favorise davantage, l'adsorption du PCP (favorable en milieu plus acide).

➤ $R \geq 1$:

La diminution d'adsorption pour les rapports supérieurs à 1 sur la majorité des matrices utilisées est due, probablement, à l'éventuelle compétition entre les espèces du PCP et de Cu et à la concentration relative du PCP pour ces rapports.

Concernant la modélisation, l'application du modèle de Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch (SRS) qui n'est qu'une version étendue du modèle de Freundlich pour les mélanges, à nos résultats expérimentaux moyennant le logiciel STATISTICA n'a pas donné des bons coefficients de corrélation. Ceci est due soit, au faite que le modèle ne s'adapte pas avec nos résultats, soit à des erreurs commises lors de la mesure de la concentration surtout celle du cuivre.

Tests de régénération :

La figure (4 - 24) représente l'isotherme d'adsorption de PCP à pH = 3 sur la matrice montm- Fe_xOH_y -CTAB régénérée.

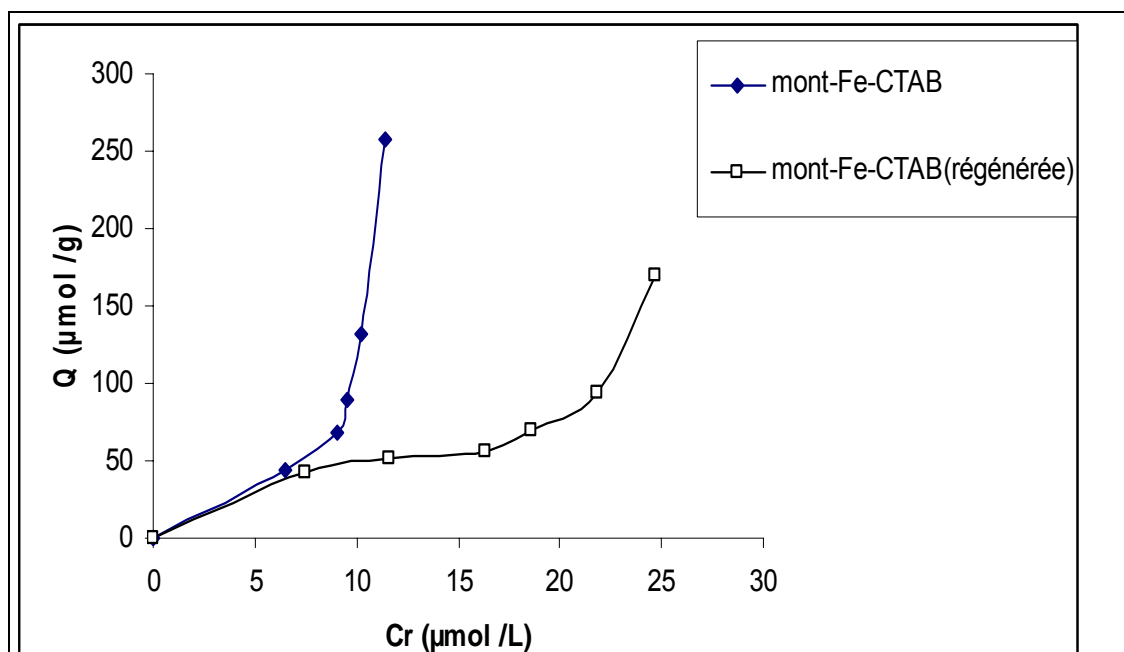


Figure 4 – 24 : Isothermes d'adsorption du PCP à p H = 3 sur les matrices COIM initiale et régénérée.

Le test d'adsorption montre une légère diminution de taux d'adsorption par rapport à la matrice initiale (figure 4-18) ce qui signifie que ce genre d'adsorbant peut être réutilisé.

CONCLUSION

Cette étude avait pour but essentiel de tester l'efficacité de certaines argiles pontées (CIM) et pontées mixtes organophiles (COIM) dans l'adsorption statique du PCP et du Cu, et de déterminer l'influence du cation divalent Cu^{2+} comme co-adsorbat sur l'adsorption de PCP.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé quatre complexes adsorbants: (montm- Al_xOH_y), (montm- Fe_xOH_y), (montm- Al_xOH_y -CTAB) et (montm- Fe_xOH_y -CTAB) selon des conditions bien déterminées. Ces matrices adsorbantes ont été caractérisées par les méthodes de DRX, BET et IRTF.

Dans la deuxième partie relative à l'application, nous avons examiné le comportement des matrices synthétisées vis-à-vis du PCP et/ou du Cu^{2+} susceptibles de polluer les eaux. Les essais d'adsorption ont été réalisés sur les quatre matrices pour le PCP en système monosoluté et en mélange, en faisant varier le pH du milieu et le rapport molaire ($R = n_{\text{PCP}}/n_{\text{Cu}^{2+}}$)

Les résultats obtenus nous ont permis d'accéder à quelques informations que nous jugeons intéressantes.

L'étude des différentes isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples a montrée globalement que les matrices COIM présentent des capacités de rétention plus importantes vis-à-vis de PCP que celles obtenues par les matrices CIM.

Nous avons pu montrer, à travers ces résultats, que les argiles COIM sont très hydrophobes et organophiles surtout en milieu acide. Il a été montré, une fois de plus, l'importance de la co-adsorption des montmorillonites par des molécules tensioactives cationiques (CTAB) dans l'adsorption PCP.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du PCP et du cuivre ainsi que celle des isothermes d'adsorption du PCP en système simple, a montré que l'adsorption de ce dernier est de type physique et que la diffusion intraparticulaire

est le mécanisme dominant. En revanche la rétention du cuivre est du type chimique.

Pour l'adsorption en mélanges binaires du couple (PCP/Cu), nous avons constaté qu'une diminution du rapport PCP/Cu favoriserait davantage la rétention du PCP. De façon plus générale, le cuivre peut avoir un effet coopératif ou antagonistique pour la rétention du PCP selon le rapport PCP/Cu (concentration relative), le pH, ainsi que la matrice argileuse utilisé.

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre cette étude en étudiant:

- l'adsorption du mélange PCP/Cu sur d'autres matrices (organiques ou celles pontées à base du titane par exemple)
- l'influence d'autres paramètres (concentration initiale du soluté, la granulométrie du solide, la température...) sur cette adsorption.
- l'adsorption du mélange PCP/Cu sur colonne....

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

a_{ij} : coefficient de compétition (paramètre d'interaction) du soluté "i" vers le soluté "j"

A_m : l'aire d'une molécule du gaz adsorbé.

BET : Brunauer Emmett et Teller.

C : concentration de la solution (moles/L)

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution (mol /L ou mg/L).

CIM : complexes inorgano-montmorillonites

COIM : complexes organo- inorgano-montmorillonites

CTAB : bromure de cetyltrimethyl ammonium

D.O : densité optique ou l'absorbance.

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infra rouge à transformé de fourrier

K : coefficient de transfert externe ($m \cdot \text{min}^{-1}$).

K_F et $1/n$: constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich.

k_1 : constante cinétique de la réaction d'adsorption (min^{-1})

k_2 : constante cinétique de 2^{eme} ordre (g de solide/mg du soluté. min)

K_d : coefficient de distribution

k_{in} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$)

K_{LF} : constante du type Freundlich dans le modèle de Langmuir- Freundlich

K_T : constante de Temkin ($L \cdot \text{mg}^{-1}$).

L : trajet optique (cm).

montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB : montmorillonite pontée à l'aluminium et traitée par CTAB

montm-Fe_x(OH)_y-CTAB : montmorillonite pontée au fer et traitée par CTAB

P : pression du gaz adsorbé.

P₀ : pression du gaz liquéfié.

PCBA et PCBF : solutions pontantes à base de polycations d'aluminium et de fer

PCP : pentachlorophénol

pH : potentiel d'Hydrogène

q_e : quantités du soluté adsorbée à l'équilibre

q_m : capacité maximale théorique d'adsorption de l'adsorbat (mol.g⁻¹ ou mg.g⁻¹).

Q_t : quantité du soluté adsorbée à l'instant "t" par unité de masse du solide

R : rapport molaire entre le PCP et le cuivre

R² : coefficient de régression ou de corrélation

S : surface spécifique (m² /g)

T : température absolue (K)

V : volume de la solution (L)

α et β : coefficients d'Elovich

ΔQ: variation d'énergie d'adsorption (J.mol⁻¹)

ε : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹. cm⁻¹).

APPENDICE B

Courbe d'étalonnage de PCP et du cuivre

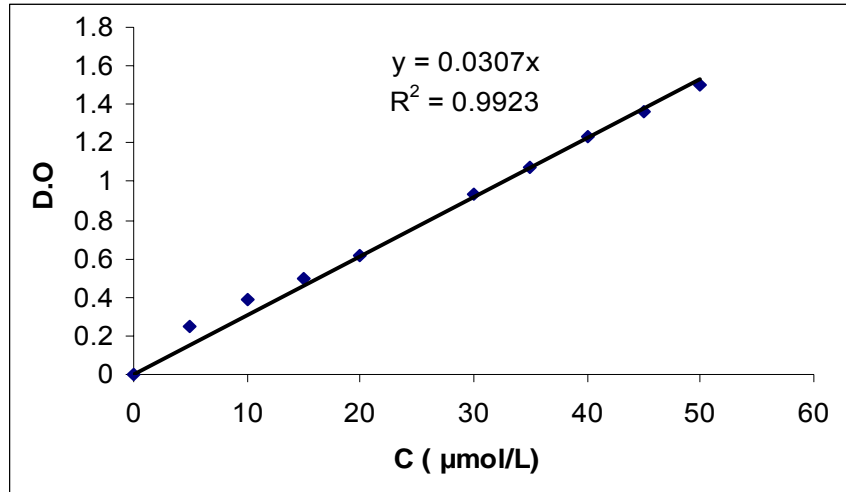


Figure A.1: Courbe d'étalonnage de PCP à p H = 3 ($\lambda=214$)

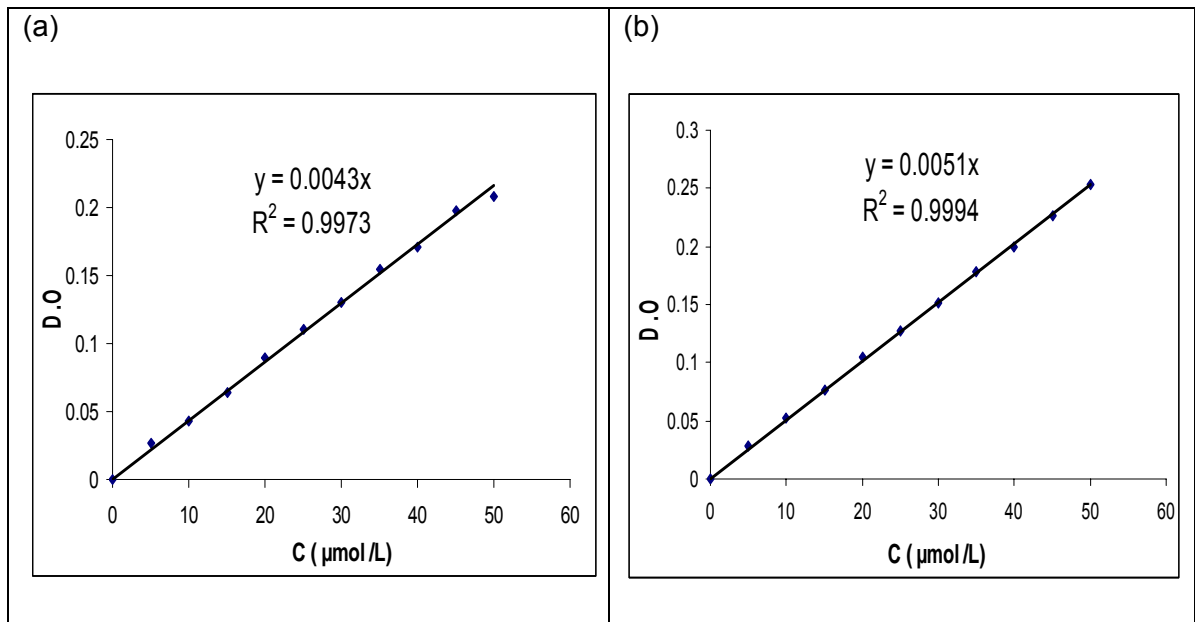


Figure A.2: Courbes d'étalonnage du PCP ($\lambda=320$):(a)-à p H= 5

(b)-à p H= 11

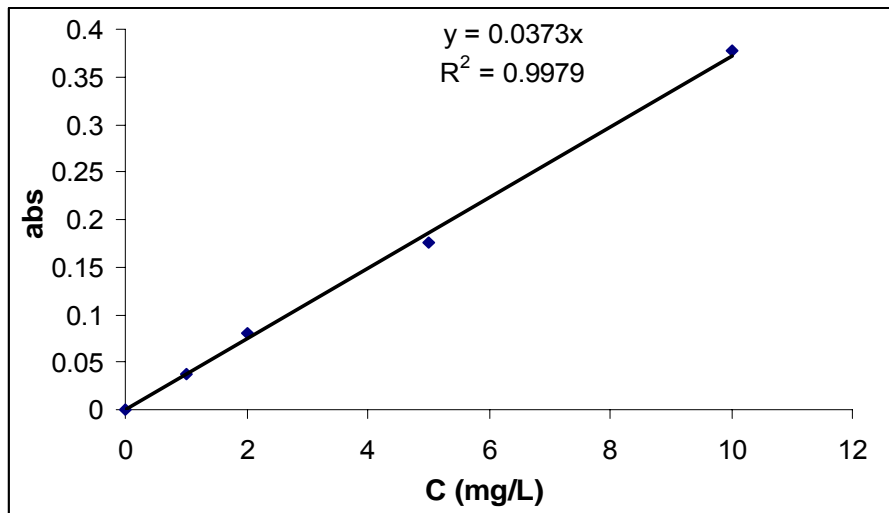


Figure A.3: Courbe d'étalonnage du cuivre

REFERENCES

1. Bouras O. "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation", thèse de Doctorat, Université de Limoges N° d'ordre 02–2003 (2003).
2. Abid O. "Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse", thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1987
3. Malma Alma M. "Elimination des composés de types phénol en filtration biologique lente sur sable et sur polystyrène", thèse de doctorat, université de Limoges N° d'ordre 7- 95 (1995).
4. Technique de l'ingénieur
5. Bouras O, Bollinger J.C, Baudu M et Khalaf H, "Adsorption of diuro and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Applied Clay Science* 37, 2007, p. 240–250
6. Danis T. G., Albanis T. A. et Petrakis D. E., Pomonis P. J., "Removal of chlorinated phnols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminium phosphates", *Wat. Res*, vol. 32, 1998, p. 295-302.
7. Benazzouk S. "Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite Algérienne modifiée : Application de la méthode des plans d'expériences", Mémoire de Magister, 2004, Université Saad Dahlab (Blida).
8. Meier L.P, Nueesch R et Madsen F.T, "Organic Pillared Clays", *Journal of Colloid and Interface Science* 238, 2001, p. 24–32.
9. Bergaya F, Lagaly G, "Surface modification of clay minerals", *Applied Clay Science* 19, 2001, p.1- 3.
10. Klopreogge J.T, Frost R.L et Fry R, "Infrared emission of the thermal transformation mechanism of Al_{13} -pillared clay", *Analyst* 124, 1999, p.381-384
11. Eloussaief M, Jarraya I et Benzina M, "Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects", *Applied Clay Science* 46, 2009, p. 409–413.
12. Yuan P, Hongping He , Bergaya F, Wu D, Zhou Q, Zhu J, "Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso–microporous structure", *Microporous and Mesoporous Materials* 88 ,2006, 8–15.

13. Oyanedel-Craver V.A, Fuller M et Smith J.A, "Simultaneous Sorption of Benzene and Heavy Metals onto Two Organoclays", *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 2007, p. 485 – 492.
14. Bouras O., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes", thèse de magister (1992), Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie)
15. Bouras O, Chami T, Houari M, Khalaf H, Bollinger J.C et Baudu M, "Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite", *Environmental Technology* 23, 2002, p. 405 - 411
16. Bouras O, Houari M et Khalaf H, "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", *Toxicological and Environmental Chemistry* 70, 1998, p. 221-227.
17. Zermane F., Bouras O., Baudu M. et Basly J-P., " Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science* 350, 2010, p. 315–319
18. Chitour C.E., "Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide- solide", Tome 2, Ed. OPU. (2004)
19. Le Cloirec P. "Adsorption", Ecole des Mines de Nantes, 1996.
20. Pecchi G, Reyes R, Sanhueza P et Villasenor J. "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol – gel catalysts", *Chemosphere* 43 (2001), p. 141 – 146.
21. Leclerc V., "Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs", Thèse de doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 28-1995, 1995
22. Raveau D., " Prévion de l'adsorption sur charbon actif de micropolluants en solution dans une eau naturelle", thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 52 - 2000 (2000)
23. Caillere et Henin S, "Minéralogie des argiles" (1963).
24. Slasli M.A,"Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale", thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002
25. Manole Creangă C, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, N° d'ordre : 2479(2007)

26. Farkhani B. "Influence de la structure physico-chimique de matériaux solides sur l'adsorption de molécules organiques", thèse de Doctorat, Université de Limoges N° d'ordre 02 – 93 (1993).
27. Bottero Y. J., Khatib K., Thomas F, Jucker K, Bersillon J.L et Mallevalle J. "Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays, in the presence of background organics", *Wat. Res.* Vol 28, N° 2, 1994, p. 483 – 490.
28. Al mardini F. "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles", thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2008.
29. Lin S-H et Juang R-S, "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant- modified montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials* 2839, 2002, p. 1 – 12.
30. Juang R-S., Lin S-H et Tsao K-H. "Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 2001, p. 234-241.
31. Bergaoui L., Lambert J.F, Suquet H et Che M. "Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction du p H", *Chim Phys* 92, 1995, p. 1486 – 1505.
32. Lee J. J., Choi J et Park J.W, "Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite", *Chemosphere* 49, 2002, p.1309 – 1315
33. Sen Gupta S et Bhattacharyya K.G, "Adsorption of Ni(II) on clays", *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 2006, p. 21–32.
34. Al-Asheh S, Banat F et Abu-Aitah L, "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites", *Separation and Purification Technology* 33, 2003, p.1- 10.
35. Sen Gupta S et Bhattacharyya K.G, "Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives", *Journal of Hazardous Materials* 128, 2006, p. 247 – 257.
36. Bhattacharyya K.G et Sen Gupta S, "Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 2006, p. 191 – 200.
37. Nandi B.K, Goswami A et Purkait M.K, "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies" *Applied Clay Science* 42, 2009, p. 583–590

38. An J-H et Stefan Dultz, "Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties", *Applied Clay Science* 36, 2007, p. 256–264
39. Lombardi B, Baschini M et Torres Sánchez R.M, "Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina", *Applied Clay Science* 24, 2003, p. 43– 50.
40. Di Xu, Xiang Zhou et Xiangke Wang. "Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences", *Applied Clay Science* 39, 2008, p.133–141.
41. Mollah A. H. et Robinson C. W. "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon – I. Isotherme", *Wat. Res.* Vol. 30, N° .12, 1996, p. 2901 – 2906.
42. JEAN.L. "Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*", thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° 34-2007
43. Joseph O. "Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués", thèse de Doctorat, Ecole doctorale : Chimie de Lyon, N° d'ordre 2009- ISAL- 0108, 2009
44. Cagnon B, Chedeville O, Cherrier J.F, Caqueret V, Porte C. " Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2011)
45. El Hammari L. " Synthèse et étude physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : Structure et processus d'adsorption", thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, N° d'ordre : 2362, 2007.
46. Lattat K, "Adsorption multi composant dans les zéolithes : Caractérisation par méthodes cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente", thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
47. Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthès et Krimissa M, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", *Applied Geochemistry* 22, 2007, p. 249 – 275.
48. KONAN K. L, " Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium", thèse de Doctorat, Université de Limoges, N°32 –2006

49. Kankou M. O. S, "Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides", thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 47, 2004.
50. Bartelt-Hunt S.L, Burns S.E et Smith J.A, " Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic- carbon content", Journal of Colloid and Interface Science 266, 2003, p. 251–258.
51. Ho H.S, Porter J.F and MCKAY. G,"Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions into peat: copper, nickel, and lead singlecomponent systems" , Water, Air and Soil pollution 141, 2002, 1-33
52. Charmot L." Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique", thèse de Doctorat, université de Poitiers, 2006.
53. Harbuzaru B, "Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermale de zéolithes", thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, 2003
54. Gachard E., "Synthèse sous rayonnement Gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zéolithe Y", thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, N° d'ordre 1553, 1996.
55. Lenoble V, " Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants", thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 24- 2003.
56. Benchabane A. "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères", thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur- Strasbourg, N° d'ordre : 5242, 2006.
57. Benhebal H et Chaib M. "Etude de la fixation des micropolluants métalliques (Pb^{2+} et Cd^{2+}) sur une argile locale", Revue Sciences Technologie et Développement – ANDRU- 2007 – N° 1.
58. Dumat C, Fajula F et Staunton S, "Argile des substances humiques sur les propriétés de sorption des argiles : cas du Césium", C. R. Acad. Sci. Paris, t.325, Série II b, 1997, p. 363 – 368
59. Abollino O, Giacomino A, Malandrino M et Mentasti E, "Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite" Applied Clay Science 38, 2008, p. 227–236.
60. Zhu S, Hou H et Xue Y, "Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite", Applied Clay Science 40, 2008, p. 171–178.

61. Wu Z , Gu Z, Wang X, Evans L et Guo H, "Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid", *Environmental Pollution* 121, 2003, p. 469 – 475
62. Coles C. A et Yong R.N. "Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd", *Applied Clay Science* 22, 2002, p. 39 – 45.
63. Ayari F, Srasra E et Trabelsi-Ayadi M, "Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée"*J. Phys. IV France* 122 , 2004, p. 229-234
64. Başçetin E et Atun G, "Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite", *Applied Radiation and Isotopes* 64, 2006, p.957–964.
65. Yu S.M, Chen C.L, Chang P.P, Wang T.T, Lu S.S et Wang X.K. "Adsorption of Th(IV) onto Al-pillared rectorite: Effect of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid", *Applied Clay Science* 38 , 2008, p. 219–226
66. Bellir K, Bencheikh-Lehocine M, Meniai A.H et Gherbi N, " Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills", *Desalination* 185 , 2005, p.111–119.
67. Bhattacharyya K.G et Sen Gupta S, "Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution", *Separation and Purification Technology* 50 , 2006, p. 388 – 397
68. El-Batouti M, Adek O.M et Assaad F.F, "Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral", *Journal of Colloid and Interface Science* 259, 2003, p. 223–227.
69. Banat F.A, Al-Bashir B, Al-Asheh S et Hayajneh O, "Adsorption of phenol by bentonite", *Environmental Pollution* 107, 2000, p. 391 – 398.
70. Viraraghavan T et Alfaro F.M, "Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite", *Journal of Hazardous Materials* 57, 1998, p.59- 70.
71. Lin S.H, Hsiao R.C et Juang R.S, "Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration", *Journal of Hazardous Materials* 135, 2006, p. 134 – 140.
72. Hajjaji M, Alami A et El Bouadili A, "Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals", *Journal of Hazardous Materials* 135, 2006, p. 188 – 192.
73. Alkan M, Demirbaş Ö et Doğan M, "Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite", *Microporous and Mesoporous Materials* 101, 2007, p. 388 – 396.

74. Vimouses V, Lei S, Jin B, Chow C.W.K et Saint C, "Adsorption of congo red by three Australian kaolins", *Applied Clay Science* 43, 2009, p. 465–472
75. Rytwo G, Tavasi M, Afuta S et Nir S, "Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: model calculations and increase in hydrophobicity", *Applied Clay Science* 24, 2004, p.149 – 157
76. Parolo M.E, Savini M.C, Vallés J.M, Baschini M.T et Avena M.J, "Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects", *Applied Clay Science* 40, 2008, p.179–186.
77. Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C et Ramos A, "Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition", *Chemosphere* 40, 2000, p. 103 -107
78. Salman M, El-Eswed B et Khalili F, "Adsorption of humic acid on bentonite" *Applied Clay Science* 38, 2007, p. 51–56.
79. Barhoumi M, Beurroies I, Denoyel R, Saïd H et Hanna K, "Coadsorption of phenol and nonionic surfactants onto clays", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 223,2003, p. 63 – 72
80. Hizal J et Apak R, "Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid", *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 2006, p. 1–13.
81. Li Y, Yue Q.Y et Gao B.Y, "Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto Kaolin", *Applied Clay Science* 48, 2010, p. 481–484.
82. Benatallah L, "Préparation et caractérisation d'une argile pontée au chrome et au chrome-aluminium : Application dans une réaction d'oxydation d'alcool en présence de TBHP", thèse de Magister, 2008, université de Blida.
83. Bojemueller E, Nennemann A et Lagaly G, "Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites", *Applied Clay Science* 18, 2001, p.277–284
84. Sennour R, Mimane G, Benghalem A et Taleb S, "Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite", *Applied Clay Science* 43, 2009, p. 503–506.
85. Koyuncu H, "Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite", *Applied Clay Science* 38, 2008, p. 279–287.
86. Ghosh D et Bhattacharyya K.G, "Adsorption of methylene blue on kaolinite", *Applied Clay Science* 20, 2002, p. 295– 300.

87. Tahir S.S et Rauf N, "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay", *Chemosphere* 2005
88. Bhattacharyya K.G et Sen Gupta S, "Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution", *Applied Clay Science* 46, 2009, p. 216–221.
89. Guimarães A.M.F, Ciminelli V.S.T, Vasconcelos W.L, "Smectite organo-functionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions" *Applied Clay Science* 42,2009), p. 410– 414
90. Amari A, Chlendi M, Gannouni A et Bellagi A "Optimised activation of bentonite for toluene adsorption", *Applied Clay Science* 47,2010, p. 457-461
91. Espantaleón A.G, Nieto J.A, Fernández M et Marsal A, "Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters", *Applied Clay Science* 24, 2003, p. 105–110.
92. Rawajfih Z et Nsour N, "Adsorption of γ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution", *Applied Clay Science* 47, 2010, p. 421–427.
93. Paul B, Yang D, Yang X, Ke X, Frost R et Zhu H, "Adsorption of the herbicide simazine on moderately acid-activated beidellite *Applied Clay Science* 49, 2010, p. 80–83.
94. Vengris T, Binkienė R et Sveikauskaitė A, "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent ", *Applied Clay Science* 18, 2001, p.183–190.
95. Wang G, Wang X, Chai X, Liu J et Deng N, "Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin" *Applied Clay Science* 47, 2010, p. 448 – 451.
96. Liu A et Gonzalez R.D, "Adsorption / Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", *Journal of Colloid and Interface Science* 218, 1999, p.225–232.
97. Groisman L, Rav-AchaV C, Gerstl Z et Mingelgrin U, "Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays", *Applied Clay Science* 24, 2004, p. 159– 166.
98. Stapleton M.G, Sparks D.L et Dentel S.K, "Sorption of pentachlorophenol to HDTMA- clay as a function of ionic strength and pH", *Environ. Sci. Technol* 28, 1994, p. 2330-2335.
99. Koh S et Dixon J.B, "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay Science* 18, 2001, p.111–122.

100. Rawajfih Z et Nsour N, " Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science* 298 , 2006, p. 39–49.
101. Lawrence M.A.M, Kukkadapu R.K et Boyd S.A, "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite", *Applied Clay Science* 13, 1998, p .13–20.
102. Lin S.H et Cheng M.J, "Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organo- bentonites and repeated thermal regeneration", *Waste Management* 22, 2002, p.595–603.
103. Richards S et Bouazza A, " Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite", *Applied Clay Science* 37, 2007, p. 133–142
104. Witthuhn B, Pernyeszi T, Klauth P, Vereecken H et Klumpp E, " Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bio-remediation" , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, 2005, p. 81–87
105. Shen Y, "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232, 2004, p.143–149.
106. Zampori L, Gallo Stampino P et Dotelli G, "Adsorption of nitrobenzene and orthochlorophenol on dimethyl ditallowyl montmorillonite: A microstructural and thermodynamic study", *Applied Clay Science* 42, 2009, p. 605–610
107. Su Y.H, Wang M.K, Pai C.W et Wang T.S, "Sorption of 2,4-dichlorophenoxy propionic acid by organo-clay complexes", *Applied Clay Science* 16, 2000, p. 147-159.
108. Rodríguez-Sarmiento D.C et Pinzón-Bello J.A, "Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, *Applied Clay Science* 18, 2001, p. 173–181.
109. Yan L-G, Wang J, Yu H-Q, Wei Q, Du B et Shan X-Q, "Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite", *Applied Clay Science* 37, 2007, p. 226–230.
110. Marsal A, Bautista E, Ribosa I, Pons R et García M.T, " Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites", *Applied Clay Science* 44, 2009, p. 151–155
111. Changchaivong S et Khaodhiar S, "Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite", *Applied Clay Science* 43, 2009, p. 317–321

112. Anirudhan T.S et Ramachandran M, "Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters", *Applied Clay Science* 35, 2007, p.276–281.
113. Pal O.R et Vanjara A.K, " Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays", *Separation and Purification Technology* 24, 2001, p. 167–172
114. Carrizosa M.J, Koskinen W.C , Hermosin M.C et Cornejo J, " Dicamba adsorption–desorption on organoclays", *Applied Clay Science* 18, 2001, p. 223–231
115. Yaron-Marcovich D, Nir S et Chen Y, " Fluridone adsorption–desorption on organo-clays", *Applied Clay Science* 24, 2004, p. 167– 175
116. Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, Ramamurthi V et Sivanesan S, "Adsorption of acid dye onto organobentonite", *Journal of Hazardous Materials* 128, 2006, p. 138 – 144
117. Yue Q-Y, Li Q, Gao B-Y, Yuan A-J et Wang J, " Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes", *Applied Clay Science* 35, 2007, p. 268–275.
118. Monvisade P et Siriphannon P, "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption", *Applied Clay Science* 42 , 2009, p. 427–431.
119. Kittinaovarat S, Kansomwan P et Jiratumnukul N, "Chitosan / modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120", *Applied Clay Science* 48, 2010, p.87–91.
120. Erdemoğlu M, Erdemoğlu S, Sayılkan F, Akarsu M, Şener Ş et Sayılkan H, "Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property", *Applied Clay Science* 27, 2004, p. 41 – 52.
121. Krishna B.S, Murty D.S.R et Jai Prakash B.S, "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate", *Applied Clay Science* 20, 2001, p.65–71.
122. *Arias M, Barral M.T et Mejuto J.C, " Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids", *Chemosphere* 48, 2002, p. 1081–1088.*
123. Oyanedel-Craver V.A et Smith J.A, " Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organo-bentonites", *Journal of Hazardous Materials* 137, 2006, p. 1102 – 1114.
124. Phothitontimongkol T, Siebers N, Sukpirom N et Unob F, " Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution", *Applied Clay Science* 43, 2009, p. 343–349.

125. Xi Y, Mallavarapu M et Naidu R, "Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption", *Applied Clay Science* 48, 2010, p. 92–96.
126. Riebe B, Dultz S et Bunnenberg C, " Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals : I. Influence of pretreatment and adsorption temperature", *Applied Clay Science* 28, 2005, p. 9– 16
127. YOO J-Y, CHOI J, LEE T et PARK J-W, "Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavymetals", *Water, Air, and Soil Pollution*, 154, 2004, p. 225 – 237.
128. Andini S, Cioffi R, Montagnaro F, Pisciotta F et Santoro L, "Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite" *Applied Clay Science* 31, 2006, p.126–133.
129. Jović-Jovičić N, Milutinović-Nikolić A, Banković P, Mojović Z, Žunić M, Gržetić I et Jovanović D, "Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions", *Applied Clay Science* 47, 2010, p. 452–456.
130. Zhou W , Zhu K, Zhana H, Jiang M et Chen H, " Sorption behaviors of aromatic anions on loess soil modified with cationic surfactant ", *Journal of Hazardous Materials B100*, 2003, 209–218
131. Herwig U, Klumpp E, Narres H-D et Schwuger M.J, "Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals", *Applied Clay Science* 18, 2001, p.211–222.
132. Nagy N.M et Kónya J, "The adsorption of valine on cation-exchanged montmorillonites", *Applied Clay Science* 25, 2004, p. 57– 69.
133. Mishael Y.G, Rytwo G, Nir S, Crespín M, Annabi-Bergaya F et Van Damme H, "Interactions of Monovalent Organic Cations with Pillared Clays", *Journal of Colloid and Interface Science* 209, 1999, p.123–128.
134. Wang C-C, Juang L-C, Hsu T-C, Lee C-K, Lee J-F et Huang F, "Adsorption of basic dyes onto montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 2004, p. 80–86
135. Ooka C, Yoshida H, Suzuki K et Hattori T, "Effect of surface hydrophobicity of TiO₂-pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air", *Applied Catalysis A: General* 260, 2004, p. 47–53
136. Adebawale K.O, Unuabonah I.E et Olu-Owolabi B.I, "The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay", *Journal of Hazardous Materials* 134, 2005, p. 130 – 139.
137. Adebawale K.O, Unuabonah I.E et Olu-Owolabi B.I, "Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin", *Applied Clay Science* 29, 2005, p. 145– 148.

138. Manohar D.M, Noeline B.F et Anirudhan T.S, "Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase", *Applied Clay Science* 31, 2006, p. 194–206.
139. Sen Gupta S et Bhattacharyya K.G, "Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II)", *Applied Clay Science* 30, 2005, p. 199– 208
140. Khalaf H, Bouras O et Perrichon , " Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite " *Microporous Materials* 8, 1997, 141- 150
141. BOURAS O., HOUARI, M. & KHALAF H, "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", 2001, *Environ. Technol.*, 22, 69-74
142. Damardji B, Khalaf H, Duclaux L et David B, "Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye", *Applied Clay Science* 44, 2009, p.201–205.
143. Bouberka Z, Khenifi A, Benderdouche N et Derriche Z, "Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials* 133, 2006, p. 154 – 161.
144. ZIELKE R. C. & PINNAVAIA J. J, "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite", *Clays Clay Miner.*, 36, 1988, 403-408.
145. Jiang J-Q et Zeng Z, "Comparison of modified montmorillonite adsorbents- Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance", *Chemosphere* 53, 2003, p.53–62.
146. Wu P.X, Liao Z.W, Zhang H.F et Guo J.G, "Adsorption of phenol on inorganic - organic pillared montmorillonite in polluted water", *Environment International* 26, 2001, p. 401- 407.
147. Jiang J-Q, Cooper C et Ouki S, "Comparison of modified montmorillonite adsorbents- Part I : preparation, characterization and phenol adsorption", *Chemosphere* 47, 2002, p. 711–716
148. Bouberka Z, Kacha S, Kameche M, Elmaleh S et Derriche Z, " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays", *Journal of Hazardous Materials* 119 , 2005, p. 117 – 124.
149. Naceur M.W, Ait Messaoudene N, Megatli S et Khelifa A, " Organic matter adsorption on montmorillonite pillared by an organophile complex for tangential microfiltration through a ZrO₂-TiO₂ inorganic membrane", *Desalination* 168, 2004, p. 253-258

150. Li J, Li Y et Lu J, "Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites", *Applied Clay Science* 46, 2009, p. 314–318.
151. Bouras O., Bollinger J-C. et Baudu M., "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", *Applied Clay Science* 50, 2010, p. 58–63
152. I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques / *INERIS –DRC-01-25590-00DF299.doc*
Version N°2-3-février 05
153. Connell D.W et Miller G.J, "Chemistry and Ecotoxicology of pollution"
154. Rapport d'étude, 28/08/2006, N° INERIS- DRC-06-66246/DESP-R01a
155. Madejová J, "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectroscopy* 31, 2003, p. 1–10
156. HO.Y.S, MCKAY G, "Competitive sorption of copper and nickel ions from solution using peat ", *Adsorption* 5, 1999, 409-417.
157. Lazaridis N. K.,. Asouhidou D. D, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcinedMg–Al–CO₃ hydrotalcite", 2003, *Water Research* 37, 2875