

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des Procédés

**ETUDE DE L'ADSORPTION EN MELANGES BINAIRES DES
COLORANTS CATIONIQUES SUR UNE ARGILE
ORGANOPHILE PONTEE AU TITANE**

Par

Fatih SELMANI

Devant le jury composé de :

O. MOHAMMEDI	Professeur, U.S.D.B., Blida	Président
R. BOUSSAHEL	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger	Examineur
N. BOUCHENAFI	Maître de Conférences, U.S.D.B., Blida	Examinatrice
F. AMMOUR	Chargé de cours, E.N.S.H., Blida	Examinatrice
O. BOURAS	Maître de Conférences, U.S.D.B., Blida	Rapporteur

Blida, Juil 2011

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إستعمال ممزات جديدة مصنوعة من الصلصال معمد بالتيتانيوم لإمتزاز أحادي أو ثنائي لاثنين من الإسباغ (ملون أصفر 28 و ملون أخضر)

تم القيام بتحليل طيفية تحت الحمراء مختلفة لأنواع الصلصال المحضرة يسمح لنا بالتعرف على مختلف الفئات الوظيفية الحالية في الممزات

نتائج الدراسة الحركية في الامتزاز الأحادي أظهرت أن كميات الامتزاز بالنسبة للصبغين عند تركيز ابتدائي مقدر 100 mg.L^{-1} عالية ($Q > 93 \text{ mg.g}^{-1}$)

وأظهرت الاختبارات ، في درجة الحموضة المختلفة أن الامتزاز في جميع الحالات يتأثر بدرجة الحموضة والوسط و بان مدة تماس من 3 الى 6 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن

تجارب الامتزاز في الامتزاز الثنائي بالنسبة للثنائية (JB28/VM) بينت ترابط كبير بين ممتر- عنصر ممتر و تواجد الصبغ أخضر المالاكيت يآثر على إمتزاز أصفر قاعدي 28 في جميع الحالات.

وأظهرت تحاليل الامتزاز المختلفة التي تم الحصول عليها ، عموما ، أن نموذج Freundlich ، يمثل أفضل امتزاز أصفر قاعدي 28 و أخضر مالاكيت

الكلمات المفتاحية : وحل معمد , إمتزاز التنافسي , ملون أصفر 28 , ملون أخضر .

ABSTRACT

The main objective of this work is to use a new complexe organo-inorganic montmorillonite (COIM) of titanium in the adsorption of both single-component systems and binary mixtures of two cationic dyes: yellow basic (JB28) and green malachite (VM).

The FTIR spectroscopic analysis of the prepared different clays approved the coexistence of oxyhydroxydes ions with the titanium pillared clays.

In single-component systems and for high initial concentration ($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$), the results of the kinetics adsorption show large retention of dyes JB28 and VM ($Q > 93 \text{ mg.g}^{-1}$) with pseudo-time balance of the order of 3 to 6 hours. Through the adsorption isotherms, it appears that the adsorptions of JB28 and VM are influenced also by pH of medium and initial adsorbate concentration.

In mixed binary pairs (JB28/VM), the adsorption isotherms of each adsorbate show, that the retention of VM has been enhanced by the presence of JB28 in the system.

The different results were modeled by using several mathematic models results show that the Freundlich equation, represent the moste suitable adsorption of isotherms of both JB28 and VM

Keywords: pillared clay, competitive adsorption, basic yellow, green malachite

RESUME

L'objectif essentiel de ce travail consiste à utiliser un nouveau complexe organo-inorganique montmorillonite (COIM) à base de titane dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires de deux colorants cationiques : le jaune basique (JB28) et le vert malachite (VM).

L'analyse spectroscopique IRTF des différentes argiles préparées nous a permis, de mettre en évidence la coexistence de l'argile pontée au titane-oxyhydroxyde de titane.

En systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales élevées ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$), les études cinétiques d'adsorption montrent de fortes éliminations des colorants JB28 et du VM ($Q > 93 \text{ mg.g}^{-1}$) avec des temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 3 à 6 heures. Les rétentions du JB28 et VM sont influencées à la fois, par le pH du milieu et la concentration initiale de l'adsorbat.

En mélanges binaires du couple (JB28/VM), les isothermes d'adsorption relatives à chaque adsorbat révèlent, pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport adsorbat/co-adsorbat, Co), que la rétention de VM a été améliorée par la présence de JB28 dans le système.

Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant plusieurs modèles dont celui de Freundlich qui s'est avéré le plus adéquat pour représenter les isothermes d'adsorption du JB28 et VM.

Mots clés : argile pontée, adsorption compétitive, jaune basique 28, vert malachite

REMERCIEMENTS

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

Au terme de cette étude, je tiens à remercier tous ceux qui, par leurs aides, leurs compétences et leurs disponibilités, ont contribué à son aboutissement.

Je témoigne ici ma reconnaissance à mon Directeur de thèse, Monsieur Omar BOURAS, Maître de Conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour sa grande disponibilité, pour m'avoir permis de préparer ce mémoire au sein de son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour l'aboutissement de ce travail. Je lui adresse ma gratitude pour leur disponibilité, les conseils et la patience il a fait preuve tout au long de notre collaboration.

Mes vifs remerciements vont à Madame Faiza ZERMANE qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet.

Je remercie Madame Ourida MOHAMMEDI, Professeur à l'Université Saad-Dahleb de Blida de l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de ma thèse, qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Rochdy. BOUSSAHEL, Professeur à E.N.S.S.M.A.L pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame Naima BOUCHENAFI, Maître de Conférences à l'Université Saad-Dahleb de Blida et Madame Fadila AMMOUR chargé de cours à E.N.S.H pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Merci à Monsieur BENKIRED, responsable du laboratoire d'analyses physico-chimiques à Hall Technologie de Media pour m'avoir permis d'analyser mes échantillons par la spectroscopie IRTF.

Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.

Enfin, je remercie tendrement mes parents et mon fiancé Ismail ainsi que mes sœurs pour leurs forts soutiens moral, leurs patiences et leurs amabilités sans eux, ce diplôme n'aurait pas lieu d'être.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	2
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIERES.....	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	7
INTRODUCTION.....	10
CHAPITRE 1.....	13
1. LES ARGILES.....	13
1.1. Description des argiles.....	13
1.1.1. Définition des argiles	13
1.1.2. Structure des argiles	13
1.2. Classification.....	14
1.3. Argiles modifiées.....	15
1.3.1. Famille des complexes organo-argileux	16
1.3.2. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA).....	18
1.3.3. Familles des complexes organo-inorgano-argileux (COIA).....	30
CHAPITRE 2.....	34
2. ADSORPTION	34
2.1. Définition.....	34
2.2. Cinétique et mécanismes mise en jeu.....	35
2.3. Isothermes d'adsorption.....	36
2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	37
2.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	40
2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	41
2.5.1. Modèle de Freundlich.....	42
2.5.2. Modèle de Langmuir.....	44
2.5.3. Modèle de Langmuir-Freundlich	45
2.5.4. Modèle de Redlich-Peterson.....	45
2.6. Adsorption compétitives en mélanges binaires (co-adsorption).....	46
CHAPITRE 3.....	49
3. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	49
3.1. Introduction.....	49
3.2. Matériels et méthodes.....	49
3.2.1. Purification de la bentonite.....	49
3.2.2. Préparation de solution pontante et pontage	52
3.3. Méthodes et techniques de caractérisation	54

3.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	55
3.4 : Application à l'adsorption	55
3.4.1. Choix des adsorbats	55
3.4.2. Caractéristiques des colorants étudiés	56
3.4.3. Préparation des solutions	58
3.5. Méthode de dosage	58
3.6. Etalonnage des solutions	58
3.7. Etude de l'adsorption	59
3.7.1. Systèmes monocomposés simples	59
3.7.2. Etude de l'adsorption compétitives dans le mélange binaire	61
3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple	62
CHAPITRE 4	63
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	63
4.1. Caractérisation par infrarouge IRTF	63
4.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples	66
4.2.1. Cinétique d'adsorption	66
4.2.2. Isothermes d'adsorption	68
4.2.3. Effet de pH sur l'adsorption	72
4.2.4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption	73
4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple	73
4.4. Adsorption dans les systèmes binaires	80
4.4.1. Cinétique d'adsorption	80
4.4.2. Isothermes d'adsorption	82
4.5. Effet de rapport massique adsorbat/co-adsorbat	88
4.6. Influence de pH sur l'adsorption compétitive	89
Discussion générale	90
CONCLUSION	92
APPENDICE	94
REFERENCES	97

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Schéma structural de la montmorillonite	16
Figure 1.2 : méthodes de préparation des argiles pontées organophiles.....	18
Figure 2.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat	36
au sein d'un grain : 1 – diffusion externe	
2 – diffusion interne (dans les pores)	
3 – diffusion de surface	
Figure 2.2 : Isothermes de type 1.....	37
Figure 2.3 : Isothermes de types 2 et 3.....	38
Figure 2.4 : Isothermes de types 4 et 5 selon Brunauer et al.....	39
Figure 2.5: Différentes types d'isothermes selon Giles et al.....	40
Figure 3-1 : Description schématique du protocole de préparation.....	55
de l'adsorbant COIM	
Figure 3.2 : Structure du jaune basique (JB 28).....	57
Figure 3.3 : Structure du vert de malachite (VM).....	58
Figure 4.1 : Spectres IRTF de l'argile montm-Na, de l'argile.....	65
modifiée montm-TixHy et montm-TixHy-CTAB	
Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption des colorants utilisés sur.....	67
la matrice montm-TixHy-CTAB.	
Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption du JB28 sur montm-TixHy-CTAB.....	70
à différents concentrations initiales	
Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption du VM sur montm-TixHy-CTAB	71
à différents concentrations initiales	
Figure4.5 : Régression non linéaire du JB28 selon le modèle.....	80
de Freundlich ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$)	

Figure 4.6 : Régression non linéaire du VM selon le modèle de Freundlich ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$).....	80
Figure 4.7 : Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) sur montm-TixHy-CTAB.....	82
Figure 4.8: Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du JB28 sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$	84
Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du JB28 sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$	85
Figure 4.10: Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du VM sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$	87
Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du VM sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$	88
Figure 4.12 : isothermes d'adsorption de JB28 et VM dans le système seul et en mélange équimassique à $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$	89

Tableau 3.1: Caractéristiques chimiques de la bentonite brute.....	51
utilisée (% en poids)	
Tableau 3.2: Caractéristiques de la solution pontante préparée.....	53
Tableau 3.3: Caractéristiques du tensioactif utilisé.....	54
Tableau 3.4: Caractéristiques physico- chimiques des deux	58
colorants utilisés	
Tableau 4.1: Comparaison entre les capacités d'adsorption de JB28.....	72
et VM vis-à vis de différents adsorbants de natures différents	
Tableau 4.2 : Modèles mathématiques utilisés	76
Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption.....	77
des colorants JB28 et VM sur montm-TixHy-CTAB	

INTRODUCTION

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

De nos jours, la mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques destinées à la dépollution des eaux connaît un essor croissant dans le monde. En effet, de nombreux laboratoires dans le monde, de différents horizons et spécialités, s'intéressent de plus en plus à la dégradation de la matière organique polluante. Dans ce contexte, les processus basés sur l'adsorption bénéficient d'une attention particulière [2].

Du point de vue application, ce sont les charbons actifs qui restent les plus utilisés. Malgré leurs grandes efficacités, ils restent confrontés, néanmoins, à certains inconvénients liés essentiellement aux coûts onéreux et à leurs pertes par oxydation pendant les cycles de régénération.

Pour toutes ces raisons évoquées, de nombreux laboratoires s'intéressent aujourd'hui à développer de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels notamment ceux à base d'argiles.

A ce titre, l'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles pontées organophiles et à leurs applications dans la dépollution des eaux se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophiliques très importantes. [3].

De nombreux travaux scientifiques relatifs à l'utilisation des argiles organo-inorganiques, en tant que matériaux adsorbants ont manifesté, d'une manière générale, une grande affinité adsorbant-adsorbat envers les divers solutés utilisés de natures organiques différentes [3].

Dans cette présente étude, nous nous sommes proposés d'effectuer une étude sur les éliminations en mélange de deux colorants le jaune basique 28 (JB28) et le vert malachite (VM) sur un complexe organo-inorgano-argileux à base de titane. Ces colorants hydrosolubles sont en effet issus des effluents d'usines textiles et de tannerie et sont chargés en matériau organique.

Dans cette partie, les études cinétiques ainsi que les effets de certains paramètres spécifiques (pH, rapport argile pontée/tensio-actif, concentration initiale de l'adsorbat) sur l'adsorption du JB28 ou VM ont été étudiées afin de comparer l'efficacité de rétention de chaque adsorbat sur cette même matrice hydrophobe et organophile.

Pour les mélanges binaires de couple (JB28/VM), l'étude cinétique a été effectuée afin de mettre en évidence l'influence de la présence du co-adsorbat sur le temps de contact ou pseudo-équilibre entre adsorbant et adsorbat principal

Compte tenu de l'hétérogénéité de la composition des rejets liquides de l'industrie textile, nous avons étudié l'adsorption en mélanges binaires des deux colorants suscités. Ainsi donc, nous avons déterminé les isothermes simples et modifiées concernant la multiadsorption pour le mélange de deux colorants.

Préalablement et afin de rendre cette présentation plus claire, nous présentons :

- ✓ Dans une première partie (chapitre 1, chapitre 2), une synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux argiles pontées et à l'adsorption compétitive en mélanges binaires.

- ✓ Dans la deuxième partie (chapitre 3), nous présentons le matériel et les méthodes expérimentales utilisées. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés ainsi que les méthodes de préparation du support adsorbant sont présentées.

- ✓ La troisième partie (chapitre 4) est consacrée à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

Afin d'exploiter encore plus nos divers résultats expérimentaux, nous avons effectué des modélisations mathématiques en se basant sur les modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson afin de déterminer et de quantifier les paramètres liés à chaque modèle.

CHAPITRE 1

LES ARGILES

1.1. Description des argiles

1.1.1. Définition des argiles

L'argile, considérée dans cette étude comme matériau de base, est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (minéral argileux appartenant à la famille des smectites). La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire, ..., etc.).

A l'échelle microscopique, les argiles comme les smectites sont formées par un assemblage de particules de tailles inférieures à 2 μm et sont chargées négativement. La présence de tels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques de ces matériaux [4].

1.1.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont définis comme étant des silicates hydratés feuilletés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium appartenant à la famille des phyllosilicates [5]). L'unité de base des phyllosilicates est le tétraèdre (SiO_4) où l'ion silicium Si^{4+} est situé au centre d'un tétraèdre dont les extrémités sont des ions O^{2-} . L'ion aluminium Al^{3+} peut remplacer celui de Si^{4+} dans le tétraèdre mais généralement il est hexacoordonné et situé au centre d'un octaèdre (AlO_6) [6].

Les qualités intrinsèques des minéraux argileux, qui en font un matériau particulier à applications multiples, sont en fait basées sur plusieurs propriétés caractéristiques :

- * une très petite taille d'où des surfaces spécifiques très importantes et d'excellentes qualité d'adsorption.

- * une structure lamellaire, en feuillets parallèles, d'où des propriétés rhéologiques spécifiques.

* une forte affinité pour les molécules d'eau associée à un fort potentiel gonflant.

* une grande capacité à échanger des éléments chimiques avec leur environnement. Ces capacités varient évidemment selon les types d'argiles.

1.2. Classification

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions isomorphiques. Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches [7].

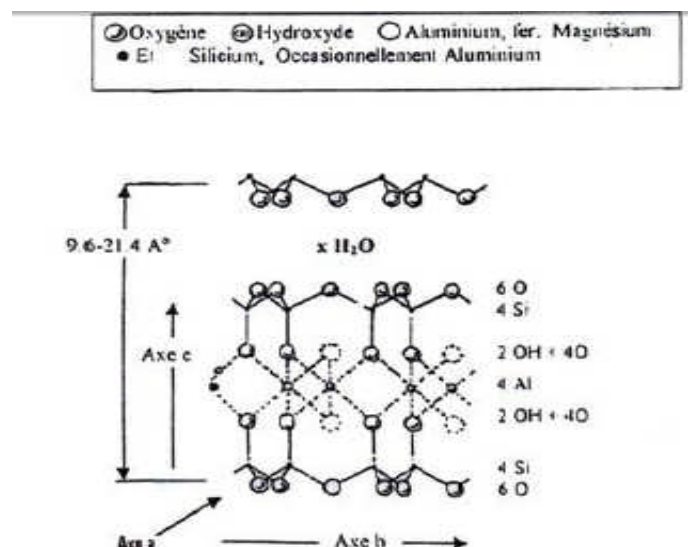
Les argiles les plus connues sont classées en trois grandes familles que nous présentons de la manière suivante :

➤ **Famille de la kaolinite** : Dans cette famille, le feuillet dioctaédrique alumineux est toujours neutre. Sa composition chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de plusieurs feuillets.

➤ **Famille de l'illite** : le minéral argileux correspondant est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative qui est généralement compensée par des ions de potassium plus gros. Cette charge est plus élevée que celle des montmorillonites.

➤ **Famille de la montmorillonite** : Elle est très répandue dans la nature. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires. Ces particules sont, elles-mêmes, constituées par un empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par des espaces interfoliaires. Chaque feuillet est composé

d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice. Dans cette structure, les couches octaédrique et tétraédrique sont liées entre elles par des atomes d'oxygène (Figure 1.1). Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et Al^{3+} dans les sites octaédriques. Dans la couche octaédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations Al^{3+} (aussi un peu en couche tétraédrique) par d'autres cations de charges différentes (Al^{3+} est remplacé le plus souvent par les ions Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions Al^{3+}) [8]. De telles substitutions entraînent un déficit de la charge globale du minéral qui est généralement compensée par des cations alcalins et/ou alcalinoterreux rendant ainsi neutre la charge globale du feuillet.



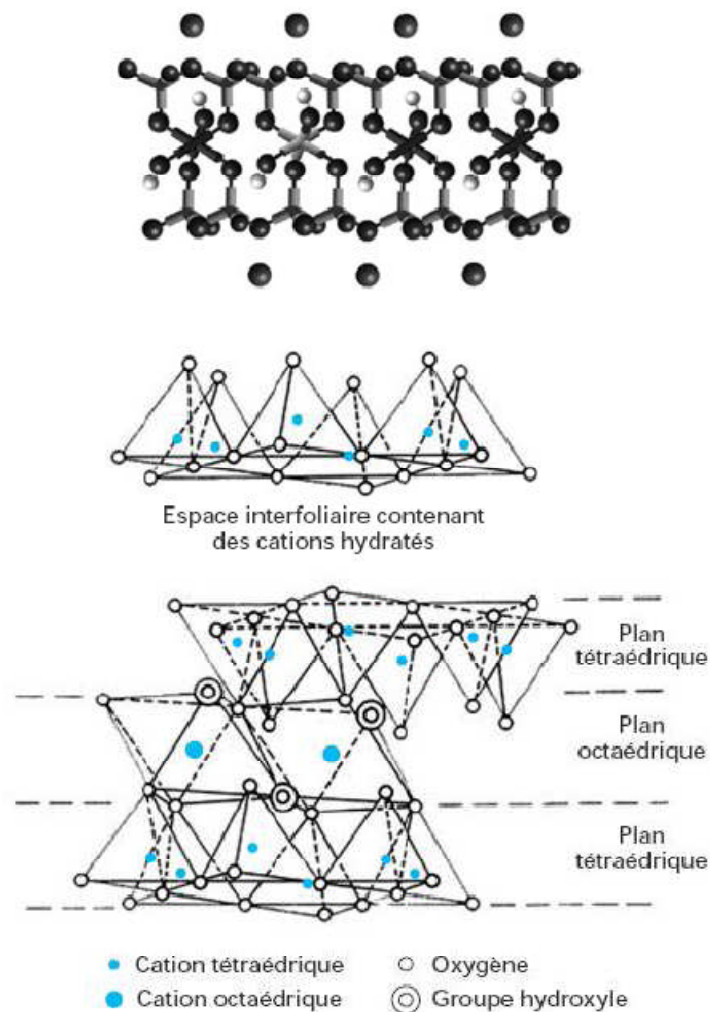


Figure 1.1 : Schéma structural de la montmorillonite [8].

1.3. Argiles modifiées

La modification des argiles naturelles consiste à transformer les propriétés hydrophiles de ces précurseurs en des propriétés hydrophobes qu'acquièrent ces argiles modifiées.

De telles modifications consistent en une simple réaction d'échange basée sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles.

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers dans ce domaine.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques hydrosolubles.

Afin de palier à cet inconvénient, quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption de micropolluants organiques hydrosolubles tels que des phénols (Bouras et al., [9, 10, 11]; Jiang et al., [12]), de colorants (Bouberka et al., [13]; Cheknane et al., [3], Zermane et al., [14], Lezehari et al., [15]), de pesticides (Bouras et al., [16]; Jianfa et al., [17]), d'acides humiques (Naceur et al., [18], Bouras et al., [19]).

Dans ce qui suit, nous présentons, pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine et publiés par ordre chronologique. De façon globale et générale, nous pouvons classer les argiles pontées en trois grandes catégories: les complexes organoargileux (COA), les inorgano-argileux (CIA) et les organo-inorgano-argileux (COIA).

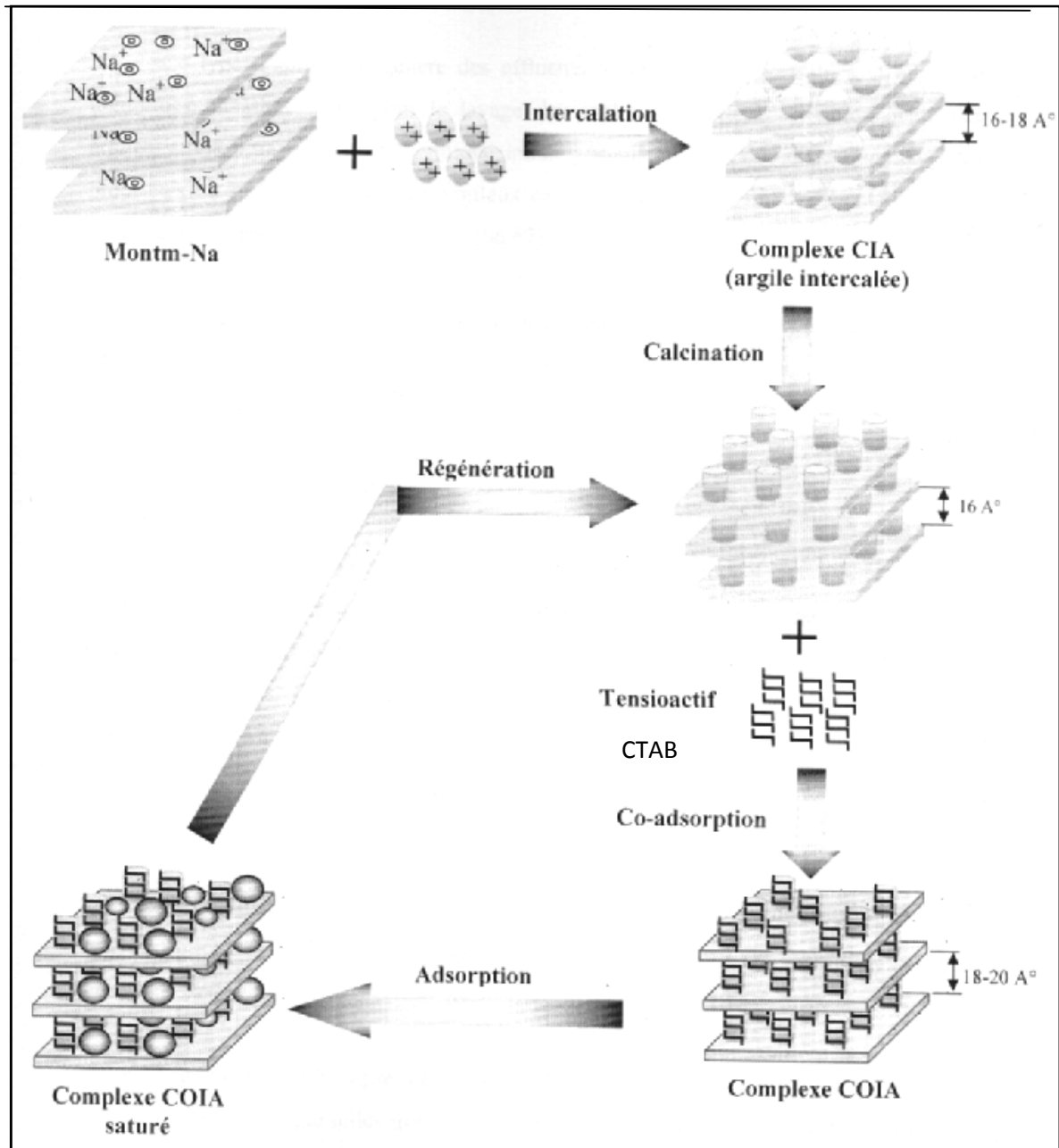


Figure 1.2 : Méthodes de préparation des argiles pontées organophiles [3]

1.3.1. Famille des complexes organo-argileux (COA)

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [20] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums

et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane [21].

Brindley et Ray [22] ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C2 à C18) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Plus tard, Yariv et Heller [23] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur d'autres supports à base de montmorillonites.

Pour leur part, Mc Bride et ses collaborateurs [24] ainsi que Karichoff et al. [25] ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA dans l'adsorption de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El Dib et al. [26] sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices argileuses préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études [24, 27, 28-42] sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, la structure poreuse et la surface des COA ainsi que la solubilité des composés présent dans d'eau.

Arrivés à ce stade, nous pensons qu'il est bon de signaler que les résultats obtenus jusqu'ici, concernant les différentes interactions entre les supports COA et les composés organiques (benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique), ont montré la grande

efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes hydrocarbonées.

Par ailleurs, certains autres travaux [43 - 48] réalisés sur les interactions argiles COA-herbicides ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA et ont montré, à travers les différents résultats obtenus, qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, d'autres auteurs [49-51] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs.

Globalement, il a été constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribués aux propriétés hydrophobiques des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Des études menées par Lee et al. [52] sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonites intercalées par des halogénures de cétyle pyridinium, ont confirmé les propriétés organophiliques de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante :

$$VC > OR > RP.$$

Pour leur part, Ludmila et ses collaborateurs [53] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques de différentes hydrophobies en milieu aqueux sur des complexes organo-argileux à longues et courtes chaînes hydrocarbonées. Les résultats obtenus ont confirmé encore davantage la grande affinité adsorbant-adsorbat.

Rytwo et al. [54] ont préparé plusieurs complexes organo montmorillonitiques qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de certains herbicides

hydrophobes comme le pendiméthaline (PM). A travers les résultats obtenus, ils ont conclu que la co-adsorption des cations organiques entrainerait la modification de la surface de la montmorillonite et augmenterait encore davantage son hydrophobie.

Dans la même année, Witthuhn et al. [55] ont utilisé deux types de surfactants cationiques (C_{12}) et ($2C_{18}$) pour préparer deux types de complexes organo argileux nommés (C_{12} -MM) et ($2C_{18}$ -MM) qu'ils ont utilisé dans la biodégradation du 2,4 dichlorophénol (2,4-DCP).

Des études effectuées en 2006, relatives à l'adsorption de polluants organiques (comme le naphthalène et les composés phénoliques) sur des complexes organo-argileux préparés par l'insertion de grandes molécules de tétraphényl-phosphonium (TPP) et le cristal violet (CV), ont été menées par Giora et ses collaborateurs [56]. A travers les différents résultats publiés, la grande affinité adsorbant-adsorbat est, une fois de plus, confirmée dans cette étude.

En plus tard, d'autres études relatives à la préparation des COM, ont été réalisées par Koyuncu et al. [57] en modifiant les bentonites par activation acide et/ou thermique. L'application a été orientée dans l'adsorption de 3-hydroxybenzaldéhyde.

Pour leur part, Houari et al. [58] ont préparé certains géomatériaux adsorbants, à base de mélanges (montmorillonite-Na, charbon actif et du ciment) qu'ils ont utilisé dans l'élimination de certains composés organiques (phénols, xylène) par adsorption dynamique à différents pH. Les résultats de cette étude montrent la bonne efficacité de ces géomatériaux vis-à-vis de ces solutés organiques utilisés.

Dans un autre laboratoire, Liang-Guo et ses collaborateurs [59] ont étudié l'effet du Pb sur l'adsorption du phénol en utilisant plusieurs types de montmorillonites (montm-Na, montm-Ca, montm-Na-HDTMA et montm-Ca-HDTMA). Les résultats montrent que la présence des ions Pb^{++} réduit la rétention du phénol aussi bien sur la montm-Na que sur montm-Ca. En revanche, les ions Pb^{2+} semblent n'avoir aucune influence sur la capacité d'adsorption des supports montm -Na-HDTMA et montm-Ca-HDTMA selon l'ordre séquentiel suivant :

montm-Na-HDTMA > montm-Ca-HDTMA > montm-Na > montm-Ca.

Dans un autre laboratoire, Stathi et al. [60] ont utilisé quatre types de molécules organiques (hexaméthylènediamine, 2-diméthylamino-éthéthiol, acide 5-aminovalérique et hexaméthylènediamine dithiocarbomate) pour modifier une montmorillonite naturelle. Les différents supports obtenus se sont avérés assez efficaces pour éliminer trois ions métalliques (Cd, Zn, Pb) en solutions aqueuses.

En 2008, Qin Zhou et al. [61] ont préparé un autre complexe de type montmorillonites-HDTMA⁺ qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de p-nitrophénol ($pK_a = 7,16$). Les résultats obtenus ont montré que le maximum d'adsorption est atteint dans la gamme de pH (7,15 - 7,35), qu'ils ont interprété grâce à la déprotonation du p-nitrophénol.

Pour leur part, Khenif et al. en 2009 [62] ont effectué une étude comparative de l'adsorption du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) sur une bentonite intercalée au CTAB et une bentonite naturelle. Les résultats obtenus ont été exploités en utilisant les modèles de Freundlich, Langmuir et Redlich-Peterson en utilisant une technique de régression non linéaire. Les observations expérimentales montrent que le mode de rétention du 2,4-DCP sur ces supports

est différent. En raison de sa nature organophile, des quantités importantes de l'ordre 2,5 mmoles/g ont été fixées par le support bentonite-CTAB.

Récemment, Lutian et al. [63] ont préparé grâce à un procédé de précipitation-adsorption, un complexe organo-montmorillonite en utilisant le dodécylbenzènesulfonate de sodium, puis le CaCl_2 comme agent de précipitation. Ce dernier a été ajouté pour produire un précipité à base montmorillonite organophile (OMMT) dont les résultats de la diffraction des rayons X indiquent qu'il est exfolié.

Très récemment, Sarier et al. [64] ont préparé des argiles intercalées organophiles en utilisant les sels de sodium de l'acide octadécanoïque (SOD) et de l'acide dodécanoïque (SDD). Les argiles organophiles préparées ont été caractérisées par diffractométrie des rayons X, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et analyse thermique.

De leur côté, Yan Zhoua et al. [65] ont utilisé trois bentonites modifiées avec différents surfactants organiques pour adsorber le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) à partir d'une solution aqueuse. Parmi les trois bentonites étudiées, la matrice nommée DK3 (argile modifiée avec du benzyl diméthyl octadécyl chlorure d'ammonium ODBAC) s'est avérée la plus efficace. Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré que le processus d'adsorption est de type exothermique et spontané.

1.3.2. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA)

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type

montmorillonites (ou beidellite) par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique [66].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort dans le cas du titane) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides des propriétés très importantes (stabilité thermique élevée, surface microporeuse développée et une grande acidité de surface) [66, 30].

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Magic Angle Spinning) des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si [67]. Dans ce contexte, de nombreux auteurs suggèrent que les espèces d'aluminium intercalés existent principalement sous forme de complexes polycationiques [68, 69]. D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers Al_2O_3 , même s'ils sont stables thermiquement, peuvent néanmoins se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé [38]. Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation les argiles pontées inorganiques (CIA) avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments [66, 70].

Dans ce contexte, Sheng et Rich [71] ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{III})$ de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC)

en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils ont attribué à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Hsu et Bates [72] ont préparé des complexes de types vermiculite- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et ont suggéré, par la suite, des formules de type $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ et $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$.

Dans un autre travail basé sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités Hsu [72] arrive à confirmer que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent essentiellement sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé.

Arrivés à ce stade de recherche bibliographique, il est bon de signaler que, les années 1970 ont été marquées, de nouveau par un regain d'intérêt dans la modification des structures des argiles de natures diverses par pontage. C'est ainsi que certains laboratoires se sont spécialisés dans l'étude de l'intercalation des argiles.

Dans ce contexte, Brown et Newman [73] se sont intéressés à examiner l'évolution de la capacité d'échange cationique (CEC) de ces solides microporeux après le pontage. A travers les résultats obtenus, ils ont confirmé l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

Brindley et ses collaborateurs [74, 75], qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes à base d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8 Å (à 100 °C) et qui augmentent jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.

De leur côté, Lahav et al. [76] ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de

l'ordre de 18 Å, à la température ambiante, et qui se transformaient en oxyde Al_2O_3 après calcination à 500 °C.

Dans un autre laboratoire, Chin et Brindley [77] ont intercalé les mêmes montmorillonites par des complexes d'aluminium et de magnésium avec des rapports molaires respectivement compris entre 0 à 3 et 0 à 2. Au delà de ces intervalles, ils ont constaté la néoformation des précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Pour sa part, Tzou [78], qui s'intéressait déjà aux argiles pontées inorganiques, a effectué une synthèse bibliographique détaillée en présentant les différents travaux publiés en relation avec les différentes conditions de synthèse, de caractérisation et d'application des argiles à piliers de chrome et de fer dans le domaine de la catalyse.

Dans un autre travail, Tzou et Pinnavaia [79] se sont intéressés particulièrement à préparer des argiles pontées au chrome se caractérisant par de grandes distances basales et surfaces spécifiques.

Pour leur part, Plee et al. [80] ont intercalé deux types de smectites (montmorillonite et beidellite) par des piliers à base d'aluminium et ont montré qu'un bon pontage est toujours influencé par le nombre de dialyses effectuées sur les complexes argileux floculés.

Singh et Kodama [81] arrivaient, quand à eux, à préparer des montmorillonites à piliers d'aluminium à 28 Å grâce à plusieurs traitements successifs par une même solution pontante à base d'aluminium.

De leur côté, Bellaloui et al. [82] ont choisi d'intercaler une bentonite du Wyoming par une solution pontante à base de gallium. Celle-ci est préparée par titration d'une solution de nitrate de gallium par des quantités appropriées de carbonate de sodium solide selon un rapport molaire ($r = \text{Na}/\text{Ga}$ optimisé $r = 2$).

En 1997, Kacha et al. [83] ont utilisé des polycation d'aluminium pour modifier une bentonite de forage qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de quatre

colorants. A travers les résultats obtenus, il a été constaté de fortes rétentions de ces adsorbats par cette matrice adsorbante .

A ce passage, nous signalons tout de même, que la quasi-totalité des smectites ont été modifiés par les polycations à base d'aluminium dont la structure est aujourd'hui bien connue.

Par ailleurs, vu la complexité de préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations à base de fer et de titane, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ces deux métaux. En effet, même avec des techniques d'analyses pointues comme la spectroscopie Mössbauer (pour le fer), on n'arrive toujours pas aujourd'hui à identifier avec exactitude la nature de ces espèces polycationiques malgré les informations liées à leurs tailles fournies essentiellement par la diffraction des rayons X (DRX).

Pour l'hydrolyse du titane, il est bon de rappeler que les premiers travaux relatifs à ce sujet ont été effectués par Einaga et al. [84], puis par Sterte et al. [85]. Globalement, les argiles intercalées aux polycations de titane ont fait l'objet de peu de travaux aussi bien dans le domaine de la catalyse que dans les domaines des traitements des effluents et/ou de la photodégradation des molécules organiques susceptibles de polluer les eaux et les sols.

De façon générale, ces différents travaux ont montré les principales conditions optimales de préparation des argiles à piliers de titane moyennant les conditions suivantes : rapport H/Ti, âge de la solution pontante, rapport Ti/argile et température de calcination de l'argile intercalée.

C'est ainsi que, Khalfallah et al. [86] en 2001 ont préparé des argiles intercalées au titane qu'ils ont utilisé comme support catalytique dans la réaction d'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-èn-1-ol par l'hydroperoxyde de tertio-butyle en présence de tartrate de diéthyle. Le produit principal de la réaction a été étudié en fonction du mode d'activation du catalyseur et de la température de réaction.

De leur côté, Vicente et al. [87] ont préparé des catalyseurs de montmorillonites intercalées mixtement à l'aluminium et au manganèse (montm-Al-Mn) et à l'aluminium et au cobalt (montm-Al-Co) qu'ils ont caractérisé par plusieurs méthodes notamment par DRX, ATD/TG, IRTF, mesure texturales, ..., etc.

En s'appuyant sur les différents résultats, plusieurs autres études ont montré, quant à elles, les principales modifications effectuées dans l'intercalation de certaines argiles smectitiques par des cations hydroxyferriques [88-90].

C'est ainsi que, Meçabih et al. [90], en 2006, ont modifié une bentonite homionique de Maghnia en intercalant plusieurs types de cations hydroxymétalliques Fe(III), Al(III) et Cu(II). Les produits obtenus ont été appliqués dans l'adsorption des composés organiques présents dans les eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbès.

A la même période, Gaillardon et al. [91] ont étudié l'adsorption de terbutryne en mélange avec les acides humiques sur une montmorillonite homoionique calcique. Il a été montré qu'au voisinage de la neutralité, les acides humiques peuvent fixer les molécules de la terbutryne. Ces propriétés particulières qui possèdent les argiles envers la matière organique sont susceptibles de mieux expliquer le devenir des composés organiques et particulièrement les herbicides dans les sols.

Dans la même année, Molina et al. [92] ont utilisé plusieurs montmorillonites à piliers de zirconium, de fer-zirconium, d'aluminium et de fer-aluminium pour étudier les réactions d'oxydation catalytique du peroxyde humide phénol.

A travers les résultats obtenus, il a été montré que, l'argile pontée mixtement au Al-Fe présente une activité plus élevée que celle à piliers mixtes de Zr-Fe pour une

oxydation du phénol, bien que le deuxième a été plus actif pour la décomposition de H_2O_2 .

Pour leur part, Vreysen et Maes [93, 94] se sont focalisés à modifier certains bentonites par des polycations d'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption des acides fulviques (AF).

Les études menées par Yuksel et al. [95], sur l'adsorption de quelques acides saturés sur une montmorillonite ont permis d'optimiser les quantités de montmorillonite adéquates qui donneraient les meilleures capacités d'adsorption maximales.

En 2007, de nombreuses autres études relatives à l'acidité de ces supports ont été effectuées dans l'intercalation des montmorillonites par des polycations à base de titane et de fer. C'est ainsi que Belkhadem et al. [96] ont effectué une étude sur l'acidité de surface des montmorillonites intercalées aux polycations de titane, de fer et d'aluminium.

En préparant des argiles pontées aux polycations de titane et de vanadium, Arfaoui et al. [97] se sont intéressés à examiner particulièrement les propriétés physico-chimiques des supports solides argileux à base de titane préparés à partir de $Ti(OCH_3)_4$ et $Ti(OC_2H_5)_4$ ainsi que ceux de vanadium.

Najjar et al. [98] pour leur part ont utilisé des montmorillonites à piliers d'aluminium et de fer comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation de l'acide *p*-coumarique en présence de l'eau oxygénée.

Itadanl et al. [99] ont inséré des montmorillonites par des polycations d'aluminium associés avec les ions de Co (II), de Ni (III) ou du Cu (II) pour préparer des matrices inorganiques adsorbants de type montm-Al-Co, montm-Al-Ni et montm-

Al-Cu. Celles-ci ont été utilisées particulièrement dans les tests d'adsorption, en système gazeux, du monoxyde de carbone à faible pression.

Dans un autre laboratoire, Bouchenafa et ses collaborateurs [100] ont préparé, à partir d'une bentonite algérienne, des argiles intercalées de type montmorillonite-Al-Cr. Dans leur différents paramètres notamment le rapport Al/Cr, la température et le temps de polymérisation de la solution pontante ont été examinés. Les matrices solides obtenues ont été utilisées dans l'adsorption du cadmium Cd en solution aqueuse.

Très récemment, Bamidele et al. [101] ont préparé une bentonite inorganique modifiée mixtement avec le sulfate et le phosphate afin d'augmenter leurs efficacités dans l'adsorption du Cu^{2+} et Zn^{2+} . A travers les résultats obtenus, la matrice bentonite-phosphate s'est avérée plus efficace par rapport au complexe bentonite-sulfate.

1.3.3. Familles des complexes organo-inorgano-argileux (COIA)

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux désignés aussi par argiles pontées mixtes ont montré les propriétés très hydrophobes de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que certains chercheurs [102-105] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques.

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

Dans ce même contexte, Shu et al. [106] qui ont utilisé trois matériaux silicatés différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe beaucoup plus ces micropolluants organiques que la silicalite et la zéolite bêta utilisées.

Dans un autre laboratoire, Jiang et al. [12] ont montré qu'une montmorillonite commerciale de type Aldrich intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA) adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo-montmorillonites et inorgano-montmorillonites (COIM et CIM) préparées à base du même précurseur.

Pour leur part, Wu et al. [107] ont étudié l'adsorption du phénol sur certains complexes de type COIM préparés préalablement et ont confirmé, une fois de plus, le caractère très hydrophobe de ces nouveaux supports argileux solides.

Tan et al. [108], quant à eux, ont modifié une montmorillonite en l'intercalant mixtement par les polycations d'aluminium et de chitosane qu'ils ont utilisé dans la réaction de certains ions métalliques en solution.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990, à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités sur la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) de natures différentes. L'application de ces supports innovants a été orientée principalement dans le domaine de la dépollution des eaux par adsorption, aussi bien, dans des systèmes discontinus qu'en continu en mode dynamique sur lit fixe.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes de type montm- $Al_x(OH)_y$ et montm- $Al_x(OH)_y$ -tensioactifs cationiques ont été publiés. Par la suite, plusieurs autres matrices, selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et du tensioactif cationique (CTAB ou CTAC) ont été préparées et testées dans l'adsorption de plusieurs composés organiques hydrosolubles.

Nous signalons à ce passage que le choix de titane comme agent intercalant vise un double objectif. Aujourd'hui, il est connu que le titane sous sa forme oxyde TiO_2 associé à la lumière ultra-violette accélère le processus de photodégradation des molécules aromatiques. De plus, les polycations à base de titane, plus volumineux, permettent également d'obtenir des argiles à piliers de titane à microporosité très importante et à fortes acidités de surface.

Du point de vue utilisation, les différentes matrices COIM préparées, se sont avérées très efficaces vis-à-vis de tous les micropolluants organiques utilisées notamment envers les composés phénoliques [9-11], colorants [3, 13, 14, 15] et pesticides [16, 17].

A ce titre, plusieurs autres travaux relatifs à l'emploi de ces complexes COIM ont été effectués. En effet, Bouras et al. [16] ont réalisé une étude sur l'adsorption du diuron et ses métabolites sur plusieurs types de supports COIM à piliers de titane Ti(IV), de fer Fe(III), et d'aluminium Al(III). Dans cette étude, le pH et la nature des molécules étudiées, en termes de structure, solubilité et de polarité, ont été mis en évidence.

En 2008, Boufatita et al. [109] ont modifié une montmorillonite algérienne avec certains composés organiques associés au tellurium, de type di-p-anisyltelluritrichloride-MM ($CH_3OPhTeCl_3$ -MM), bi-phenyltelluride-MM (MM- Ph_2Te)

octadecyltrimethylammonium- MM (ODTMA-MM), tétrabutylammonium-MM (TBA-argile) et cetylpyridinium-MM (CP-MM).

Tous les supports préparés ont été utilisés comme adsorbants envers certains micropolluants chlorophénolés et pesticides.

Arrivés à ce stade de notre recherche bibliographique, nous pensons qu'il est utile de présenter dans le chapitre 2, l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires de couple (adsorbat/co-adsorbat) en tant que méthodes utilisés dans traitement des eaux polluées.

CHAPITRE 2

ADSORPTION

2.1. Définition

L'adsorption est un processus complexe au cours duquel des molécules d'adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide poreux appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

❖ **Adsorption physique**

Il existe entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de Van der Waals englobant des formes distinctes d'interactions.

- ✓ Les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom)
- ✓ Les interactions entre un dipôle induit (forces de Debye)
- ✓ Les forces de dispersion (forces de London)

Généralement la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 kJ.mole⁻¹.

❖ **Adsorption chimique**

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est complète lorsque tous les sites actifs présents à la surface établissent des liaisons avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

- une liaison purement ionique ;
- une liaison covalente ;

L'adsorption chimique se base sur des forces de natures covalentes, dont les effets sont souvent irréversibles ayant des énergies de 40 et 400 kJ.mole^{-1} .

2.2. Cinétique et mécanisme mise en jeu

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la Figure 2.1, ci-après:

a) Diffusion externe du soluté : Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

b) Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : Elle a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules diffusent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion qui regroupent plusieurs phénomènes de migration.

c) Diffusion moléculaire : Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux.

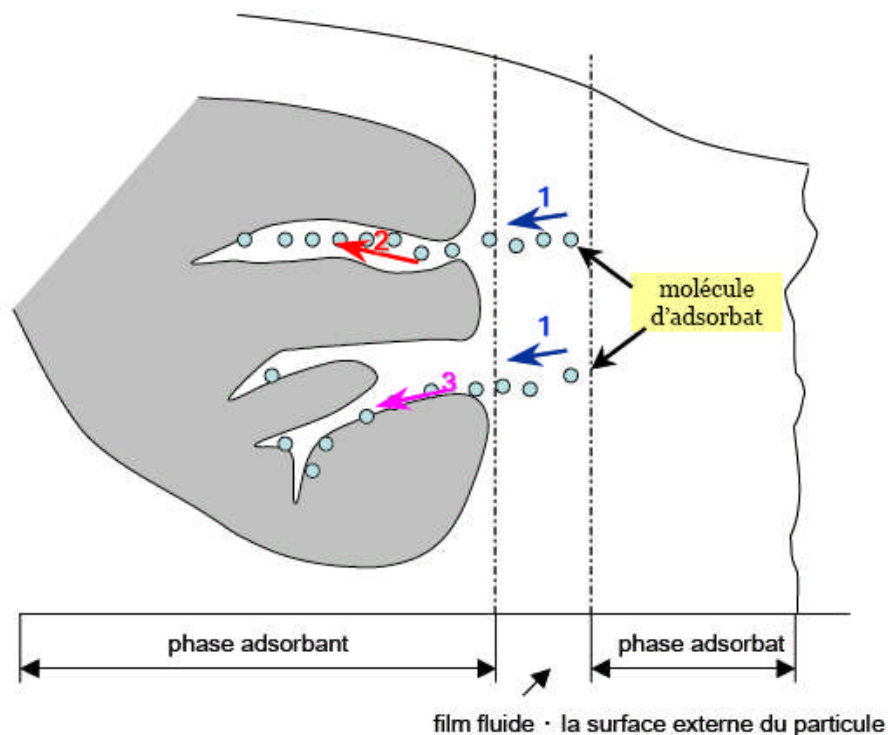


Figure 2.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [13]

- 1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ;
- 3 -Diffusion de surface

2.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existante, à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène d'adsorption dans certaines conditions.

Le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution reste la forme la plus courante du système adsorbat/adsorbant.

2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Brunauer et al. a classé les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un support adsorbant en cinq types généraux [110] :

- **Type 1** (Type de Langmuir) : La forme hyperbolique de la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

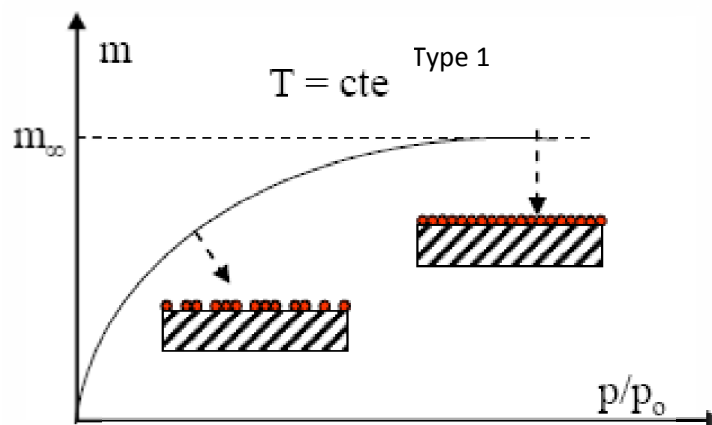


Figure 2.2 : Isotherme de type 1 [13].

Où les paramètres suivant représentent :

P : la pression partielle

P_0 : la tension de vapeur du soluté,

p/p_0 : l'activité ou saturation relative du soluté.

- **Type 2** (Type sigmoïde) : La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. Dans ces conditions, la première partie de la courbe correspond à une

adsorption monomoléculaire suivie par la formation d'une ou plusieurs couches multimoléculaires d'épaisseurs indéfinies.

- **Type 3** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Dans ces conditions, l'adsorption est préférentielle et en multicouches.

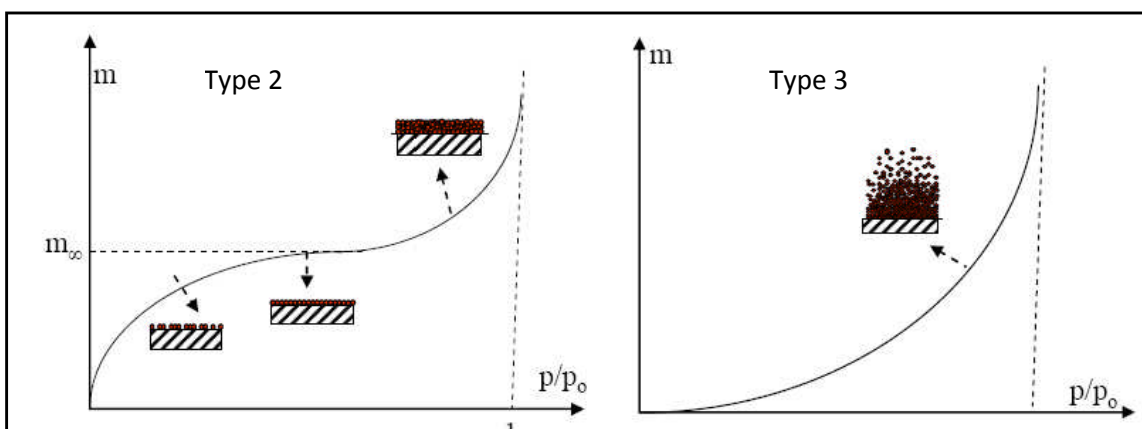


Figure 2.3 : Isothermes de types 2 et 3 [13].

- **Type 4** : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de fluide atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire. Le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de tous les pores capillaires.
- **Type 5** : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Ainsi donc, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

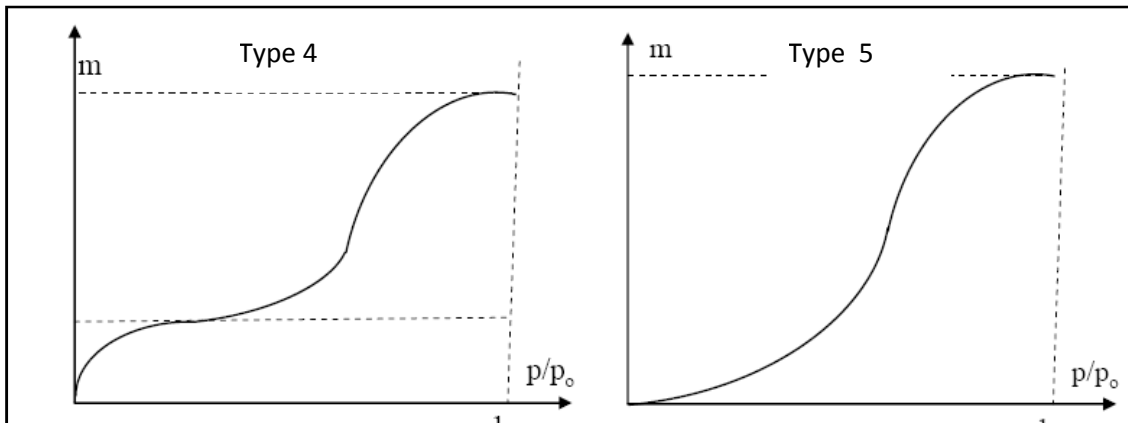


Figure 2.4 : Isothermes de types 4 et 5 selon Brunauer et al. [13].

Pour l'adsorption en systèmes monocomposés simple en solution aqueuse, on distingue quatre classes principales selon Giles et al :

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals,
- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [111].

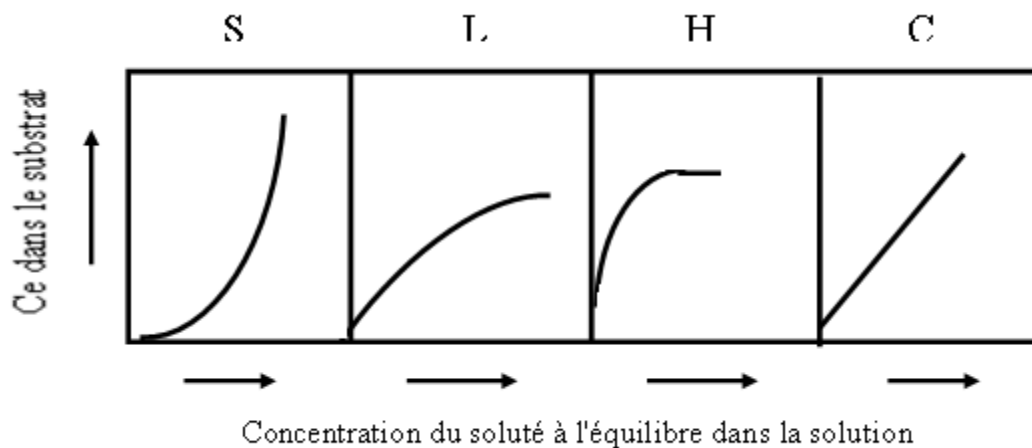


Figure 2.5: Différents types d'isothermes selon Giles et al. [111].

2.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres pouvant affectés l'adsorption d'une substance sur un support sont les suivants :

1. Nature de l'adsorbat

a). Solubilité

D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Aussi, d'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série linéaire.

b). Polarité

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

2. pH

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

3. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale.

4. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température allant de 5 à 20 °C.

5. Nature de l'adsorbant

a). Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie davantage sa porosité totale.

b). Porosité

Elle est liée à la taille des pores et reflète la structure interne des adsorbants poreux.

2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature scientifique pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution [112].

2.5.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation suivante ;

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \dots\dots\dots (2.1)$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_f : constante relative à la capacité d'adsorption

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en mg.L⁻¹)

Q_e: quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en mg.g⁻¹)

La constante « n », donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n (0,1 < n < 0,5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que celles les plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5 < n < 1) ou faible (n > 1). La constante « n » est très souvent remplacée par « 1/n » qui désigne aussi le facteur d'hétérogénéité [113].

2.5.2. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir (eq .2.2) est le plus simple. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène où chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat. Dans ce modèle, l'équation est réversible puisque le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal à celui de molécules qui la quittent [114].

$$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \dots\dots\dots (2.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg.g⁻¹)

Q_{max} : quantité maximale d'adsorption après extrapolation (mg.g⁻¹)

K : constante d'équilibre de l'adsorption (L.mg⁻¹)

C_e: concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg.L⁻¹)

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan

2.5.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich est une généralisation des deux isothermes (Freundlich et Langmuir) [115].

$$Q = \left(\frac{b \times Q_m \times C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + b \times C_e^{\frac{1}{n}}} \right) \dots\dots\dots (2.3)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q: capacité d'adsorption (mg.g^{-1}).

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

b ($1.\text{mg}^{-1}$), n: deux paramètres du modèle.

C_e : concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Il est à noter que le modèle (Langmuir-Freundlich) demeure le plus adapté pour caractériser l'équilibre d'adsorption en tenant compte des distributions homogènes et hétérogènes des surfaces spécifiques de l'adsorbant quelque soit la concentration de l'adsorbat.

2.5.4. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich- Peterson à trois paramètres a, b et B obéit à la relation suivante [112]:

$$Q = \left(\frac{a \times C_e}{1 + b \times C_e^B} \right) \dots\dots\dots (2.4)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q: capacité d'adsorption du soluté (mole.g^{-1}).

C_e : capacité finale du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1})

a: ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$), b ($\text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$).

B: exposant compris entre 0 et 1.

2.6. Adsorption compétitive en mélanges binaires

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet, survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant. Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intraparticulaire ; l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interactions entre les différents solutés qui pourraient s'élaborer durant les étapes de la diffusion à la surface du solide.

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbats dans les systèmes en mélanges binaires, plusieurs travaux sur les charbons actifs en poudre (CAP) ont été réalisés.

En définitive, étudier l'adsorption sur CAP de plusieurs co-adsorbats revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chaque soluté lorsqu'il est utilisé seul. En mélange par contre, il y a possibilité de compétition entre ces deux solutés mis en présence envers des sites d'adsorption similaires ou voisins du charbon, générant ainsi une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule.

Yaacoubi et al. [116] en 1991 ont étudié les effets de certains composés organiques tels que les alcools aliphatiques linéaires sur l'adsorption du dodécylsulfate de sodium (tensioactif anionique) sur un charbon actif en poudre commercial (CAP). Il a été montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires induit une inhibition de l'adsorption de ce tensioactif qui est d'autant plus accentuée que la longueur de la chaîne carbonée des alcools est importante. De plus, la solubilité de l'adsorbat joue un rôle prépondérant lors de l'adsorption sur charbon

actif. Plus la solubilité est grande (adsorbat hydrophile) et plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et donc plus l'adsorption est faible.

La présence de composés aromatiques comme le phénol n'entraîne aucune gêne dans l'adsorption du tensioactif. Par contre, l'ajout du 2-naphtol au tensioactif induit une inhibition réciproque de l'adsorption de ces deux composés. En conséquence, il a été déduit l'existence d'une compétition entre ces deux composés vis-à-vis d'un certain nombre de sites communs à la surface du charbon.

Manole et al. en 2007 [117] ont examiné séparément l'adsorption et l'oxydation dans le traitement du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), des polluants peu biodégradables seuls et en mélange. L'oxydation a d'abord été étudiée en mode discontinu puis en mode continu en réacteur à lit fixe ascendant (lit noyé) et descendant (lit ruisselant).

Les isothermes d'adsorption sur charbon actif vierge, obtenues après oxydation catalytique, ont été obtenues à deux températures (ambiante et 150 °C). En mélanges binaires, il a été constaté l'adsorption très préférentielle du 4AHB par rapport au phénol.

Les travaux de Shaobin W. et Ariyanto [113] sur l'adsorption compétitive du couple (colorant malachite/Pb) sur les zéolites naturelles ont permis de mettre en évidence l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. En effet, les auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption de chaque monocomposé simple (Pb ou malachite) est de premier ordre. De plus, l'adsorption est de type diffusionnelle à une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le malachite. En système binaire du couple (Pb/malachite), le Pb semble avoir une affinité sélective envers les zéolites par rapport au malachite.

Dans le même contexte, Barka et al. [118] en 2006 ont réalisé une étude comparative de l'adsorption en régime statique de trois colorants textiles (bleu de méthylène, jaune basique et JK2R) sur du phosphate naturel et un charbon actif. Les résultats expérimentaux montrent que les cinétiques d'adsorption sur le charbon

actif sont plus rapides que celles obtenues sur le phosphate avec des rendements considérables.

De leur côté, B. Noroozi et al. [119] en 2007 se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de deux colorants cationiques sur un charbon actif granulé. Ces auteurs ont constaté que, l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux pour les systèmes contenant le bleu basique 41. Par contre, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du rouge basique 18 et du bleu basique 41.

En étudiant l'adsorption des matières organiques naturelles sur un charbon actif commercial, Fadi Elmardini en 2008 [120] a obtenu des isothermes d'adsorption ayant des allures particulières (quatre types différents) qu'il les a exploités grâce à l'emploi du modèle IAST.

Meral Turabik en 2008 [121] a étudié l'adsorption en mélanges binaires de deux colorants [rouge basique 46 (RB46)/jaune basique 28(JB28)] sur une bentonite. Celle-ci a montré une affinité plus élevée plutôt pour le RB46 que pour le JB28

De leur côté, Anirudhan et al. [122] (2008) ont réalisé des tests d'adsorption compétitive dans un système de trois colorants (vert de malachite (VM), bleu de méthylène (BM) et cristal violet (CV) sur un support adsorbant composé de polyacrylamide/bentonite modifié par amine et l'acide humique (Ha-Am-Paa-b). L'adsorbant polyacrylamide/bentonite (Paa-b) a été préparé par polymérisation intercalaire d'acrylamide avec une bentonite-Na en présence de N,N-méthylènebisacrylamide (en tant qu'agent de réticulation) et du hexaméthylènediammine (comme propagateur). Par la suite, l'adsorbant Paa-b a été traité avec l'éthylènediammine..

En systèmes monocomposés simples, cet adsorbant s'est comporté comme un échangeur cationique avec des taux de réduction de colorant de l'ordre de 99 %. En systèmes binaires, les données d'isothermes expérimentales ont été effectuées pour évaluer les effets de compétition.

Qi Kang et al. en 2009 [123] ont utilisé une bentonite modifiée par le poly(diméthylamine epichlorohydrin) pour éliminer certains colorants anioniques de type (Direct Fast Scarlet, éosine Y et réactive Violet K-3R). L'étude a porté sur des systèmes monosolutés simples, binaires et ternaires à base de ces trois colorants.

De façon globale, toutes ces études ont montré que les co-adsorbats pour les différents couples (adsorbat/co-adsorbat) en mélanges binaires étudiés, se sont avérés très compétitifs par rapport aux adsorbats principaux.

Pour leur part, Vimal et al. [124] ont étudié l'adsorption compétitive des ions de cadmium (Cd (II)) et le nickel (Ni (II)) en solution aqueuse, sur la cendre de balle de riz (RHA). Ils ont montré que, les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires de-RRS obéissent à l'ordre suivant ; Cd (II) > Ni (II). Dans cette étude, le modèle de Freundlich s'est avéré le plus adapté pour représenter les paramètres des isothermes d'équilibres binaires.

Récemment, en 2010, Eftekhari et al. [125] ont effectué des études thermodynamiques et cinétiques sur l'adsorption compétitive du bleu de méthylène (BM) et rhodamine (RB) sur les adsorbants de type AIMCM-41. Les tests d'adsorption de ces solutés ont été réalisés dans les systèmes simples et binaires. Dans les systèmes simples, le support AIMCM-41 adsorbe des quantités plus élevées de MB que le RB. Dans le système binaire (BM/RB), il a été montré qu'il existe de fortes réductions dans les rétentions de ces deux solutés montrant ainsi les effets de compétition adsorbat/co-adsorbat dans les systèmes en mélange.

De leur côté, Andrian tsiferana et al. [126] se sont intéressés à étudier l'adsorption en mélange du couple (phénol/Acide p-hydroxy benzoïque) sur un charbon actif commercial. Ces auteurs ont estimé que l'adsorption des molécules de phénol reste limitée à cause de la diffusion plus au moins dans les pores alors que celles de l'acide p-hydroxy benzoïque présente une adsorption plus intense.

Bouras et al. [19] ont examiné, pour leur part, les effets des acides humiques (AH) sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur trois complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) à base d'aluminium, de fer et de titane. Dans cette étude, les effets du pH ainsi que ceux du rapport molaire PCP/AH ont été examinés et optimisés. Dans les différents systèmes binaires étudiés, il a été constaté que la présence des macromolécules AH gêne considérablement l'adsorption des molécules de PCP sur ces COIM.

Très récemment, Cybelle Morales Futralan et al. [127] ont effectué une étude comparative sur l'adsorption compétitive des éléments Cu (II), Ni (II) et Pb (II) à l'aide de chitosane immobilisé sur une bentonite (CHB). Les résultats obtenus ont montré des diminutions dans les rétentions de chaque élément lorsqu'il est utilisé en mélanges binaires par rapport à celles obtenues dans les systèmes monosolutés simples.

Récemment, Zermane et al. [14] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitro-phénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Ils ont montré que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes monocomposés simples, il a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4-NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4-NP notamment pour des rapports JB28/4-NP élevés.

En définitive et à travers les différentes études de la littérature scientifique, il est clair que l'ajout d'un co-adsorbant dans le mélange binaire réduit la rétention du soluté principal à travers des phénomènes de compétition. Ces effets compétitifs auront lieu entre les différents adsorbats vis-à-vis des mêmes sites actifs de l'adsorbant.

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

3.1. Introduction

L'objectif fondamental de cette étude est de tester et évaluer l'adsorption en mélanges binaires (adsorption compétitive) en utilisant une argile algérienne modifiée par le titane et co-adsorbée par un tensioactif cationique.

Dans ce contexte, la démarche suivie pour aboutir à l'objectif assigné se résume d'abord à préparer le support adsorbant envisagé.

Par la suite, des essais d'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du couple (adsorbat/co-adsorbat) sont effectués.

Les différents résultats obtenus seront modélisés en utilisant quelques modèles mathématiques adéquats afin d'accéder aux paramètres de chaque modèle ciblé.

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Purification de la bentonite

La préparation de matrice adsorbante à base d'une bentonite naturelle algérienne nécessite d'abord une purification de cette terre argileuse, suivie d'un traitement chimique. Dans cette étude, nous avons choisi de traiter une argile homoionisée par une solution pontante à base de titane préparée préalablement puis par une solution de bromure de cetyl trimethyl ammonium afin d'obtenir des complexes organo-inorgano argileux COIA hydrophobes et organophiles.

Toutes les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 3.1 suivant : [128]

Tableau 3.1: Caractéristiques chimique de la bentonite brute utilisé
(% 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.

Le procédé de purification comprend les étapes suivantes :

- 1- **Dispersion:** L'argile dispersée dans l'eau distillée (1000 g de bentonite brute dans 20 L d'eau distillée ; 5 % p/p) est soumise à une agitation pendant 8 heures afin d'assurer une bonne homogénéisation puis laissée au repos pour la décantation pendant une durée de 24 heures.
- 2- **Homoionisation sodique :** Elle est effectuée grâce à plusieurs traitements successifs par une solution de chlorure de sodium (1M) afin de s'assurer de l'échange maximal des cations de natures diverses par des cations de sodium (Na⁺).
- 3- **Lavage de la montmorillonite sodique:** La bentonite sodique obtenue après l'homoionisation sodique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès des ions chlorures encore présents dans la suspension. Le procédé consiste à mettre la suspension montmorillonitique obtenue dans des éprouvettes de 2 litres et les laisser se décanter pendant 8 h.
- 4- **Récupération de la fraction granulométrique inférieure à 2 µm:** Dans le but d'éliminer les phases cristallines (quartz, calcite,..., etc.) de la bentonite brute et de la rendre homoionique par les ions Na⁺, nous avons procédé à une purification qui permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de

tailles inférieures à 2 micromètres. La fraction montmorillonitique, dont la taille inférieure à 2 μm , a été siphonnée par aspiration à l'aide d'une pipette « ROBINSON-Kohn», à hauteur 8 cm, jusqu'à l'épuisement total de la quantité de la montmorillonite contenue dans ces éprouvettes.

Enfin les sels résiduels ont été éliminés par dialyse. Les suspensions de montmorillonite sont mises dans des sacs perméables immergés dans des béciers remplis avec de l'eau distillée ; celle-ci est changée toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

La montmorillonite homoionique sodique obtenue est symbolisée dans la suite de notre travail par montm-Na. Elle est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours.

3.2.2. Préparation de solution pontante et pontage

3.2.2.1. Solution pontante de polychlorure acide de titane (PCBT)

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution intercalante à base de titane désignée par PCBT et fournissant des polycations de titane de type Ti_xH_y .

Le procédé de préparation de la solution PCBT consiste à mélanger rapidement et sous une forte agitation un volume (V) de l'isopropoxyde de titane pure ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{H}_7\text{O})_4$) par un volume (V) d'une solution d'acide chlorhydrique 1M (HCl 37 %) afin d'absorber les vapeurs dégagées. Le mélange résultant est soumis à une dilution progressive par l'eau distillée jusqu'à l'obtention des paramètres ci-après déjà optimisés antérieurement [128]:

- Rapport molaire : $\text{H}^+/\text{Ti} = 1,2$
- Concentrations finale $[\text{PCBT}]_f = 0,82 \text{ mole.L}^{-1}$
- Temps de vieillissement : 3 heures.

Tableau 3.2: Caractéristiques de solution pontante préparée [66]

	Désignation
Solution pontante	PCBT
polycation de titane	TixHy
Rapport molaire	$H^+/Ti = 1,2$
Concentration finale $[Ti]_f$ (mole.L-1)	0,82
Temps de vieillissement (h)	3h

3.2.2.2. Synthèse du complexe inorgano-montmorillonoite à base de titane

Le procédé de préparation de cette matrice consiste à bien homogénéiser, pendant une durée d'une heure, une suspension de montm-Na (0,5 % p/p). Celle-ci est titrée par la suite, goutte à goutte, par la solution pontante PCBT sous agitation rapide et permanente selon les conditions optimisées antérieurement ($H^+/Ti = 1,2$; $Ti/montm-Na = 40 \text{ mmoles.g}^{-1}$) [11, 66].

A la fin de la titration, la suspension montmorillonitique ainsi obtenue est laissée encore en contact avec la solution pontante pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion des polycations TixHy dans les espaces interlamellaires du précurseur montm-Na.

Après plusieurs lavages à l'eau distillé et filtration sous vide, le complexe inorgano-montmorillonite CIM est séché dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures et protégé contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils. Le complexe CIM est symbolisé dans la suite de notre travail par montm-TixHy

3.2.2.3. Synthèse du complexe organo-inorgano-montmorillonite COIM

a) Solution de cétyle triméthyl-ammonium de bromure (CTAB)

Dans cette partie, nous avons traité une suspension du complexe montm-TixHy par le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTAB) ; un tensioactif cationique dont les caractéristiques sont dressées dans le Tableau 3.3 suivant :

Tableau 3.3 : Caractéristiques du tensioactif utilisé

Formule chimique	$C_{19}H_{42}BrN$
Masse molaire	$364,45 \text{ g.mol}^{-1}$
Apparence	Poudre blanche
Point de fusion	$237-243 \text{ }^{\circ}\text{C}$
concentration micellaire critique	$0,89 \cdot 10^{-3} \text{ mole.L}^{-1}$
Symbole	CTAB
Nom	cétyle triméthyle ammonium de bromure

La solution est préparée en dissolvant 2 g de CTAB solide dans un litre d'eau distillée est réagitée de nouveau avant chaque utilisation.

b) Préparation du complexe COIM

Le procédé de la co-adsorption de molécules de cétyle triméthyle ammonium de bromure sur le support montm-TixHy (0,5 % p/p) préparée consiste à bien homogénéiser, grâce à une agitation mécanique, cette suspension CIM. Celle-ci est titrée, par la suite, par une solution de CTAB selon le rapport CTAB/CIM choisi ($\text{CTAB/montm-TixHy} = 10 \text{ mmol.g}^{-1}$) à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de $8,1 \text{ mL.mn}^{-1}$.

A la fin de la titration, l'agitation du mélange est poursuivie encore pendant 3 heures afin de s'assurer d'une bonne insertion des molécules CTAB. La suspension finale obtenue est filtrée puis lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparaît sous forme de mousse.

Le complexe organo-inorgano-montmorillonite (COIM) obtenu symbolisé par montm-TixHy-CTAB est séché à $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures, broyé puis conservé dans un flacon sombre à l'abri des éventuelles contaminations par les produits chimiques volatils.

Globalement, l'organigramme suivant (Figure 3.1), présente les différentes étapes utilisées dans la préparation de notre support adsorbant montm-TixHy-CTAB désigné aussi par (COIM).

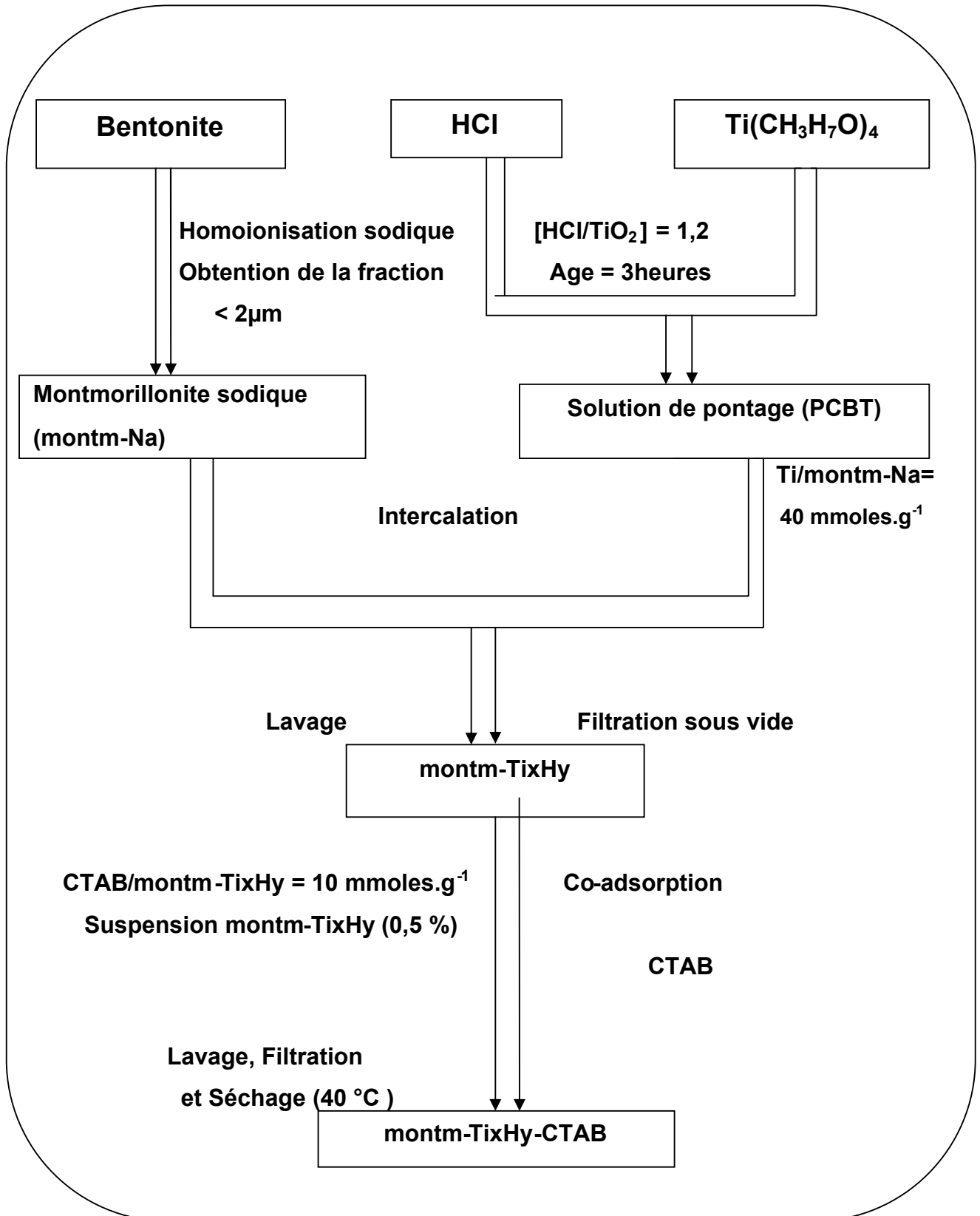


Figure 3.1 : Description schématique du protocole de préparation de l'adsorbant COIM

3.3. Méthodes et techniques de caractérisation

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

La spectroscopie IRTF a été effectuée dans le seul but de suivre les évolutions de certaines bandes caractéristiques des différentes matrices argileuses ainsi que les produits néoformés sous formes d'oxyde de titane (rutile et/ou anatase). Ces derniers pourraient, en effet, se former lors de l'opération de l'intercalation du précurseur montm-Na par la solution intercalante PCBT.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformé de Fourier de marque Shimadzu type 8900. Il est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel localisé pour l'acquisition et le traitement des résultats dans le domaine exploré s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les échantillons destinés à la caractérisation par IRTF sont d'abord séchés puis conditionnés sous forme de dispersions dans des pastilles transparentes de KBr (1/200 en poids).

3.4 : Application à l'adsorption

3.4.1. Choix des adsorbats

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité que possède la matrice adsorbante (montm-TixHy -CTAB) dans l'adsorption en mélanges binaires, nous avons choisi deux colorants cationiques commerciaux hydrosolubles largement utilisés dans les industries de textile et de la tannerie. Ces produits sont le jaune basique 28 (JB28) et le vert malachite (VM).

Le choix de ces micropolluants a été stimulé, non seulement par le fait de leurs caractères nocifs pour l'environnement, mais également, par la facilité de leurs dosages en milieu aqueux.

En systèmes monocomposés simples, ces deux solutés (JB28 ou VM) sont d'abord étudiés séparément.

Les études cinétiques d'adsorption ont été obtenues à différents pH en choisissant deux concentrations différentes (15 et 100 mg.L⁻¹).

Dans les systèmes en mélanges binaires (seconde partie de cette étude), nous avons étudié l'adsorption compétitive du couple (JB28 / VM) à différents rapports molaires $r = \text{JB28/VM}$ et concentrations initiales.

Les isothermes d'adsorption obtenues ont été modélisées selon les cas par quatre modèles issus de la recherche bibliographique notamment ceux de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson.

3.4.2. Caractéristiques des colorants étudiés

3.4.2.1. Jaune basique (JB28)

Le jaune basique, dont la formule chimique est présentée ci-dessous (Figure 3.2), est un colorant qui appartient à la famille des colorants cationiques. Il est très utilisé dans l'industrie textile. Du point de vue chimique, il se dissocie partiellement dans une solution aqueuse en libérant des charges positives. C'est un acide faible et possède un pKa égal à 10.

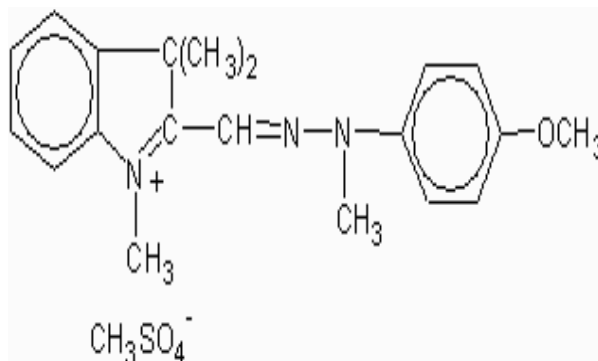


Figure 3.2 : Structure du jaune basique (JB28) utilisé .

3.4.2.2. Vert de malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.

Le vert malachite présente la structure suivante :

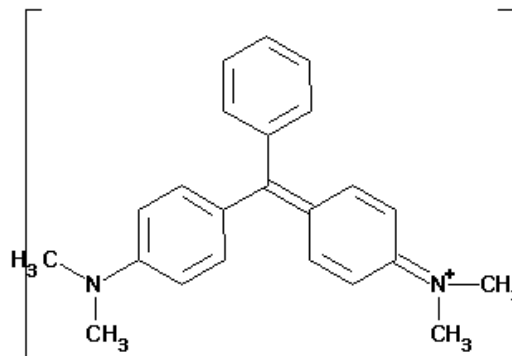


Figure 3.3 : Structure du vert malachite utilisé.

Le Tableau 3.4 suivant présente les différentes propriétés chimiques des deux colorants utilisés:

Tableau 3.4 : Propriétés physico-chimique des deux colorants utilisés

Colorant	Masse molaire (g.mole⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	S (g. L⁻¹)
JB28	433	458 (d)	~10	40

VM	419,58	616 (d)	10	110
----	--------	------------	----	-----

d : déterminée dans cette étude

3.4.3. Préparation des solutions

Etant donné le nombre important de tests et mesures à effectuer sur la matrice adsorbante COIM à base de titane et en tenant compte de l'examen de certains paramètres (notamment l'influence du pH, la concentration initiale, le rapport JB28/VM), les solutions mères des deux colorants JB28 et VM sont préparées en grandes quantités et placées à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Les deux concentrations initiales choisies C_0 (15 et 100 mg.L^{-1}) sont inférieures aux limites de solubilités de ces deux produits.

3.5. Méthode de dosage

➤ Spectrophotométrie UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est un appareil de marque « SCHUMADZU 1700 pharma pec ». Les solutions sont dosées aux longueurs d'ondes maximales appropriées (458 nm pour le JB28 et 616 nm pour le VM) en utilisant une cuve de quartz d'épaisseur 1 cm. Ces longueurs d'ondes sont obtenues directement par un balayage automatique dans l'intervalle 200 à 800 nm.

Cette méthode rapide et reproductible permet d'effectuer des analyses immédiates et fiables des échantillons étudiés. Ces derniers sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements afin d'éviter d'éventuelles photodégradations.

3.6. Etalonnage des solutions

Pour effectuer l'étalonnage, nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

La détermination de la concentration de l'adsorbat est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \varepsilon \cdot C \cdot L \dots\dots\dots 3.1$$

Où les paramètres suivants représentent :

A : densité optique

ε : coefficient d'extinction molaire spécifique du soluté (cm^{-1})

L : l'épaisseur de la cellule optique (1cm)

C : la concentration du soluté (mg.L^{-1}).

L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en soluté variant de 1 à 100 mg.L^{-1} .

Au préalable, des courbes d'étalonnage de chaque micropolluant ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque adsorbat. Elles sont données dans la partie Annexe.

3.7. Etude de l'adsorption

3.7.1. Systèmes monocomposés simples

3.7.1.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention à la surface de l'adsorbant.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités retenues de l'adsorbat choisi (jaune basique et/ou vert de malachite) depuis sa mise en contact jusqu'à l'obtention de l'équilibre adsorbant-adsorbat. Les concentrations en micropolluant ainsi que les masses de l'adsorbant utilisées sont toutes identiques.

Les tests consistent à mélanger dans des flacons tous identiques de capacité 250 mL des suspensions d'adsorbant montm-TixHy-CTAB ($m = 100 \text{ mg}$) avec des volumes de 100 mL de chaque micropolluant (JB28 ou VM). Ceux-ci sont agités avec

des mouvements d'oscillation (250 cps/mn) grâce à un secoueur de type « Edmund Buhler GmbH SM-30 »

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis entre 5 mn et 24 heures puis filtrés sur des membranes Sartorius de porosité 0,45 μm (nitrate de cellulose). Pour chaque prélèvement, les mesures de l'absorbance sont effectuées à la longueur d'onde appropriée. Le suivi des pH finaux est réalisé par un pHmètre de type HANNA instruments pH211 préalablement étalonné.

3.7.1.2. Isothermes d'adsorption

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de petits flacons de capacité 250 mL. L'opération consiste à mélanger des masses d'adsorbant allant de 5 à 100 mg avec les mêmes volumes d'adsorbat (100 mL de JB28 ou VM). Les expériences ont été effectuées à deux concentrations initiales différentes (15 et 100 mg.L^{-1}) et à deux pH (pH=3 et pH=6).

L'étude a été effectuée à température ambiante pendant un temps de contact moyen de 24 heures. Celui-ci étant jugé suffisant pour attendre l'équilibre adsorbant-adsorbat. Au-delà de ce temps de contact, tous les échantillons ont été filtrés sur des membranes de nitrate de cellulose Sartorius (porosité 0,45 μm) puis analysés par UV-VIS à la longueur d'onde maximale appropriée. Les résultats utilisés, pour chaque prélèvement représentent la moyenne arithmétique de deux à trois mesures

Les concentrations résiduelles de chaque adsorbat étudié à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies à différents pH. Le suivi des pH finaux de ces différentes suspensions a été réalisé par un pH mètre (modèle HANNA instruments pH211).

3.7.1.3. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé sur l'adsorbant. La quantité de produit adsorbée est exprimée en mg de soluté par

gramme de solide adsorbant. L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe: $Q_{ad} = f(C_e)$ pour les deux concentrations 15 et 100 mg.L^{-1} selon l'équation suivante :

$$Q_{ad} = (C_0 - C_e) \cdot V/m \dots \dots \dots (3.2)$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q_{ad} : quantité de colorant par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

3.7.2. Etude de l'adsorption compétitive dans le mélange binaire

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet survenir des interactions compétitives entre les deux colorants qui vont modifier les performances du support montm-TixHy-CTAB utilisé.

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbat dans l'adsorption de chaque colorant (JB28 et VM) sur notre support adsorbant, nous avons étudié d'abord les cinétiques d'adsorption puis les isothermes d'adsorption dans le mélange binaire (JB28/VM). Dans ce volet, nous avons examiné les influences de certains paramètres liés essentiellement au pH, au rapport adsorbat/co-adsorbat et à la concentration initiale qui pourraient mettre en évidence les effets de compétition.

3.7.2.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont effectuées en mélangeant des suspensions de 100 mL de mélange binaire (JB28/VM) avec des masses de 100 mg d'adsorbant (montm-TixHy-CTAB) pour un rapport massique ($r = \text{JB28/VM} = 1$).

Pour ces deux concentrations étudiées, nous avons utilisé les mêmes conditions que celles utilisées dans le procédé relatif aux systèmes monocomposés simples présenté antérieurement.

Les agitations sont réalisées avec le même secoueur «Edmund Buhler GmbH SM-30 » à 250 cps/mn.

3.7.2.2. Isothermes d'adsorption

Dans cette partie de notre travail, nous avons jugé utile d'étudier certains paramètres notamment le rapport $r = \text{JB28/VM}$ (r allant de 1/3 à 3), la concentration en adsorbat et le pH initial de la solution.

Pour l'établissement des différentes isothermes d'adsorption, en systèmes binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples.

3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples a été effectuée en appliquant quatre modèles (Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson). Les résultats ont été obtenus grâce à l'emploi du logiciel STATISTICA.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Caractérisation par infrarouge IRTF

L'analyse spectroscopique infra-rouge IRTF des différentes argiles préparées nous a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans ces supports.

Les spectres IRTF obtenus sont présentés dans la Figure 4.1. Ci-après.

L'examen de ces spectres IRTF montre que les différentes argiles préparées présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la phase smectitique avec quelques modifications apportées par l'intercalation des polycations à base de titane.

Des produits néoformés sous forme d'oxydes de titane ont été détectés en coexistence avec le support montm-TixHy.

De façon globale, l'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit [12] :

- La bande intense dans les échantillons montm-Na et montm-TixHy située aux environs de 3400 cm^{-1} est attribuée à la liaison O-H du groupement hydroxyle de l'eau. Cette bande est fortement atténuée dans l'argile montm-TixHy-CTAB, confirme par là, les grandes propriétés hydrophobique des ces matrices COIM.

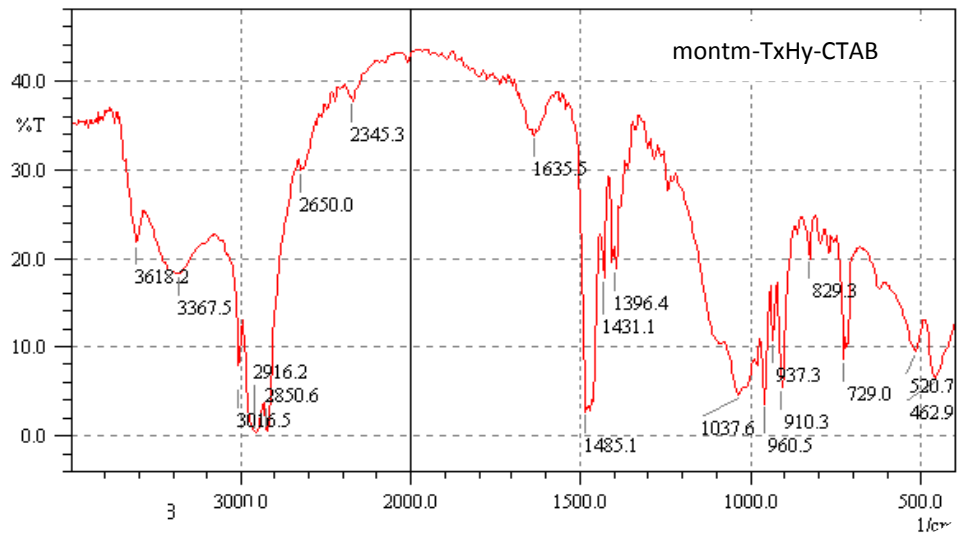
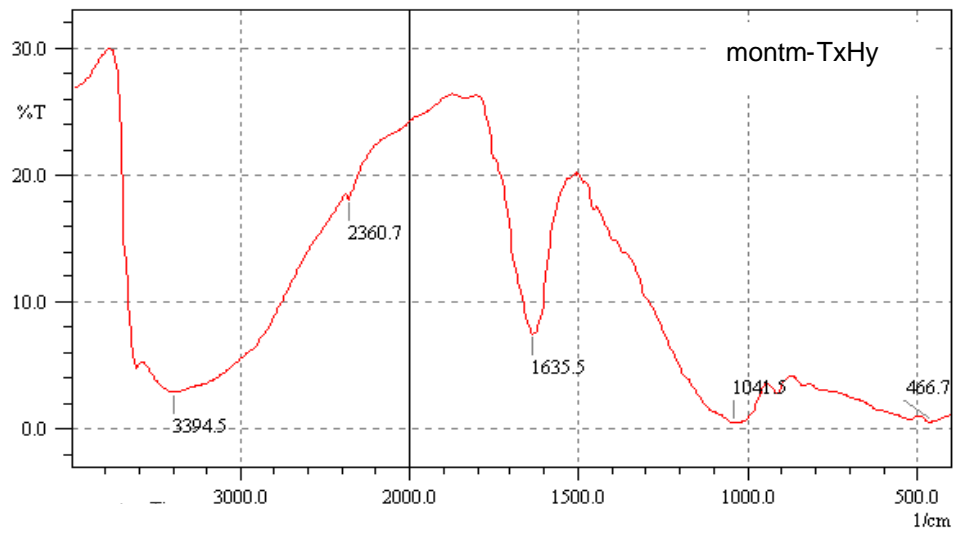
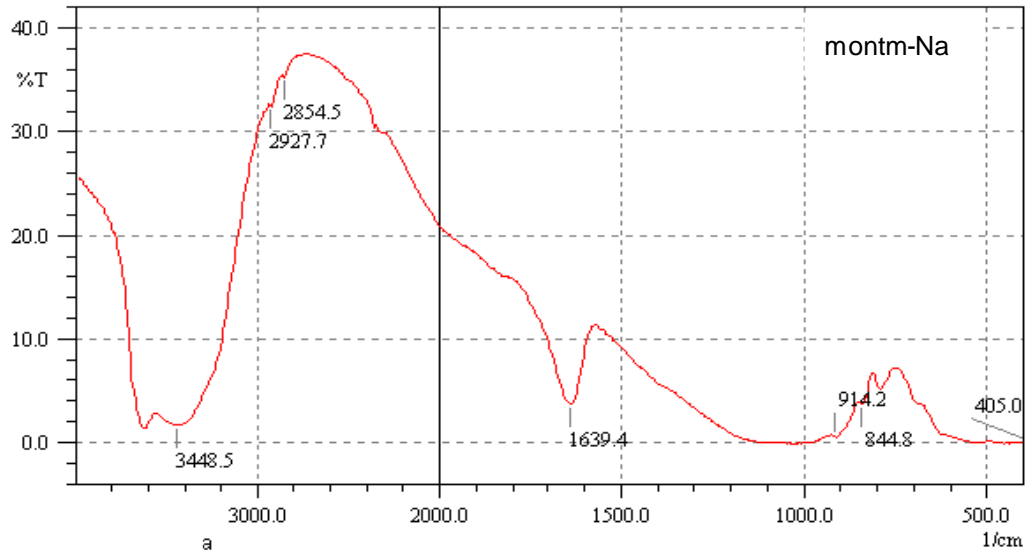


Figure 4.1 : Spectres IRTF de l'argile montm-Na, de l'argile modifiée montm-TixHy et montm-TixHy-CTAB

- Les épaulements situés à 3600 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (montm-Na), elle est située vers 914 cm^{-1} .
- Les bandes situées à 520, 460 et 404 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiO-Al, SiO-Mg et SiO-Fe.

Sur la Figure montm-TixHy-CTAB, nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons COIM, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de CTAB dans les argiles pontées COIM. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule.

- La bande située vers 2800 cm^{-1} (entre 2600 et 3016 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$.
- La bande située vers 2916 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$.
- Les bandes caractéristiques de la liaison C-N du tensioactif, inexistante dans les supports montm-Na et montm-TixHy se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} .
- Les bandes situées entre (1400 et 1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 situés à 1480 cm^{-1} , elles aussi absentes dans les supports montm-Na et CIM.

4.2. Adsorption dans les systèmes monocomposés simples

Les résultats obtenus dans cette partie permettent d'évaluer l'efficacité de ce support adsorbant (montm-TixHy-CTAB) vis-à-vis de chaque colorant utilisé dans les différents systèmes monocomposés simples.

4.2.1. Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons examiné particulièrement les effets du pH et de la concentration initiale de l'adsorbat. Ainsi donc, nous avons suivi les résultats de la cinétique d'adsorption des deux colorants (JB28 et VM) aux deux concentrations (15 et 100 mg.L⁻¹) et au pH du milieu. Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure 4.2 suivante :

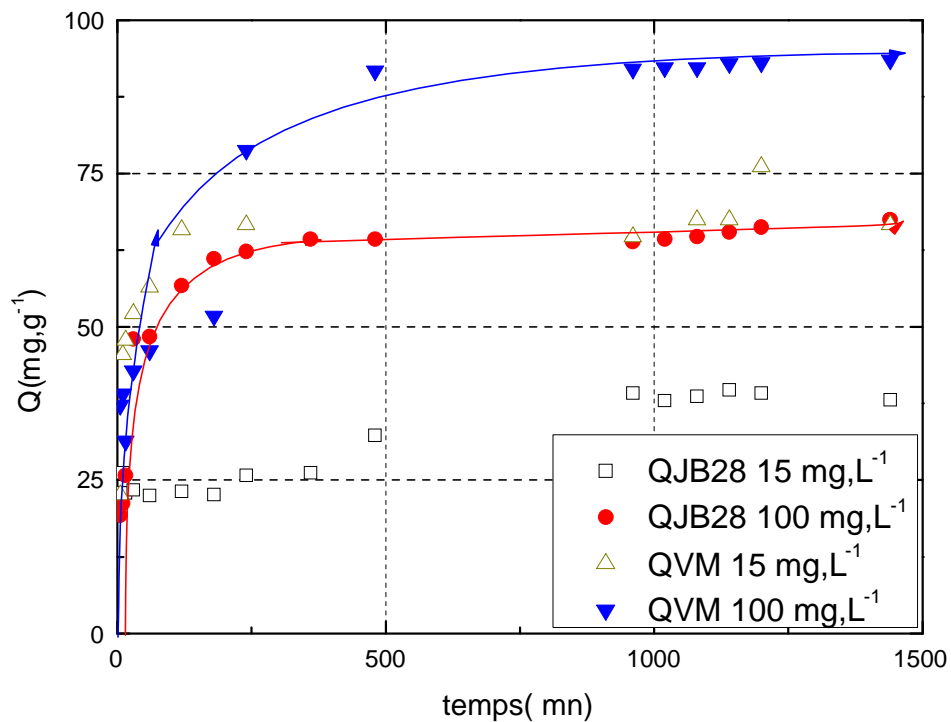


Figure 4.2 : Cinétiques d'adsorption des colorants JB28 et VM sur la matrice montm-TixHy-CTAB au pH de milieu

La Figure 4.2 représente l'évolution de la quantité adsorbée du soluté en fonction du temps. De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- La première zone caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat (JB28 ou VM) dès les premières minutes de contact colorant/montm-TixHy-CTAB avec des taux d'adsorption élevés. Pour le JB28, des taux de rétention dépassant les valeurs 67 et 39 mg.g^{-1} sont obtenus respectivement à des concentrations initiales de 100 et 15 mg.L^{-1} .

Pour le colorant VM, les quantités sont de l'ordre de 94 et 70 mg.g^{-1} obtenus respectivement à des concentrations initiales de 100 et 15 mg.L^{-1} .

La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au delà d'un certain temps.

- La deuxième zone se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté (JB28 ou VM) est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes. A ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

En définitive et pour toutes les cinétiques réalisées, les temps d'équilibre sont presque identiques et varient entre 200 et 400 mn à l'exception du système [JB28 sur montm-TixHy-CTAB ; $C_0 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$] où l'équilibre est atteint à environ 6 h.

De façon globale et pour les conditions expérimentales choisies, les deux colorants (JB28 et VM) semblent avoir de fortes affinités envers le support COIM utilisé notamment pour des concentrations initiales élevées (100 mg.L^{-1}).

A noter tout de même que le support adsorbant COIM (montm-TixHy-CTAB) semble présenter aussi une affinité beaucoup plus élevée vis-à-vis du colorant VM qu'avec le JB28.

Pour tous les essais d'adsorption suivants, nous avons opté pour un temps de contact de 24 h qui est jugé suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre.

4.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

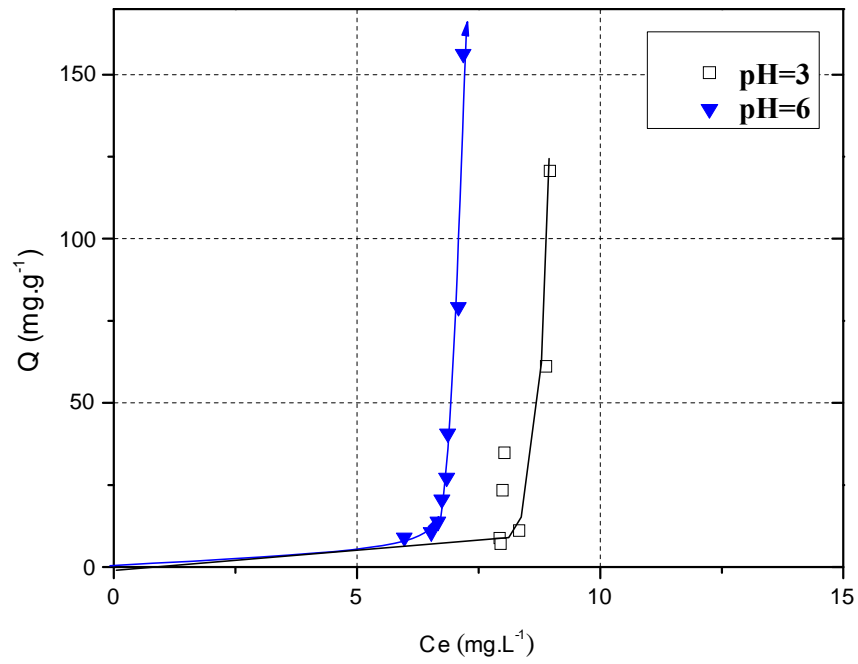
Pour les deux colorants JB28 et VM, les isothermes d'adsorption, effectuées à différentes concentrations, sur la matrice montm-TixHy-CTAB sont présentées sous la forme $Q = f(C_e)$ sur les Figures (4.3 et 4.4) suivantes:

L'examen de ces résultats obtenus montre, de façon générale, que les isothermes relatives à la rétention du VM ou du JB28 sont de type S selon la classification de Giles [111]. Elles se divisent en deux étapes :

✚ La première étape caractérise une adsorption faible où les molécules du colorant sont retenues probablement par les forces physiques de type électrostatiques.

✚ La deuxième étape, caractérisée par une grande variation de l'adsorption montre que la matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions, à la fois, entre adsorbant-adsorbé et entre les molécules de l'adsorbé elles-mêmes.

$C_0 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$



$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$

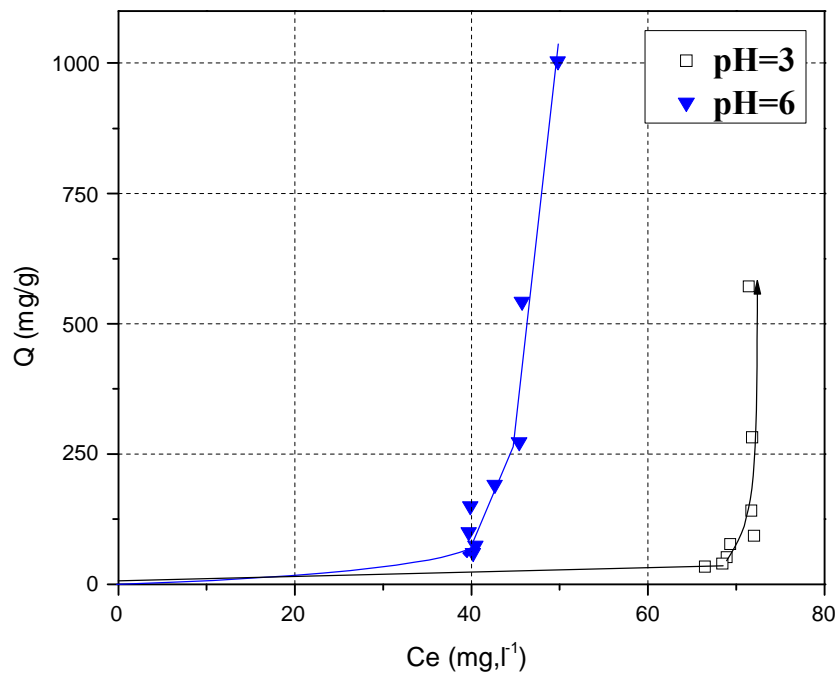


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption du JB28 sur montm-TixHy-CTAB à différentes concentrations initiales

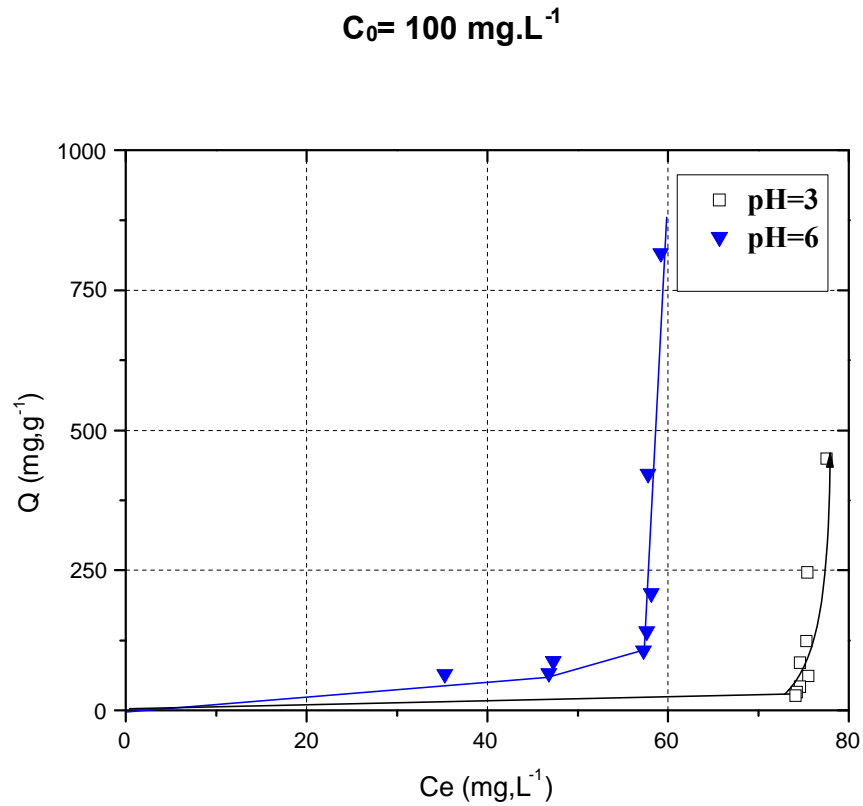
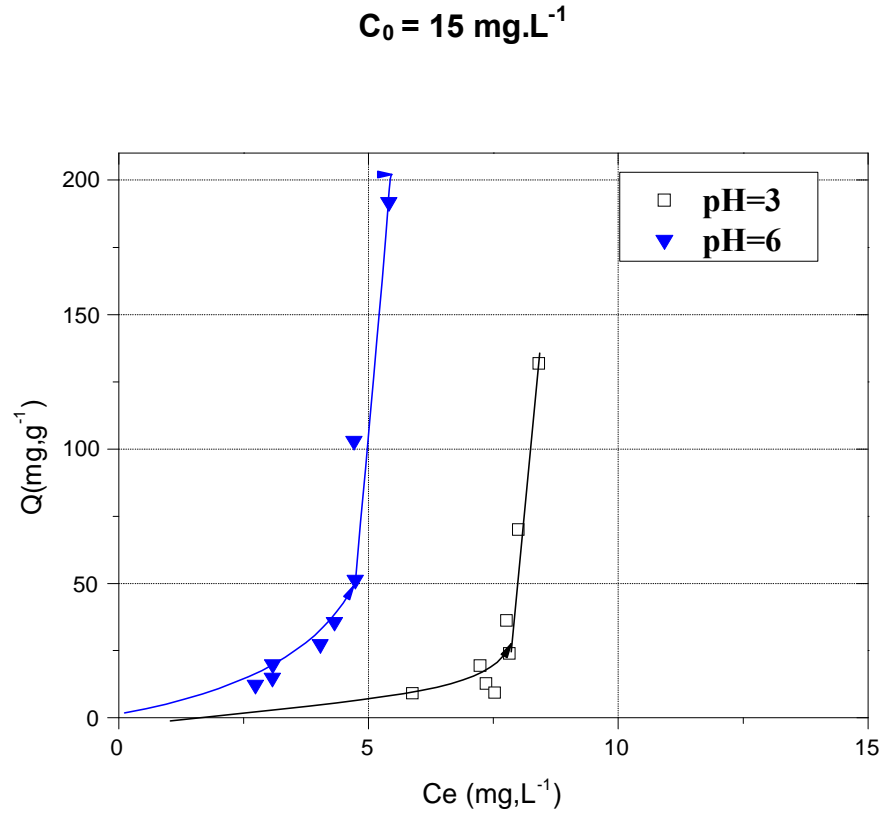


Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption du VM sur montm-TixHy-CTAB à différents concentrations initiales

Dans les systèmes monocomposés simples à un seul adsorbat et pour les deux concentrations initiales utilisées, ces courbes montrent clairement que le vert de malachite s'adsorbe le mieux sur le support montm-TixHy-CTAB par rapport au JB28.

Aux conditions utilisées pour les deux colorants JB28 et VM, les capacités d'adsorption, sont nettement supérieures lorsque les concentrations initiales sont élevées. Ainsi donc, les retentions de chaque soluté s'intensifient au fur et à mesure que la concentration initiale du soluté augmente dans le système.

Le Tableau 4.1, présente les résultats des capacités d'adsorption du JB28 et VM obtenue dans cette présente étude ainsi que ceux réalisés par d'autres auteurs.

Tableau 4.1 : Comparaison entre les capacités d'adsorption de JB28 et VM vis-à-vis de différents adsorbants de natures différents

adsorbant	Qexp (mg.g ⁻¹)	colorant	pH	Références
Déchet industrielle	74		9	[3]
Bentonite	250	JB28	6	[121]
Phosphate	17.27	JB28	-	[119]
Charbon actif	322.6	JB28	-	[119]
zeolite	24.5	VM	-	[129]
bentonite	178.6	VM	5	[130]
cendres volantes	170.3	VM	-	[130]
COIM à base d'Al	780	JB28	6	[3]
(en poudre)	804	VM	6	[3]
COIM à base de Ti	1003	JB28	6	Cette étude
(en poudre)	816	VM	6	Cette étude

L'examen de ce tableau montre, que notre support adsorbant montm-TixHy-CTAB présente des pouvoirs d'adsorption très élevés vis-à-vis de chaque adsorbat confirment ainsi davantage la grande efficacité des argiles pontée au titane.

4.2.3. Effet de pH sur l'adsorption

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (pH3 et pH6), tout en gardant constantes les concentrations des suspensions, la température (25 °C) et la vitesse d'agitation.

A l'issu des résultats obtenus, les meilleurs rendements sont obtenus à pH6 avec des taux de rétention allant jusqu'à 816 et 1004 mg.g⁻¹ respectivement pour le VM et le JB28 alors qu'elles ne dépasseraient pas les valeurs 450 et 600 mg.g⁻¹ à pH 3 lorsque la concentration initiale est de 100 mg.L⁻¹. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux déjà obtenus antérieurement par plusieurs auteurs ayant travaillé sur l'adsorption du JB28 et/ou VM sur plusieurs adsorbants de natures différentes (Shaobin et al [114], Turabik et al. [121] ; Cheknane et al. [3]).

Etant donné que la rétention des molécules de l'adsorbat se déroule à la surface du support adsorbant, l'effet du pH a été directement corrélé avec l'état électrique de la surface du support COIM. Ainsi donc une augmentation du pH entraînait une croissance des ions hydroxyles OH⁻ et favorisait ainsi les forces d'attraction entre les espèces cationiques du colorant et les ions hydroxyles.

Aussi, on peut imaginer une augmentation des interactions de type hydrophobiques entre les molécules du colorant hydrophobes et les sites très hydrophobes et organophiles du complexe montm-TixHy-CTAB ce qui se traduit par de fortes rétentions du colorant sur l'adsorbant.

En se basant sur le pHPZC de notre adsorbant qui est supérieur aux deux pH utilisés (pH 3 et pH 6), les charges de surfaces du support sont positives dans toute la gamme étudiée. Dans de telles conditions, il pourrait y avoir donc des interactions de type donneur-accepteur entre l'adsorbant COIM et le doublet libre du colorant JB28 et VM provoquant ainsi une diminution de l'adsorption à pH acide.

4.2.4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption

A travers les résultats obtenus, il apparaît clairement que la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration initiale augmente dans le système. Ce résultat est en parfaite concordance avec ceux de la littérature scientifique [3].

En effet, pour les faibles concentrations initiales de l'adsorbat VM ou JB28 ($C_0 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$), les quantités maximales retenues ne dépassent pas 191 mg.g^{-1} . En revanche, pour des concentrations élevées ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$), ces quantités augmentent jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 816 et 1004 mg.g^{-1} respectivement pour VM et JB28, indiquant par là, l'existence des éventuelles forces d'attraction entre la surface du support COIM et les molécules des deux colorants qui sont de natures cationiques.

4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple

L'étude expérimentale de l'adsorption de chaque colorant (JB28 ou VM) sur le support COIM à base de titane, nous a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide des quatre modèles suivants: Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich et modèle de Redlich-Peterson que nous représentons dans le Tableau 4.2 ci-après.

La modélisation des isothermes d'adsorption (les systèmes monocomposés simples) a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel STATISTICA [131]. Celui-ci, nous a permis en effet d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

Le principe de calcul adapté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

- Simplexe
- Quasi-Newton
- Simplexe et Quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves

- Hooke Jeeves et Quasi-Newton
- Rosembrook et Quasi-Newton

Toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif qui nécessite un choix judicieux préalable du vecteur initial.

Dans cette présente étude et pour l'ensemble des résultats obtenus, nous avons utilisé la méthode liée à la convergence du système de résolution.

Ainsi donc, la méthode de résolution non linéaire a été appliquée pour les différentes isothermes d'adsorption relatives au JB28 et VM sur la matrice adsorbante montm-TixHy-CTAB.

Les résultats d'ajustement sont présentés en termes de valeurs liées aux paramètres caractéristiques de chaque modèle. Nous les présentons dans le Tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2 : Modèles mathématiques utilisés

Modèle	Equation	paramètres
Langmuir	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	Q_{\max} k_1
Freundlich	$Q_e = k_f C_e^n$	k_f n
Langmuir-Freundlich	$Q = \left(\frac{b \times Q_m \times C_e^n}{1 + b \times C_e^n} \right)$	Q_m n b
Redlich- Peterson	$Q = \left(\frac{a \times C_e}{1 + b \times C_e^B} \right)$	a b β

Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des colorants JB28 et VM sur montm-TixHy-CTAB.

		$C_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$				$C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$			
		JB28		VM		JB28		VM	
		pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Modèle de Freundlich $Q=K \cdot C_e^n$	K ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$)	0,67* 10^{-8}	0,1*10^{-10}	$0,2 \cdot 10^{-8}$	0,003	0,02	0,6*10^{-9}	$0,13 \cdot 10^{-11}$	0,026
	n	0,07	0,06	0,08	0,15	0,45	0,14	0,13	0,43
	R ²	0,98	0,98	0,93	0,96	0,94	0,93	0,77	0,53
Modèle de Langmuir $Q = \frac{(Q_\infty \cdot K \cdot C_e)}{(1 + K \cdot C_e)}$	Q _∞ (mg.g^{-1})	-	-	-	-	-	-	-	-
	K*10 ⁻⁴	4,22	2,76	2,22	4,81	4,14	9,18	1,22	2,46
	R ²	0,33	0,29	0,40	0,57	0,38	0,40	0,40	0,37
Modèle de Langmuir-Freundlich $Q = \frac{(Q_m \cdot b \cdot C_e^n)}{(1 + b \cdot C_e^n)}$	Q _m (mg.g^{-1})	406,42	439,43	245	624,3	1784,6	3150,2	983,9	1784,6
	B*10 ⁻⁴	0,62	0,9	0,63	1,6	0,79	0,51	0,88	0,79
	n	0,22	0,24	0,25	0,22	0,52	0,48	0,56	0,52
	R ²	0,65	0,56	0,61	0,95	0,47	0,55	0,49	0,47
Modèle de Redlich-Peterson $Q = \frac{(a \cdot C_e)}{(1 + b \cdot C_e^\beta)}$	a	1,49	0,67	0,90	0,71	0,16	0,43	0,19	0,12
	b	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,026
	c	1,85	2.31	2,49	0,18	1,23	0,42	1.36	0,89
	R ²	0,95	0,99	0,96	0,98	0,49	0,96	0,91	0,93

nd : non déterminé , - : valeurs exagérées

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes. Visiblement, ce sont les modèles de Freundlich et Redlich-Peterson qui semblent s'approcher des résultats expérimentaux.

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner les plus représentatifs et qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélation (R^2). Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

En se basant sur ces critères, c'est le modèle de Freundlich qui semble le plus indiqué pour représenter favorablement l'ensemble de nos résultats relatifs à l'adsorption des deux colorants (JB28 ou VM) sur le support COIM, avec des coefficients de corrélations jugés satisfaisants (généralement $> 0,94$).

De même, le modèle de Redlich-Peterson paraît, lui aussi, représentatif dans le cas de l'adsorption du VM sur COIM ($\text{pH} = 6$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$). Les coefficients de corrélation R^2 sont satisfaisants avec des valeurs $> 0,93$.

Pour les capacités d'adsorption Q , les résultats obtenus confirment la tendance observée dans l'étude cinétique précédemment en suivant le même ordre d'affinité adsorbant-adsorbat. Ces résultats montrent, de façon claire, que les molécules des colorants JB28 et VM s'adsorbent de manière homogène sur le complexe montm-TixHy-CTAB très hydrophobe.

Nous présentons dans les Figures 4.5 et 4.6, ci-dessous, les courbes de régression non linéaire des deux colorants (JB28, VM) selon le modèle de Freundlich pour lesquels nous avons l'évolution de la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre.

L'examen de ces courbes permet de tirer les conclusions suivantes :

Globalement, les isothermes obtenues sont de type S avec des valeurs de « n » inférieure à 1. Ces paramètres indiquent que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Elles suggèrent aussi que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques.

Au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie, les molécules de l'adsorbat s'accrochent plus facilement sur les sites des supports COIM.

Ainsi donc, pour des concentrations en adsorbat plus élevées, la fixation des premières molécules de JB28 (ou VM) sur le support montm-TixHy-CTAB hydrophobe et organophile créerait de nouveaux sites supplémentaires, eux mêmes très hydrophobes

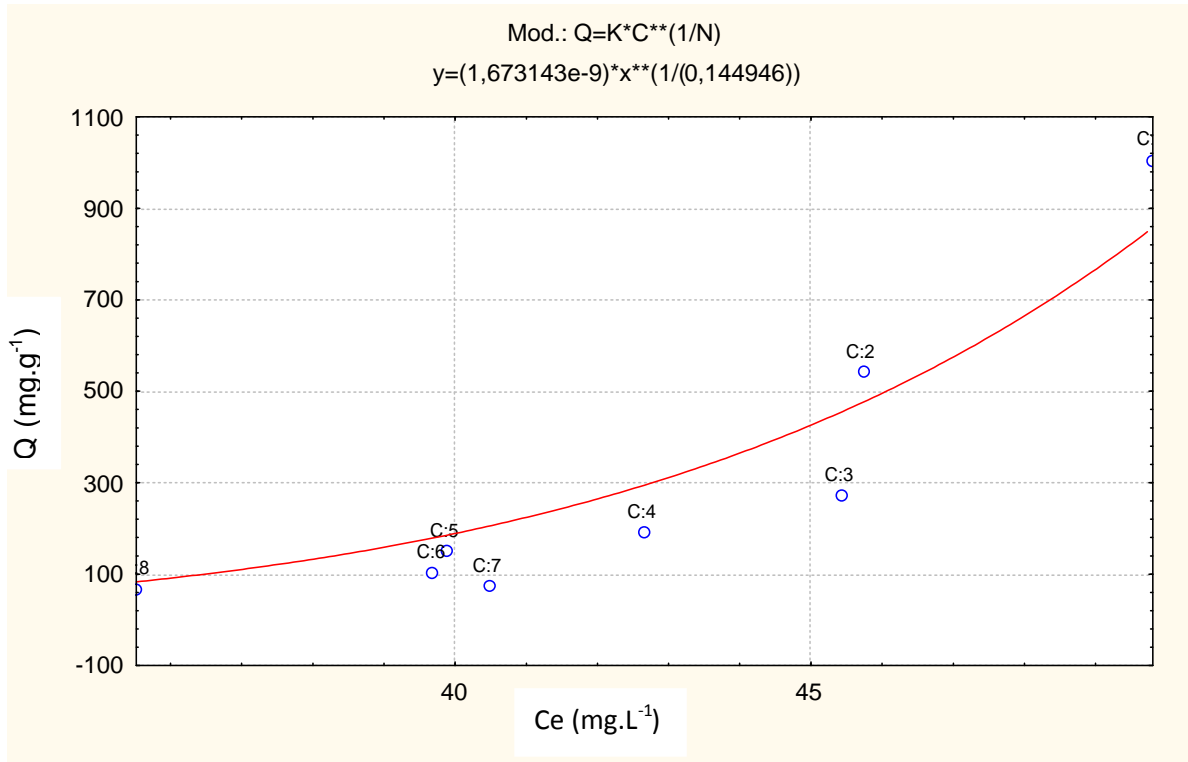


Figure 4.5 : Régression non linéaire du JB28 selon le modèle de Freundlich

$C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$.

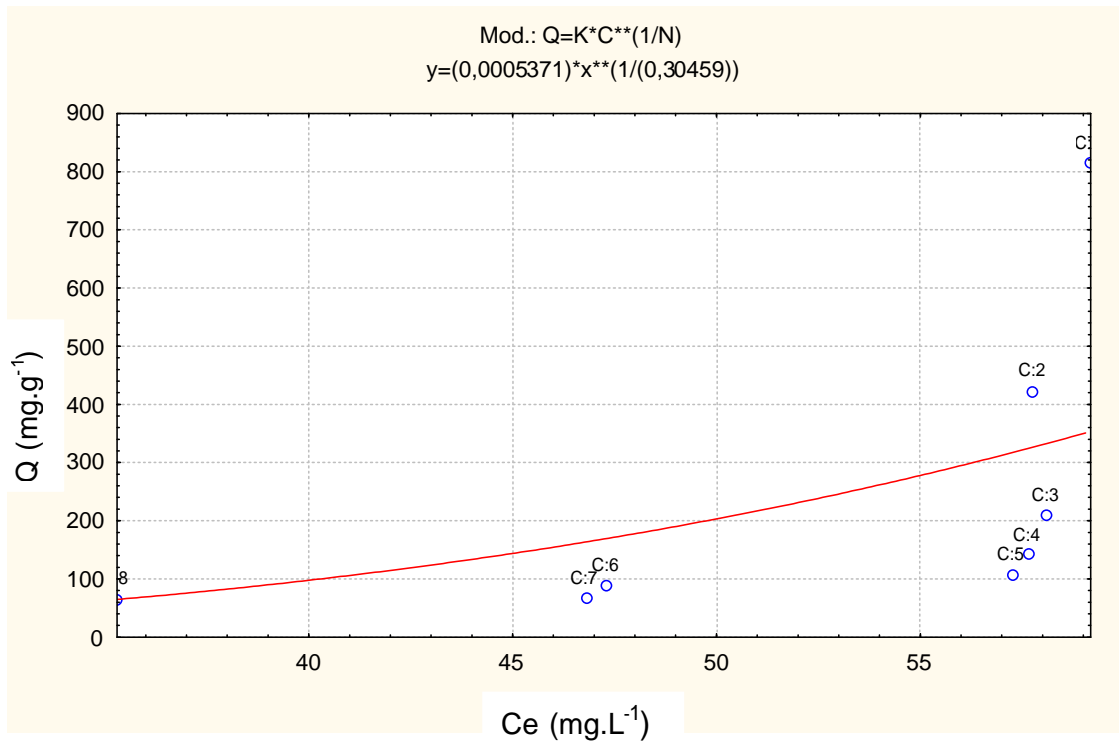


Figure 4.6 : Régression non linéaire du VM selon le modèle de Freundlich

$C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$

4.4. Adsorption dans les systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressées à étudier l'adsorption des mélanges binaires des deux colorants cationiques (JB28 et VM). La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues, elles aussi, à température 20°C. De plus, nous nous sommes focalisées à examiner également les effets du rapport (JB28/VM), de la concentration initiale de chaque micropolluant (15 et 100 mg.L⁻¹) et du pH du milieu [pH=3 et pH=6].

Au préalable, nous avons réalisé d'abord la cinétique d'adsorption du couple (JB28/VM) uniquement au rapport massique $r=1$ dans le seul but de déterminer le temps de pseudo-équilibre dans le mélange. L'effet du rapport (adsorbat/co-adsorbat) sera étudié dans la partie consacrée au tracé des isothermes d'adsorption.

4.4.1. Cinétique d'adsorption

Les études cinétiques d'adsorption de chaque adsorbat du couple (JB28/VM) ont été réalisées à température 20°C pour déterminer le temps de pseudo-équilibre.

La Figure 4.7 présente les cinétiques d'adsorption de chaque colorant dans les mélanges équimolaires (JB28/VM) à des concentrations initiales de 15 et 100 mg.L⁻¹.

Ces courbes expriment la quantité adsorbée Q (mg.g⁻¹) en fonction du temps t (mn).

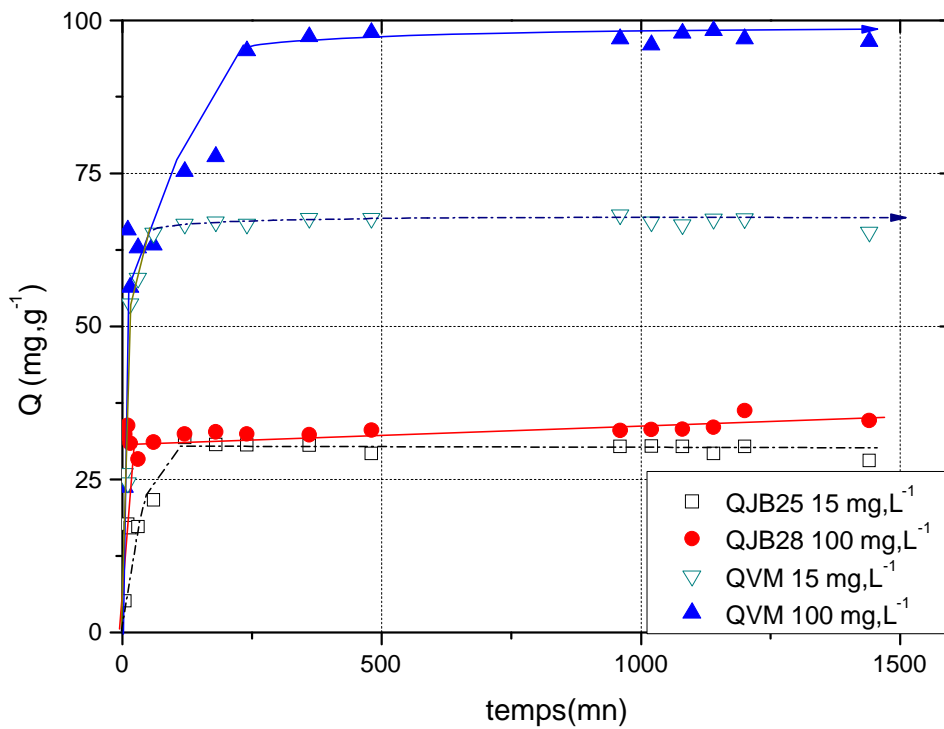


Figure 4-7 : Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) sur montm-TixHy-CTAB

Les cinétiques d'adsorption du JB28 et de VM, obtenues en compétition, pour un mélange équimolaire mettent en évidence des différences de comportement amplifiées par rapport à celles liées aux systèmes monocomposés simples.

Ces courbes montrent, de façon plus claire, que l'équilibre est atteint plus rapidement avec le colorant VM qu'avec le JB28 avec un temps de pseudo-équilibre de 120 mn.

Aux conditions utilisées, elles montrent que, les molécules du VM s'adsorbent très préférentiellement et d'une manière sélective par rapport à celles du JB28. Nous expliquons ceci par le fait que les deux molécules dans le mélange équimolaire se

caractérisent par des structures en termes de tailles, de polarité et de solubilités différentes.

4.4.2. Isothermes d'adsorption

A ce stade, il est important de noter que l'adsorption de chaque colorant dans un système monocomposé simple reste fonction uniquement des interactions entre les molécules d'adsorbat et les sites existants à la surface de l'adsorbant COIM.

Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant, en systèmes binaires, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté reste favorisée au détriment de l'autre.

Dans cette partie, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple $r = (\text{JB28}/\text{VM})$ en mélange binaire sur montm-TixHy-CTAB en examinant les paramètres suivants :

- rapport adsorbat/co-adsorbant $= \text{JB28}/\text{VM} = r = 1/3, 1 \text{ et } 3$
- concentration initiale $C_0 = 15 \text{ et } 100 \text{ mg.L}^{-1}$

Les Figures 4.8, 4.9 suivantes représentent les isothermes du JB28 en systèmes binaires (JB28/VM) selon les conditions citées précédemment.

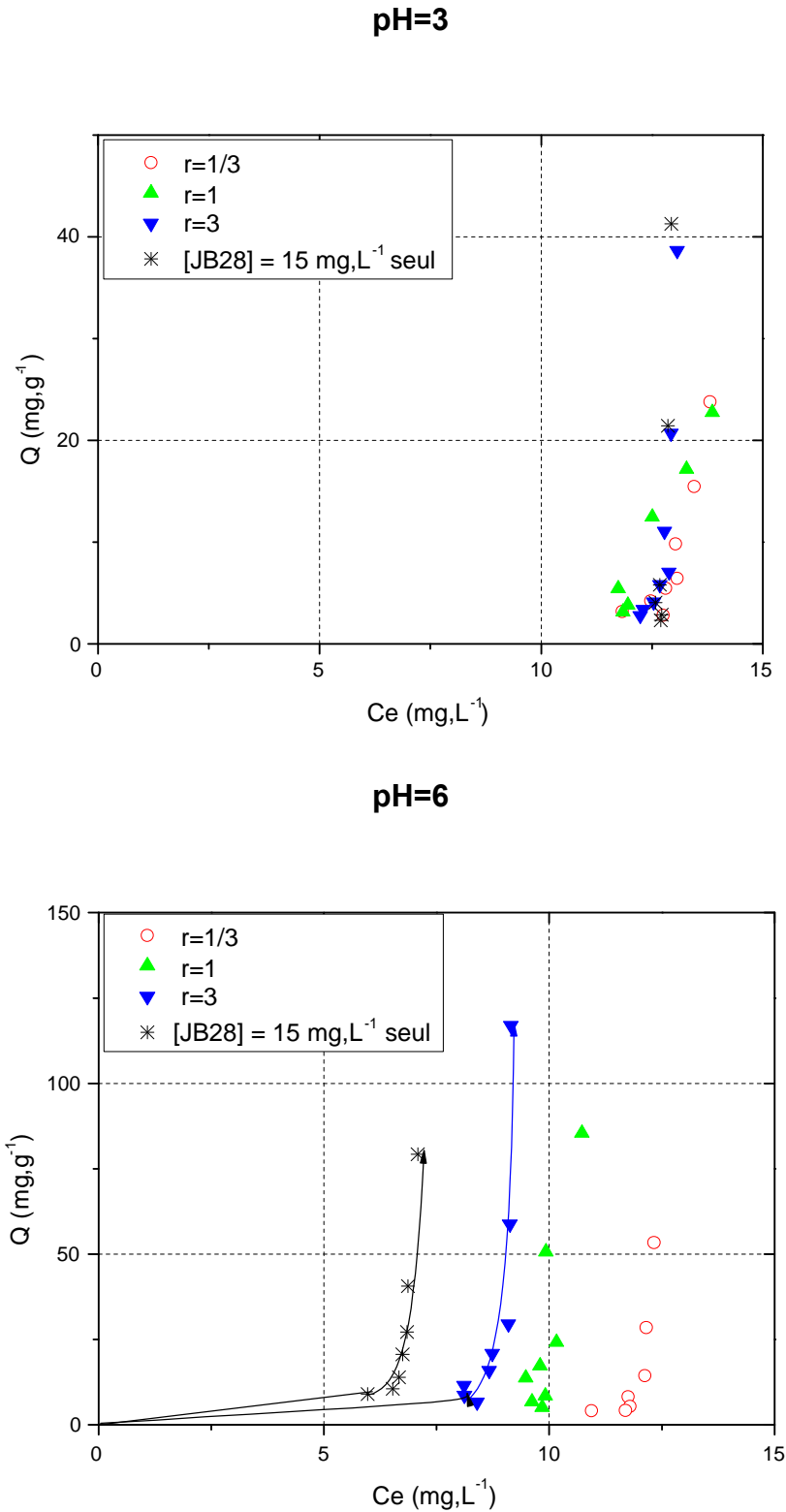


Figure 4.8 : Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du JB28 sur le support montm-TixHy- CTAB $C_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$

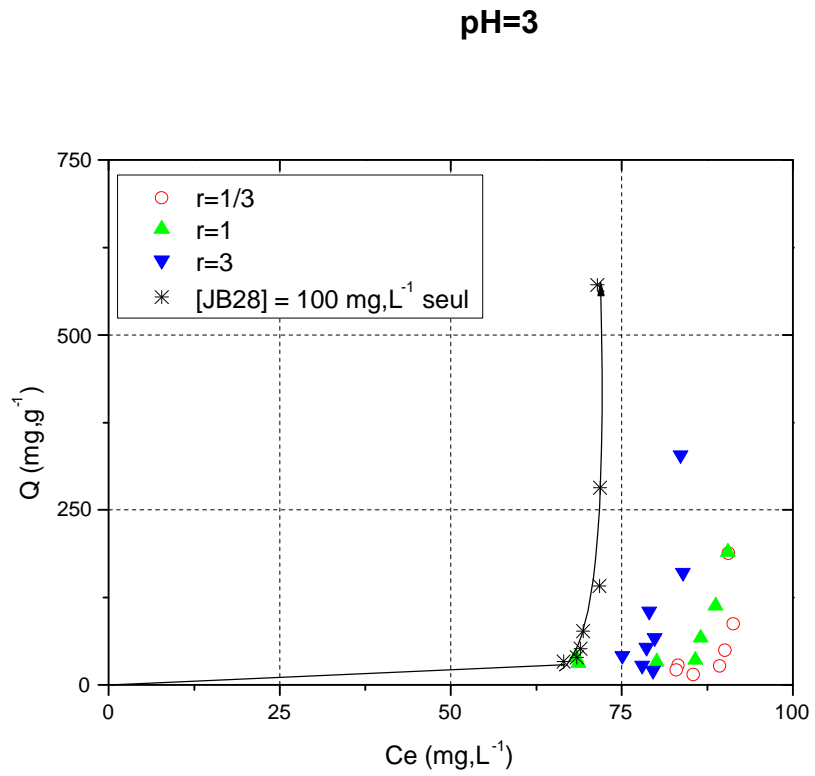


Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du JB28 sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

Pour l'ensemble des paramètres étudiés (rapport adsorbat/co-adsorbat = 1/3, 1 et 3; $C_0 = 15$ et 100 mg.L^{-1}), ces isothermes montrent clairement que la présence de VM en systèmes binaires, semble gêner quelque peu l'adsorption des molécules de JB28.

Pour les concentrations faibles ($C_0 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$) et dans un milieu acide (pH=3), les capacités d'adsorption en systèmes binaires sont supérieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont utilisés séparément.

Nous interprétons ce phénomène par le fait que les molécules du colorant VM existant dans le mélange, à des concentrations faibles, favoriseraient davantage la rétention des molécules de JB28 en entraînant avec elles d'autres molécules sur les sites du support COIM à travers l'effet synergétique

Les Figures 4.10 et 4.11, présentées ci-après, montrent clairement que les capacités d'adsorption augmentant, elles aussi, au fur et à mesure que les concentrations initiales de chaque adsorbat augmentent dans les différents systèmes étudiés.

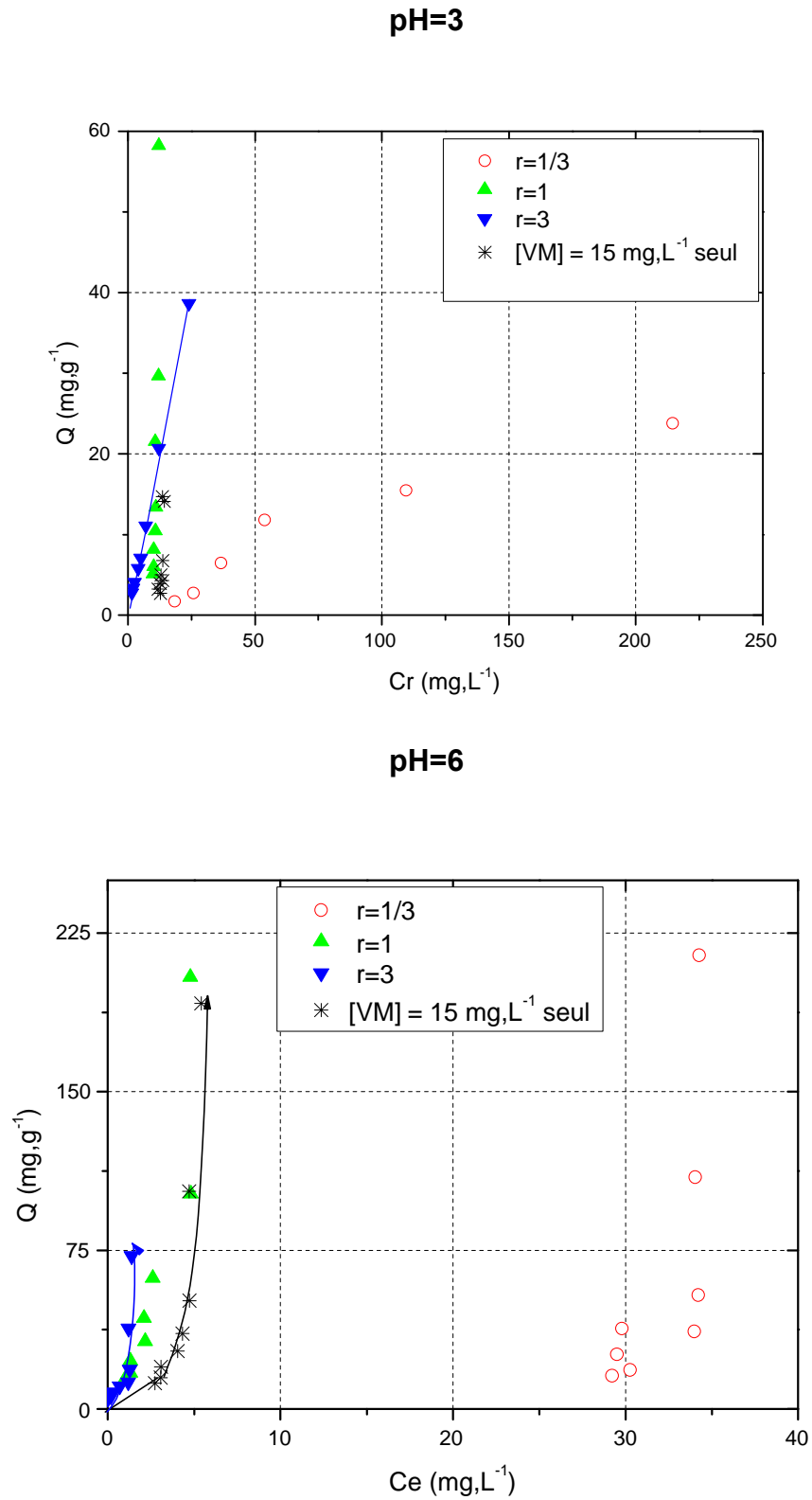


Figure 4.10: Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du VM sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=15 \text{ mg.L}^{-1}$

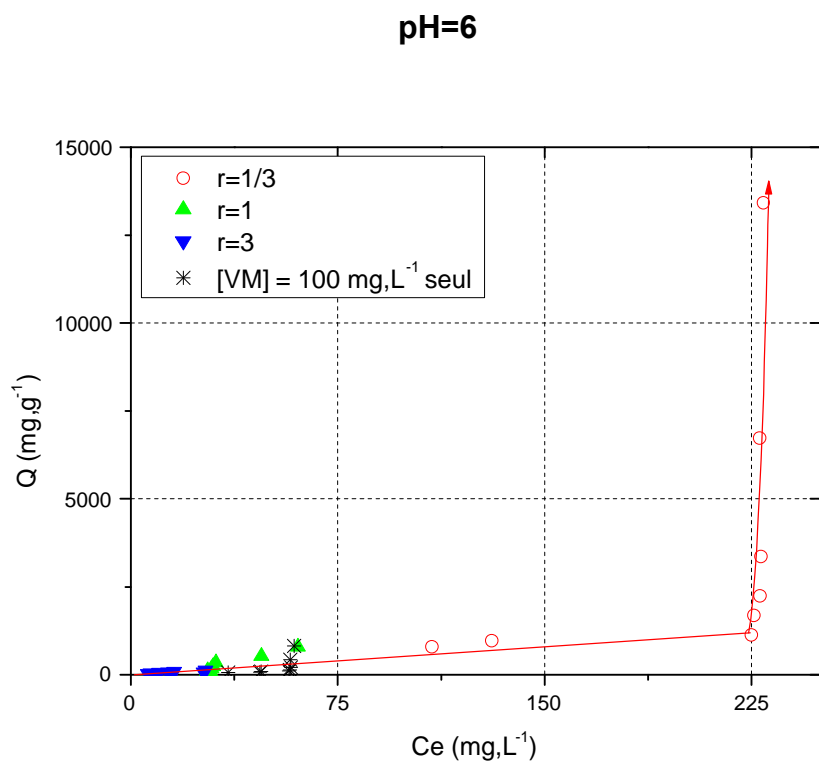
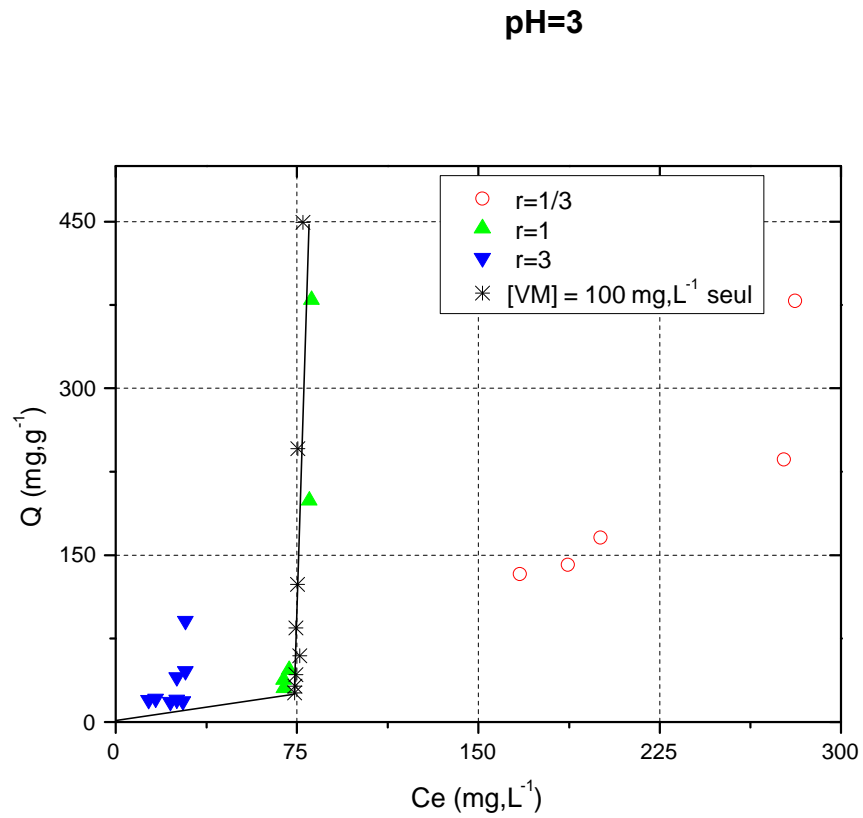


Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption en mélange du couple (JB28/VM) montrant l'adsorption du VM sur le support montm-TixHy-CTAB $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

Dans le domaine de pH étudié (pH3 et pH6), les deux colorants (JB28 et VM) existent sous des formes protonées ($pK_a = 10$). Ceci se traduit par une compétition entre ces deux espèces cationiques envers les mêmes sites de l'adsorbant COIM à travers des forces type donneur-accepteur. Une telle compétition en mélange binaire entrainerait automatiquement une diminution dans les capacités d'adsorption observées dans les systèmes monocomposés simples.

4.5. Effet de rapport massique adsorbat/co-adsorbat

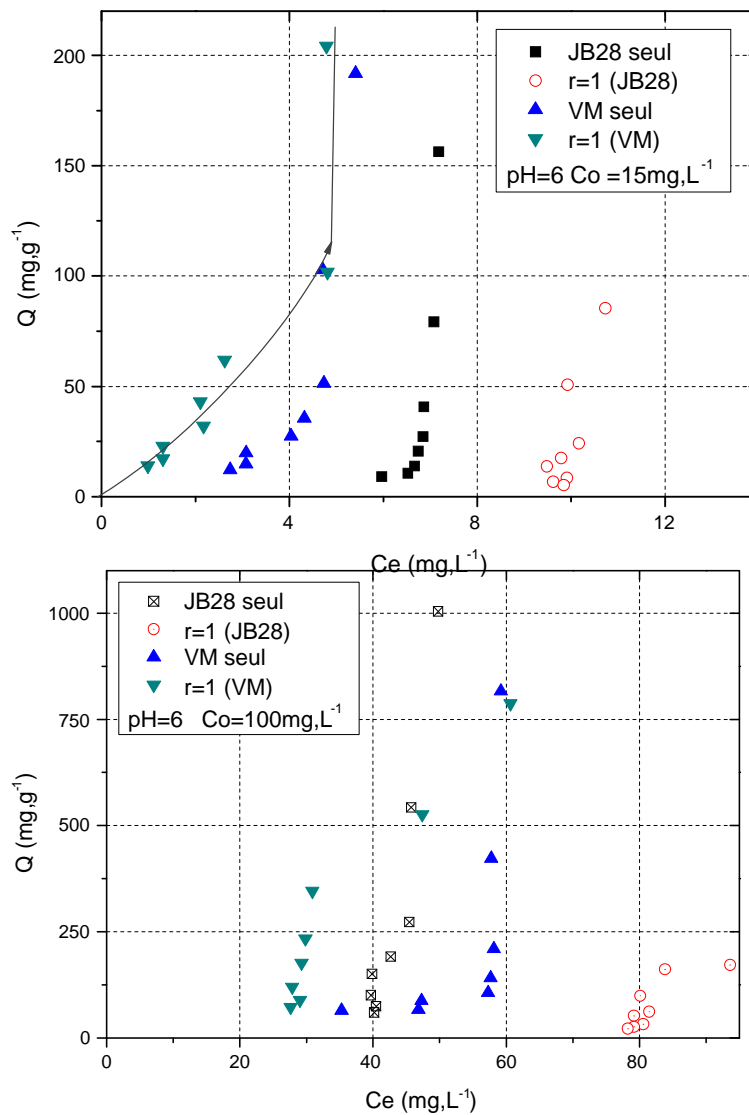


Figure 4.12 : isothermes d'adsorption de JB28 et VM dans le système seul et en mélange équimassique à $Co = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 6$

La figure 4.12 montre que, pour l'ensemble des rapports massiques ($R = \text{JB28/VM}$), les capacités d'adsorption du VM, en systèmes binaires, restent toujours supérieures à celles obtenues en systèmes monocomposés simples. Ceci est dû à ce que, les concentrations du colorant VM dans les différents mélanges binaires augmentent dans le sens inverse du rapport massique adsorbat/co-adsorbat. Ainsi donc La présence de VM en systèmes binaires gêne l'adsorption des molécules de JB28.

4.6. Influence de pH sur l'adsorption compétitive

Afin d'étudier l'influence du pH de milieu sur l'adsorption compétitive, des expériences d'adsorption ont été effectuées en faisant varier le pH du milieu de 3 à 6. Les résultats obtenus présentés dans les Figures 4.8 - 4.11, précédemment montrent que le pH du milieu a un effet significatif sur l'adsorption compétitive de chaque adsorbat ciblé.

Pour des pH acides, les isothermes obtenues montrent une diminution bien remarquable dans l'adsorption quelque soit la valeur du rapport massique ($r = \text{JB28/VM}$) utilisé. Cette baisse dans l'adsorption serait due probablement à un autre effet de compétition provenant, cette fois-ci, des ions de H^+ qui viendraient s'ajouter à la compétition déjà existante entre les deux espèces cationiques des colorants JB28 et VM.

Discussion générale

La synthèse du complexe inorgano-montmorillonite à base de titane, confirme que les feuillets d'argiles sont complètement et uniformément dispersés dans la solution pontante PCBT fournissant des polycations TixHy.

De plus, la présence des cations organiques (tensioactif CTAB) dans le complexe organo-inorgano-montmorillonite préparé crée une phase organique entre les feuillets et rend, par la suite, la matrice finale montm-TixHy-CTAB très hydrophobe et organophile.

L'analyse de différentes argiles préparées par la spectroscopie IRTF confirme, à la fois, l'existence des molécules de CTAB dans la matrice organo-inorgano-montmorillonite ainsi que néoformation de nouvelles phases d'oxyde de titane.

Dans l'adsorption, en systèmes monocomposés simples, il a été montré, à travers les études cinétiques et les isothermes d'adsorption que le pH influe considérablement sur la rétention des deux colorants JB28 et VM.

En mélanges binaires, ces effets de compétition sont bien remarquables. En effet les capacités d'adsorption du JB28 (ou VM) sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont utilisés séparément en systèmes monocomposés simples.

Ces résultats montrent que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

A faibles concentrations et à pH acide, les capacités d'adsorption du JB28 ont été améliorées à cause de la présence des molécules de VM dans le mélange binaire. Ce suggère que les deux composés organiques en compétition présentent des propriétés physico-chimiques très proches et pourraient rentrer en compétition envers les mêmes sites d'adsorption, du complexe adsorbant montm-TixHy-CTAB.

Du point de vue mécanisme de rétention, nous suggérons les propositions suivantes :

Pour tous les pH étudiés, les colorants JB28 et VM possèdent des pKa de l'ordre de 10. De ce fait, ils existent, en milieu aqueux, majoritairement sous formes cationiques.

De son côté, l'adsorbant montm-TixHy-CTAB, lui aussi, est chargé positivement dans la gamme étudiée du pH. Dans de telles conditions, des interactions de type donneur-accepteur entre les doublets libres du colorants JB28 (ou VM) et la charge positive du support COIM pourraient vaincre les forces répulsives adsorbant-adsorbat.

Par ailleurs, les chaînes hydrocarbonées du support COIM, ainsi que, les molécules de JB28 et VM très hydrophobes entraîneraient d'autres interactions de type hydrophobes-hydrophobes.

La supériorité remarquée dans l'adsorption à pH 6 par rapport au pH 3 est due au rôle compétiteur des ions hydronium H_3O^+ qui viendraient s'ajouter au phénomène de compétition entre les cations (JB28 et VM) déjà existant dans le mélange.

Ainsi donc à pH 3, nous assistons simultanément à des interactions répulsives entre (adsorbant-adsorbat) chargés tous les deux positivement qui viendraient affaiblir les interactions de type hydrophobes entre la matrice montm-TixHy-CTAB et les molécules de JB28 (ou VM) tous hydrophobes.

CONCLUSION GENERALE

En guise de conclusion générale, nous pouvons prétendre que l'objectif assigné tout à fait au départ est atteint.

Cette recherche avait pour objectif principal d'étudier la rétention compétitive de deux colorants textiles (jaune basique²⁸ et vert malachite), en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires, sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de titane.

Dans le but de mieux connaître les propriétés du support, la première partie du travail expérimental a été consacré à la caractérisation de ce support, par infrarouge IRTF dans le but de confirmer :

- l'existence des molécules de tensioactif CTAB dans la matrice COIM
- le caractère hydrophobe et organophile du complexe montm-TixHy-CTAB.
- la néoformation de nouvelles phases d'oxyde de titane lors de la synthèse du support adsorbant COIM

Afin de tester l'efficacité de l'adsorbant montm-TixHy-CTAB dans la dépollution des eaux, notre choix s'est fixé sur deux colorants cationiques JB28 et VM comme polluants organiques très utilisés dans les domaines textiles et tannerie.

En systèmes monocomposés simples, l'étude de l'influence de certains paramètres (pH, concentration initiale des adsorbats) a montré que les meilleurs rendements sont obtenus à pH 6 avec des taux de rétention élevés, de l'ordre de 1004 mg.g⁻¹ (JB28) et 816 mg.g⁻¹ (VM) notamment à la concentration initiale la plus élevée ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les résultats obtenus indiquent que les cinétiques d'adsorption de VM sont plus rapides que celles du JB28 pour les deux concentrations étudiées avec des temps de contact très courts de l'ordre de 3 à 6 heures.

En systèmes binaires (JB28/VM), le temps de pseudo équilibre semble être amélioré avec des valeurs de l'ordre de 120 mn.

Les résultats expérimentaux de l'adsorption révèlent, pour l'ensemble des conditions utilisées [rapport r ; C_0], les phénomènes suivants :

- l'adsorption de VM à été améliorée grâce à la présence des molécules de JB28 dans le mélange.
- La présence de VM en mélange binaire semble être affectée l'adsorption du JB28. Nous avons constaté, en effet, une diminution importante de l'adsorption de JB28 à des concentrations 100 mg.L^{-1} .
- L'adsorption de VM reste la plus préférentielle..

Pour l'ensemble des conditions utilisées, l'étude de la modélisation nous a permis de montrer que le modèle de Freundlich s'avère le plus adéquat pour représenter l'adsorption des molécules de VM et JB28 sur le support montm-TixHy-CTAB.

En définitive, l'ensemble de ces résultats montre, une fois de plus, que l'utilisation des matrices de type COIM offre un grand potentiel pour décontaminer les eaux colorées.

Ce travail est loin d'être terminé. Nous proposons qu'il soit approfondir en effectuant les travaux suivants:

- Essais d'adsorption de polluants organiques et/ou inorganiques dans des mélanges binaires puis tertiaire sur les matrices COIM à base de métaux (Ti, fer, aluminium,...).
- Essais d'adsorption (monocomposés simples et en mélanges binaires) sur lit fixe à base de COIM en mode continu.
- Essais de la régénération (thermiques et/ou par solvants) des supports COIM saturés après usage.

APPENDICE A

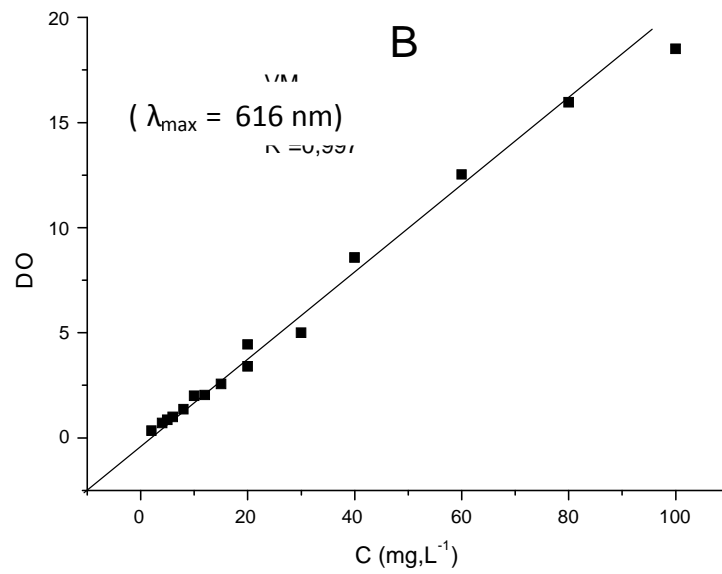
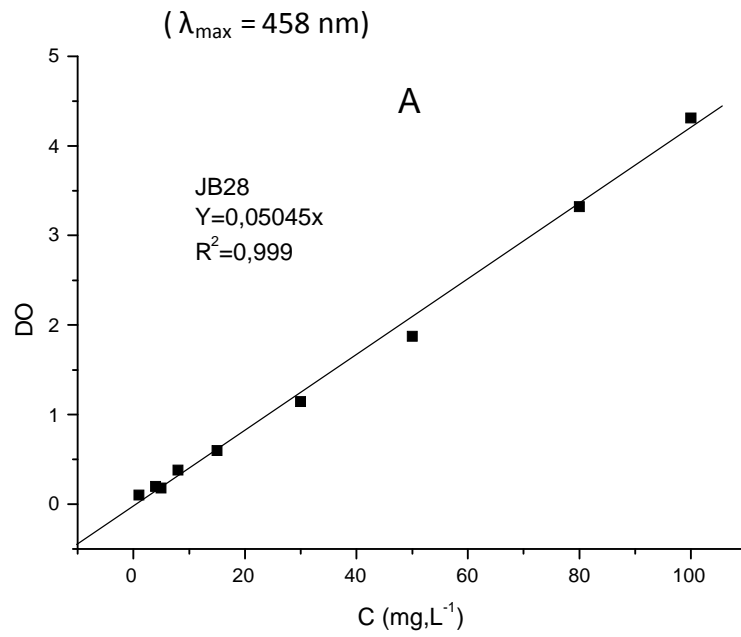
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_e	: Concentration en adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre	$M.L^{-3}$
C_0	: Concentration initiale en adsorbat	$M.L^{-3}$
K_f	: Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(1/n)}$
K_L	: Coefficient de l'isotherme de Langmuir	$L^3.M^{-1}$
M	: Masse de l'adsorbant	M
Q	: Concentration en adsorbat à la surface de l'adsorbant	$M.M^{-1}$
q_m	: Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)	$M.M^{-1}$
λ	: Longueur d'onde	L^{-1}
pH_{PZC}	: pH pour le point de charge nulle	
pK_a	: Constante de dissociation	
V	: Volume de la solution	L^{-3}
S	: Solubilité	$M.L^{-3}$

Liste des abréviations

CTAB	: Cetyl trimethyl ammonium de bromure
CIA	: Complexe inorgano-argileux
COIA	: Complexe organo-inorgano- argileux
CIM	: Complexe inorgano montmorillonite
COIM	: Complexe organo- inorgano –montmorillonite
JB28	: Jaune basique 28.
UV-VIS	: Ultra Violet –Visible
VM	: Vert malachite
montm-Na	: Montmorillonite homoinique sodique
montm-TixHy-CTAB	: Montmorillonite à pilier de titane
R ²	: Coefficient de corrélation
PCBT	: solution intercalante à base de titane
IRTF	: Infra rouge à transformée de Fourier
r	: Rapport massique

APPENDICE B

COURBES D'ETALONNAGE DES COLORANTS UTILISES

Les mêmes coefficients ont été trouvés pour les deux pH (3 et 6).

APPENDICE C.

LES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU JB28 ET VM SUR COIM.

			Quantités adsorbées maximales obtenus différents modèles (mg.g ⁻¹)					
pH	Concentration mg.L ⁻¹	colorant	Expérimental	Langmuir	Freundlich	Reudlich-Peterson	Langmuir-Freundlich	
3	C ₀ = 15 mg.L ⁻¹	JB28	~133	~78	~82773	/	~198	
		VM	~132	~45	~115	~121	~60	
6		JB28	~156	~64	~1159	~163	~1	
		VM	~192	~87	~188	~112	~166	
3		C ₀ = 100 m.L ⁻¹	JB28	~571	~355	~209	~196	~431
			VM	~449	~171	~282	~151	~180
6	JB28		~1004	~402	~674	~989	~450	
	VM		~816	~284	~354	~347	323	

REFERENCES

1. Talidi, A., "Etude de l'élimination du Chrome et du b leu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, (juin 2006).
2. Baghriche, O., Djebbart, K., Sehili., "Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux", Sciences et Technologie, Université Mentouri de Constantine, N°27 V.B, (Juin. 2008), 57-62
3. Cheknane, B., "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique ", Thèse de Doctorat, Université Saad-Dahlab de Blida, (2010)
4. Azzouz, F/ Z., "Contribution a l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen", Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Elkaid, (2006).
5. Benchabane, A., "Effets de l'ajout de polymères", Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, (2006).
6. Reichardt, F., "Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale", Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur– Strasbourg, (Novembre 2008).
7. Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J-C., "Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method", Talanta, V. 61, Issue 3, 4 (November 2003), 267-276.

8. Lahodny, S., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays", (1994).
9. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environ. Technol.*, 22, (2001), 69- 74.
10. Bouras, O., Houari, M., Khalaf H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", *Toxicol. Environ. Chem.*, 70, (1999), 221-227.
11. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A., Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif ", *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, (1998), 57-66.
12. Jiang, J. Q., Cooper, C., Ouki, S., "Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption", *Chemosphere*, 47, (2002), 711- 716.
13. Z. Bouberka, S., Kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , *Journal of Hazardous Materials*, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
14. Zermane, F, Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay" , *Journal of Colloid and Interface Science*, V.350, Issue 1, (October 2010), 315-319.
15. Lezehari, M., Basly, J-P., Baudu, M., Bouras, O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, V. 366, Issues 1-3, (August 2010), 88-94.

16. Bouras, O., Bollinger, J., Baudu, M., Khalaf, H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays" Appl. Clay Sci, V. 37, Issues 3-4, (September 2007), 240-250.

17. Jianfa, Li., Yimin, Li., Jinhong, Lu., " Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites", Appl Clay Sci, V.46, Issue 3, (November 2009), 314-318.

18. Naceur, W.M., Ait Messaoudene, N., Aggoun, A., "Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay", Desalination, V.158, Issues1-3, (August 2003), 271-276.

19. **Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu.,** "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", Appl. Clay Sci, V.50, Issue 1, (September 2010), 58-63.

20. Barrer, R.M., MacLeod, D.M., "Truns". Faraday Soc, (1955), 51, 1290.

21. Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd, S. A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", Clays Clay Miner, (1986), 34, 581-585.

22. Brindley, G.W., Ray, S., "Complexes of Ca-montmorillonite with primarymonohydric alcohols", Amer. Mineral, 49, (1964), 106-115.

23. Yariv, S., Heller, L., "Sorption of hexylamine by montmorillonite", J. Chem, 8, (1970), 935-945.

24. McBride, M.B., Pinnavaia, J.J., Orland, M.M., "Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension", *Adv. Environ. Sci. Technol*, 8, (1977), 145-154.
25. Karichof, S. W., Brown, D. S., Scott, T. A., "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", *Water Res.*, 13, (1979), 241-250.
26. El Dib, M. A, Moursy, A. S., Badawi, M. I., "Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters", *Water Res*, 12, (1978), 1131-1137.
27. Elaziouti, A., Derriche, Z., Bouberka, Z., "Etude de l'adsorption d'un polluant organique sur une argile modifiée", Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, (2008).
28. Bottero, J. Y., Bruat, M., Cases, J. M., Canet, D., Fiessinger, F., "Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, zeta potential, turbidity, enthalpie of adsorption data and carbon 13Al in aqueous solution ", *J. Colloid Interface Sci*, 124, (1988), 515-527.
29. Bottero, J. Y., Khatib, K., Thomas, F., Jucker, K., Bersillon, J. L., Mallevalle, J., "Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays in the presence of background organics", *Water Res*, 28, (1994), 483-490.
30. Boyd, S. A., "In situ clay modification for environmental remediation", *Book of abstracts*, 211 ACS National meeting, New orléans, (March 1996), 24-28.
31. Boyd, S. A., Mikesell, M. D., Lee J. F., "Chlorophenols in soils", *Soil Sci. Soc. Amer.J.*, Special publication N°22 *React. Mov. Org. Chem. Soils*, (1989), 209-228.
32. Boyd, S. A., Shaobai, S., Lee, J. F., Mortland, M. M., "Pentachlorophenol sorption by organoclays", *Clays Clay Miner*, 36, (1988), 125-130.

33. Boyd, S. A., Sheng, G., Treppen, B. J., Johnston, C. T., "Mechanisms of the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectites clays", *Environ. Sci. Technol.*, 35, (2001), 4227- 4234.
34. Jaynes, W. F., Boyd, S. A., "Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium exchanged clays", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1991), 39, 43-48
35. Lawrence, M. A. N., Kukkadapu, R.K., Boyd, S. A., "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and Tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite", *Appl. Clay Sci.*, (1998), 13, 13-20.
36. McBride, M.B., "Surface reactions of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine on hectorite", *Clays Clay Miner.*, (1985), 33, 510-516.
37. Mortland, Max M., Shaobai, S., Boyd, S. A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", *Clays Clay Miner.*, 34, (1986), 581-585.
38. Phil, G.S., Will, P. G., "The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges", *Appl. Clay Sci.*, (2004), 25, 93-101
39. Rich, C.I., "Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates", *Clays Clay Miner.*, (1968), 16, 15- 30.
40. Rodriguez Sarmiento, D.C., Pinzon Bello, J.A., "Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 173-181.
41. Sang, m. K., Dixon, J. B., "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 111-122.

42. Stockmeyer, M. R., "Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites", *Appl. Clay Sci.*, (1991), 6, 39-57.
43. Carrizosa, M. J., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C., Cornejo, J., "Dicamba adsorption-desorption on organoclays", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 223-231.
44. Giora, R., Mordechai, T., Shmuel, A., Shlomo, N., "Adsorption of difenzoquat on montmorillonite : model calculations and increase in hydrophobicity", *Appl. Clay Sci.*, (2004), 24,149-157
45. Herwig, U., Klumpp, E., Nares, H. D., Schwuger, M. J., "Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 211-222.
46. Lagaly, G., "Pesticide-clay interactions and formulations", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 205-209.
47. Nahhal, J. Y., Undabeytia, T., Polubesova, T., Mishael, Y.G., Nir, S., Rubin, B "Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 309-326
48. Pal, O. R., Vanjara, A. K., "Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays", *Separ. Purif. Technol.*, (2001), 24, 167-172.
49. Choi, Y. S., Cho, J. H., "Color removal dyes from wastewater using vermiculite ", *Environ. Technol.*, (1996), 17, 1169-1180.
50. El Guendi, M. S., "Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural", *Clay, Ads. Sci. Technol.*, 13, (1995), 295-303.
51. Lebek, J., Wardyslaw, W., "Adsorption of some textiles dyes on post vanillinlignin during its precipitation", *Cell. Chem. Technol.*, (1996), 30, 213-221.

52. Lee, S.H., Song, D. I., Jeon, Y.W., "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite", *Environ. Technol.*, (2001), 22, 247-254.
53. Ludmila, G., Chaim, .R-A., Zev.G., Uri, M., "Adsorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long-and short chain organoclays", *Appl. Clay Sci.* 24, (2004), 159-166.
54. Rytwo, **G.**, Yotam, **G.**, Shmuel, **A.**, Stefan **D.**, "Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes", *Appl. Clay Sci.*, V. 28, Issues 1-4, (January 2005), 67-77.
55. Witthuhn, B., Pernyeszi, T., Klauth, P., Vereecken, H., Klumpp, E., "Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bioremediation", *Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 265, Issues 1-3, (September 2005), 81-87.
56. Giora, R., Ynon, K., Ilan, B., Yotam, G., "Use of CV-and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water", *Appl. Clay Sci.* V.36, (2007), 182-190
57. Koyuncu, H., "Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and active bentonite", *Appl. Clay Sci.* (2007), 1-8.
58. Houari, M., Hamdi, B., Brendle, J., Bouras, O., Bollinger, J.C., Baudu M., "Dynamic sorption of ionisable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite", *Hazard. Mater.* V.47, (August 2007), 738-745.
59. Liang-guo, Y., Xiao-quan, S., Bei, W., Shuzhen, Z., "Effect of lead on the sorption of phenol onto montmorillonite and organo-montmorillonite", *Hazard. Mater.* V.308, (April 2007), 11-19.

60. Panagiota, S., Kiriaki, L., Dimitrios, G., Thomas, S.G., Yiannis D., "Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation", *J. Colloid Interf. Sci.*, V. 316, (2007), 298- 3098.
61. Qin Zhoua, ,B.C., Hong Ping, Hea.C., Jian Xi, Z., Wei Shen A.B., Ray, L., Frost, C., Peng, Y., " Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA+-pillared montmorillonite—Implications for water purification", *Journal of Hazardous Materials* 154, (2008), 1025–1032.
62. Khenifi, A., Bouberka, Z., Bentaleb, K., Hamani, H., Derriche Z., " Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study", *Chemical Engineering Journal* 146, (2009), 345–354.
63. Lutian, F., Baoyan, Z., Xiujuan, He., "Preparation of Organoclay by a Precipitation-Adsorption Method", *Journal of applied polymer science A.*, vol. 112, n° 2, (2009), 971-974.
64. Sarier, N., Onderb, E., Sabri, E., "The modification of Na montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 371, (2010), 40–49.
65. Yan, Z., Xiao-Yin Jin, A., Hongfu, L., Zu-Liang, C., "Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 166, (2011), 176–183.
66. Bouras, O., "Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation", *Thèse de Doctorat, Université de Limoges*, (2003).
67. Martin-Mousset, B., Croue, J. P., Lefebvre, E., Legube, B., "Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface", *Water Res.*, (1997), 3, 541-553.

68. Plee, D., Borg, F., Gatinéau, L., Fripiat, J. J., "High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays", *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 2362-2369.
69. Bottero, J. Y., Cases, J. M., Fiessinger, F., Poirier, J. E., "Studies of the hydrolysed aluminum chloride solution: Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, (1980), 84, 2933-2939.
70. Plee, D., Gatinéau, L., Fripiat, J. J., "Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution", *Clays Clay Miner.*, 35, (1987), 81-88.
71. Sheng, M. J., Rich, C. I., "Aluminum fixation in montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, (1962), 33-36.
72. Hsu, P.H., "Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxyaluminum interlayers", *Clays Clay Miner.*, 16, (1968), 303-311.
73. Brown, G., Newman, A. C. D., "Reactions of soluble aluminum with montmorillonite", *J. Soil Sci.*, 24, (1973), 339-354.
74. Brindley, G. W., Semples, R. E., "Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite", *Clay. Miner.* 12, (1977), 229-237.
75. Brindley, G. W., Yamanaka, S., "A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers", *Amer. Mineral.*, 64, (1979), 830- 835.
76. Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J., "Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, (1978), 26, 107-115.
77. Chin, K., Brindley, G. W., "Formation, composition and properties of hydroxy-Al and hydroxy-Mg montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, (1980), 28, 435-443.

78. Tzou, M. S., "Clay catalysis pillared by metal hydroxy-polymers, Dissertation". (1983)
79. Tzou, M. S., Pinnavaia, T. J., "Chromia-pillared clays", *Catal. Tod.*, 2, (1988), 243-259.
80. Plee, D., Gatineau, L., Fripiat, J. J., "Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution", *Clays Clay Miner.*, 35, (1987), 81-88.
81. Kodama, H., Singh, S. S., "Reactions of polynuclear hydroxyaluminum cations with montmorillonite and the formation of a 28Å-pillared complex", *Clays Clay Miner.*, (1988), 36, 397-402.
82. Bellaloui, A., Plee, D., Meriaudeau, P., " Gallium containing pillared interlayered catalytic properties", *Appl. Catal.*, (1990), 63, 17-110.
83. Kacha, S., Ouali, M.S., Elmaleh, S., " Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium", *revue des sciences de l'eau, Rev,Sci*, (1997)., 233-248.
84. Einaga, H., "Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na,H)Cl solution", *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (1979), 1917-1919.
85. Sterte, J., "Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, (1986), 34, 658-664.
86. Lilia Khalfallah, B, A., Ghorbel, H., Amri., Figueras, F., " Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol", *Chimie des surfaces et catalyse*, V. 4, Issu 1, (2001), 67-72.
87. Vicente, M.A., Belver, C., Trujillano, V., Rives, R., Alvarez, C., A., Lambert J.F., Korili, S.A., Gandia, L.M., Gil, A., "Preparation and characterisation of Mn-and

Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn-and Cu-complexes", *Appl Catal A: General* V. 267, (July 2004), 47-58.

88. Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi, M., "Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds sur argile purifiée " *J.Phys .Ir France*, V.122, (2004), 229-234.

89. Carriazo, J., Guélon, E., Barrault, J., " Synthesis of pillared clays containing Al, Al- Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: charactrization and catalytic activity " *Catalysis Today*, V.107-108, (2005), 126-132.

90. Meçabih, Z., Kacimi, S., Bouchikhi B., " Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II)", *Journal of Water Science*, V. 19, (2006), 23-31.

91. Gaillardon, P., Calvere, R., Terce, M., "Adsorption et désorption de la terbutryne par une montmorillonite calcique et des acides humiques seuls ou en mélange", *Water.Res*, V .17, (2006), 41.

92. Molina, C.B., Casas., J.A ,.Zazo, J.A, Rodriguez, J.J., "A comparison of Al-Fe and Zr-Fepillared clays for catalytic wet peroxide oxidation", *Chem. Eng J*, V. 118, (2006), 29-35.

93. Steven, V., André, M., "Influence of the pH on the aluminium speciation infreeze-dried poly (hydroxo aluminium) intercalated bentonites", *Appl Clay Sci*, V. 33, (August 2006), 260-268.

94. Steven, V. M., "Influence of the synthesis method of Al-hydroxy Intercalated clays on their fulvic acid sorption capacity", *Appl Clay Sci*, V. 32, (May 2006), 283-290.

95. Yuskel, B., "Adsorption of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption", *Micro. and Miso. Mater*. V.87, (2006), 2003-2006.

96. Belkhadem, F., Maldondo, A., Siebenhaar, B., Clacens, J.-M., Perez, Zurita, M.J., Bengueddach, A., Figueras, F., "Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange", *Appl. Clay. Sci.*, (2007).
97. Arfaoui, J, Khalfalh Boudali, L., Ghorbel, A., Delaha, G., "Influence of the nature of titanium source and of vanadia content on the properties of titanium pillared montmorillonite" *Appl. Clay. Sci.*, (2007), 85-94.
98. Najjar, W., Perathoner, S., Centi, G., Ghorbel A., "Activity and stability of (Al-Fe) pillared montmorillonite oxidation of p-coumaric acid", *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 170, (2007), 1425-1431.
99. Itadanl, A., Masashi T., Takahiro A., Hidek T., Mahiko N., "Al-pillared montmorillonite clay minerals: Low-pressure CO adsorption at room temperature", *J. Colloid Inter Sci.*, V. 313, (September 2007), 747-750
100. Bouchenafa-Saib, N., Khouli, K., Mohammedi O., "Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium" *Desalination*, V. 217, (November 2007), 282-290.
101. Bamidele, I., Olu-Owolabi, Emmanuel., I. Unuabonah., "Adsorption of Zn²⁺ and Cu²⁺ onto sulphate and phosphate-modified bentonite", *Appl Clay Sci.*, 51, (2011), 170–173.
102. Michot, L. J., Pinnavaia, J. J., "Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification", *Chem. Mater.*, 4, (1992), 1433-1437.
103. Michot, L. J., Barres, O., Hegg, E. L., Pinnavaia, J. J., "Co-intercalation of Al¹³ polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay", *Langmuir*, 9, (1993), 1794-1800.

104. Thurman, E.M., Malcolm, R.L., "Preparative isolation of aquatic humic Substances", *Environ. Sci. Technol.*, 15, (1981), 463-466.
105. 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.
106. Shu, H. T., Li, D., Scala, A. A., Yi, Y. M., "Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials", *Separ. Purif. Technol.*, 11, (1997), 27-36.
107. Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H. F., Guo, J.G., "Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water", *Environ. Inter.*, V. 26, (May 2001), 401-407.
108. Tan, W., Zhang, Y., Szeto, Y-S., Liao, L., "A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl- aluminium ligomeric cations", *Comp. Sci. and Tech*, V.10, (October 2007), 1-4.
109. Boufatita, M., Ait-Amarb, H., Mc Whinniec, W.R., " Development of an algerian material montmorillonite clay — Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes", *Chemical Engineering and Applied Chemistry, Aston University, Aston Triangle, Birmingham, Desalination 223* (2008), 366–374.
110. Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays" , *Journal of Hazardous Materials*, V.119, Issues 1-3, (March 2005), 117-124.
111. Bennajah, M., "Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift", *Thèse de Doctorat, École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil, procédés*, (Décembre 2007).

112. Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aït Ichou, Y., " Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres" Journal of Hazardous Materials, V. 152, Issue 3, (April 2008), 1054-1059.
113. Elarfaoui Benaomar, A., "Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires ", thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, (2010).
114. Shaobin, W., Eko, A., "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite", Journal of Colloid and Interface Science, 314 (2007), 25–31.
115. Hamsas, S., "Contrebutions à l'étude de la décoloration des eaux sur grognons d'olives valorises. Etudes dynamiques", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2008).
116. Yaacoubi, A., Mazet, M., Dusart, Odile., "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phenols", Water Research, V.25, Issue 8, (August 1991), 929-937.
117. Manole, C. C., "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse de Doctorat, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés, (2007).
118. Barka, N., Nounah, A., Assabbane, A., Aït Ichou Y., "Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif ", Covaphos II V. 4, (2008), ISBN: 9954-8734-1-4.
119. Noroozi, B ., **Sorial**, G.A. , **Bahrami**, H., Arami, M. , "Adsorption of binary mixtures of cationic dyes", University of Cincinnati, P.O, V. 76, Issue 3, (2008)

120. Al Mardini, F., Legube, B., "Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetic parameters", *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, Issues 2-3, (October 2009), 754-762.
121. Turabik, M., " Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method", *Journal of Hazardous Materials*, 158, (2008), 52–64.
122. Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., "Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions ", *Journal of Environmental Sciences*, 21, (2009), 884–891.
123. Qi Kang., Weizhi Zhou., Qian Li ., Baoyu Gao., Jianxin Fan ., Dazhong Shen., " Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions", *Appl Clay Sci*, 45, (2009), 280–287
124. Vimal, C. S., Indra, D. M., Indra, M. M., "competitive adsorption of cadmium (ii) and nickel (ii) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash", (2009).
125. Eftekhari, S., Habibi-Yangjeh, A., Sohrabnezhad, Sh., "Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies", University of Mohaghegh Ardabili, *Journal of Hazardous Materials*, 179, (2010).
- 126.** Andriantsiferana, C., Creanga-Manole, C., Delmas, H., Wilhelm, A-M., "Adsorption compétitive du phénol et de l'acide p-hydroxy benzoïque sur charbon actif ", Laboratoire de Génie Chimique BP 1301, 31106 Toulouse Cedex.

127. Cybelle, M., F., Chi-Chuan, K., Maria Lourdes, D., Kuo-Jung, H., Chelo P., Meng-Wei, W.," Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite", *Carbohydrate Polymers*, 83, (2011), 528–536.
128. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite", *Microporous Mater.*, V.8, (1997), 141-150.
129. Runping, Han., Yu, Wang., Qing, Sun., Lulu, Wang., Jiyun, Song., Xiaotian He., Chanchan, Dou., "Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation", *Journal of Hazardous Materials* , V.175, Issues 1-13., (March 2010), 1056-1061.
130. Bulut, E., Özacar, M., Şengil İ.A., "Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design", *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, (2008), 234–246.
131. Logiciel "STATISTICA", www.statsoft.com