

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-

Mémoire

Présenté à : la faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Chimique

Par

M^{lle}: DERAFA Garmia

Thème

***Synthèse et caractérisation de montmorillonite
modifiée : Application à l'adsorption des colorants
cationiques***

Soutenu le: / / 2014

Devant la commission d'examen :

Pr: N. CHELALI

l'université de Bordj Bou Arreridj

Président

Dr : H. Z. BOUDIAF

MC.A

l'université de Sétif

Examineur

Pr: M. BOUTAHALA

l'université de Sétif

Rapporteur

Dr: D.CHEBLI

MC.B

l'université de Sétif

Invité

Remerciements

Avant tout, je remercie *Dieu* pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur le professeur *Mokhtar Boutahala* de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des Génie des Procédés(LGPC), c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur *Pr Brahim Djellouli*, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur *Nacer eddine Chellali* Professeur à l'université El Annasser de Bordj Bou Arreridj, pour avoir d'accepter de présider le jury.

J'exprime également ma gratitude au *Dr. Mme Hassina Zaghouane-Boudiaf* pour ses connaissances, pour ses conseils judicieux et surtout ses encouragements.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur *Derradji Chebli* d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également toute l'équipe du LGPC et tous mes collègues (surtout *Faouzia*) qui pendant les années d'étude m'ont aidé professionnellement et moralement je les remercie de tout mon cœur.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs

*A mes chers neveux Islam, Imad, Oussama (semsem), Meryem, Merale
et Amina*

Les jumeaux Hamza et Aya, Maram et Ishak

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

Liste des figures

Figure I-1: Eléments structuraux : les tétraèdres.

Figure I-2: Eléments structuraux : les octaèdres.

Figure I-3: Modèle structural de kaolinite.

Figure I-4: Représentation schématique de la structure d'une semectite.

Figure I-5: Modèle structural l'illite.

Figure I-6: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Figure I-7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Figure II-1: Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la Mnt-Na).

Figure II-2: Schéma montrant le protocole de préparation des bentonites modifiées.

Figure II-3: Diffractogramme DRX des bentonites : *B*, *B-C18*, *B- phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act- phé*.

Figure II-4: Diffractogramme DRX des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na- phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act- phé*.

Figure II-5: Spectres IR des bentonites : *B*, *B-C18*, *B- phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act- phé*.

Figure II-6: Spectres IR des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na- phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act- phé*.

Figure III-1: Graphe montrant les points isoélectriques des bentonites.

Figure III-2: Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites.

Figure III-3: Courbes d'étalonnages : vert brillant (pH=4) et bleu de méthylène (pH=7).

Figure III-4: Le rendement d'élimination du vert brillant sur les différentes matrices de la bentonite.

Figure III-5: Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration sur la *B*, *B-phé*, *B-act* et *B-act-phé* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 4).

Figure III-6: Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration sur les montmorillonites: *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act-phé* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 4).

Figure III-7: Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur les bentonites: *B* et *B-act* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 7).

Figure III-8: Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur les montmorillonites: *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III-9: Les cinétiques l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act* pour la concentration 200mg/l

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{VB}} = 4$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figure III-10: La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les bentonites en fonction du pH

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{mg/l}$).

Figure III-11: La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les montmorillonites en fonction du pH

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{mg/l}$).

Figure III-12: La cinétique d'adsorption du vert brillant en fonction de la masse sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*

($V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0= 100\text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4$).

Figure III-13: La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la masse sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*

($V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{ mg/l}$, $\text{pH}= 7$).

Figure III-14: La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène en fonction de la température sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $C_0=100\text{ mg/l}$, $\text{pH}_{\text{VB}} = 4$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$).

Figure III-15: Représentation de l'équation de Von't Hoff.

Figure III-16: L'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* en fonction de la force ionique

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $\text{pH}_{\text{VB}}= 4$, $\text{pH}_{\text{BM}} = 7$, $T= 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{mg/l}$).

Figure III-17: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert brillant sur les bentonites et les montmorillonites utilisées

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{VB}} = 4$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figure III-18: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les bentonites et les montmorillonites utilisées

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figure III-19: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle pseudo-second-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-20: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle pseudo-second ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-21: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

Figure III-22: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

Figure III-23: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Langmuir (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-24: Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Langmuir (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-25: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Koble-Corrigan.

Figure III-26: Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration du PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act*. (C= 50mg/l, m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 4)

Figure III-27: Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration du PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act*.

(C= 50mg/l, m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 7)

Figure III-28: Modélisation de la cinétique d'adsorption de VB/ PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-second ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-29: Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM/ PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-second ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-30: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VB/ PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

Figure III-31: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM/ PbCl_2 sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

Figure III-32: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-33: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-34: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

Figure III-35: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

Figure III-36: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Freundlich (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-37: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Redlich-Peterson.

Figure III-38: Modélisation de la cinétique d'adsorption de VB/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-39: Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier ordre (forme linéaire et nom linéaire).

Figure III-40: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VB/ PbCl₂ et du BM/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

Liste des tableaux

Tableau I-1: La classification des phyllosilicates.

Tableau I-2: Caractéristiques des minéraux.

Tableau I-3: La surface spécifique de quelques minéraux argileux.

Tableau I-4: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II-1: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).

Tableau II-2: Les principales caractéristiques physico-chimiques d'ODTABr et de PTABr.

Tableau II-3: Les différents matériaux argileux utilisés dans ce travail.

Tableau II-4: Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des bentonites : *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act-phé*.

Tableau II-5: Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act-phé*.

Tableau II-6: Les surfaces spécifiques (en m²/g) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile.

Tableau III-1: Les points isoélectriques.

Tableau III-2: Les principales caractéristiques physico-chimiques du vert brillant.

Tableau III-3: Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Tableau III-4: Les paramètres thermodynamiques.

Tableau III-5: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants en fonction de concentration : modèle de pseudo- premier-ordre et modèle de pseudo- seconde -ordre.

Tableau III-6: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants en fonction de concentration : modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde - ordre.

Tableau III-7: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants en fonction de concentration : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

Tableau III-8: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants en fonction de concentration : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

Tableau III-9: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.

Tableau III-10: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.

Tableau III-11: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants : modèle de Redlich-Peterson et modèle de Koble -Corrigan.

Tableau III-12: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants : modèle de Redlich-Peterson et modèle de Koble -Corrigan.

Tableau III-13: Caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Tableau III-14: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du VB/ PbCl₂: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre.

Tableau III-15: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du BM/ PbCl₂: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre.

Tableau III-16: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du VB/ PbCl₂ : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

Tableau III-17: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du BM/ PbCl₂ : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

Tableau III-18: Les capacités d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1) Introduction.....	5
I-2) La pollution	5
I-3) Les procédés de dépollution.....	6
I-4) Généralité sur l'adsorption	7
I-4-1) L'adsorption physique.....	7
I-4-2) L'adsorption chimique.....	8
I-5) Cinétiques d'adsorption.....	9
I-6) Isotherme d'adsorption.....	9
I-7) Les argiles.....	10
I-7-1) Généralité sur les argiles.....	10
I-7-2) Structure et propriétés chimiques des argiles.....	11
I-7-3) Classification des argiles.....	13
I-7-3-1) les minéraux de type 1/1(ou T-O).....	14
I-7-3-2) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T).....	14
I-7-3-3) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T-O).....	20
I-7-4) Les propriétés des argiles.....	21
I-7-4-1) La capacité d'échange cationique.....	21
I-7-4-2) La surface spécifique.....	22
I-7-4-3) La propriété de gonflement.....	23
II) Les argiles modifiées.....	24
II-1) Les argiles activées.....	24
II-2) Les argiles organophiles.....	25
Références bibliographiques de chapitre I	34

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des argiles

I) Préparation et modification des matériaux argileux.....	43
I-1) Purification de la bentonite naturelle.....	43
I-2) Activation par l'acide sulfurique.....	44
I-3) Le traitement organophile (organophilisation).....	45
II) Techniques de caractérisation.....	48
II-1) La diffraction des rayons X(DRX).....	48
II-2) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF).....	52
II-3) Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	57
<i>Conclusion</i>	59
<i>Références bibliographiques de chapitre II</i>	60

Chapitre III:

Etude de l'élimination du vert brillant et de bleu de méthylène

1) Détermination des points isoélectriques des argiles.....	63
2) Caractéristiques physico-chimiques du vert brillant et de bleu de méthylène.....	65
I) Etude de l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la bentonite brute et modifiée.....	69
I-1) La cinétique en fonction de la concentration initiale.....	70
I-2) Influence de pH.....	76
I-3) Influence de la masse de l'adsorbant.....	79
I-4) Influence de la température.....	82
* Calcul des paramètres thermodynamiques.....	83
I-5) Influence de la force ionique.....	84
II) Etude de l'isotherme d'adsorption.....	86
III) Modélisation des résultats de l'adsorption.....	87
III-1) Modélisation de la cinétique.....	87
III-1-1) Modèle cinétique de pseudo premier ordre(PPO).....	88
III-1-2) Modèle cinétique de pseudo second ordre(PSO).....	89

II-1-3) Modèle d'Elovitch.....	90
II-1-4) Modèle de la diffusion intraparticule.....	90
III-2) Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	99
III-2-1) Modèle de Langmuir.....	99
III-2-2) Modèle de Freundlich.....	100
III-2-3) Isotherme de Koble-Corrigan.....	101
III-2-4) Modèle de Redlich-Peterson.....	101
IV) Effet de métaux lourds (Pb) sur l'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène par la bentonite brute et modifiée	109
IV-1) Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	109
IV-2) Etude de la cinétique d'adsorption.....	109
IV-3) Modélisation des résultats de l'adsorption.....	111
IV-3-1) Modélisation de la cinétique.....	111
Conclusion	118
Références bibliographiques de chapitre III.....	119
Conclusion générale.....	126

Introduction générale

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1, 2]. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par greffage des molécules tensioactives cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi d'une augmentation de la distance basale. Une autre modification de la bentonite est l'activation avec des acides concentrés comme l'acide sulfurique à une température élevée, le traitement augmente l'acidité de la surface, il conduit à la destruction profonde du réseau cristallin et augmente la surface spécifique et le nombre des sites actifs. [3]

Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'applications importantes, la nature hydrophobe de la bentonite organophile implique que le matériel peut être employé comme matériel de filtre pour la purification d'eau, [4] un adsorbant pour une grande variété de polluants organiques. [5, 6, 7, 8, 9] et dans le domaine des nanocomposites. [10] Les bentonites activées ne sont pas utilisées uniquement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseur ou support catalytique. [11,12]

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées, cependant les procédés physico-chimiques tels que la coagulation, la floculation, la filtration membranaire et l'adsorption sur certains matériaux sont les plus employés.

L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les matières organiques et inorganiques, parce que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), mais le coût de la technique est un handicap lorsqu'il est onéreux. Par conséquent, le traitement des eaux par l'adsorption sur des matériaux naturels tels que les bentonites répond à cette contrainte d'une manière efficace et économique.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser une argile algérienne très abondante : la bentonite, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifiée, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques largement utilisés dans l'industrie de textile (le vert brillant VB et le bleu de méthylène BM) et l'étude de l'effet de certains métaux lourds (tel que le plomb Pb) sur l'élimination de ces deux colorants par cette argile.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

- ***Le premier chapitre*** de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants, les différentes techniques de son traitement et les argiles.
- ***Le deuxième chapitre*** de ce travail présente dans un premier lieu les différents traitements effectués pour la préparation des matériaux argileux. Dans un second temps, nous présentons les diverses techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour identifier nos matériaux.
- ***Le troisième chapitre*** de ce travail est focalisé sur l'étude expérimentale de l'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents matériaux argileux.

En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1] Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [2] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada».
- [3] Min-Yu, T., Su-Hsia, L. 2006 « Removal of basic dye from water onto pristine and HCl activated montmorillonite in fixed beds. Desalination 194, 156–165 ».
- [4] Beall, G.W., 2003 « The use of organo-clays in water treatment. Applied Clay Science 24, 11–20 ».
- [5] Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S., Sternik, D. 2012 « Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. Chem. Eng. J 179, 140–150 ».
- [6] Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nüesch, R. 2007 « About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. Appl. Clay Sci. 35, 39–46 ».
- [7] Yilmaz, N.,Yapar,S. 2004 « Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium- bentonites. Appl. Clay Sci. 27, 223–228 ».
- [8] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. 2011 « Adsorption of 2, 4, 5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies. Chem. Eng. J. 170, 120–126 ».
- [9] Zhu, Lifang, Zhu, Runliang. 2008 « Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 320, 19–24».
- [10] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl. Clay Sci., 42, 8-24 ».
- aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 1–9.
- [11] Rhodes C.N.et al. 1991 « the effect of acide tratment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalyts. Chem. Soc. Chem. Comm., 804-807 ».
- [12] Rhodes C.N. Brown D.R. 1992 « Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- prorosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalyts. J. Chem. Soc. Faraday Trans.88, 2296-2274 ».

Chapitre I :
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1) Introduction

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité. La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux. La problématique de ces contaminants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur la pollution de l'eau, les techniques les plus utiles et les plus répandues en particulier l'adsorption pour l'élimination des colorants et nous terminons ce chapitre sur les argiles.

I-2) La pollution

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux [1] causée par les rejets issus de toute la surface du territoire et transmise au milieu aquatique de façon indirecte, [2] ces déversements sont dus essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels, leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et posent les problèmes les plus difficiles à résoudre, ils provoquent aussi des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes.[1]

Parmi ces micropolluants, on trouve les colorants où toutes les gammes de nuance et de familles sont représentées dans l'industrie de textile, [3] les molécules de ces colorants comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres). [4]

Les colorants peuvent être classifiés en colorants basiques, colorants acides, colorants réactifs, colorants directs, colorants azoïques, colorants de mordant, colorants de cuve, colorants de dispersion et colorants de soufre, [5] où les dérivés azoïques sont la classe principale des colorants qui sont employés dans l'industrie aujourd'hui. [6] Ils sont caractérisés par la fonction azoïque ($-N=N-$) et considérés en tant que des colorants toxiques qui peuvent causer des dégâts à l'environnement et des effets nocifs et cancérigènes pour l'homme et l'animal.

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre, ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [7] ont montré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. [8] Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes. Ces groupements cancérigènes causent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. [9]

1-3) Les Procédés de dépollution

Les techniques de dépollution varient selon les substances cibles (molécules organiques, cations métalliques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des polluants et la nature finale des déchets. Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant à travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre le contaminant compatible avec la méthode de traitement choisie. [10]

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles, elle est aussi très simple et performante pour l'élimination des matériaux organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération,...etc. Elle reste donc toujours une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques des eaux usées.

Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides.

I-4) Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [11] et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I-4-1) L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en

augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals [12] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

I-4-2) L'adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [13] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [14] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. [12]

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I-4: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [15]

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Individualité des molécules</i>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

<i>Energies de liaison</i>	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
<i>Etat de surface</i>	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

I-5) Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des information sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) .

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$$

I-6) Isotherme d'adsorption

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'« isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, [16] donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat.

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Avec

C₀: concentration initiale en mg/l.

C_e: concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l. **C_t**: concentration du surnageant à l'instant t en mg/l.

m: masse d'argile introduite en g.

V: Volume total de l'échantillon en L.

q_{ads}: Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g.

q_t: Quantité de polluant par unité de masse de l'argile à l'instant t en mg/g.

I-7) Les argiles

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques. [17,18]

Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs).

I-7-1) Généralité sur les argiles

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées. [19]

les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre, ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayon X qui est l'outil fondamental pour leur identification [20] et dont la structure confère à ces matériaux - comparativement à d'autres types de sols ou de roches - des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau. Le fait de parler de ces minéraux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement, le caractère argileux est lié à quatre types de critère: [21]

- **Division:** les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles inférieures à 2 µm.
- **Faciès:** leur particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les

unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité, cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.

- **Dispersion:** ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable avec l'eau, les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- **Constitution chimique:** ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquer.

Les argiles sont toujours accompagnées d'impuretés, [22] elles sont en conséquence constituées par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que:

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques.

I-7-2) Structure et propriétés chimiques des argiles

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes. [23] Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges, la granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales, la structure des argiles-organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables- conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique [24] (somme des surfaces externes et internes), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols.

- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.
- La présence de charges électriques [24] va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de :

- ❖ Couches tétraédriques principalement siliceuses SiO_4 (l'épaisseur est de 3\AA , l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al).[3]

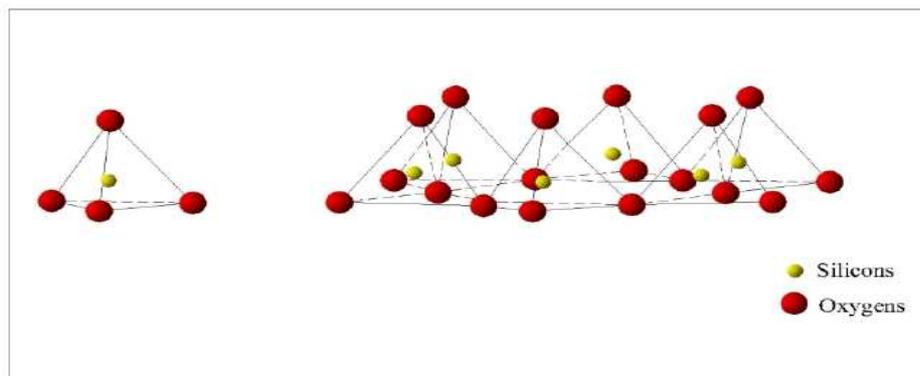


Figure I-1: Eléments structuraux : les tétraèdres. [25]

- ❖ Couches octaédriques principalement alumineuses $Al(OH)_6$ (dont l'épaisseur est de 4\AA , les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg). [3]
 - Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique.
 - Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. [3]

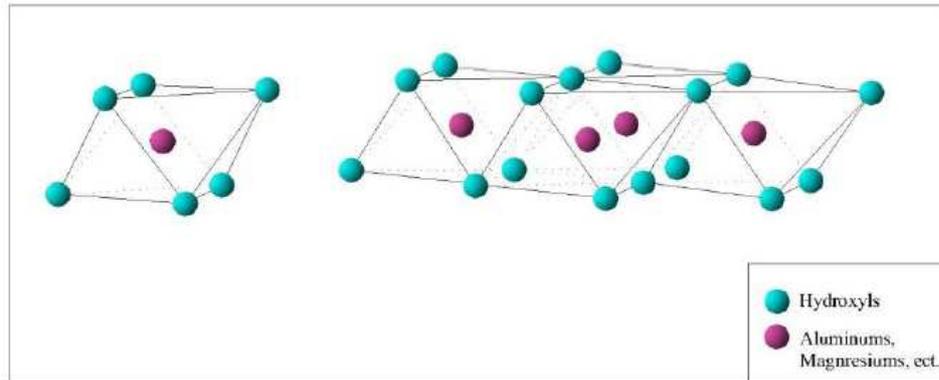


Figure I-2: Eléments structuraux : les octaèdres. [25]

- ❖ Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, il peut exister des substances isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{+2} , Fe^{3+}) et dans les couches octaédriques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^{+}), ces substances entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs. [26]

Cette structure cristalline des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

- Des surfaces internes et externes importantes (700-800 m^2/g pour la montmorillonite).
- Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

Toutes ces propriétés font des argiles les constituants minéraux les plus réactifs des sols, contribuant largement aux propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols.

I-7-3) Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, [27] deux grandes classes sont définies : [3]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiées. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates: [28]

- type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

1-7-3-1) les minéraux de type 1/1(ou T-O): Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite. [28]

1-7-3-2) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T): Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, [28] ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : [28]

- Pas de substitution isomorphe.
- Des substitutions octaédriques.
- Des substitutions tétraédriques.
- Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.
- Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par

les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

I-7-3-3) les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O): Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite. [28]

I-7-3-1) les minéraux de type 1/1(ou T-O)

La kaolinite

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1 /1, [29] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths.[28]

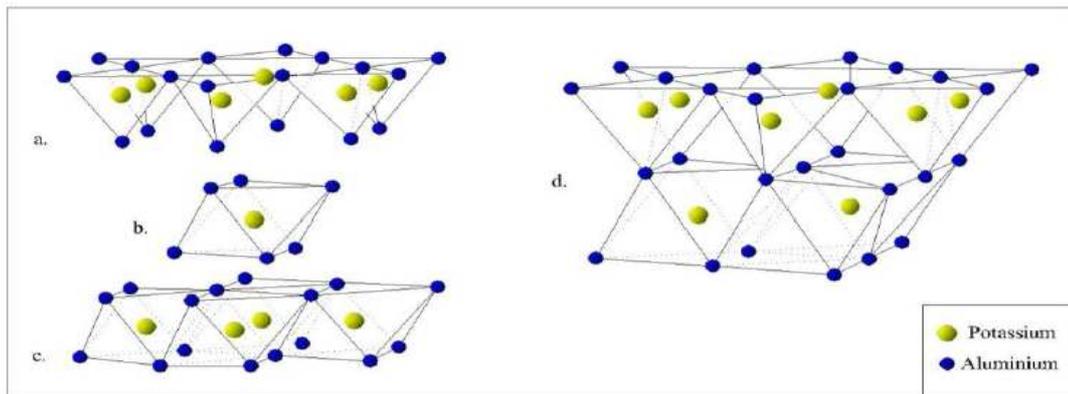


Figure I-3: Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite. [30]

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium $Al(OH)_6$, la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si^{4+} et Al^{3+} . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40m^2/g$. [30]

I-7-3-2) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T)

1) Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å, [31] les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. [32] Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). [33]

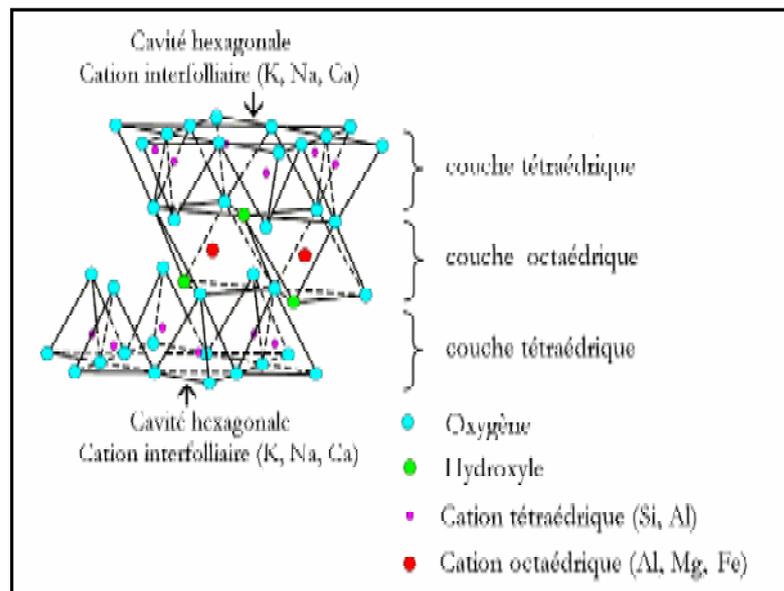


Figure I-4: Représentation schématique de la structure d'une smectite. [34]

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes.

2) Les illites

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate de type 2/1, les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions de potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. [29] L'illite a une capacité d'échange cationique faible (de 20 à 40 meq /100g).

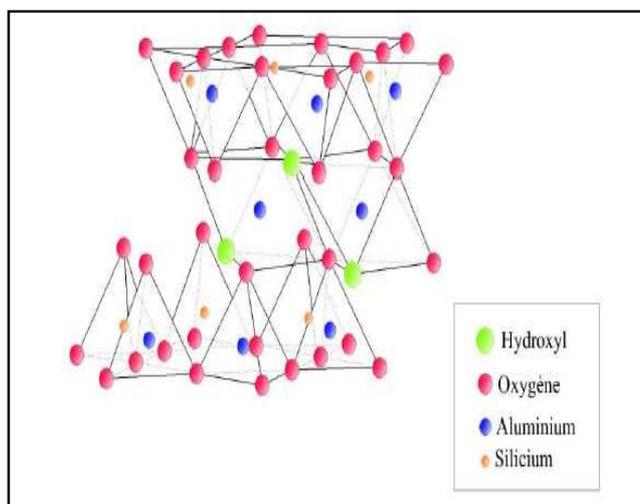


Figure I-5: Modèle structural de l'illite. [30]

Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires, [35,32] la surface spécifique est de l'ordre de $800\text{m}^2/\text{g}$. [29]

Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'étude de la montmorillonite car elle a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation, [36] et possède la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates de type T-O-T, donc nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques parce que c'est sur cette smectite que notre travail reposera.

1-1) La montmorillonite

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [37]

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de

Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes. [38]

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire: [39]



Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$\text{M}(x + y)$: Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$: Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$: Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

- La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofman. Endel et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la **Figure I-6** est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C). [40]

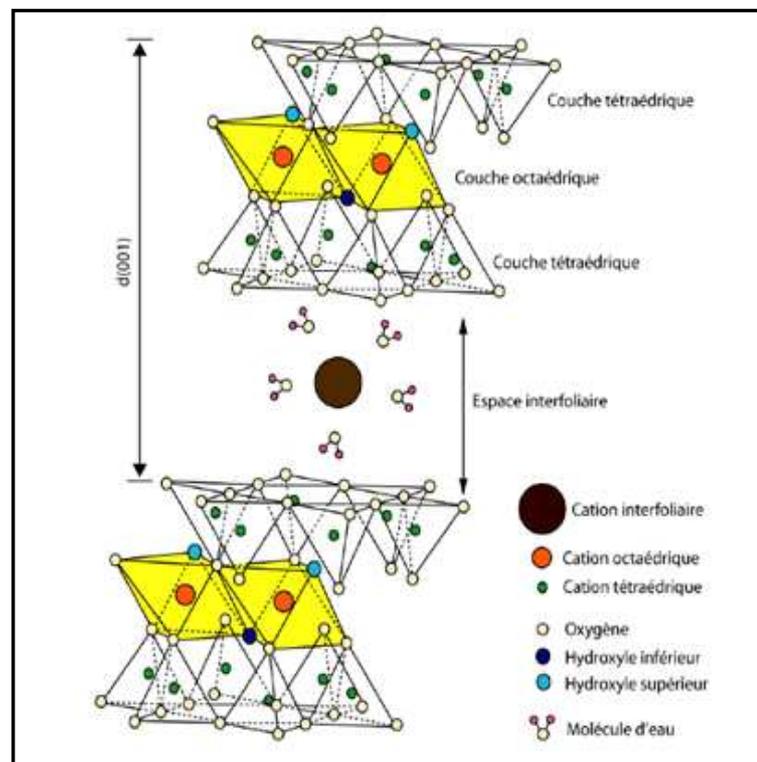


Figure I-6: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [41]

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de $90\text{m}^2/\text{g}$.
- Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la **Figure I-7** la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

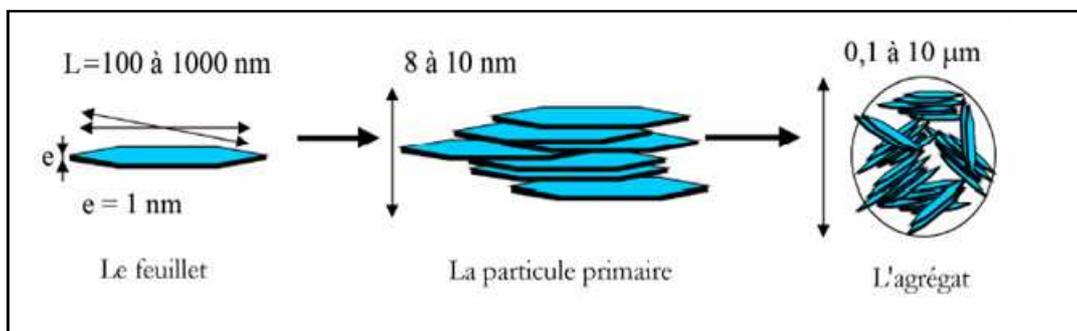


Figure I-7: Structure multi-échelle de la montmorillonite. [42]

1-1-1) Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables.

1-1-2) Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, leur nombre détermine l'épaisseur du cristal, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de $1\mu\text{m}$) et ont une épaisseur très faible (quelque nm, c -à -d quelque feuillets).

1-1-3) La particule

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. [43]

1-1-4) Les agrégats

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la *Figure I-7*. [44]

1-7-3-3) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T-O)

Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température. [45] Le tableau suivant donne la classification des phyllosilicates.

Tableau I-1: La classification des phyllosilicates. [46]

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1/1	<u>kaolinite</u>	kaolinites	Dichite, nacrite kaolinite métahalloysite halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$
		serpentine	antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	<u>talc</u>	pyrophyllite	pyrophilite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		talc	talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	<u>smectites</u>	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

2/1	<u>Vermiculites</u>	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
	<u>micas</u>	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2/1/1	<u>Chlorite</u>	chlorite trioctaédrique	espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

1-7-4) Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, [47] donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

1-7-4-1) La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). [48] Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. [44] Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

- **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne):**

La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, [3] la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles. [49]

- **Les phénomènes de bordure (CEC externe):**

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. [32]

Tableau I-2: Caractéristiques des minéraux.

<i>Minerai</i>	<i>La capacité d'échange cationique (meq /100g)</i>
<i>Kaolinite</i>	3-15
<i>Montmorillonite</i>	80-150
<i>Illite</i>	10-40
<i>Vermiculite</i>	100-150
<i>Chlorite</i>	10-40

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement. [50]

I-7-4-2) La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [51] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. [5] Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface

spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

Tableau I-3: La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [52]

<i>Mineral</i>	<i>Surface interne (m²/g)</i>	<i>Surface externe (m²/g)</i>	<i>Surface totale (m²/g)</i>
<i>Kaolinite</i>	0	10-30	10-30
<i>Illite</i>	20-55	80-120	100-175
<i>Smectites</i>	600-700	80	700-800
<i>Vermiculite</i>	700	40-70	760
<i>Chlorite</i>	-	100-175	100-175

I-7-4-3) La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre :

- Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si⁴⁺ et la couche octaédrique est totalement occupée par Al³⁺ ou Mg²⁺. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler.
- Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites présentant les propriétés de gonflement, [53] qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et

faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$. [44] Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

- ***Le gonflement interfoliaire (cristallin)***

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins [54] (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites).

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

- ***Le gonflement interparticulaire (osmotique)***

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. [55,53] Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles.

[49]

II) Les argiles modifiées

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

II-1) Les argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, [56,57] il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont

diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} par les H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure. [58]

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques. [59,60]

II-2) Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines.

Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques.

La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption. [61]

Les différentes études publiées dans le domaine de l'adsorption sur les argiles

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de fortes concentrations en éléments toxiques constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet de ces eaux en aval des industries. C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques, des industries du cuir, des industries agroalimentaires et de chimie minérale...etc. [62] En effet, les processus industriels, de plus en plus performants, assurent la qualité des produits de consommation nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, sont responsables de rejets d'effluents causant une pollution des eaux.

Traditionnellement, ce sont des procédés de traitements mixtes biologique et chimique qui sont utilisés pour réduire la concentration en polluants des eaux de rejet. [63] Les recherches actuelles sont orientées vers le développement de procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux tels que les argiles et les charbons actifs. [64]

Le procédé d'adsorption sur les argiles organophiles, activées et activées organophiles montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les colorants et les métaux lourds.

Plusieurs études sont publiées concernant l'adsorption de ces polluants par les argiles, nous nous proposons de présenter en revue, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine, parmi ces études, on cite :

Un des premiers articles publié fut celui de [Smith, 1934](#) où il étudia l'interaction des argiles avec la nicotine. Cependant, les propriétés adsorbantes de matières organiques des argiles étaient connues par l'homme approximativement 7000 ans avant JC ([Lagaly, 1984](#)). [65]

Des résultats publiés aussi sur les argiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que [Fripiat et col, 1962](#) [66] ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines), ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe d'avantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, [El Guendi 1995](#), [Lebek et Wardyslaw 1996](#), [Choi et Cho 1996](#), se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. [67,68] Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Plus tard, [Yariv et Heller, 1970](#) [69] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites.

Des travaux publiés sur l'application des montmorillonites organophiles dans l'adsorption de polluants organiques tel que les chlorophénols ont montré une grande affinité adsorbant-adsorbat ([Mortland et al 1986](#), [Boyd et al 1988](#), [Lee et al 1990](#), [Michot et Pinnavaia 1991](#), [Jaynes et Vance 1996,1999](#)). [65]

[Koh et Dixon, 2001](#) [6582] étudièrent l'adsorption du benzène, du toluène et du phénol sur des montmorillonites, des zéolites et des séricites organophiles. Leur conclusion était que le benzène, le toluène et le phénol avaient des capacités à s'adsorber sur ces matériaux suivant l'ordre montmorillonite > zéolites > séricites.

Autres études menées par [Lee et col 2001](#), [70] sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète VC, orange OR et rouge phénolique RP) par emploi de montmorillonites intercalées par des halogénures de cétylpyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

[Le Pluart et col, 2002](#) [71] ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkyl ammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organosilanes (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques, évaluer la quantité intercalée et proposer un mécanisme sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite.

De leur côté [Yilmaz et col, 2004](#) [72] ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyleammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol.

L'adsorption du 2,4-dichlorophénol (DCP) a été faite sur des montmorillonites sodiques échangées avec les monoalkyls (Dodécyltriméthylammonium et l'octadécyltriméthylammonium) et les dialkyls (didodécyltriméthylammonium et dioctadécyltriméthylammonium) bromide par [Witthuhn et al en 2005](#). [73] La modification a été faite en utilisant entre 35 et 89 % de la CEC de la montmorillonite. Les résultats montrent que les isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires, ce qui indique que le mécanisme de partition n'est pas le seul impliqué dans le processus. La montmorillonite modifiée avec le dialkylammonium révèle des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles pour le DCP. Les auteurs ont observé aussi une dégradation complète du DCP et ont montré que ces argiles organophiles sont d'excellents adsorbants de chlorophénols.

[A.O'zcan et al. 2007](#) [74] ont concentré leurs travaux sur l'élimination d'un colorant synthétique de textile: le bleu réactif 19(BR19) par adsorption sur la bentonite modifiée avec un surfactant cationique (bromure de dodécyltriméthylammonium) en fonction du pH, de température et du temps de contact. Ils ont constaté que la meilleure adsorption de BR19 est à pH=1.5, les modèles de diffusion intraparticule et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

[C.-H. Weng et al 2007 \[75\]](#) ont étudié l'adsorption de Cu (II) sur l'argile activée, cette étude a montré que la vitesse d'adsorption de Cu (II) était rapide et plus de 90% de la quantité de Cu (II) adsorbée est produite dans les premières minutes. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et du pH. La cinétique d'adsorption a été mieux décrite par le modèle de pseudo second ordre et le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Dans un travail récent de [Suguna Lakshmi et col, 2007, \[76\]](#) la bentonite a été modifiée avec l'héxadécyl-ammonium, l'héxadécyl-phosphonium et le triphénylphosphonium dans le but de synthétiser de nouveaux bentonites/époxy-nanocomposites. Les bentonites modifiées par les phosphoniums ont montré des propriétés de résistance thermique intéressantes par rapport aux bentonites modifiées par les ammoniums.

[Adnan Özcan et col, 2007 \[77\]](#) ont utilisé une bentonite modifiée par le bromure de dodécyltriméthyle ammonium dans l'adsorption d'un colorant textile (Bleu 19), la capacité d'adsorption maximale atteinte a été égale à 206 mg/g.

[Bouberka et col, 2007 \[78\]](#) ont préparé une bentonite modifiée par le bromure de cétyltriméthyle, ils ont montré que la capacité d'adsorption de cette bentonite modifiée vis-à-vis du colorant de Benzopurpurin 4B (Rouge 2) augmente de 109,89 à 153,84 mg/g avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C.

De leur côté, [Müjde Altunlu et col, 2007 \[79\]](#) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite à piliers d'aluminium en utilisant comme modèle de polluants le phénol et le 2-chlorophénol. Ils ont montré que l'adsorption du phénol est plus importante lorsque les rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$ sont plus importants, par contre pour l'adsorption du 2-chlorophénol, ces rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{bentonite}$ n'ont aucune influence.

L'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur la montmorillonite a été étudiée par [C.A.P. Almeida et al 2008. \[80\]](#) Ils ont trouvé que le processus d'adsorption est endothermique, les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

En 2008, [Sennour et al \[81\]](#) ont étudié l'adsorption du chlorobenzène sur une bentonite modifiée par activations chimique et thermique (100-500°C). La montmorillonite modifiée par activation thermique a montré une capacité d'adsorption

plus forte que la montmorillonite chimiquement activée. Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculés, le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Le modèle de Freundlich décrit les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption.

[Stuedel et al, 2009](#) [65] ont mis en contact une montmorillonite avec de l'acide sulfurique 5 fois molaire (5M) à 80°C pendant 90 heures. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le minéral ne présente aucune cristallinité, il devient complètement amorphe après ce traitement.

L'élimination de Pb^{+2} par le kaolin modifié avec 25% (P/P) de sulfate d'aluminium et le kaolin non modifié ont été étudiés par [Ming-qin et al, 2009](#). [82] Les résultats montrent que la quantité de Pb^{+2} adsorbée sur le kaolin modifié (20 mg/g) est quatre fois grande que celle adsorbée sur le kaolin non modifié (4,2 mg/g), donc le kaolin modifié peut être utilisé comme adsorbant pour l'adsorption de Pb^{+2} des eaux usées.

Autres études menées par [B.K. Nandi et al. 2009](#), [83] sur le traitement des eaux polluées par des colorants cationiques (le vert brillant) par le kaolin. L'adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de vert brillant, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. L'étude a conclu que le processus d'adsorption a été influencé par le pH de solution, les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

[Y. Ma et al.2010](#) [84] et [H. He et al. 2010](#) [85] ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles, ces adsorbants ont été caractérisés par différentes analyses, DRX et IRTF. L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaîne ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

[K.S.Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien.2010](#) [86] ont montré que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur des argiles modifiées par activation avec l'acide, l'échange cationique et la calcination est de pseudo second ordre et endothermique. Il était plus favorable à une augmentation plus élevée du pH de la solution et de la température (de 30 à 50°C).

[Y. El Mouzdahir et al 2010](#), [87] se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant basique (le bleu de méthylène BM) sur une argile modifiée thermiquement (300°C, 2h) et chimiquement par l'acide nitrique (0.5 mol/dm³). La capacité d'adsorption de l'argile

brute est de 350 mg/g, après l'activation thermique et chimique par l'acide nitrique, la capacité d'adsorption augmente jusqu'à 500 mg/g.

Plusieurs modèles ont été utilisés : Freundlich, Langmuir et Toth, le modèle de Toth est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

[C.O. Ijagbemi et al. 2010 \[88\]](#) ont étudié l'élimination du Ni^{+2} en solution aqueuse sur une montmorillonite sodique calcinée (Na-MMT) et une montmorillonite activée par l'acide sulfurique H_2SO_4 (A-MMT) en fonction du pH, la concentration initiale d'ions métalliques et le temps de contact. Ils ont constaté que l'équilibre a été atteint après un contact de 230 min. Pour la Na-MMT, le modèle de Redlich–Peterson est le meilleur modèle, par contre, pour la A-MMT, le modèle de Dubinin–Radushkevich est le meilleur modèle parmi les modèles utilisés. Le modèle de pseudo second ordre est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

L'élimination des ions métalliques de cuivre Cu^{+2} en solution aqueuse sur la montmorillonite intercalée par le 2-oxyhydrazino-N-(2-méthylène-yl-hydroxy phényle) pyridinium chloride (MMT-OMHP) a été étudié par [Khaled S, Abou-El-Sherbinia, Mohamed M. Hassanien, 2010. \[89\]](#) Les résultats ont montré que la quantité d'adsorption des ions métalliques Cu^{+2} est fortement affecté par l'augmentation de pH (de 3 jusqu'à 8), la capacité d'adsorption maximale atteinte est égale à 119 meq/100 g.

Dans des études récentes, [Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 \[90\]](#) ont utilisé une montmorillonite activée (MtA) par l' H_2SO_4 dans l'adsorption du 2, 4, 5-trichlorophenol (2, 4,5-TCP). Cette adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de TCP, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée de TCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TCP et le temps de contact et diminue avec l'augmentation de la température et du pH de la solution. La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de 47,7 kJ/mol, montre que l'adsorption est assignée à une physisorption. La cinétique d'adsorption a été décrite par le modèle de pseudo second ordre.

[M. Borisover et al. 2011 \[91\]](#) ont étudié l'adsorption de l'As(V) et As(III) sur des bentonites organophiles, les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des bentonites modifiées étaient 0.288 mg/g pour As(V) et 0.102 mg/g pour As(III), qui

étaient beaucoup plus élevés par rapport à la bentonite non modifiée (0.043 pour As(V) et 0.036 mg/g pour As(III)). Le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

[Y. Zhou et al.2011 \[92\]](#) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption du 2,4, dichlorophénol (2,4-DCP) sur trois bentonites modifiées avec des surfactants organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 281.8 mg/g à 30°C, l'isotherme et la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de pseudo second ordre.

L'adsorption du bleu de méthylène sur une bentonite calcique activée avec l'HCl (BCa) à 90°C pour 16 h a été réalisée par [N.Yener et al en 2012. \[93\]](#) Ils ont constaté que la composition chimique, la cristallinité, la minéralogie et la structures des pores peuvent être changés selon le rapport HCl/BCa.

Autres études menées par [M.F. Abou Taleb et al. 2012 \[94\]](#) sur le traitement des eaux polluées sur le complexe [alginate calcique/ montmorillonite organophile (AC/MMTO)], ils ont trouvé que l'adsorption maximale a été obtenue à pH=2, le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Les résultats ont montré aussi que la montmorillonite organophile peut être un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants anioniques.

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

[En 2013, M.S.U. Rehman et al \[96\]](#) ont étudié l'adsorption du vert brillant sur une argile rouge AR (surface spécifique 100.3 m²/g, volume poreux 0.88 cm³/g, diamètre des pores 148.2 °A) en fonction de pH, de concentration initiale de vert brillant, de température, de masse de l'adsorbant et de temps de contact. Les résultats expérimentaux indiquent que la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 125 mg/g, l'isotherme d'adsorption a été décrite par plusieurs modèles: Langmuir (R² = 0.993), Freundlich (R² = 0.997), Hansley (R² = 0.997) et Redlich–Peterson (R² = 0.999). Le modèle de pseudo second ordre est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du vert brillant.

L'adsorption du vert de malachite a été étudiée par [S. Arellano-Cárdenas et al. 2013 \[97\]](#) sur une montmorillonite organophile qui a été préparée par l'intercalation du surfactant cationique (bromure de hexasétyltriméthylammonium). L'adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale du colorant, la température et le temps de contact. La montmorillonite organophile a montré une affinité élevée du colorant (99.6%) dès les faibles concentrations en colorant (60 mg/l à pH=6 et T=25°C). Les données d'équilibre ont été bien adaptées par le modèle de Langmuir.

[H. Zaghouane-Boudiaf, Mokhtar Boutahala, Sousna Sahnoun, Chafia Tiar, Fatima Gomri. 2014 \[98\]](#) étudièrent l'adsorption du 2,4,5 trichlorophénol (TCP) sur la surface des bentonites activées avec l'acide sulfurique à 90°C et échangées avec un ensemble de quatre bromures d'alkyltriméthylammonium (alkyl = C12, C14, C16 et C18). Ils ont constaté que le traitement avec l'acide augmente l'espacement basal d_{001} de 13.3 à 13.84 Å, le d_{001} augmente plus de 13.84 à 21.50 Å avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été bien décrites par les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir.

[F. Rasouli et al. 2014 \[99\]](#) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une montmorillonite modifiée par l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 puis l'organophilisation par le bromure de cétyltriméthylammonium. Ils ont montré que la montmorillonite modifiée est un adsorbant très efficace dans l'adsorption des colorants réactifs et que l'efficacité maximale de décoloration a été réalisée aux conditions optimales de l'activation : la température de 50°C, la concentration d'acide sulfurique de 3.6 M et le temps de contact de 2.2 h.

Une revue bibliographique a été attribuée par [H. He et al en 2014 \[100\]](#) concernant les argiles organophiles et les cations d'ammonium quaternaire dans le but principal de donner une vue sur l'ensemble des propriétés de la montmorillonite organophile, leur synthèse et leur application dans les traitements des eaux usées. La relation qui se trouve entre la capacité d'échange cationique de la montmorillonite (CEC) et l'espace basal des argiles organophiles qui dépend de la nature et de la concentration des cations d'ammonium quaternaire (CAQ).

[M. Auta, B.H. Hameed 2014, \[101\]](#) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de bleu de méthylène sur une nouvelle classe d'argiles à base de chitosan ayant un grand pouvoir de rétention des composés organiques. Ils ont constaté que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et le

pH de la solution, une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ce qui indique que ces adsorbants peuvent être utilisés avec succès pour l'enlèvement de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses.

But de travail

Notre but de travail sera focalisé principalement sur la recherche et la volarisation d'un matériau argileux local, à savoir la bentonite de Maghnia, ce matériau a été activée par l'acide sulfurique pour modifier ses propriétés de surface et texturale puis ce matériau a été organophilisé par divers surfactants cationiques dans le but de les utiliser comme adsorbants dans l'élimination de deux colorants cationiques le vert brillant et le bleu de méthylène.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la préparation des matériaux argileux et leurs caractérisations.

Références bibliographiques

- [1] Eckenfelder.WW. 1982 « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris ».
- [2] Bonnet M. 2007 « Evaluation des actions de lutte contre les pollutions diffuses agricoles (curatif/préventif) dans le cadre de la démarche AAC, EHESP (Ecole des hautes Etudes en Santé Public), 62p ».
- [3] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [4] V.K. Gupta, Suhas.2009 « Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review, J. Environ. Manage. 90, 2313–2342 ».
- [5] A. Demirbas. 2009 « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 ».
- [6] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros. 2004 « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30, 953–971 ».
- [7] A. Anliker.1979 « Ecotoxicology of dye stuffs A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74 ».
- [8] « DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes ».
- [9] H. Zollinger. 1991 « Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y».
- [10] Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [11] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada ».
- [12] Aipea.1996 « Association Internationale Pour l’Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ».
- [13] Jean Cos. et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».
- [14] PEDRO.G1994.1946. « Les minéraux argileux, 47-64.dans pédologie .2- Constituants et propriétés du sol.Eds , Duchaufour Ph.et SouthierB. Masson. Paris5p. MERINGJ. On the hydratation of montmorillonite . Faraday Soc.42B, pp.205-219 ».
- [15] Millot G.1964 « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris ».
- [16] Morel. R.1989 « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. et Doc., Paris ».

- [17] Robert. M.1996 « Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris ».
- [18] Eslingere. et Peaver.1988 « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22.Soc.Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA ».
- [19] Moore D .M.ET Renolds R.C.1989 « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.Oxford Univ.Press,New York,332 p ».
- [20] S. Caillère et S. Henin.1963 « Minéralogie des argiles, 1ère Edition, Masson-Paris ».
- [21] Baize D.2000 « Guide des analyses en pédologie. INRA ».
- [22] Michel. Aubineau, Alin. Bermond , Jacques. Bougler , Bertrand. Ney et Jean. Roger-Estrade. « Le monde Agricole au XXIe siècle sous la direction de MARCEL MAZOYER, édition Mathilde Majoral assistée de Nora Schah, P59, 60/767 ».
- [23] CelsoG.Velho J. et Ramirez C.1998 « Minerais industriels. Geologia, propriedades tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados. Ed. Univ .De Aveiro, 591p ».
- [24] Viallis.Terrisse. H.2000 « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne ».
- [25] N. Jozja.2003 « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans ».
- [26] Luckham, P. F. and S. Rossi .1999 « Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 ».
- [27] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals ».
- [28] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 ».
- [29] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».
- [30] M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 ».
- [31] C.Abdelouahab, H. Ait Amar,T.Z.Obretenov et A. Gaid.1988 « Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16,292-299 ».

- [32] Ch. Bardon, M.T. Bieber , L. Cuies , C. Jacquine et A. Nectowm.1983 « Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».
- [33] Clavetr R.1973 « Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs.I. Saturation par des cation monovalents, Ann.Agnon., 24,77-133 ».
- [34] M.Anpo,T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa.1987 « Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. J Phys Chem, 91(16), 4305–4310 ».
- [35] Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J. -F. Gerard.2004 « Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors Appl. Clay Sci. 25, 207-219 ».
- [36] Mathieu.Sicaud .A, Mering. J, Perrin.Bonnet .I.1951 « Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations, Bull. Soc. Miner. Cristal., 74, 439-455 ».
- [37] Le Pluart L.2002 « Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ».
- [38] Jean Cos.et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».
- [39] Duaufour P.1977 « Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris ».
- [40] Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H.1990 «Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris ».
- [41] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [42] Adel Benchabane.2006 « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur –Strasbourg ».
- [43] J.M. A dams and S. Evans.1978 « Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K ».
- [44] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc.2006 « The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296 , 428-433 ».

- [45] D.M. Moore, R.C. Reynolds.1997 « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press ».
- [46] Mc Bride M. B.1994 « Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 406 p ».
- [47] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».
- [48] F. Azzouz.2006 « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, p12-14 ».
- [49] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl. Clay Sci., 42, 8-24 ».
- [50] Witthuhn et al. 2005 « Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. Appl. Clay Sci., 28, 55-66 ».
- [51] A.Ozcan et al. 2007 « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials. 140, 173–179 ».
- [52] Y. Ma et al .2010 « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A 76, 122–129 ».
- [53] H. He et al. 2010 « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67–72 ».
- [54] M. Borisover et al. 2011 « The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. Applied Clay Science ».
- [55] Y. Zhou et al.2011 « Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater. Chemical Engineering Journal 166, 176–183 ».
- [56] K.S. Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien.2010 « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). Journal of Hazardous Materials 184, 654–661 ».
- [57] Y. El Mouzdahir et al 2010 « Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals .Desalination 250, 335–338».
- [58] Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 « Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. International Journal of Mineral Processing 100, 72–78 ».

- [59] N.Yener et al en 2012 «Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science* 258, 2534– 2539 ».
- [60] Kooli F.et al. 2009 « Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyltrimethylammonium bromide solution. *Appl.Clay Sci.*, 43, 357- 363 ».
- [61] M.F. Abou Taleb et al. 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate - organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers* 87, 2263– 2269 ».
- [62] O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar and B. Arıkan.2004 « Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Activated Sludge, *Journal of Hazardous Materials B* Vol. 108, N°3, pp. 183 – 188 ».
- [63] K. Swaminathan, S. Sandhya, A.C. Sophia, K. Pachhade and Y.V. Subrahmanyam.2003 « Decolorization and Degradation of H-Acide and other Dyes using Ferrous-hydrogen Peroxide System, *Chemosphere*, Vol. 50, N°5, pp. 619 – 625 ».
- [64] A. Bakhti and M. Saïd Ouali.2005 « Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite, *Water Quality Research Journal of Canada*, Vol. 40, N°2, pp. 177 – 183 ».
- [65] Hassina. Zaghouane.Boudiaf.2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [66] Samajova E., Kraus I., Lajcakova.1992 «Smectite Clays properties. *A. Geol. Carpath. Ser. Clays*, 42, p. 21 ».
- [67] Zhansheng W., Chun L., Xifang S., Xiaolin X., Bin D., Jin'e L., Hongsheng Z.2006 « Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. *Chin. J. Chem. Eng.*, 14 (2), 253–258 ».
- [68] Bergouzini J.C., Duby C.1995 «Analyse et planification des experiences – les dispositifs en blocs. Masson, Paris, France ».
- [69] Tkac I., Komadel P., Mule D.1994 «Infrared study of octahedral site in clay minerals. *Clay Miner*, 29, p. 11 ».
- [70] Madejova J., Bednanikova E., Komadel P., Cicel B.1990-1993 « in Proc. 11th Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budejovica ,J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267 ».

- [71] Nistor D., Dron P.I., Surpateanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., Azzouz A.2006 « Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 527–530 ».
- [72] Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R.2003 « Optimization of whey separation process. *Science et Technologie, Constantine (ISSN-1111-5041)*, 19, 88–91 ».
- [73] S. Arellano-Cárdenas et al .2013 « Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. *Applied Surface Science* 280, 74–78 ».
- [74] H. Zaghouane-Boudiaf et al. 2014 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5-trichlorophenol. *Applied Clay Science* ».
- [75] Boeglin, J., Petitpain-Perrin F., Mouchet P., Roubaty J., Delporte C., Truc A., Gilles P. Guibelin E. and Gay J.2000-2008 « techniques de l'ingénieur. Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1330, G1450, G1451, G1455 ».
- [76] *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2001 « Official Journal of the European Federation for the Science and technology of Lipids. Practice of Bleaching. Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF), 103 (8): 499–558 ».
- [77] Temuujin J. et al.2004 « Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30, 251–255 ».
- [78] Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D.2008 « Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*, doi:10. 1016/ j.clay. 03.014. ».
- [79] Alemdar A., Oztekin N., Gungor N., Ece O.I., Erim F.B.2005 « Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions. *Colloids Surf. A*252, 95–98 ».
- [80] C.A.P. Almeida et al. 2008 « Removal of méthylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Colloid Interface Sci.*, doi: 10.1016/j.jcis.12.012 ».
- [81] Foth, H.D; Turk, L.M.1972 « *Fundamentals of Soil Science*, 5th Ed., Wiley, New York, p454 ».

- [82] Ming-qin Jiang., Oing-ping Wang., Xiao-ying Jin., Zu-liang Chen. 2009 « Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials* 170, 332-339 ».
- [83] B.K. Nandi et al. 2009 « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials* 161, 387–395 ».
- [84] F. Rasouli et al. 2014 « Optimized removal of Reactive Navy Blue SP-BR by organo-montmorillonite based adsorbents through central composite design. *Applied Clay Science* 87, 228–234 ».
- [85] H. He et al en 2014 « Synthesis of organoclays : A critical review and some unresolved issues. *App Clay Science* ».
- [86] Aliprandig. 1979 « Matériaux réfractaires et céramiques techniques Eléments de Ceramurgie et de technologie Édition Septime, Paris ».
- [87] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. 1980 « Argon 31, 385-427 ».
- [88] C.O. Ijagbemi et al. 2010 « Adsorptive performance of un calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials* 174, 746–755 ».
- [89] Khaled S. Abou-El-Sherbini, Mohamed M. Hassanien. 2010 « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). *Journal of Hazardous Materials* 184, 654–661 ».
- [90] Statterfield. C. N. 1978 « Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut de technologie ».
- [91] Komadele P. et al. 1997 « Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 4207-4210 ».
- [92] Ravichndran J, Sivasankar. B. 1997 « Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculte. *Clays Clay Miners.* 45, 854- 858 ».
- [93] Adamson I.Y.R., Bowden D.H. 1978 « The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration : A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42 ».
- [94] Venaruzzo et al. 2002 « modified bentonic clay minerals as adsorbent of CO, CO₂, and SO₂ gases. *Microp. And Mesop. Mater.* 56, 73- 80 ».

- [95] Manjot. Toor, Bo Jin .2012 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2012.01.089 ».
- [96] M.S.U. Rehman et al. 2013 « Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. Chemical Engineering Journal 228, 54–62 ».
- [97] Rhodes C.N.et al. 1991 « the effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. Chem. Soc. Chem. Comm., 804-807 ».
- [98] Rhodes C.N. Brown D.R. 1992 « Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- porosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. J. Chem. Soc. Faraday Trans.88, 2296-2274 ».
- [99] C.-H. Weng et al 2007 « Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. Separation and Purification Technology 54, 187–197 ».
- [100] Sennour et al. 2008 « Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. Applied Clay Science ».
- [101] M. Auta, B.H. Hameed. 2014 «Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237, 352–361 ».

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation
des argiles

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des argiles

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différents techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: la DRX, IRTF et l'analyse texturale par BET.

I) Préparation et modification des matériaux argileux

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant.[1]

Tableau II-1: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).[2]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total	PAF	SiO ₂ /AlO ₃
%	54,92	16,92	1,95	0,02	4,29	0,75	1,23	0,73	0,05	0,13	100,02	19,03	3,24

I-1) Purification de la bentonite naturelle

L'échantillon brute, qui provient du milieu naturel contient de par sa formation des impuretés qu'il est préférable d'éliminer. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer. Donc le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes ces phase cristallines, ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium Na⁺ et permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

Diverses étapes existent dans la purification de la bentonite naturelle:

- Le premier point consiste à effectuer les opérations unitaires suivantes:
 - concassage des roches de la bentonite en morceaux par un mortier.
 - broyage des morceaux de la bentonite dans le broyeur.
 - tamisage de la poudre de la bentonite.
 - lavages successifs avec l'eau distillée.

- la sédimentation pour enlever des impuretés et les grosses particules, la partie surnageant est séparée par centrifugation puis séchée dans l'étuve à 60°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.
- Le deuxième point consiste à rendre l'argile homoionique:
 - Contact avec l'eau oxygéné pour l'élimination de la matière organique (2h).
 - Homogénéisation sodique par traitements répétés (3 fois) avec une solution de NaCl (1M) pendant 24h.
 - Elimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
 - Récupération de la partie minérale (<2 µm) par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à 80°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. [3]

I-2) Activation par l'acide sulfurique

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H₂SO₄ ou HCl) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique.

L'activation des matériaux argileux s'effectue selon le protocole suivant:

20g d'échantillon est mise dans un erlen, l'ajout de la solution de l'acide sulfurique(1M, 1L, d=1.83, 96%) se fait goutte à goutte sous agitation vigoureuse pour éviter qu'une attaque vive ne détruise les minéraux argileux et à une température de 90°C, cette température reste constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie, le temps de contact est fixé à 6 heures et déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C. Les échantillons activés subissent plusieurs lavages avec l'eau distillée chaud jusqu'à l'obtention d'un test négatif au BaCl₂ (élimination des ions SO₄⁻²), puis séchés à 80°C et broyés.

I-3) Le traitement organophile (organophilisation)

Le traitement organophile est un échange cationique (**Figure II-1: cas de la Mnt-Na**) les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des surfactants organiques [4] (des cations contenant une longue chaîne alkyle), la substitution est réalisée en milieu aqueux car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkylamines au sein des galeries interfoliaires. Ces surfactants rendent l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. Ils possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire, lors de la réaction d'échange, la tête polaire de tensioactif s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire d_{001} .

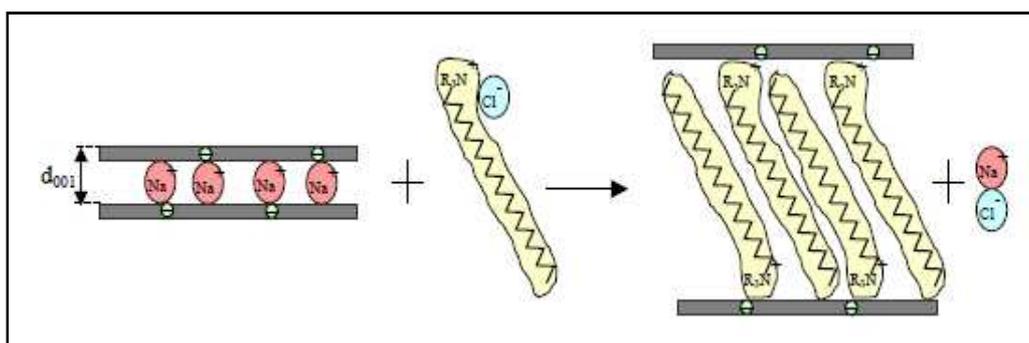


Figure II-1: Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la *Mnt-Na*).

- L'octadécyltriméthylammonium bromide ODTABr et le phényltriméthylammonium bromide PTABr utilisés dans cette étude proviennent de Sigma Aldrich Chemicals, l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ces deux surfactants est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau II-2: Les principales caractéristiques physico-chimiques d'ODTABr et de PTABr.

<i>Le surfactant</i>	<i>L'ODTABr</i>	<i>Le PTABr</i>
<i>Formule brute</i>	$C_{21}H_{46}NBr$	$C_9H_{14}NBr$
<i>Masse molaire (g/mole)</i>	392,52	216,13
<i>Pureté(%)</i>	97	98

- Le traitement organophile se fait selon les étapes suivantes : [5,6]
On introduit dans un erlen d'un 1 litre 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl 1M), le volume est complété avec l'eau distillée, cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C), sous une agitation très lente pour éviter la formation de la mousse.
 - Lorsque la température est stable, On introduit les amines que nous souhaitons ioniser. Après 3h d'agitation à 80°C, les amines (ODTABr, PTABr) sont dissoutes et ionisées.
 - On introduit 10g de chacun des échantillons préparés.
 - Après 3h d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent AgNO₃), séchés à 80°C et broyés.

Nous avons préparé au totale 12 échantillons à base de la bentonite et de la montmorillonite sodique, les échantillons obtenus sont:

- 1) **Bentonite**: *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18*, *B-act-phé*.
- 2) **Montmorillonite sodique**: *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18*, *Mnt-Na-act-phé*.

Les échantillons obtenus ont été caractérisé par DRX, IRTF, et BET.

Tableau II-3: Les différents matériaux argileux utilisés dans ce travail.

<i>bentonite</i>		<i>Montmorillonite sodique</i>	
Bentonite	<i>B</i>	Montmorillonite sodique	<i>Mnt-Na</i>
B-organophile par l'ODTABr	<i>B-C18</i>	Mnt-Na-organophile par l'ODTABr	<i>Mnt-Na-C18</i>
B-organophile par le PTABr	<i>B-phé</i>	Mnt-Na-organophile par le PTABr	<i>Mnt-Na-phé</i>
Bentonite activée	<i>B-act</i>	Montmorillonite sodique activée	<i>Mnt-Na-act</i>
B- act-organophile par l'ODTABr	<i>B-act-C18</i>	Mnt-Na-act organophile par l'ODTABr	<i>Mnt-Na-act-C18</i>
B- act-organophile par le PTABr	<i>B-act-phé</i>	Mnt-Na-act organophile par le PTABr	<i>Mnt-Na-act-phé</i>

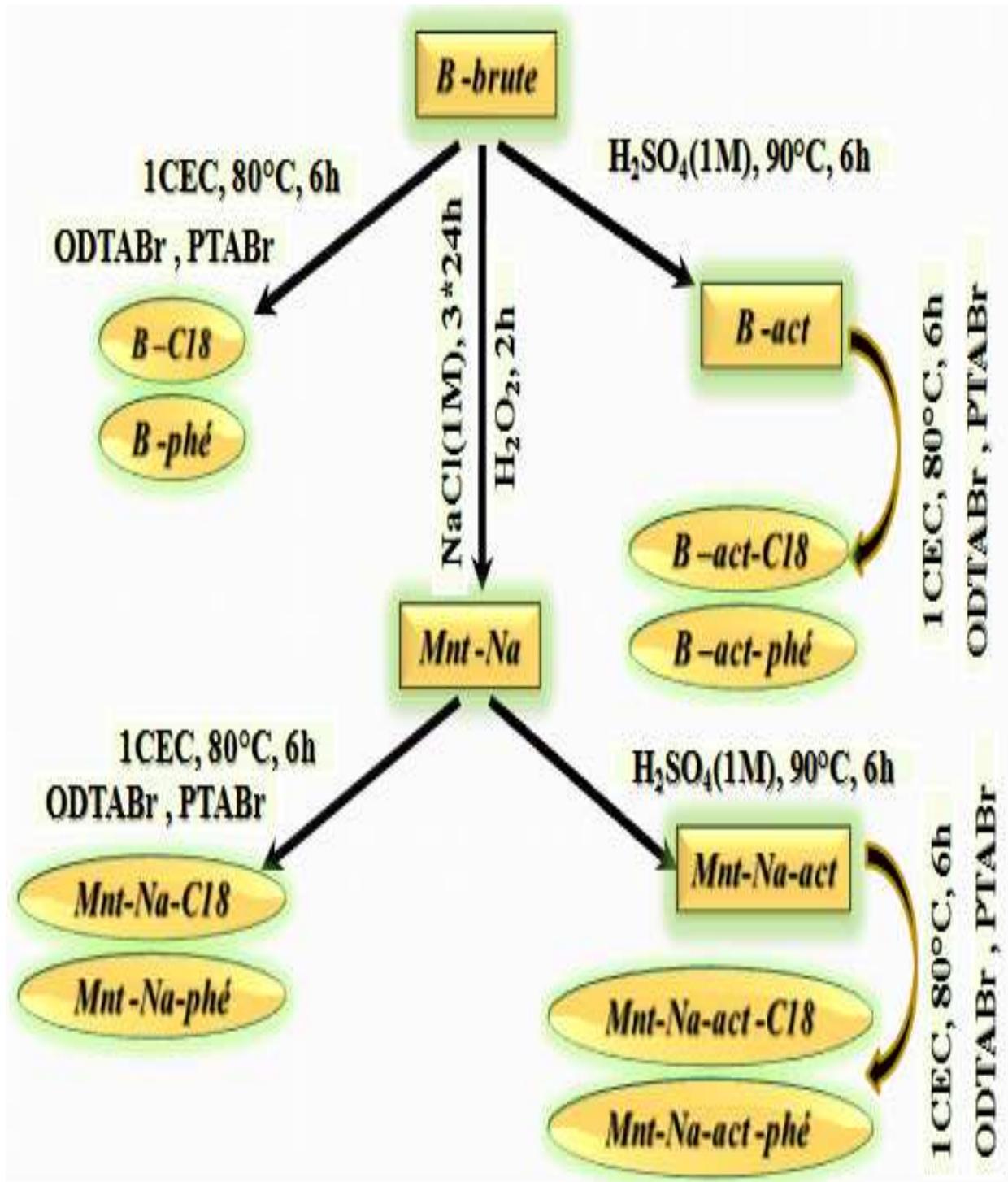


Figure II-2: Schéma montrant le protocole de préparation des différents adsorbants utilisés.

II) Techniques de caractérisation

Une connaissance précise des propriétés texturales et structurales (la distance interlamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (S_{sp}), la porosité des argiles contribue à une meilleure identification et quantification des différents constituants de ces matériaux et à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces propriétés nécessitent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser ces matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (**DRX**), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier **IRTF** et la mesure de la surface spécifique par la méthode **BET**. Nous allons discuter les résultats de la **DRX**, **IRTF** et de la **BET** par les différents adsorbants étudiés.

II-1) La diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [7,8] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots II-1$$

Avec

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

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre, **BRUKER D8 ADVANCE**, cet appareil fonctionne sous une anticathode en cuivre sous une tension de 40 kV et une intensité

de 40 mA. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle 2θ variant de 5 à 90 degrés.

Nous avons représenté sur les *Figure II-3* et *Figure II-4* les diffractogramme de RX des échantillons étudiés avant et après l'activation, le traitement organophile et l'activation puis l'organophilisation par les alkylamines (ODTABr, PTABr).

1) Bentonite

L'étude de ces diffractogramme montre qu'il s'agit des matériaux nettement cristallisés:

- La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à 15.037 Å (**001**) et les trois autres sont à 4.508Å (**110**), 2.567 Å (**200**) et 1.501Å (**060**). [9]
- Ces diffractogramme montrent que les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un échantillon à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à $d_{001}=3.35$ Å et 4.28 Å, de la calcite ($d_{001}=3.21$ Å), et des feldspaths ($d_{001}=4.06$ Å). [10]
- Les résultats de DRX montrent que l'activation avec l'acide a causé des changements dans la structure des échantillons étudiés, l'activation a affecté principalement les réflexions 001. Elle conduit à un déplacement vers les faibles angles ($2\theta = 2^\circ$) où une disparition du pic principal à cause de la décomposition partielle de l'espace interfoliaire. [11]
- L'intercalation des alkylamines (ODTABr, PTABr) dans les galeries interfoliaires des échantillons étudiés conduit à l'augmentation où à la disparition du pic principal d_{001} . D'après des études bibliographiques, [12, 13, 14] l'espace basal dépend de la quantité du surfactant et du nombre de la chaîne alkyle.

Pour la *B-C18*, le pic principal d_{001} est disparu et il augmente de 15.037Å vers 15.271Å pour la *B-phé*. Ce qui indique que les surfactants utilisés ont été bien intercalés dans l'espace interlamellaire. Cette organophilisation permettant à une hydrophobie croissante vis -à-vis de polluant organique (le vert brillant et le bleu de méthylène) et par conséquent l'augmentation de pourcentage d'élimination.

- l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 puis l'intercalation des alkylamines (ODTABr, PTABr) dans les espaces interfoliaires conduit à l'augmentation des raies principales des adsorbants étudiés (de 15.037Å jusqu'à 16.987Å pour la *B-act-C18*) et jusqu'à 15.509Å pour la *B-act-phé*).

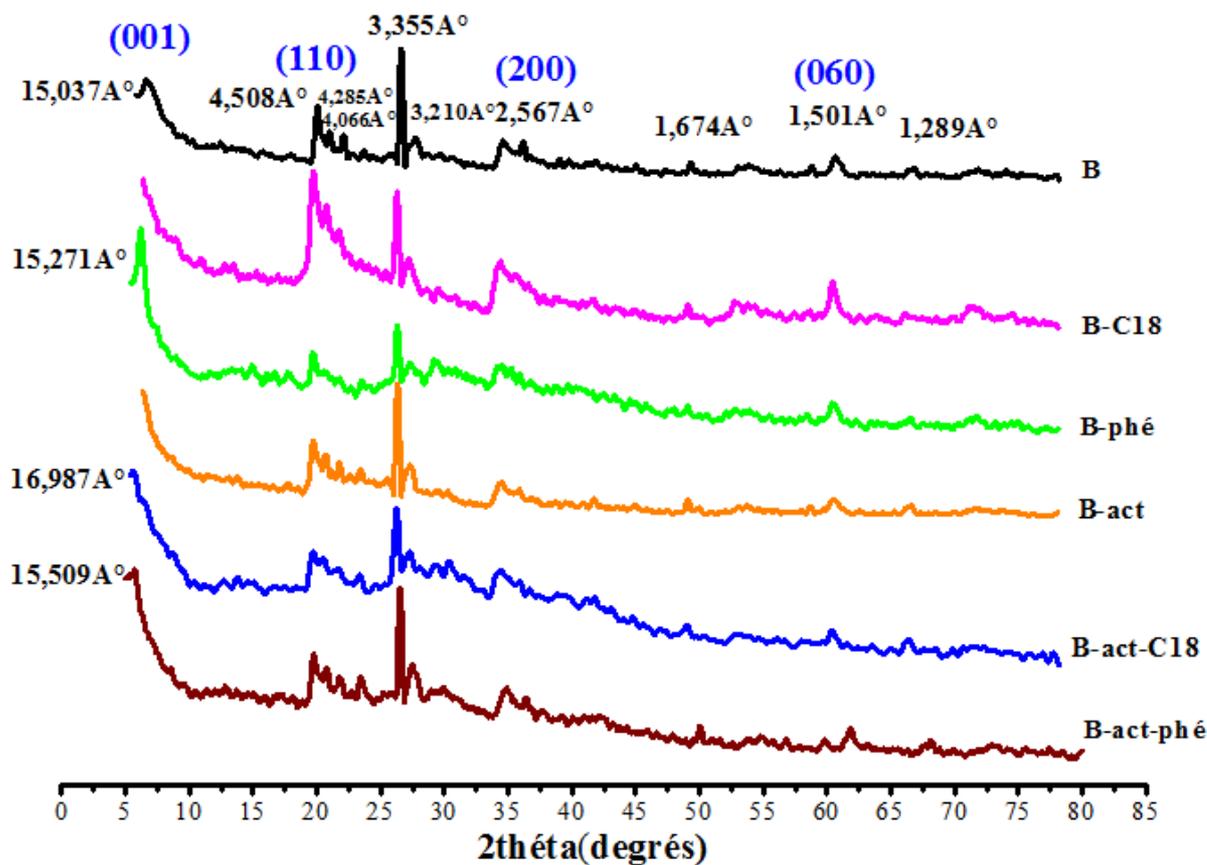


Figure II-3: Diffractogramme DRX des bentonites : *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act-phé*.

2) Montmorillonite sodique

L'analyse des diffractogramme montre que :

- Le diffractogramme de la montmorillonite sodique présenté sur la **Figure II-4** montre que la *Mnt-Na* présente un pic à $2\theta=7,033^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,402 \text{ \AA}$.
- Le traitement sodique de la montmorillonite conduit à la diminution de la distance réticulaire, elle passe de 15,037 à 12,402 Å, cette diminution est due au déplacement des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ par les ions de sodium Na^+ ce qui démontre la validité de l'échange homoionique.
- Après l'activation avec l' H_2SO_4 , il ya une disparition complète de pic 001 de la *Mnt-Na-act* ce qui indique que la montmorillonite sodique est mieux cristallisée que la montmorillonite activée.

- Comme pour la bentonite, le diffractogramme montre que la *Mnt-Na* après l'intercalation des alkylamines, a également subi des transformations dans sa structure. il montre une disparition de pic principale d_{001} de tous les échantillons étudiés (à l'exception de la *Mnt-Na-phé*, le d_{001} augmente de 12.402 Å vers 15.140 Å). Ceci illustre que les tensioactifs utilisés sont inséré dans l'espace interlamellaire.
- Le diffractogramme de la *Mnt-Na-act-C18* et la *Mnt-Na-act-phé* montre une disparition complète de pic principale d_{001} après l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'intercalation des alkylamines (ODTABr, PTABr) dans les espaces interfoliaires. Donc l'activation puis l'organophilisation donne une hydrophobie croissante vis -à-vis des polluants organiques.

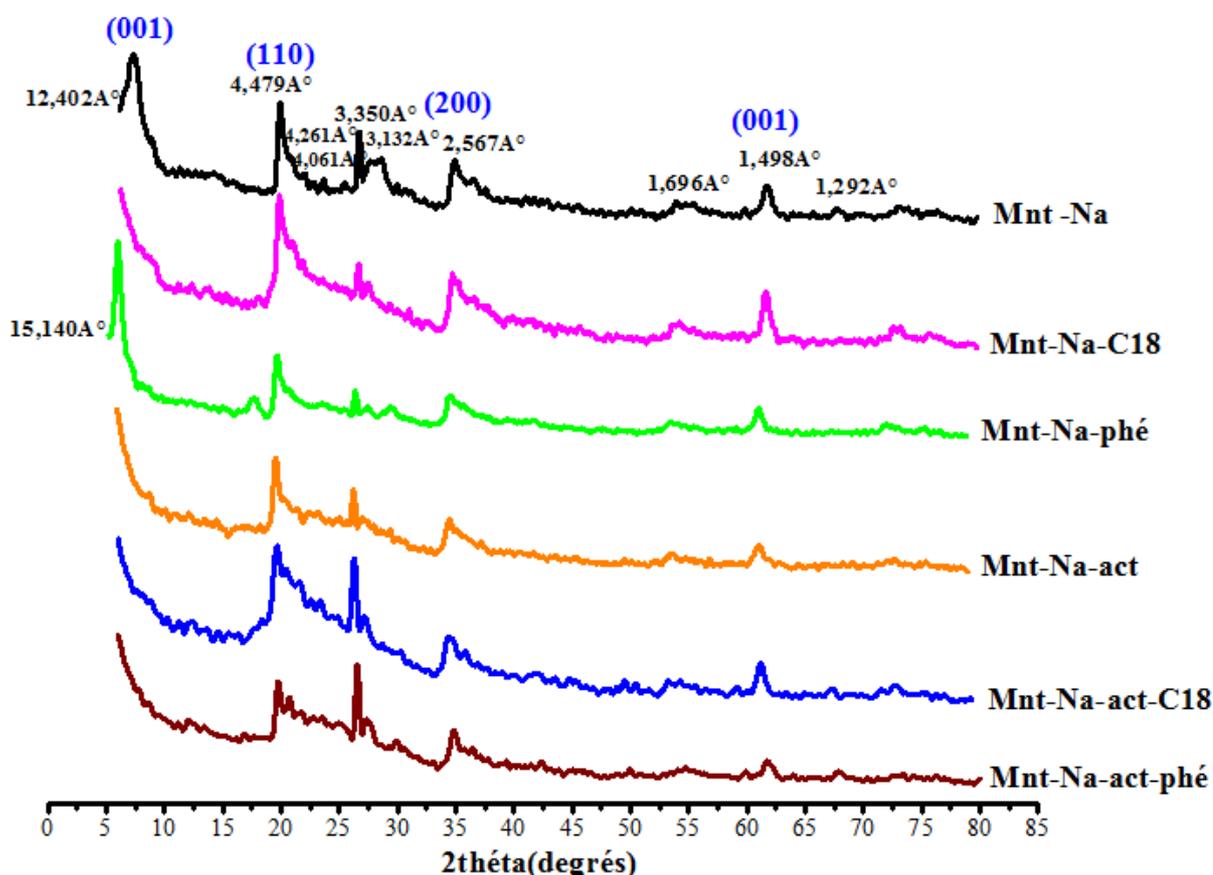


Figure II-4: Diffractogramme DRX des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act-phé*.

II-2) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. [15] C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. [16] Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation (γ) avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire (δ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental. [17]

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque **PERKIN ELMER** piloté par un microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} .

Les spectres de différents échantillons étudiés sont montrés sur les **Figures II-5, II-6** et les principales bandes sont résumées aux **Tableaux II-4, II-5**.

1) Bentonite

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm^{-1}) jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}). L'analyse de ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

- Une bande d'absorption centrée sur 3620 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [18] et la

bande à 3440 cm^{-1} est due aux vibrations de valence OH-Fe^{+3} qui élargie la bande d'adsorption.

- La bande centrée à 1642 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux. [19]
- Les bandes d'adsorption allant de 1000 à 500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1030 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan. [11]
- Les bandes centrées à $915, 865, 792, 624, 520\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-AL, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Cristobalite, Si-O-Mg et Mg-OH. [19] La bande centrée à 915 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al mais elle est attribuée aussi à la présence de kaolinite. [20]
- les spectres des bentonites organophiles (*B-C18*, *B-act-C18*) montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion des alkylamines dans les galeries interfoliaires de nos argiles [9]. Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine. Ces modes de vibration sont les vibrations de valence de CH_2 comprises entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, de cisaillement comprises entre $1480\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ et de balancement comprises entre $740\text{-}710\text{ cm}^{-1}$.

Nos spectres montrent des bandes allant de 2928 à 2921 cm^{-1} et de 2858 à 2850 qui sont attribuées aux vibrations de valence antisymétriques ν_{as} et symétriques ν_{s} du groupe CH_2 . La bande centrée à 1478 cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du même groupement, ceci indique que le groupement organique est présent avec la bentonite. [9]

Pour les bentonites organophiles (*B-phé*, *B-act-phé*), les bandes caractéristiques aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine ne sont pas attribuées sur leurs spectres. Ceci nous permet de dire que le surfactant PTABr utilisé n'est pas bien intercalé dans les espaces interfoliaires de ces bentonites.

- Le traitement avec l'acide conduit à une réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH et une très petite déviation des positions de ces bandes, ceci est du à l'enlèvement des cations de

la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles relient avec eux. [11] Le traitement conduit aussi à la disparition des bandes de fréquences associées à Si-O-Al et Al-Al-OH sur les spectres des adsorbants activés. [10]

A titre d'exemple, les bandes intenses observées dans le spectre de la bentonite *B* à 3440 et 1030 cm^{-1} shiftent dans le spectre du *B-act* (3440 à 3434 cm^{-1} et 1030 à 1038 cm^{-1}), l'intensité de ces bandes diminue aussi.

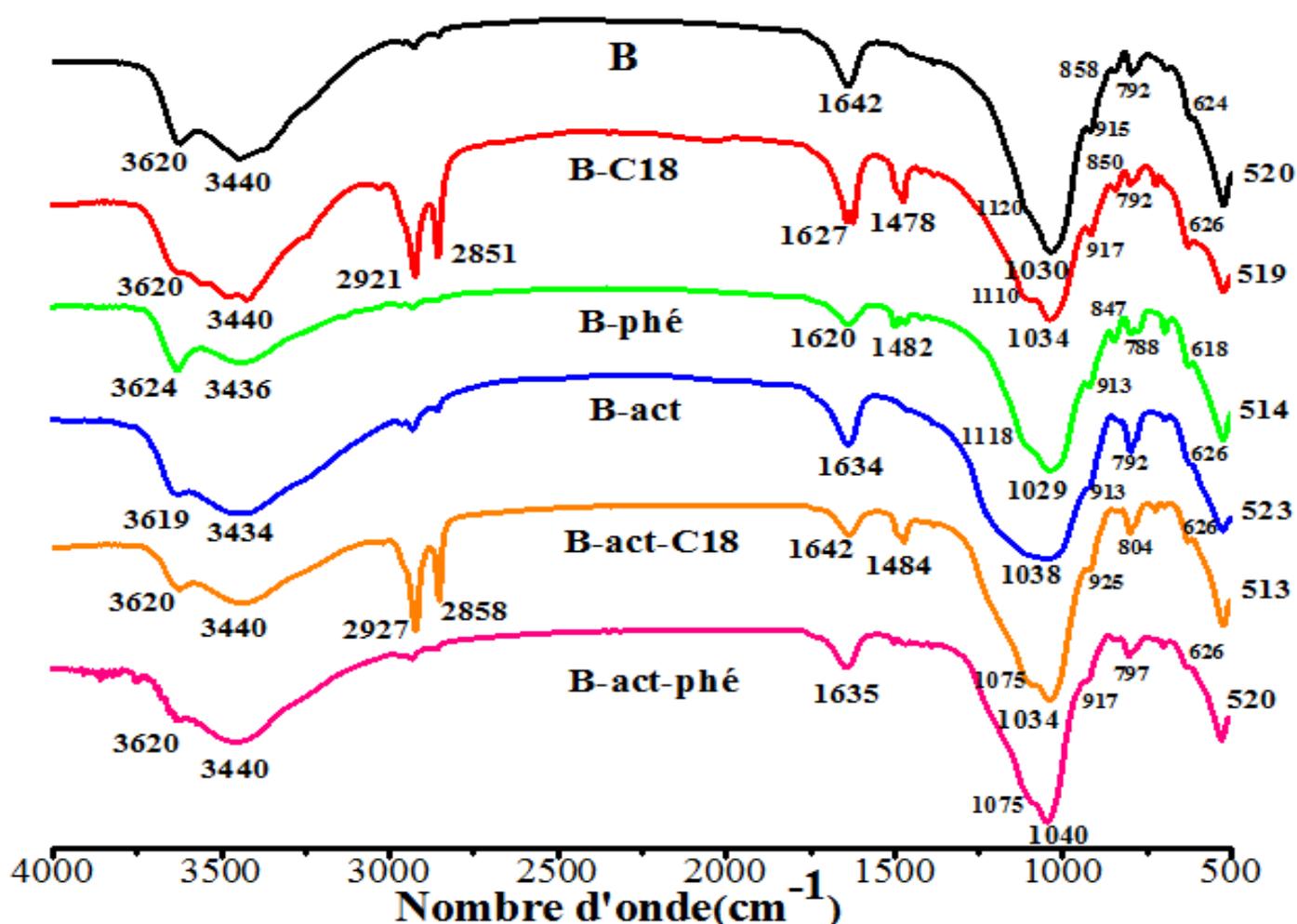


Figure II-5: Spectres IR des bentonites : *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act-phé*.

2) Montmorillonite sodique

La **Figure II-6** montre les spectres IRTF des montmorillonites, l'examen de ces spectres montre:

- Comme dans le spectre de la bentonite, il ya deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (3626 cm^{-1}) et aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ (3445 cm^{-1}).
- La bande caractéristique aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1637 cm^{-1}).
- La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525 cm^{-1}).
- Les différentes bandes citées précédemment dans le spectre de la montmorillonite sodique ont soit diminué d'intensité ou ont complètement disparues sur le spectre de la montmorillonite sodique activée. Ceci est du à la dissolution des cations de substitutions octaédriques (Fe, Mg, et Al) provoquée par l'attaque acide qui entraine une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés. [11]
- L'examen des spectres des montmorillonites organophiles (*Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-act-C18*) nous permet de tirer que le tensioactif (ODTABr) utilisé est bien intercalé dans l'espace interfoliaires de ces montmorillonites à cause de l'apparition des bandes de vibration de valence symétrique (allant de 2852 à 2850 cm^{-1}) et antisymétrique (allant de 2925 à 2923 cm^{-1}) de CH₂.

Ces deux bandes ne sont pas attribuées sur les spectres de la *Mnt-Na-phé* et la *Mnt-Na-act-phé*, ceci est probablement du au mode de l'intercalation de PTABr dans les galeries de ces montmorillonites.

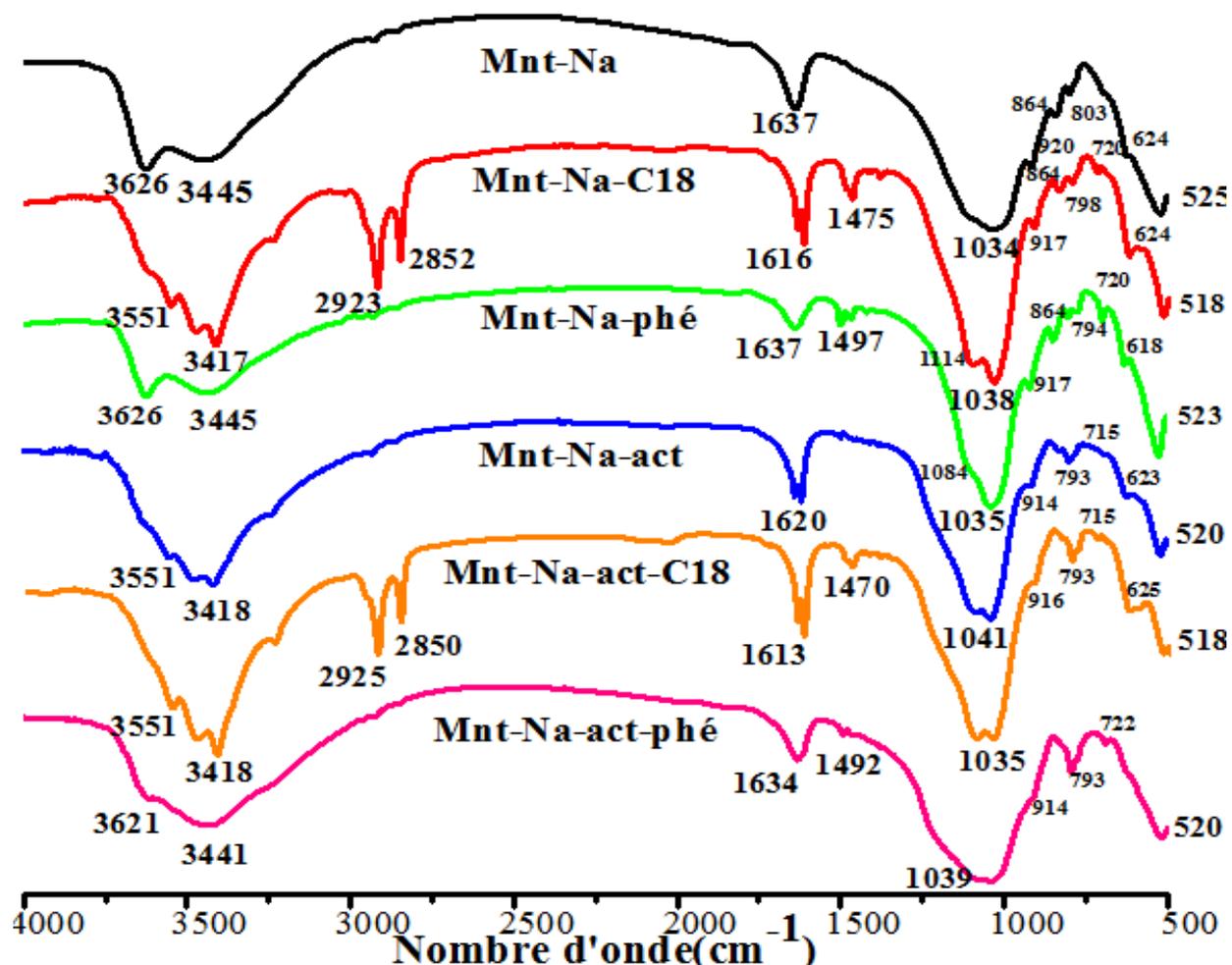


Figure II-6: Spectres IR des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act-phé*.

Tableau II-4 : Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des bentonites : *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18* et *B-act-phé*.

Groupement Probables	Nombres d'ondes(cm^{-1})					
	B	B-C18	B-phé	B-act	B-act-C18	B-act-phé
Al-OH-Al	3620	3620	3624	3619	3620	3620
Fe ⁺³ -OH	3440	3440	3436	3434	3440	3440
CH ₂	-----	2921	-----	-----	2921	-----
CH ₂	-----	2851	-----	-----	2858	-----
H-OH	1640	1627	1620	1634	1642	1635
CH ₂	-----	1478	1482	-----	1484	-----
Si-O	1120	1110	1118	-----	1075	1075
Si-O	1030	1034	1029	1038	1034	1040
Al-OH-Al	915	917	913	913	925	917
Si-O-Al/Al-OH-Mg	858	850	847	-----	-----	-----
Cristobalite	792	792	788	792	804	797
Si-O-Mg/Mg-OH	624	626	618	626	632	632
Si-O-Al(IV)	520	519	514	523	513	520

Tableau II-5 : Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des montmorillonites : *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18* et *Mnt-Na-act-phé*.

Nombres d'ondes(cm^{-1})						
Groupement Probables	Mnt-Na	Mnt-Na-C18	Mnt-Na-phé	Mnt-Na-act	Mnt-Na-act-C18	Mnt-Na-act-phé
Al-OH-Al	3625	3551	3626	3551	3551	3621
Fe ⁺³ -OH	3445	3417	3445	3418	3418	3441
CH ₂	-----	2923	-----	-----	2925	-----
CH ₂	-----	2852	-----	-----	2850	-----
H-OH	1637	1616	1637	1620	1613	1634
CH ₂	-----	1478	1447	-----	1470	1492
Si-O		1114	1084	-----	-----	-----
Si-O	1034	1038	1035	1041	1035	1039
Al-OH-Al	920	917	917	914	916	914
Si-O-Al/Al-OH-Mg	864	864	864	-----	-----	-----
Cristobalite	803	798	794	793	793	793
Si-O-Mg/Mg-OH	624	624	618	623	625	-----
Si-O-Al(IV)	525	518	523	520	-----	520

II-4) Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

La surface spécifique des montmorillonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emet et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Le modèle BET repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

Le **Tableau II-6** regroupe toutes les surfaces spécifiques (en m^2/g) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile.

Tableau II-6: Les surfaces spécifiques (en m^2/g) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile.

L'échantillon	B	B-act	B-act-phé	B-act-C18	Mnt-Na	Mnt-Na-phé	Mnt-Na-C18
Ssp(m^2/g)	84,4	336,9	386,1	130,2	86,5	101,0	8,7

Les résultats de l'analyse texturale (BET) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et l'organophilisation montrent que les surfaces spécifiques de ces adsorbants sont très dépendantes au mode de traitements utilisé :

- La surface spécifique de la bentonite est proche de **84,4 m^2/g** , après l'activation par l' H_2SO_4 , elle devient **336,9 m^2/g** . Ceci est dû à la dissolution partielle des atomes de substitution octaédrique, leur largage dans la solution d'acide, laisse un vide dans la structure où l'azote peut pénétrer facilement ce qui donne une grande surface poreuse. [11] C'est une surface importante pour les phénomènes d'adsorption et qui est due à la création de la micro et la mésoporosité dans l'argile activée par l' H_2SO_4 .
- Nous observons que la surface spécifique de la bentonite activée organophile avec le surfactant ODTABr (**B-act-C18**) diminue de **336,9 m^2/g** à **130,2 m^2/g** . Ceci est une indication relative à l'insertion du surfactant dans la porosité de la bentonite qui bloque l'accessibilité à l'azote.
- L'étude texturale des montmorillonites sodiques organophiles (cas de la **Mnt-Na-C18**: **8,7 m^2/g**) montrent des surfaces BET très faibles par rapport à la montmorillonite sodique (**86,5 m^2/g**). cette grande diminution est due essentiellement à l'intercalation des tensioactifs dans les espaces interfoliaires des montmorillonites conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote N_2 , ce qui donne de faible valeur de surface spécifique. [11]
- Par contre pour les matériaux argileux intercalés par le tensioactif phényltriméthyl-ammonium bromide, nous remarquons que les surfaces ont augmenté. Ainsi la surface spécifique de la bentonite après activation et l'organophilisation passe de **84,4** à **336,9 m^2/g** (**B-act**) et **386,1 m^2/g** (**B-act-phé**). Le même phénomène est observé pour la montmorillonite sodique (**Mnt-Na**) et la montmorillonite sodique intercalé par le PTABr (**Mnt-Na-phé**) où les

surfaces sont respectivement de **86,5** à **101 m²/g**, il semble que le cation organique phényltriméthyl-ammonium bromide favorise la création de pores.

Conclusion

Dans le premier chapitre (*Etude bibliographique*) nous avons rappelé des notions importantes concernant la pollution de l'eau en général, afin de mieux distinguer les spécificités de pollution de l'eau, on a présenté la pollution de l'eau induite par les micropolluants organiques et plus précisément par les colorants de textiles qui sont toxiques et nécessitent un traitement efficace avant son rejet dans le milieu naturel.

Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption, qui est une méthode de dépollution non destructive, à l'avantage d'être simple et moins coûteuse. Nous avons rappelé quelques généralités pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique et ses caractéristiques.

Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Mais, compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre ainsi que de son coût élevé il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention de ces micropolluants par adsorption sur des matériaux naturels tels que les argiles. Nous avons rapporté aussi, quelque généralité sur les argiles, la structure, la classification et les propriétés des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite.

Dans le deuxième chapitre (*Synthèse et caractérisation des argiles*) nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisées dans le présent travail (l'activation, l'organophilisation et l'activation puis l'organophilisation) ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF et l'analyse texturale par BET.

Références bibliographiques

- [1] Omar Bouras.2003 « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges ».
- [2] Ali. Rachini.2007 « Nanocomposites argiles – photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université de Haute Alsace ».
- [3] Pascal Gossart .2001 « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles, thèse doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille, ».
- [4] Lagaly, G.1986 « Interactions of alkylamines with different types of layered compounds Solid State Ionics, 22, 43-51 ».
- [5] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah.2003 « Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology 33,1-10 ».
- [6] A. Safa Ozcan and Adnan Ozcan.2004 « Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, journal of Colloid and Interface Science 276, 39-46 ».
- [7] Brindley,G.W.and G.Brown.1980 « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London ».
- [8] Guinier. A.1964 « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p ».
- [9] Gomri Fatima.2010 « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [10] Sahnoun Sousna.2011 « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [11] Hassina. Zaghouane.Boudiaf.2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [12] Lagaly, G.1981 « Characterization of clay by organic compound, Clay Minerals, 16, 21- ».

- [13] H. Heins, R.A.Vaia, R.Krishnamoorti and B.L. Farmer.2007 « Self-assembly of alkyl ammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange, Chem. Materials 19, 59-68 ».
- [14] L.Z.Zhu, R.L.Zhu, L.H. Xu and X.X. Ruan.2007 « Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 304 41-18 ».
- [15] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis.2006 « Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 ».
- [16] Thomas. N. W.2008 « The Physics of selecting ball clays. Ceramic Forum International/Ber. DKG, vol. 85, n°3, p. 29-40 ».
- [17] Farmer.V .C.1974 « The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London ».
- [18] Vicente-Rodriguez M.A., Suarez M., Banares-Munoz M. A., Lopez-Gonzalez J.D .1996 « Comparative study of removal of octahedral cation and structural modification during acid treatment of several silicates. Spectrochim. Acta Part A 52, 1685-1694 ».
- [19] Onal M.2002 « Determination of some physicochemical proprieties hexalamine reacted sodium bentonite. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B. V. 48(N°2), 1-12».
- [20] Madejova J., Komadel P., Cícel B., 1992 « Geologica Carpathica-Series Clay, vol. 1, Bratislava, pp. 9-12 ».

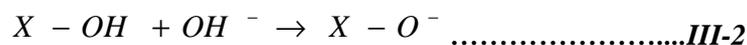
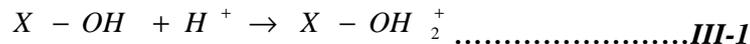
Chapitre III :
***Etude de l'élimination du vert
brillant et du bleu de
méthylène***

Chapitre III : Etude de l'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène sur la bentonite brute et modifiée

Ce chapitre portera sur l'étude de l'élimination de deux colorants cationiques à savoir le vert brillant et le bleu de méthylène sur des matériaux argileux modifiés, en premier lieu nous présenterons les points isoélectriques des matériaux.

1) Détermination des points isoélectriques des argiles

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Elle est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 ...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante : [1,2]



Avec X= Si/Al.

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

- 50 mg de l'argile est ajoutée à 50 ml d'eau à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace les courbes $pH_f - pH_i = f(pH_i)$

Les résultats obtenus sont représentés sur les *Figures III-1* et *III-2*.

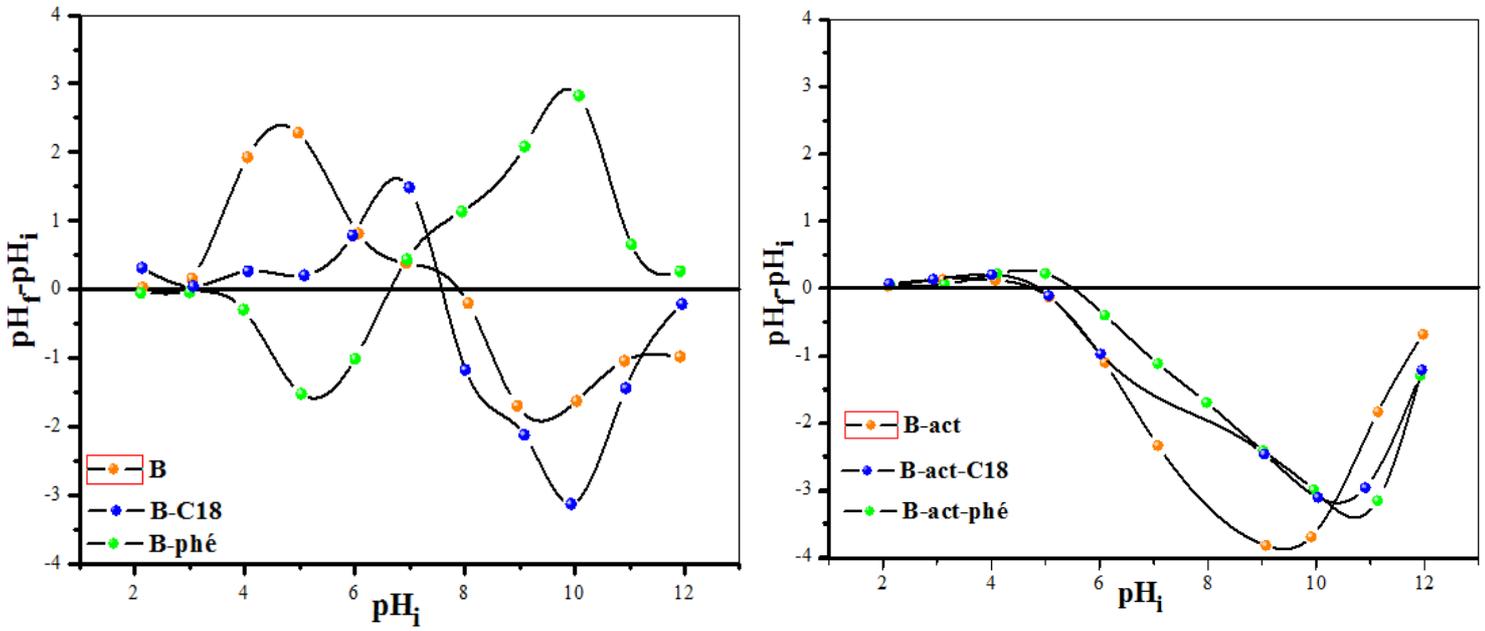


Figure III-1: Graphe montrant les points isoélectriques des bentonites.

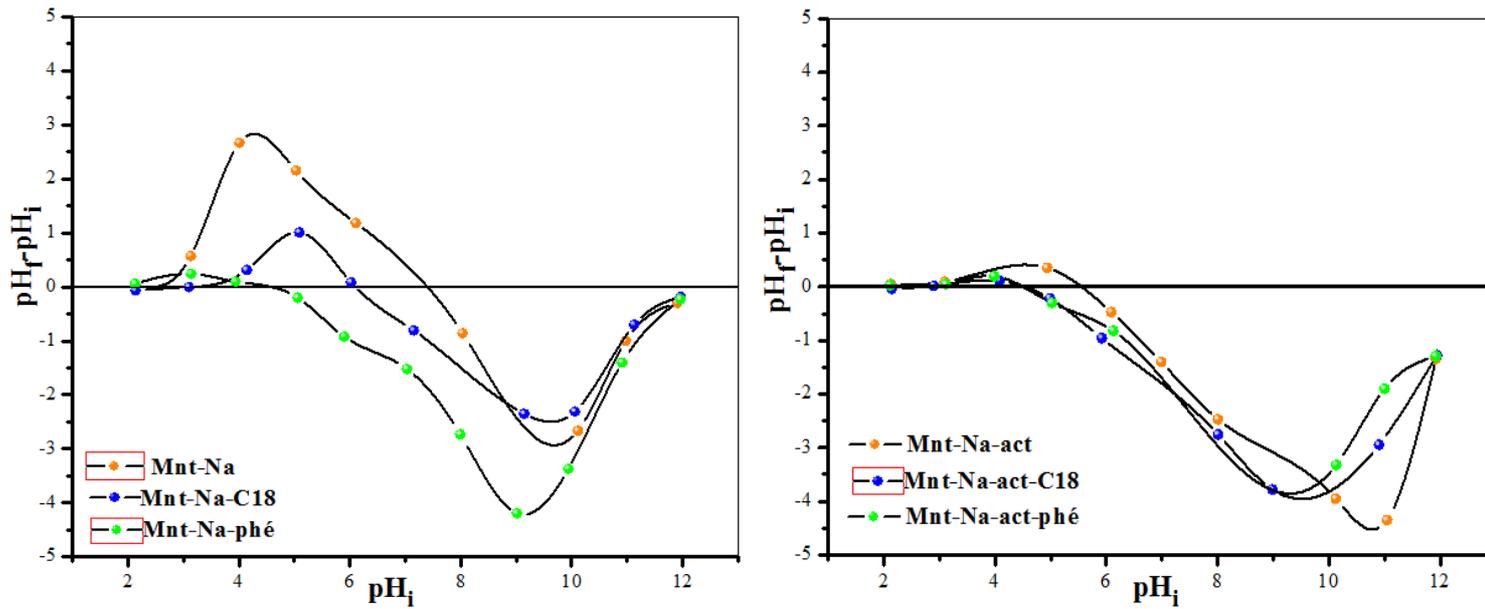


Figure III-2: Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites.

- Si le $pH_f > pH_i$ (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.
- Si le $pH_f = pH_i$: les proportions en $X-OH^{+2}$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de zéro d'charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.

- Si le $pH_f < pH_i$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative. [3]

Le **Tableau III-1** regroupe tous les points isoélectriques (PZC) des différents matériaux argileux utilisés dans ce travail.

Tableau III-1: Les points isoélectriques.

<i>Les points isoélectriques (PZC)</i>					
<i>B</i>	<i>B-C18</i>	<i>B-phé</i>	<i>B-act</i>	<i>B-act-C18</i>	<i>B-act-phé</i>
7,2	7,6	6,6	4,8	4,9	5,5
<i>Mnt-Na</i>	<i>Mnt-Na-C18</i>	<i>Mnt-Na-phé</i>	<i>Mnt-Na-act</i>	<i>Mnt-Na-act-C18</i>	<i>Mnt-Na-act-phé</i>
7,4	6,1	4,5	5,5	4,5	4,5

2) Caractéristiques physico-chimiques du vert brillant et de bleu de méthylène

2-1) Le vert brillant

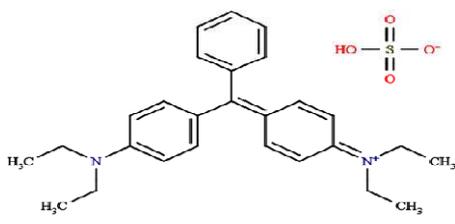
Le vert brillant (VB) est l'un des colorants cationiques les plus importants, il est également employé en textile et dans l'impression de papier, tache biologique, agent dermatologique et médecine vétérinaire. [4]

Le vert brillant cause plusieurs effets sur les êtres humains comprenant l'irritation à l'appareil gastro-intestinal, des brûlures d'œil, nausée et vomissement, irritation à la région respiratoire et irritation à la peau. [5]

Le vert brillant peut former aussi des produits dangereux comme les oxydes de carbone, oxydes d'azote, et oxydes de soufre dus à la décomposition sur le chauffage. [6] L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques du vert brillant est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau III-2: Les principales caractéristiques physico-chimiques du vert brillant.

Dénomination [7]	Vert brillant Vert basique 1 42040 (I.C)
Appellation chimique [8]	sulfate d'anhydride de carbonyle de di-(p-diéthylamino)triphényl
Famille	Colorant basique

Structure [7]	
Formule brute [9]	C ₂₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S
Masse molaire (mg/l) [9]	482.62
Densité volumique (Kg/m ³) [9]	500-600
Pureté(%) [9]	99,8
pH [10]	6,9
pKa [10]	4,93 et 2,62
λ _{max} (nm) [11]	625

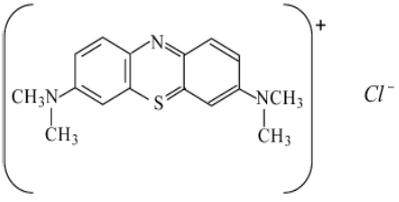
2-2) Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique [12] le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier, [13,14] il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, [15] le plus courant c'est le trihydraté. [16]

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. [17] Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau III-3: Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène. [18, 19, 20]

Dénomination	Bleu de méthylène chlorure de tétraméthylthionine. Bleu basic 9 52015 (I.C)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique

Structure	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
Pureté(%)	≥ 85
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	664

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- il accélère la réduction des méthémoglobines.
- un antiseptique, [19] un antirhumatismal. [16]
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses. [21]

Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. [22]

Etalonnage des solutions

Les solutions aqueuses des colorants étudiés ont été préparées en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée.

Nous avons utilisé la même méthode pour les deux colorants, qui consiste à préparer tous 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 à différents pH. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du vert brillant et du bleu de méthylène obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption.

A titre d'exemple, nous avons donné la courbe d'étalonnage du vert brillant à pH= 4 et du bleu de méthylène à pH=7.

L'équation obtenue entre la densité optique et la concentration du colorant est :

- Pour le vert brillant: $DO=0.03555 C$.
- Pour le bleu de méthylène: $DO=0.20696 C$.

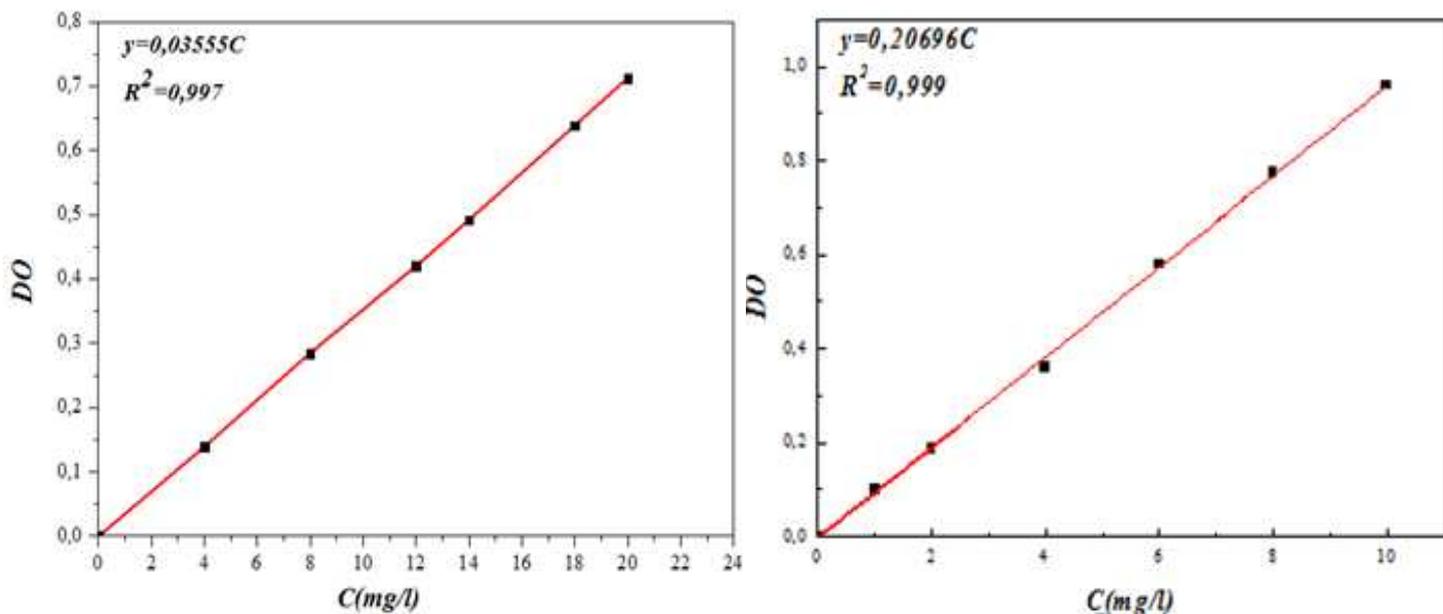


Figure III-3: Courbes d'étalonnages : vert brillant (pH= 4) et bleu de méthylène (pH=7).

I) Etude de l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la bentonite brute et modifiée.

Avant d'entamer l'étude cinétique des deux colorants, on a fait un test sur les différentes matrices de la bentonite pour avoir une idée sur le meilleur rendement d'élimination du vert brillant par ces différentes matrices.

Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (50 mg) de chaque adsorbant argileux (*B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18*, *B-act-phé*, *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*, *Mnt-Na-act-C18*, *Mnt-Na-act-phé*), nous ajoutons le même volume (50 ml) de solution de vert brillant de même concentration (20 mg/l). Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) pendant cinq heures. Le résultat d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants est représenté sur la *Figure III-4*.

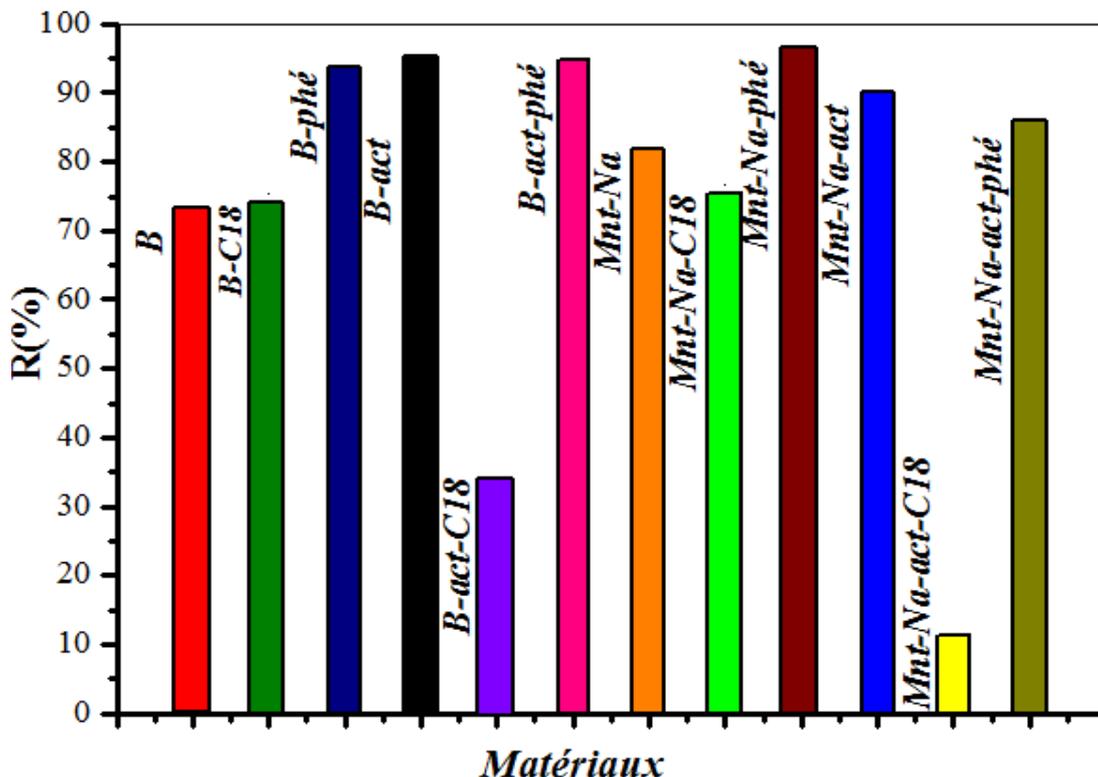


Figure III-4: Le rendement d'élimination du vert brillant sur les différentes matrices de la bentonite.

Il apparaît de façon évidente que pour la même concentration employée, les différents adsorbants utilisés n'adsorbent pas le vert brillant avec le même rendement.

Les *Mnt-Na-phé*, *B-act*, *B-act-phé* et *B-phé*, ont plus d'affinité vers le vert brillant, elles adsorbent plus de 94% de la concentration initiale et les *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act-phé* adsorbent plus de 87% de la concentration initiale.

D'après ces résultats, on peut dire que : l'augmentation de rendement d'élimination du vert brillant s'explique par la grande affinité des supports à la rétention de ce substrat et par une meilleure diffusion du vert brillant à travers les pores de ces adsorbants.

Nous détaillerons ensuite les résultats relatifs à l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les six adsorbants choisis (*B-phé*, *B-act*, *B-act-phé*, *Mnt -Na-phé*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act-phé*).

I-1) La cinétique en fonction de la concentration initiale

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du vert brillant et du bleu de méthylène.

Les expériences se sont déroulées à une température constante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), dans une série des flacons de 50ml de solution de chaque colorant de concentration initiale égale à : 50, 100, 200 mg/l à pH= 4 pour le vert brillant et à pH=7 pour le bleu de méthylène et avec une masse constante : m =50mg de chaque adsorbant. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Pour déterminer les concentrations résiduelles des deux substrats pour les différents supports, les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes, puis les surnageants sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à des longueurs d'onde de 624 nm et 663 nm respectivement pour le vert brillant et le bleu de méthylène.

Les résultats des cinétiques d'adsorption du :

- Vert brillant sur la *B*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-phé*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act-phé*.
 - Bleu de méthylène sur la *B*, *B-act*, *Mnt-Na-phé* et *Mnt-Na-act* pour les différentes concentrations étudiées (50, 100, 200 mg/l) sont représentés sur les *Figures III-5, III-6, III-7 et III-8*

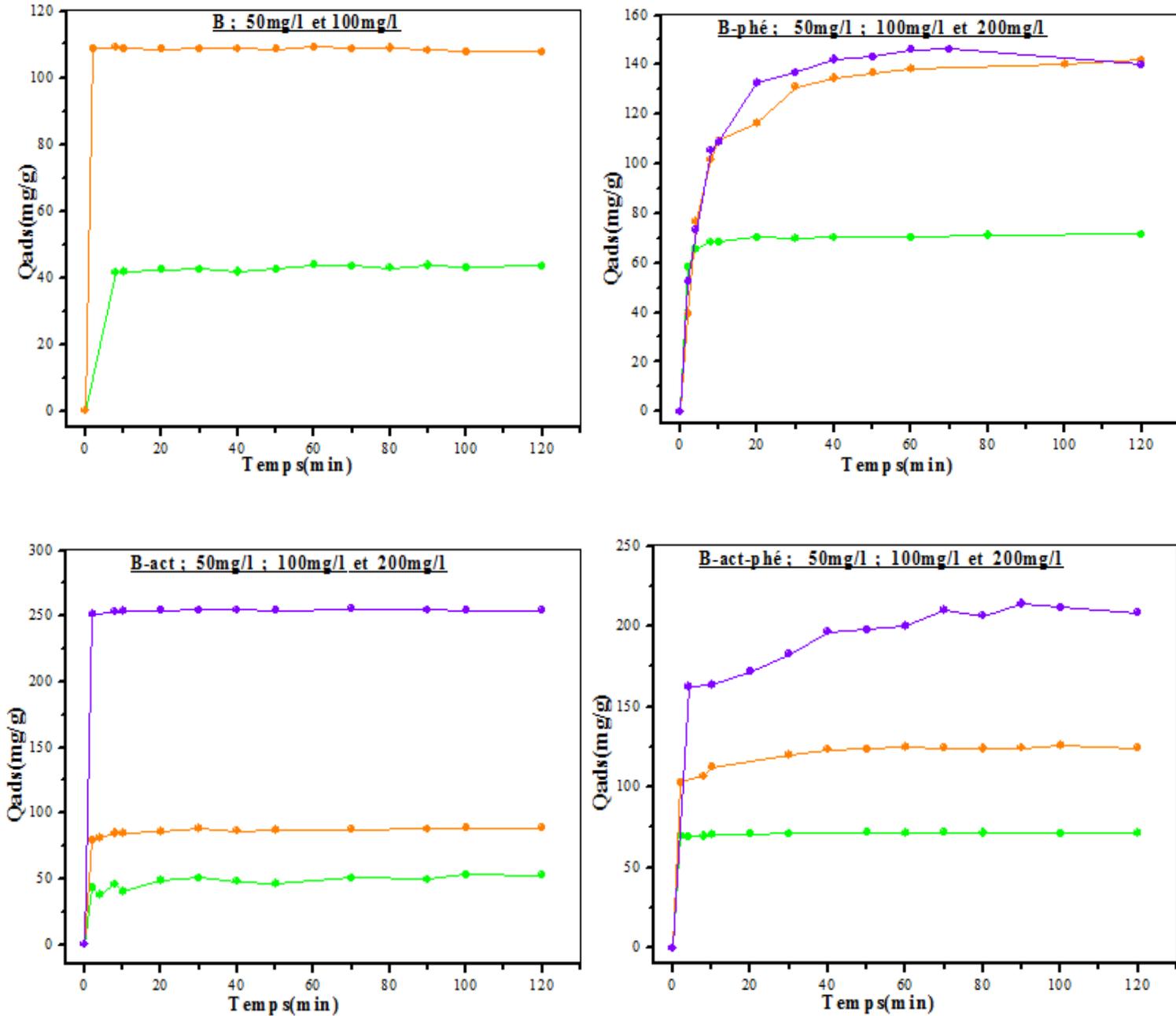


Figure III-5: Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration sur les bentonites: *B*, *B-phé*, *B-act* et *B-act-phé*

(m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 4).

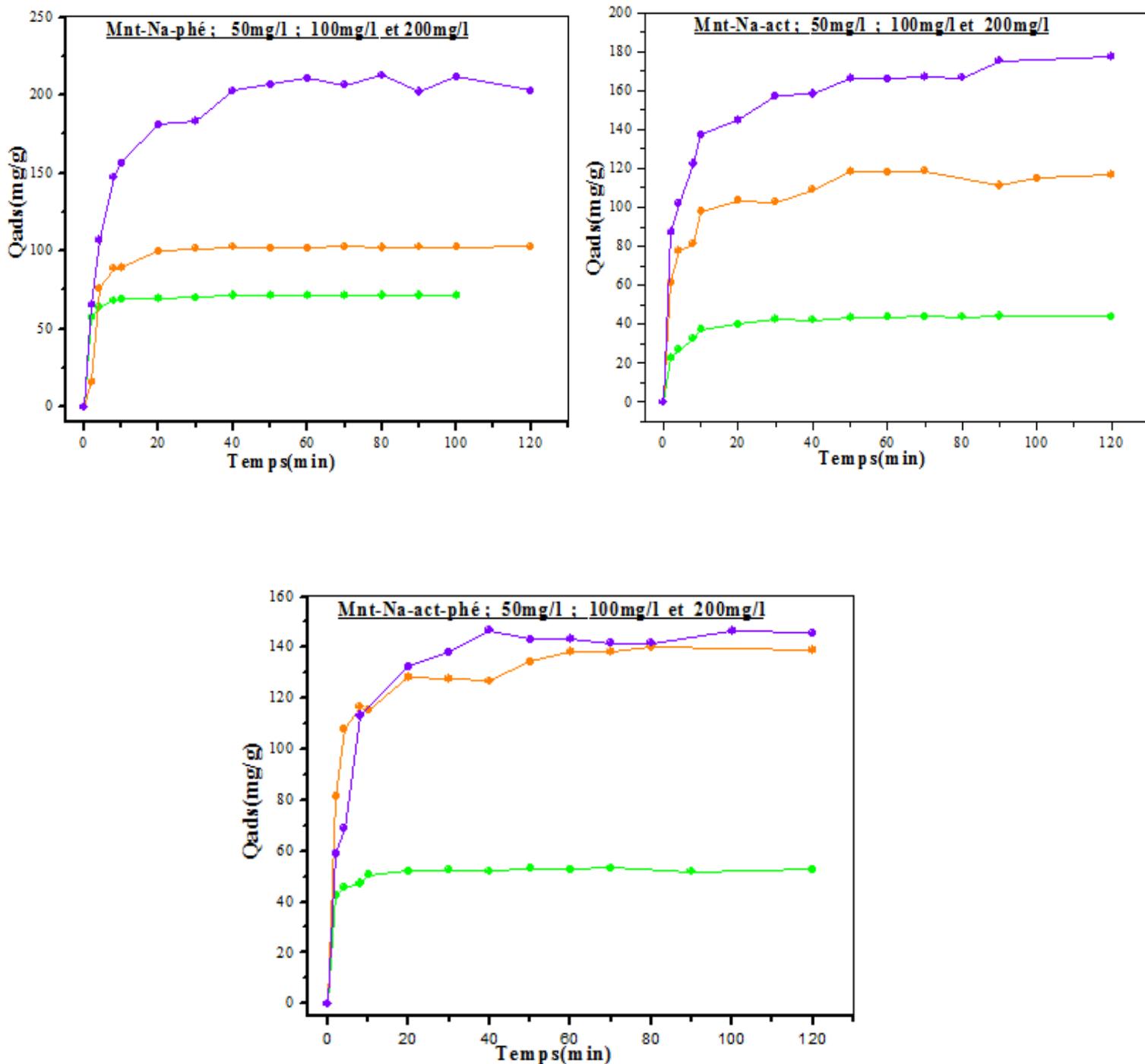


Figure III-6: Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration sur les montmorillonites: *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act-phé* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 4).

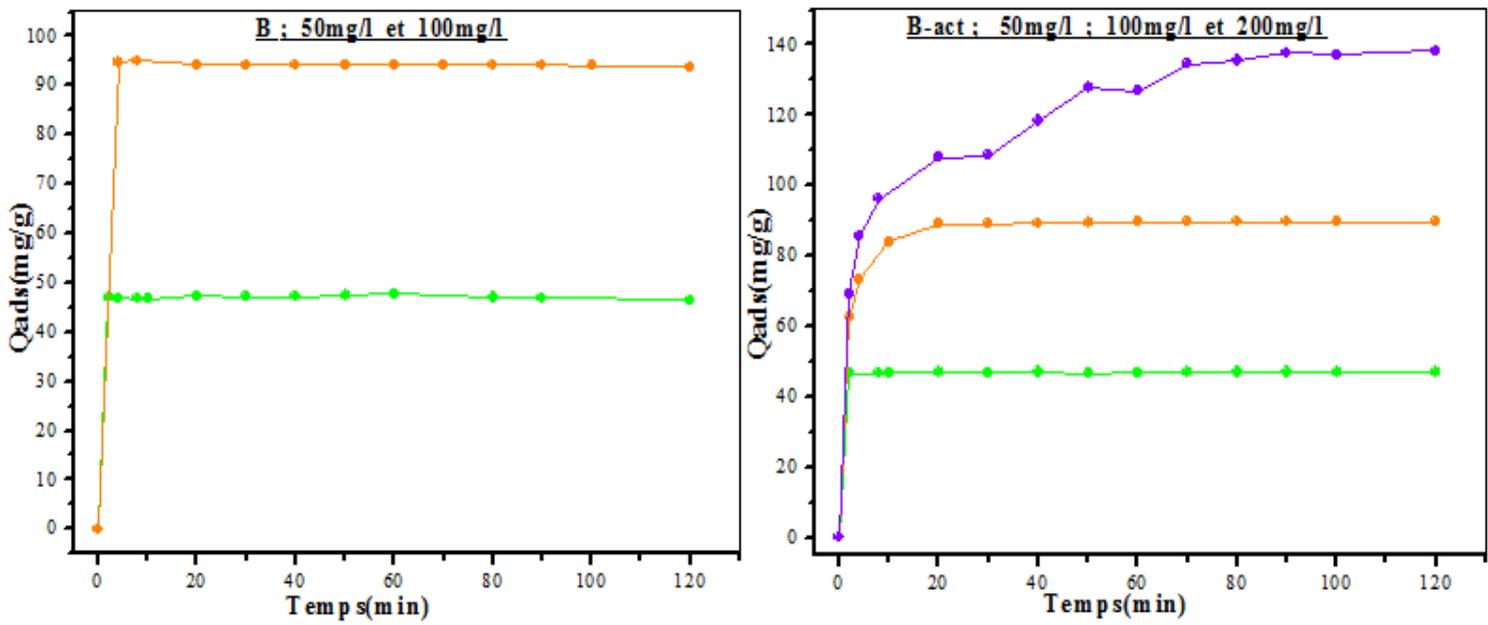


Figure III-7: Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur les bentonites: *B* et *B-act* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 7).

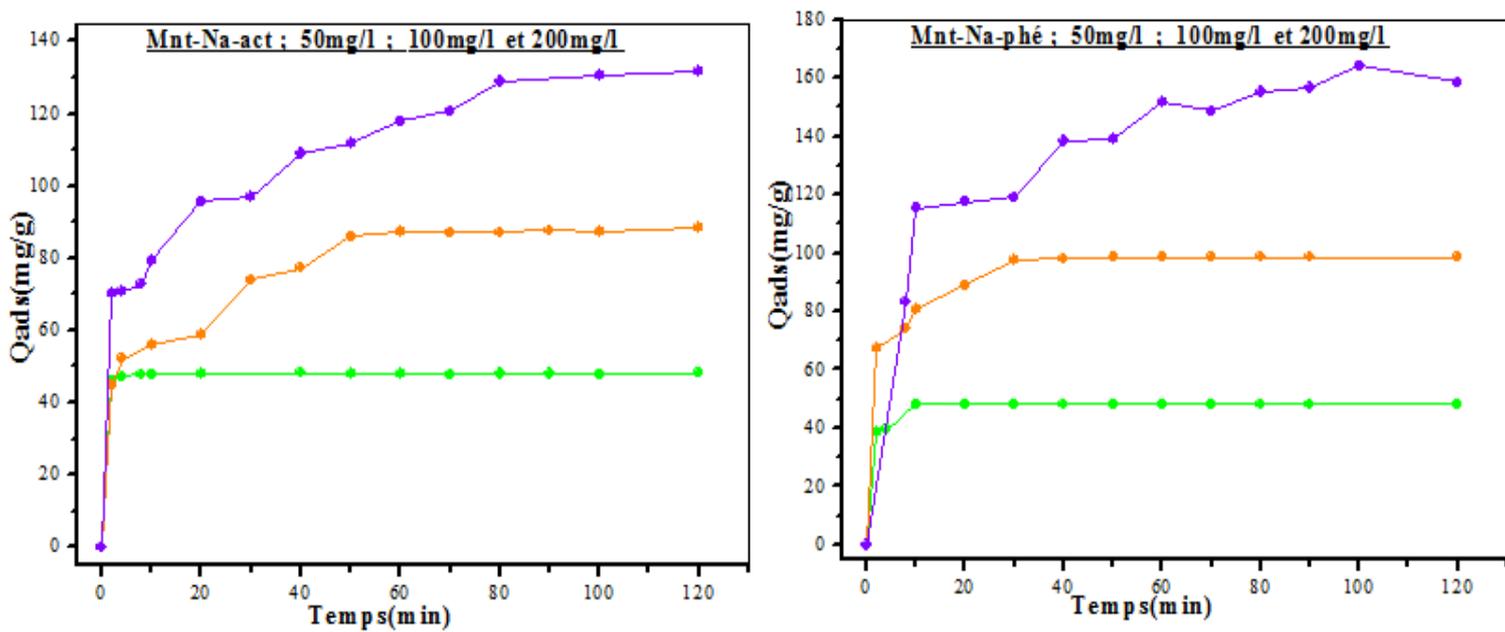


Figure III-8 : Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration sur les montmorillonites: *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* (m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, pH = 7).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

- l'évolution de la capacité de rétention du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption sur ces adsorbants se manifeste différemment.
- En fait, on peut constater que les courbes de fixation du vert brillant et du bleu de méthylène peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du vert brillant et du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du vert brillant et du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [23] les aérobies granules [24] et d'autres adsorbants. [25,26]
- Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il varie entre 5 et 40 min pour toutes les concentrations étudiées, à l'exception de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène lorsque la concentration initiale de solution égale à 200 mg/l, l'équilibre est atteint au bout de 80min.
- l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des différents adsorbants utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du vert brillant et du bleu de méthylène dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court [27] et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des

sites des particules des adsorbants que par conséquent la rétention devient plus importante.

[28,29]

Pour comparer entre les différentes cinétiques d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants, nous avons représenté sur la **Figure III-9** l'évolution de rendement d'adsorption pour la concentration **200 mg/l**.

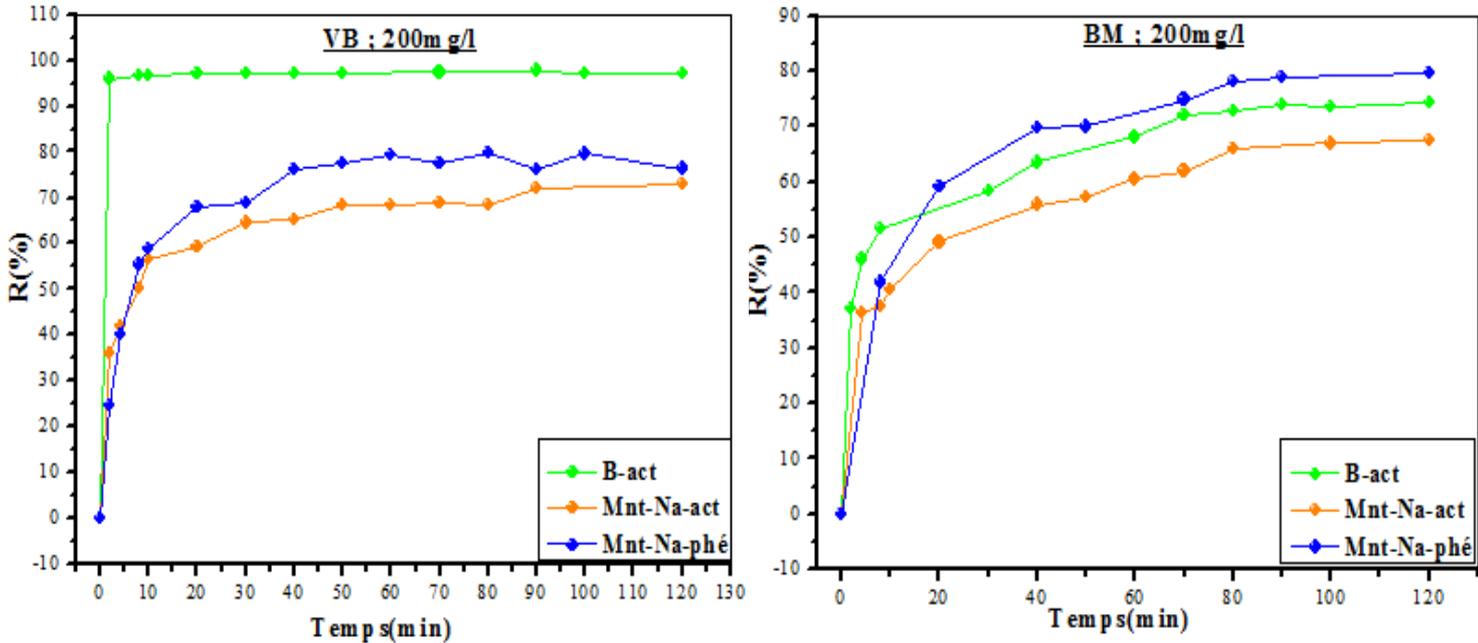


Figure III-9 : Les cinétiques l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-act* pour la concentration **200mg/L**

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{VB}} = 4$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Il apparaît de façon évidente que pour la concentration employée, les différents adsorbants utilisés n'adsorbent pas le vert brillant et le bleu de méthylène avec les mêmes capacités.

- D'après les figures précédentes (**III-5**, **III-6**, **III-7** et **III-8**), les capacités d'adsorption du vert brillant sont plus grandes par rapport à celle du bleu de méthylène. A titre d'exemple, avec l'utilisation de la *B-act* et *Mnt-Na-act*, les capacités d'adsorption à l'équilibre du vert brillant passent de 53.3 mg/g à 254.8 mg/g et de 44.4 mg/g à 177.4 mg/g quant la concentration initial du vert brillant passe de 55.7 mg/l à 262.3 mg/l et de 47.1 mg/l à 243.3 mg/l respectivement. Et les capacités d'adsorption à l'équilibre du bleu de méthylène passent de 47 mg/g à 138.4 mg/g et de 48.2mg/g à 131.7 mg/g

quant la concentration initial passe de 47mg/l à 186.6mg/l et de 48.2 mg/l à 195 mg/l respectivement. Donc cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules des différents adsorbants.

- D'après la **Figure III-9**, Les pourcentages d'adsorption à la concentration employée sont différents pour les adsorbants étudiés. La **B-act** et **Mnt-Na-phé** s'avèrent plus efficace et adsorbent: 97.7%, 79.9% respectivement de la concentration initiale du vert brillant par rapport à celle du bleu de méthylène: 74.1% (**B-act**), 79.7% (**Mnt-Na-phé**). Ceci est probablement du aux sites d'adsorption qui changent au cours du l'activation, du traitement organophile et l'activation puis l'organophilisation.

I-2) Influence de pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du vert brillant et du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre ces deux colorants et les différents adsorbants utilisés changent selon le pH de la solution. [30,31]

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des différents types de l'argile, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène, et d'essayer d'expliquer le comportement de ces deux colorants dans les différents milieux (acide, neutre et basique).

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier. Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (50mg) de chaque adsorbant argileux, nous ajoutons le même volume (50ml) de solution de chaque colorant de même concentration (100 mg/l) et de pH différent. Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) pendant deux heures. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV- visible. Nous obtenons ainsi les concentrations résiduelles au pH de l'adsorption à partir des courbes d'étalonnage établies précédemment.

Nous avons représenté sur les *Figures III-10 et III-11* l'évolution de la quantité adsorbée pour les différents pH utilisés.

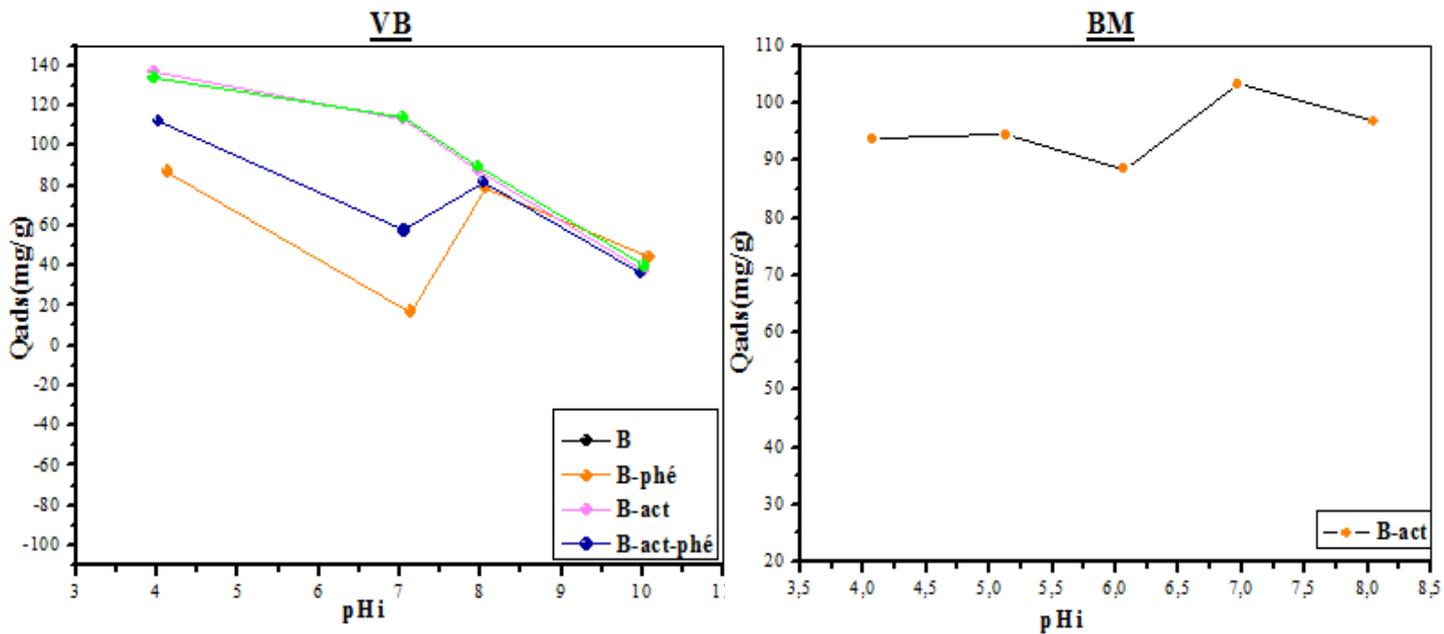


Figure III-10 : La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les bentonites en fonction du pH
($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{mg/l}$).

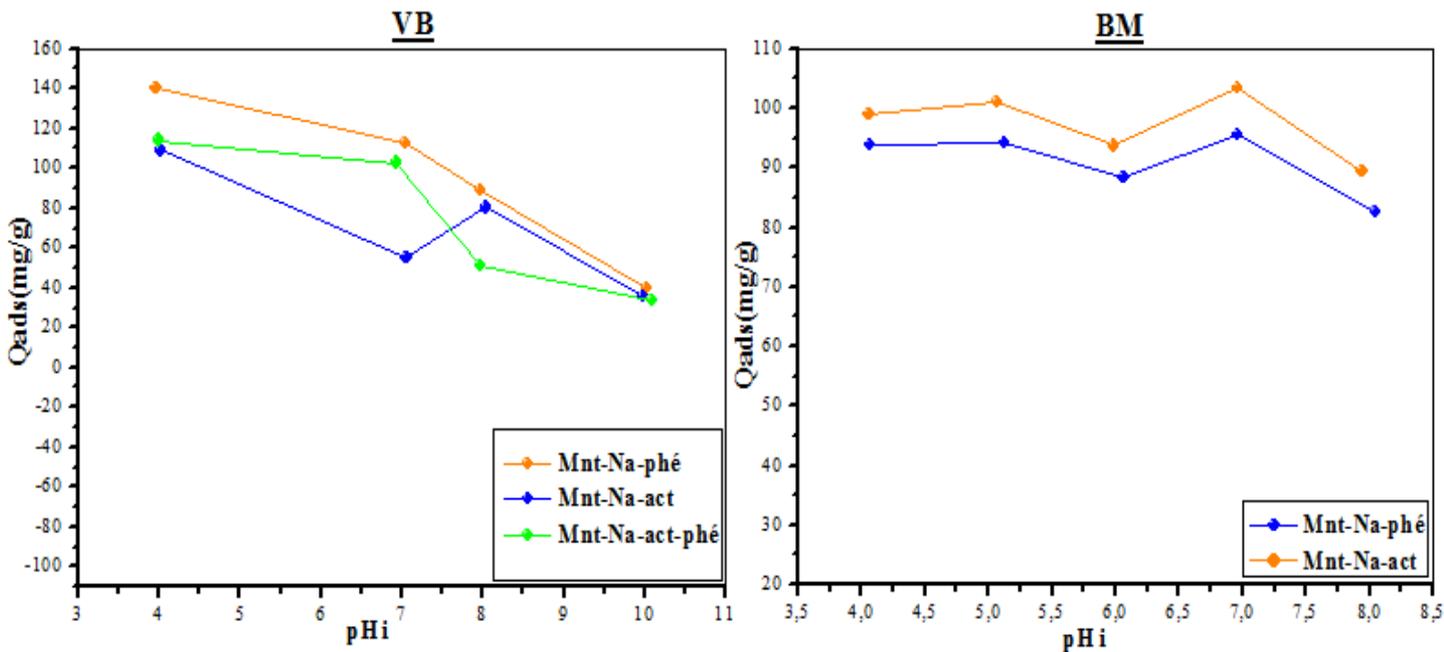


Figure III-11: La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les montmorillonites en fonction du pH

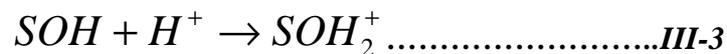
(m=50mg, V=50ml, T=23 ± 2°C, C₀=100mg/l).

Les *Figures III-10, III-11* montrent que pour tous les adsorbants utilisés, il ya une variation dans les valeurs initiales du pH. Cette variation est liée soit à la nature des adsorbants ou à la composition chimique des adsorbats (le vert brillant et le bleu de méthylène). Les quantités adsorbées du vert brillant sur les différents adsorbants sont nettement supérieures pour les pH faibles (milieux acides) et particulièrement pour le pH= 4, les quantités adsorbées du bleu de méthylène sur les trois adsorbants utilisés sont meilleures pour le pH égal à 7 que pour les autres pH.

L'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules des deux colorants. [26]

- En milieu acide (pH ≤ 7):

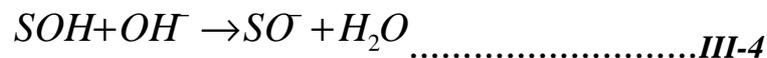
Lorsque le milieu est acide ($pH < PZC$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive, selon le mécanisme suivant :



L'excès des charges positives dans ce domaine donne une forme moléculaire non chargée des adsorbats (le vert brillant et le bleu de méthylène).

- En milieu basique (pH ≥ 7):

Lorsque le milieu est basique ($pH > PZC$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative, selon le mécanisme suivant :



La présence des ions OH^- dans ce domaine donne une forme ionique chargée des adsorbats (le vert brillant et le bleu de méthylène).

Pour le bleu de méthylène:

Au-dessus des **PZC**, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions OH^- de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène. [32]

Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{PZC}$, la surface des adsorbants est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant.

Pour le vert brillant:

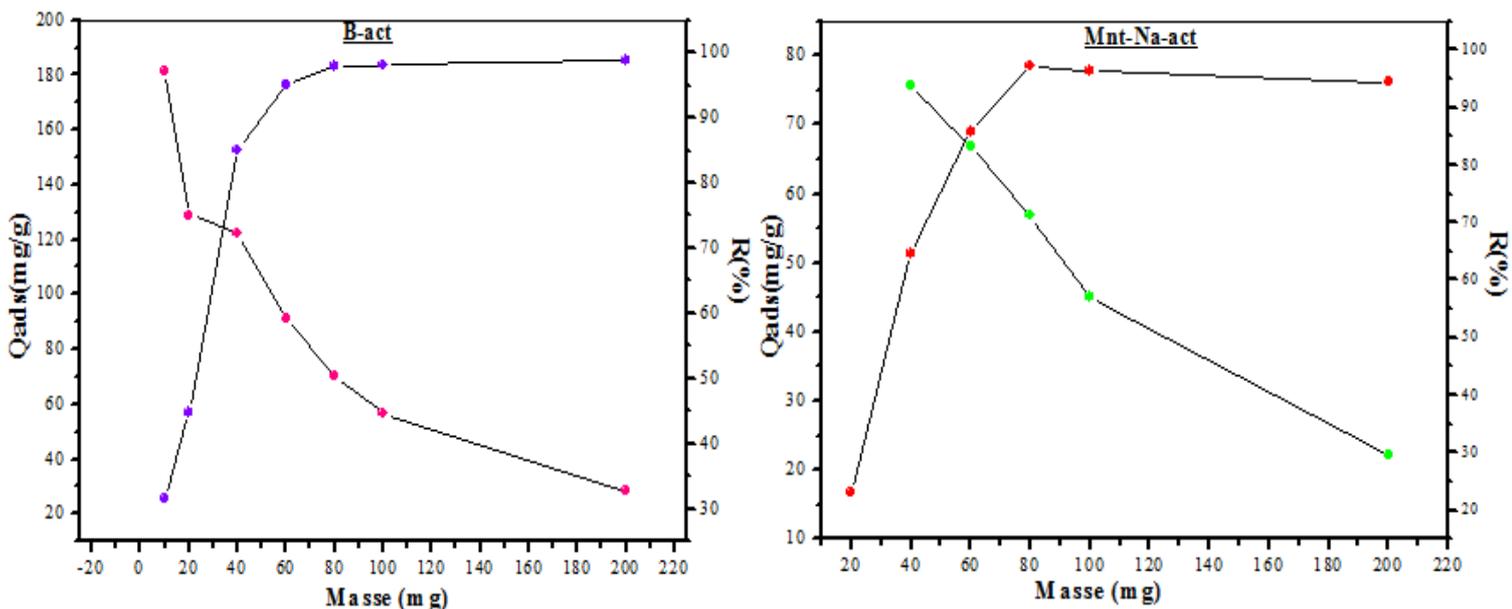
D'après les résultats obtenus, la comparaison entre le pH de la solution et les PZC des adsorbants n'est pas un critère suffisant pour expliquer le mécanisme d'adsorption.

Selon Mane et al, [31] Mane and Babu, [33] il ya des changements dans la structure de la molécule de vert brillant, ce qui affecte considérablement sur le mécanisme d'adsorption. Le vert brillant est stable au pH naturel de la solution (6.9) [10] et lui devient instable si le pH de la solution est accru ou diminué. Donc le mécanisme électrostatique n'était pas le seul mécanisme pour l'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants, un autre mécanisme était également employé. [34]

I-3) Influence de la masse de l'adsorbant

Les différentes masses des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents matériaux argileux utilisés, pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes masses (10, 20, 40, 60, 80, 100, et 200 mg) et avec un volume $V = 50$ ml de la solution du vert brillant de concentration 100 mg/l à $\text{pH} = 4$ et du bleu de méthylène de même concentration à $\text{pH} = 7$.

La suspension est mise sous agitation à une vitesse d'agitation constante pendant deux heures et avec une température constante ($23 \pm 2^\circ \text{C}$).



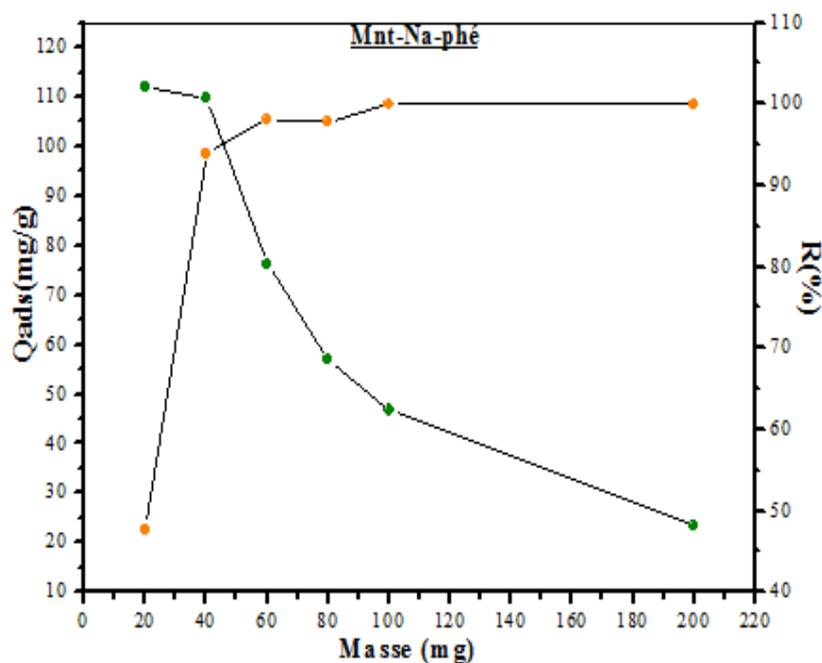
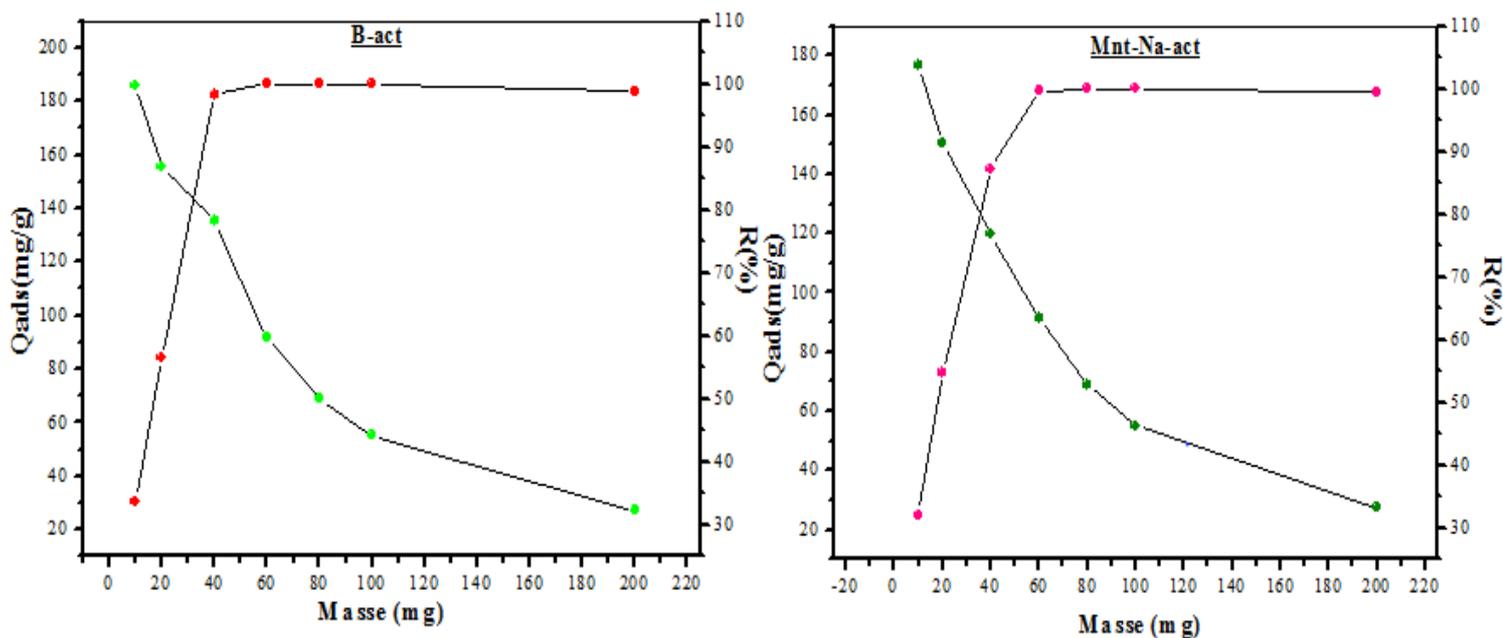


Figure III-12 : La cinétique d'adsorption du vert brillant en fonction de la masse sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* (V=50ml, T=23 ± 2°C, C₀= 100 mg/l, pH = 4).



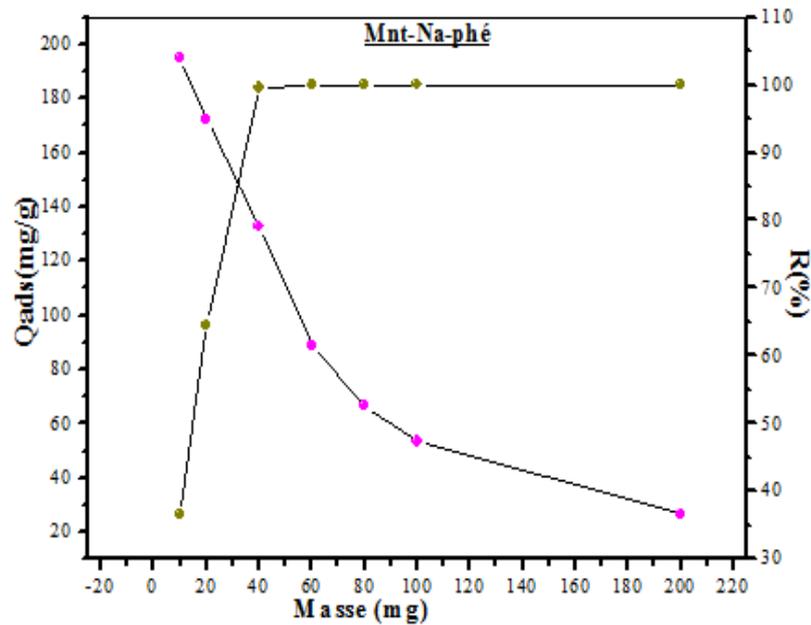


Figure III-13 : La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la masse sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* (V=50ml, T=23 ± 2°C, C₀=100 mg/l, pH= 7).

Il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des colorants, [35] il apparait à travers les résultats, que pour la même concentration de 100 mg/l du vert brillant et du bleu de méthylène pendant un temps de contact de 120 min, une augmentation de la masse d'argile de 10 à 200 mg entraîne une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque colorant.

A titre d'exemple la quantité adsorbée du vert brillant diminue de 181.3 mg/g jusqu'au 28.4 mg/g lorsque la masse de la *B-act* augmente de 10 à 200 mg, de 75.7 mg/g jusqu'au 22.1 mg/g lorsque la masse de la *Mnt-Na-act* augmente de 40 à 200mg et de 112.1 mg/g jusqu'au 23.4 mg/g lorsque la masse de la *Mnt-Na-phé* augmente de 20 à 200 mg.

Pour le bleu de méthylène, la quantité adsorbée diminue de 185.7 mg/g jusqu'au 27.2 mg/g, de 176.8 mg/g jusqu'au 27.4 mg/g et de 194.9 mg/g jusqu'au 26.6 mg/g pour des masses de *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* augmentent de 10 à 200 mg respectivement.

Nous remarquons aussi que le pourcentage d'élimination du vert brillant et de bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Pour une masse de 200 mg, le rendement maximal du bleu de méthylène et du vert brillant atteint est de 100 % et 100 % pour *Mnt-Na-phé* respectivement, de 99.4% et 94.9% pour *Mnt-Na-act*, de 98.8% et 98.8% pour *B-act*.

L'augmentation du pourcentage d'élimination peut être expliquée par le fait que lorsque on augmente la masse de l'adsorbant, on augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption, et donc l'élimination des colorants. [36]

I-4) Influence de la température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption.

Elle a deux effets importants : [37]

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (25, 35, 45 et 55°C), avec une masse constante de *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*: $m=50$ mg, un volume $V=50$ ml de la solution de chaque colorant de concentration 100 mg/l à pH=4 pour le vert brillant et à pH=7 pour le bleu de méthylène, le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant deux heures.

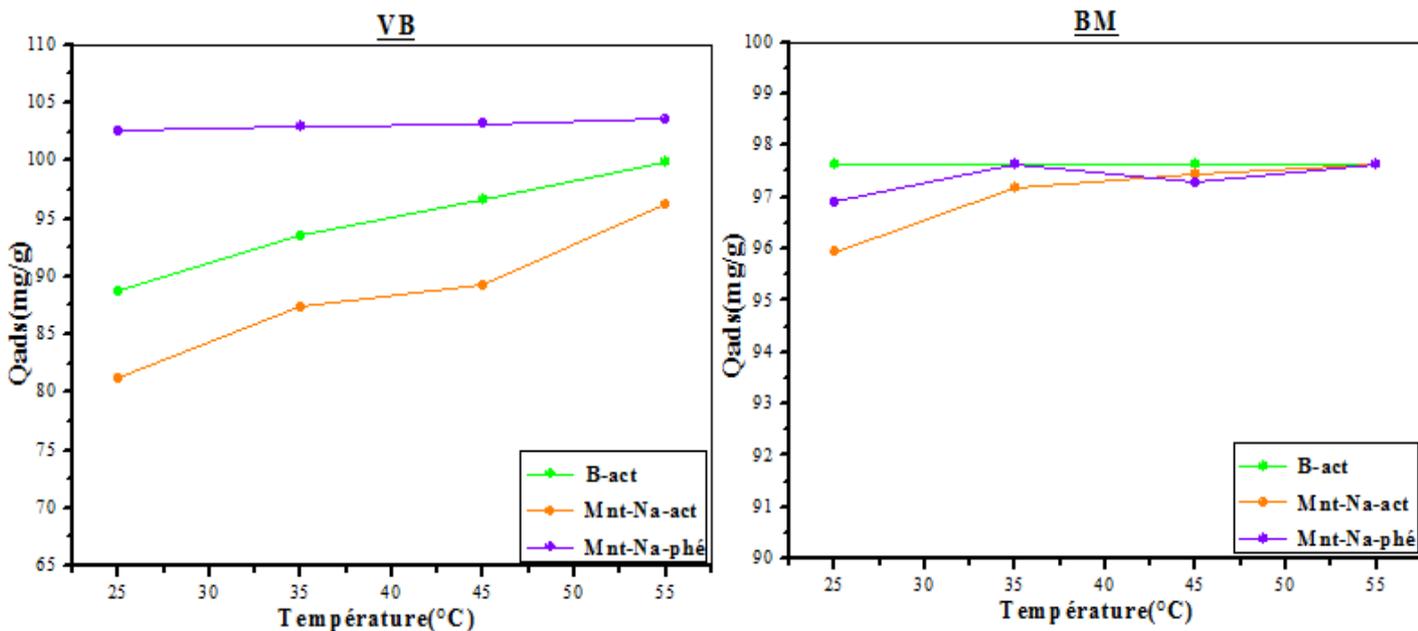


Figure III-14 : La cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène en fonction de la température sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*

($V=50$ ml, $m=50$ mg, $C_0=100$ mg/l, $pH_{VB} = 4$, $pH_{BM}=7$).

D'après la **Figure III-14** nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour les deux colorants provoque une légère augmentation dans la capacité d'adsorption sur les trois adsorbants à l'équilibre ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption des colorants cationiques par la HDTMA-montmorillonite tels que : l'adsorption de violet en cristal, [38] de rouge Congo. [39] et de rouge direct 2. [40]

❖ **Calcul des paramètres thermodynamiques**

Les paramètres thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , de l'entropie ΔS^0 et de l'enthalpie ΔH^0 de l'adsorption des deux colorants sur les trois adsorbants ont été déterminés en utilisant les équations suivantes : [41]

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \dots\dots\dots III-5$$

$$\log \left(\frac{q_e \times m}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^0}{2,303 \times R} + \frac{-\Delta H^0}{2,303 \times R \times T} \dots\dots\dots III-6$$

Où : **m**: la masse de l'adsorbant (g/l),

q_e : la quantité adsorbée (mg/g), **C_e** : la concentration à l'équilibre (mg/l).

T: la température en Kelvin, **q_e/C_e**: l'affinité de l'adsorption, **R** : constante des gaz parfaits (R=8,314J mol⁻¹K⁻¹).

Lorsqu'on trace $\log \left(\frac{q_e \times m}{C_e} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine

$\frac{\Delta S^0}{R}$ et de pente $\frac{-\Delta H^0}{R}$.

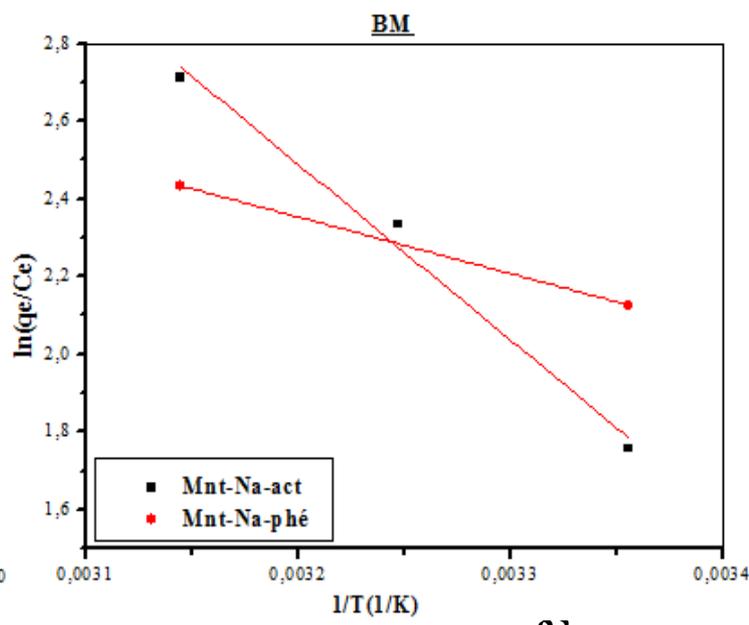
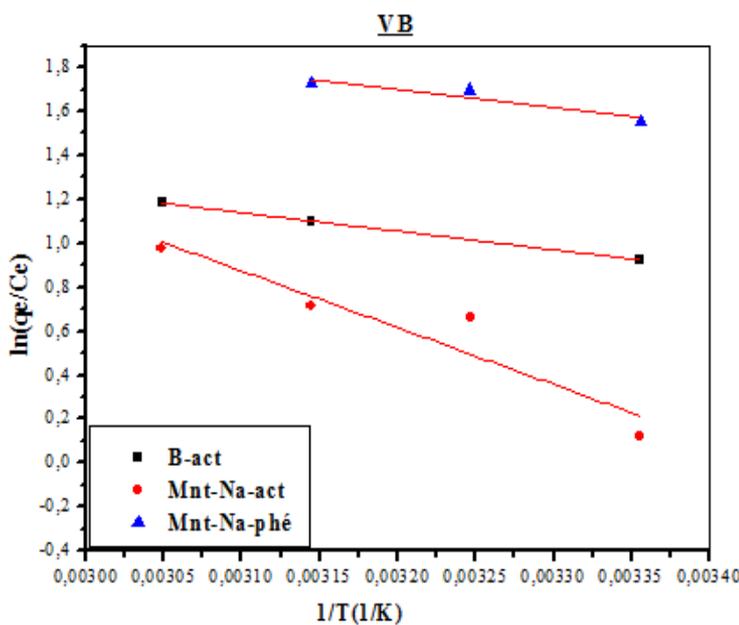


Figure III-15 : Représentation de l'équation de Von't Hoff.**Tableau III-4**: Les paramètres thermodynamiques.

		<i>Le vert brillant</i>			<i>Le bleu de méthylène</i>		
		<i>Les paramètres thermodynamiques</i>			<i>Les paramètres thermodynamiques</i>		
<i>L'adsorbant</i>	<i>T(K)</i>	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔG (J/ mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔG (J/ mol.K)
<i>B-act</i>	298	7.0	0.03	-2.2	-----	-----	-----
	308			-----			-----
	318			-2.9			-----
	328			-3.2			-----
<i>Mnt-Na-act</i>	298	21.5	0.07	-0.5	37.6	0.14	-4.4
	308			-1.2			-5.8
	318			-2.0			-7.2
	328			-2.7			-----
<i>Mnt-Na-phé</i>	298	6.8	0.04	-3.9	12.0	0.06	-5.2
	308			-4.2			-----
	318			-4.6			-6.4
	328			-----			-----

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le **Tableau III-4**, nous constatons que pour toutes les températures utilisées, les valeurs des enthalpies libres ΔG^0 sont toutes négatives pour les deux colorants montrant que les processus d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants sont des processus spontanés. [42,43]

Les valeurs de ΔH^0 sont positives, Ce qui indique que l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants est endothermique et les valeurs de ΔS^0 sont aussi positives, cela veut dire que le désordre augmente en phase adsorbée.

I-5) Influence de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption, Dans cette étude, on a pris le $PbCl_2$ comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé*.

Les conditions opératoires sont : Concentrations de PbCl_2 utilisées sont 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, 0.01 et 0.05M, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ à $\text{pH}=4$ pour le vert brillant et à $\text{pH}=7$ pour le bleu de méthylène, température constante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), $V=50\text{ml}$, $m=50\text{mg}$.

Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant deux heures.

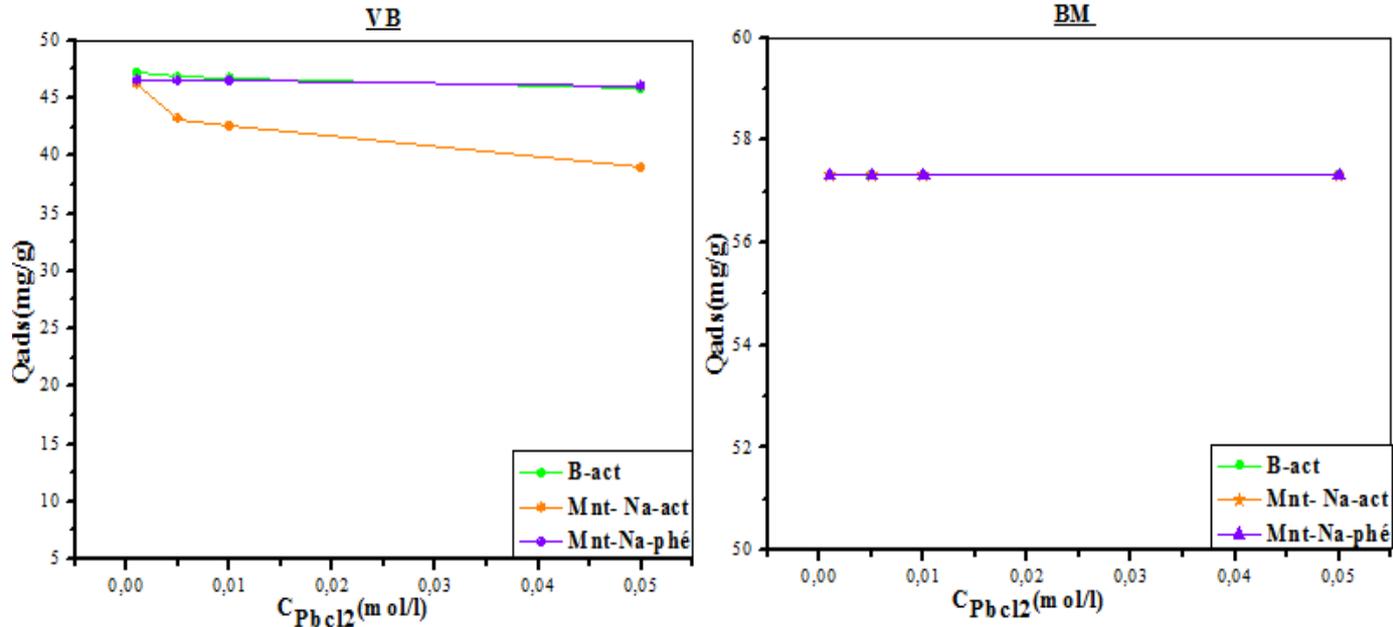


Figure III-16: L'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la *B-act*, *Mnt-Na-act* et *Mnt-Na-phé* en fonction de la force ionique ($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $\text{pH}_{\text{VB}}=4$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=100\text{mg/l}$).

D'après le graphe, nous observons qu'il y a une légère diminution de la quantité adsorbée du vert brillant avec l'accroissement des concentrations de PbCl_2 de 10^{-3} et 0.05M. Les quantités du vert brillant adsorbées varient de 47.2 à 45.8 mg/g (*B-act*), de 46.2 à 38.9 mg/g (*Mnt-Na-act*), de 46.5 à 46.0 mg/g (*Mnt-Na-phé*) lorsque les concentrations de PbCl_2 de 10^{-3} et 0.05M respectivement.

Nous remarquons aussi qu'il y a aucune variation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène lorsque on augmente les concentrations de PbCl_2 de 10^{-3} jusqu'à 0.05M (elle est constante 57.3 mg/g pour les trois adsorbants), donc la concentration de PbCl_2 dans la solution n'a pas un grand effet sur l'adsorption.

II) Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, [44] il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non. [45] Les résultats de l'étude de l'adsorption de vert brillant et de bleu de méthylène à l'équilibre sur les différents échantillons sont représentés sur les *Figures III-17 et III-18*.

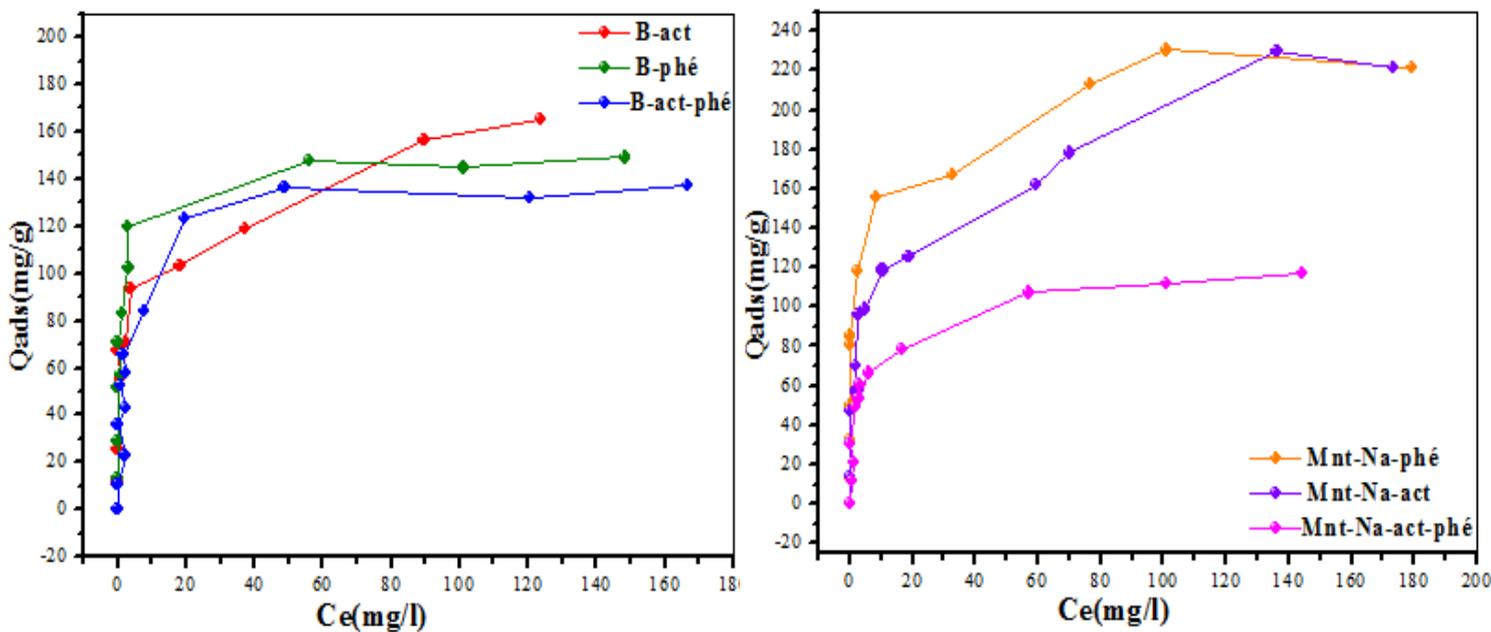


Figure III-17: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert brillant sur les bentonites et les montmorillonites utilisées
($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{VB} = 4$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

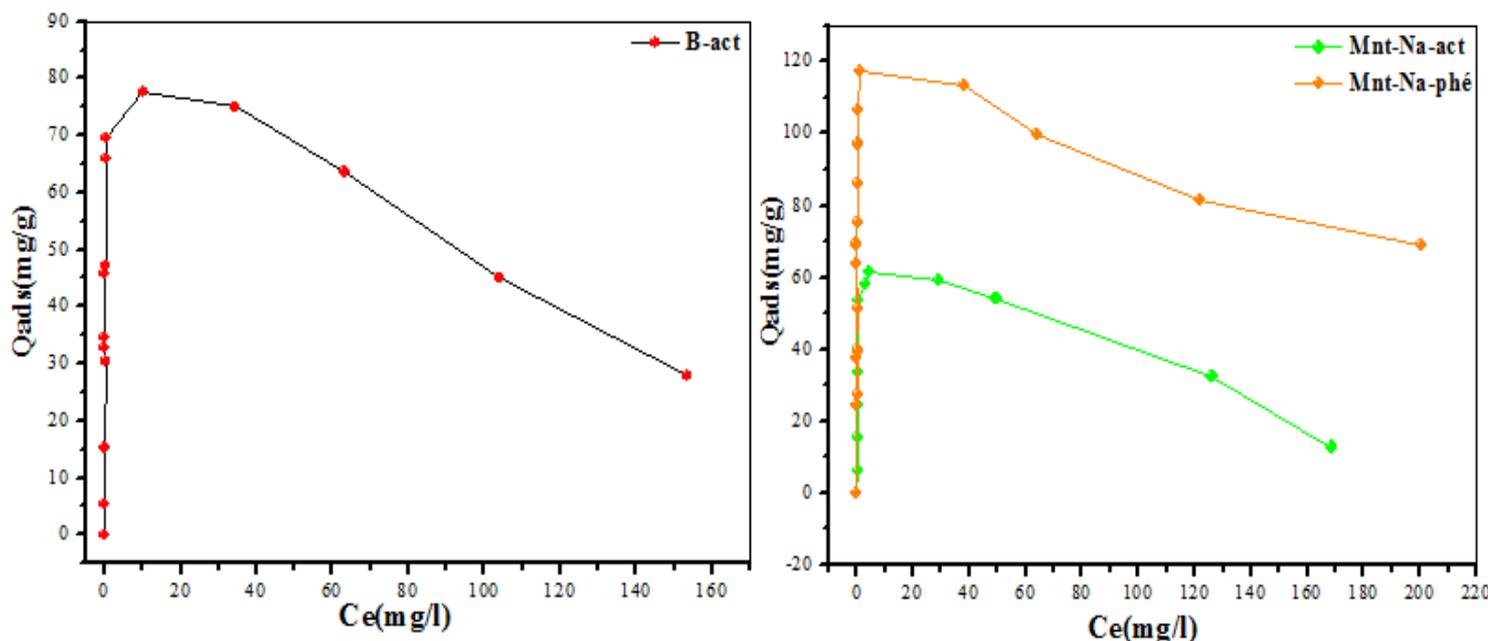


Figure III-18: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les bentonites et les montmorillonites utilisées

($V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=7$, $T=23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Les figures représentent les isothermes d'adsorption sur les différents adsorbants utilisés pour les deux colorants (vert brillant et bleu de méthylène) illustrent que ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption donnés dans littérature.

- Pour le vert brillant, nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du vert brillant augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, le vert brillant est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée. [46]
- Ces isothermes d'adsorption sont de type I suivant la classification l'U.I.C.P.A, [47] caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante et ils sont associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.
- En ce qui concerne le bleu de méthylène, nous constatons aussi que l'allure des trois isothermes d'adsorption est très identique. Tous ces isothermes indiquant une forte affinité entre le bleu de méthylène et les adsorbants étudiés suivie d'un palier de saturation très court pour les faibles concentrations et au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée diminue. Donc la faiblesse affinité adsorbat-adsorbant dès les fortes concentrations peut être expliquée par le type de mécanisme d'interaction entre le bleu de méthylène et les différents adsorbants utilisés.

III) Modélisation des résultats de l'adsorption

III-1) Modélisation de la cinétique

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps,

la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [48, 49, 50, 51] mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre.
- Modèle de Pseudo-second-ordre.
- Modèle d'Elovitch.
- Modèle de diffusion intraparticule.

III-1-1) Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots III-7$$

Où

k_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante [52,53]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots III-8$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation III-8 sous la forme:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots III-9$$

III-1-2) Modèle cinétique de pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. Ho et al (1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante : [54]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots III-10$$

Où

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : Temps de contact (min).

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante : $V_i = k_2 q_e^2$.

Après intégration de l'équation III-10, on obtient :

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \dots\dots\dots III-11$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : [52,55]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots III-12$$

Lorsqu'on trace $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on trouve une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 \times q_e^2}$

III-1-3) Modèle d'Elovitch

L'équation d'Elovitch est l'un des modèles les plus utilisés, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle est convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle est donnée comme suit: [56]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \dots\dots\dots III-13$$

Où :

α : La vitesse initiale adsorbée (mg/g.min).

β : La constante d'adsorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ et que $q_t = 0$ à $t = 0$ (la condition limite), cette équation devient:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \dots\dots\dots III-14$$

Lorsqu' on trace $q_t = f(\ln t)$, on trouve une droite de pente β et d'ordonné à l'origine $\beta \ln(\alpha\beta)$.

III-1-4) Modèle de la diffusion intraparticule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes :

- 1) Le transfert du soluté vers la couche limite entourant la particule.
- 2) Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- 3) Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
- 4) Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexations et précipitation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante.

Ce modèle est représenté par l'équation suivant :

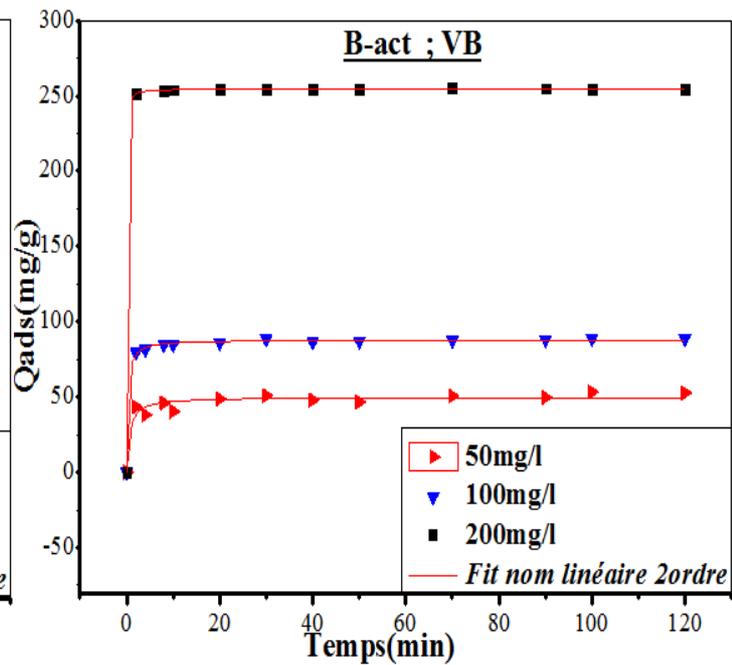
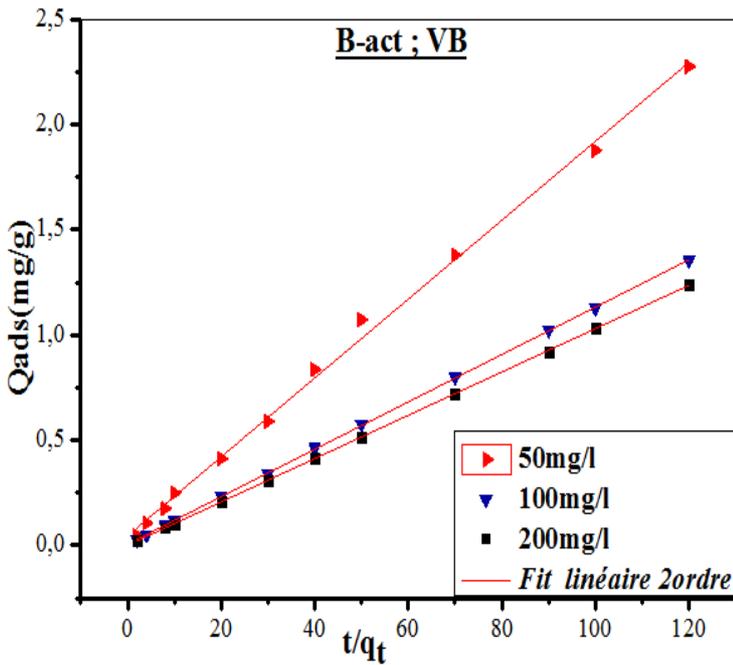
$$q_t = k_i \times t^{0,5} + C \dots\dots\dots III-15$$

Avec :

K_i : Constante de diffusion intra particule ($\text{mg/g min}^{0,5}$).

La constante k_i est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Lorsqu'on trace $q_t = f(t^{0,5})$, on trouve une droite de pente K_i et d'ordonnée à l'origine C.

Pour éviter l'encombrement de ce mémoire, nous avons donnés à titre d'exemple sur les **Figures III-19, III-20, III-21, III-22**, la modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène par les modèles de pseudo-seconde-ordre (forme linéaire et nom linéaire) et le modèle de diffusion intraparticule seulement pour la **B-act** et la **Mnt-Na-act** et les résultats du modélisation pour les modèles de pseudo-premier-ordre et d'Elovitch sont portés dans l'annexe.



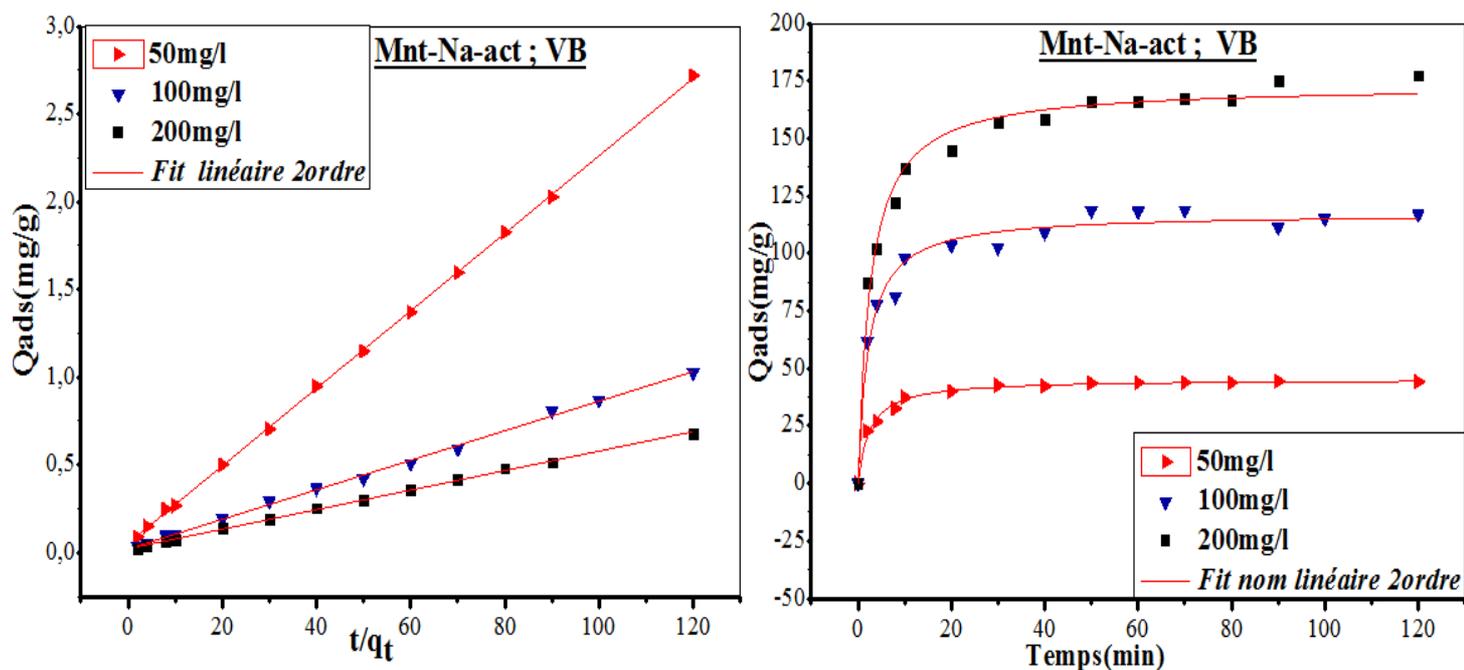
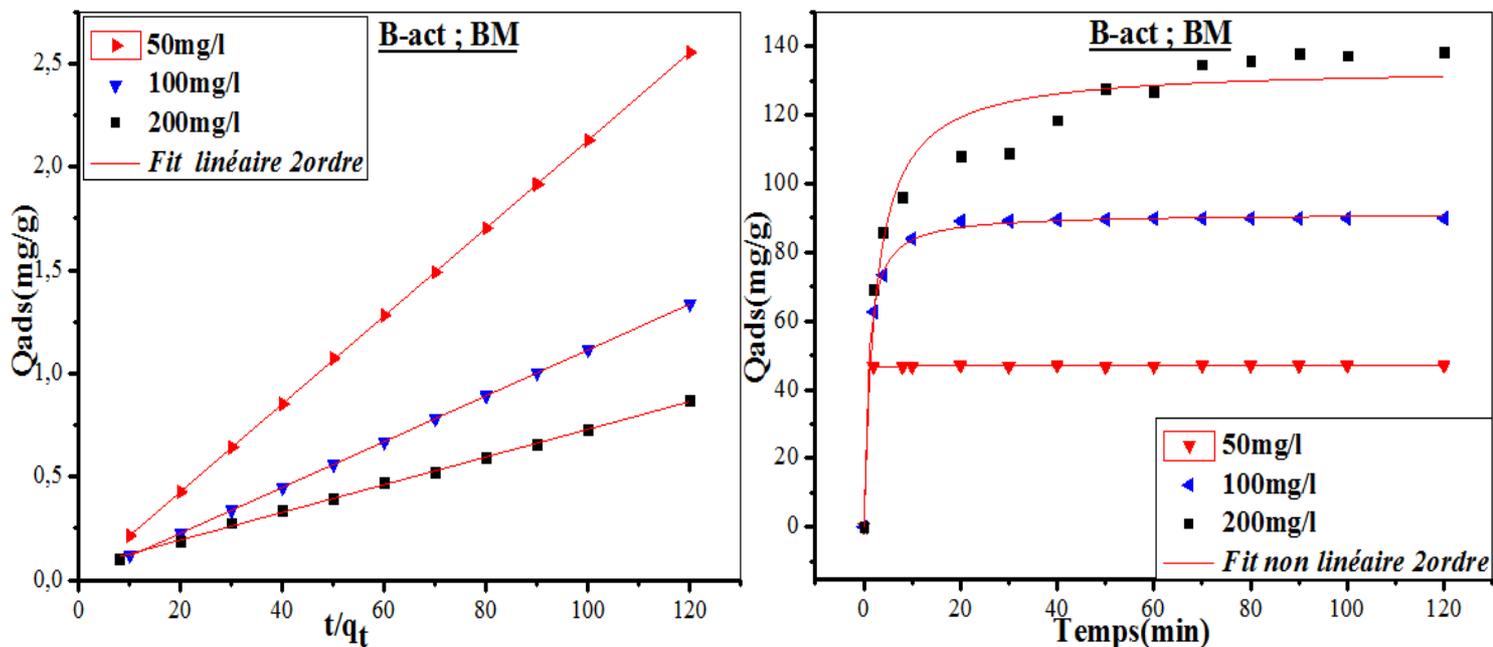


Figure III-19: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle pseudo-second ordre (forme linéaire et non linéaire).



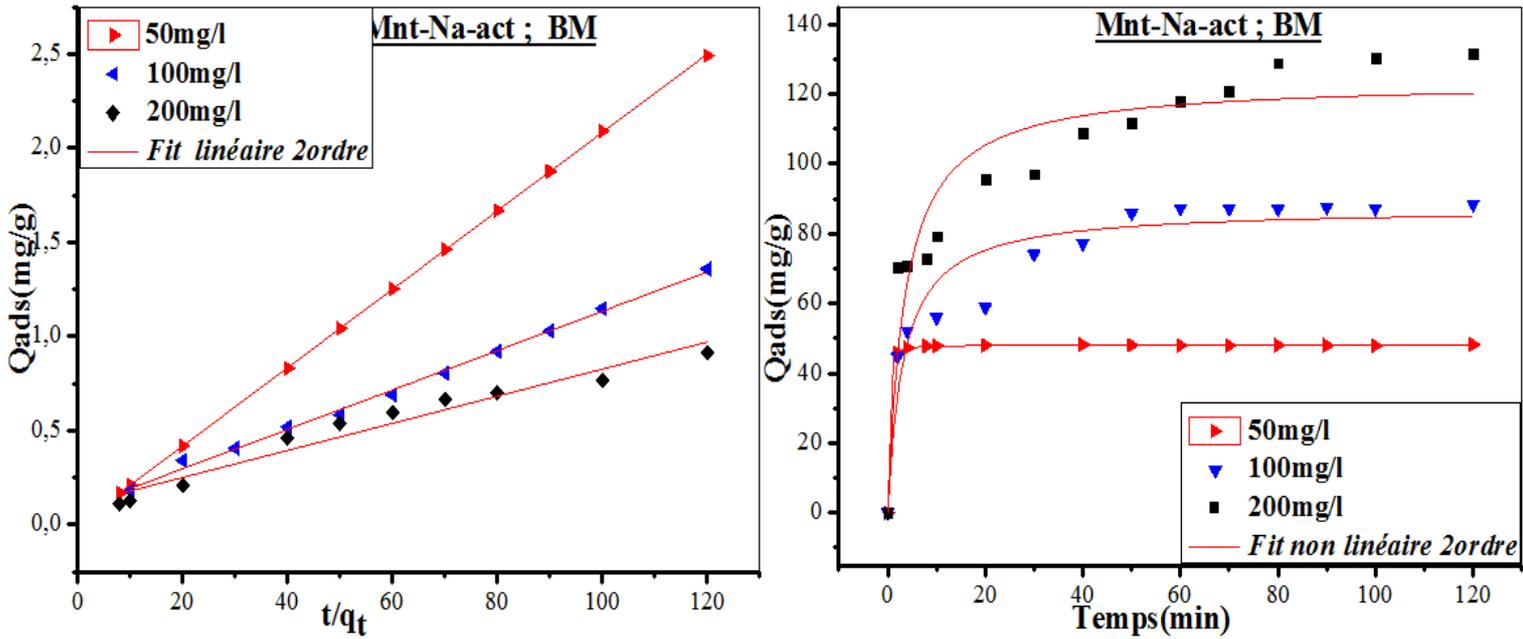


Figure III-20: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle pseudo-second-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

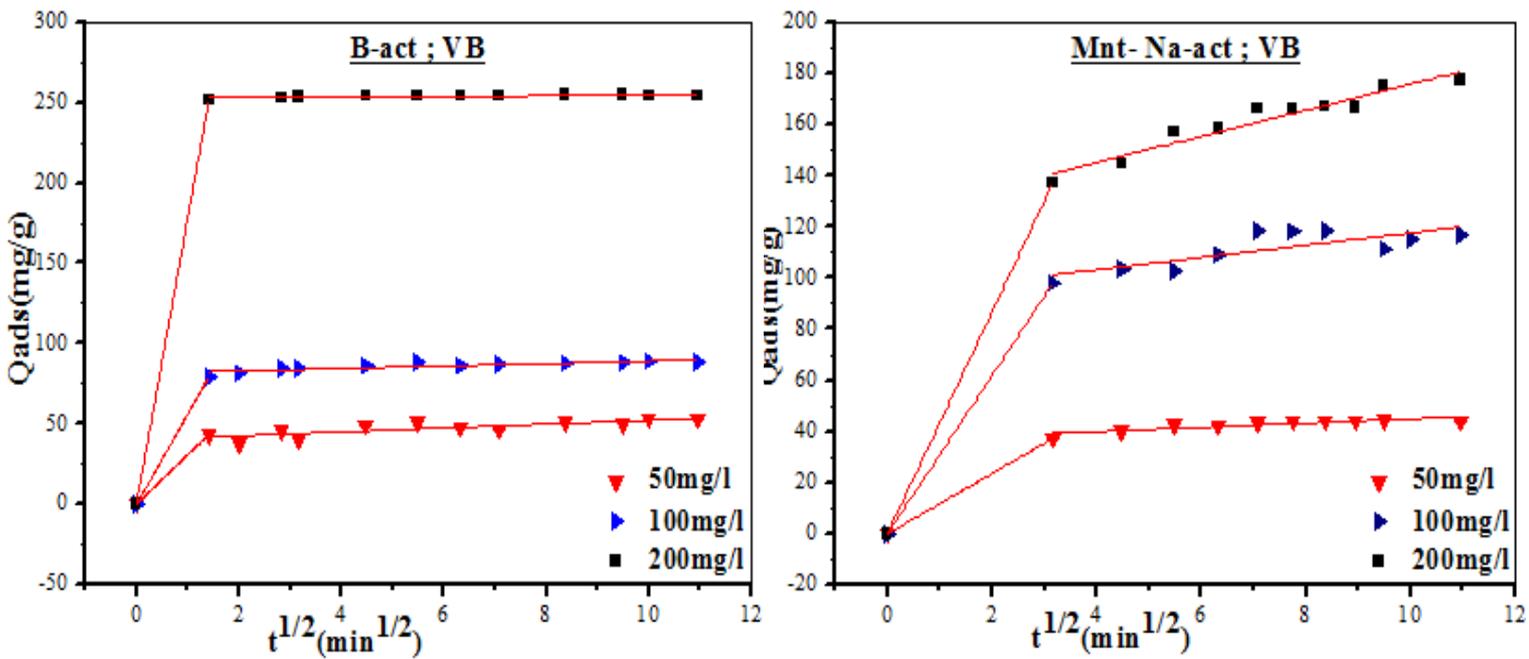


Figure III-21: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticulaire.

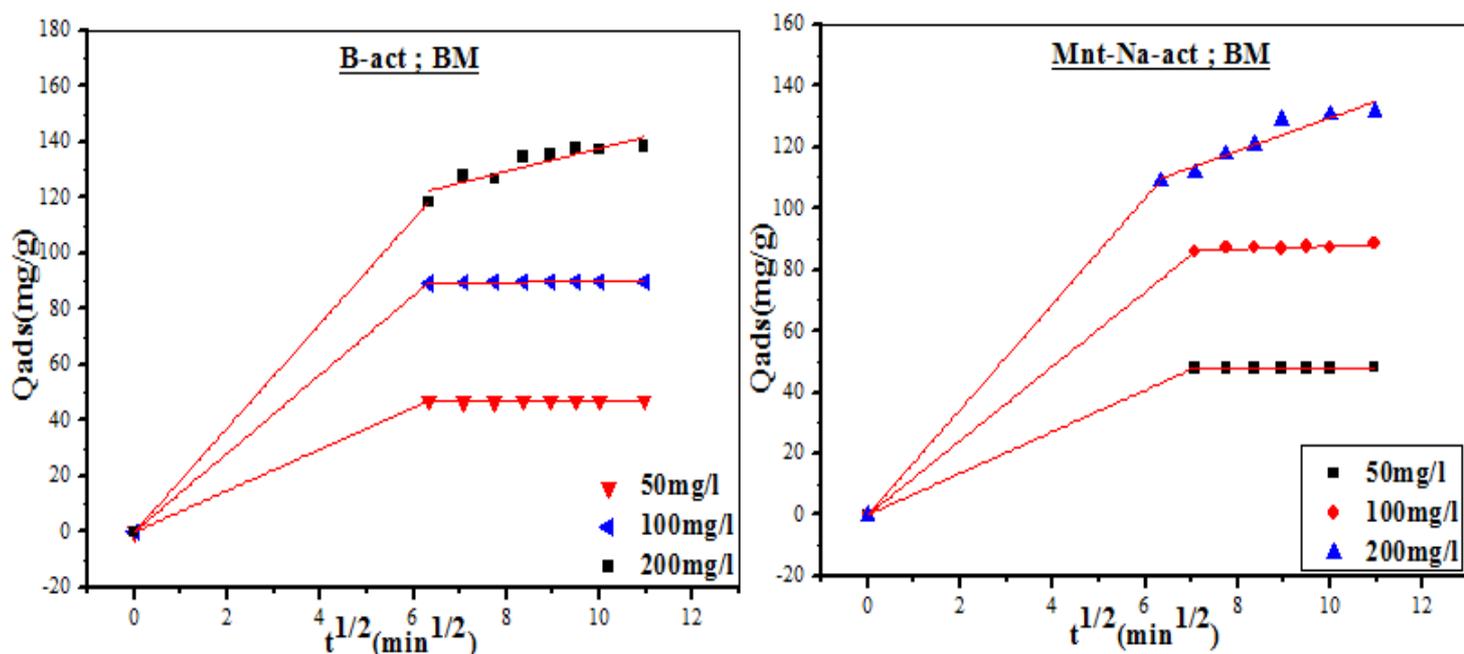


Figure III-22: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

- Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier-ordre, pseudo-seconde-ordre, d'Elovitch et de diffusion intraparticule sont montrés dans les *Tableaux III-5, III-6, III-7* et *III-8*. Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau III-5: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde -ordre.

<u>VB</u>	C _o (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre							Pseudo-seconde-ordre								
			Linéaire				Nom-linéaire			Linéaire				Nom-linéaire				
			q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)
<u>B</u>																		
	50	43.76	5.09	0.031	0.475	1.244	42.90	0.408	0.997	0.645	60.31	0.011	0.999	0.016	43.28	0.06	0.998	0.529
	100	109.05	0.85	0.003	-----	1.689	108.51	54.559	0.999	0.397	-----	-----	0.999	0.052	108.51	2.56.10 ⁴³	0.999	0.397
<u>B-phé</u>																		
	50	71.48	8.90	0.044	0.589	0.980	69.89	0.867	0.996	1.296	71.58	0.027	0.999	0.003	71.45	0.033	0.999	0.510
	100	141.91	67.69	0.044	0.891	0.478	135.06	0.176	0.980	6.264	146.84	0.001	0.999	0.005	147.40	0.001	0.991	4.209
	200	146.25	41.08	0.034	0.373	1.497	141.30	0.175	0.987	5.200	146.62	0.002	0.997	0.012	153.43	0.001	0.993	3.659
<u>B-act</u>																		
	50	53.3	14.10	0.024	0.663	0.686	48.08	0.931	0.897	4.457	53.36	0.007	0.997	0.040	49.82	0.033	0.936	3.518
	100	88.82	8.87	0.034	0.622	1.005	86.71	1.183	0.993	1.973	88.80	0.021	0.999	0.004	87.90	0.046	0.998	0.932
	200	255.22	4.11	0.020	0.152	1.617	254.31	2.252	0.999	0.530	97.18	0.543	0.999	0.002	254.58	0.152	0.999	0.359
<u>B-act-phé</u>																		
	50	71.77	3.26	0.027	0.386	1.371	70.85	2.002	0.997	0.904	71.47	0.123	0.999	0.002	71.22	0.193	0.998	0.649
	100	125.8	21.33	0.031	0.634	0.900	121.15	0.936	0.970	5.809	125.78	0.008	0.999	0.004	123.62	0.015	0.987	3.870
	200	213.76	77.19	0.030	0.803	0.567	197.47	0.383	0.925	15.492	217.39	0.001	0.998	0.007	206.17	0.003	0.963	10.867
<u>Mnt- Na-phé</u>																		
	50	71.32	16.17	0.103	0.575	0.911	70.34	0.797	0.993	1.540	71.73	0.029	0.999	0.002	71.79	0.028	0.999	0.355
	100	102.53	24.79	0.059	0.796	1.050	102.24	0.224	0.949	7.337	103.73	0.008	0.999	0.003	108.74	0.003	0.917	9.412
	200	212.54	78.26	0.032	0.627	0.979	202.93	0.164	0.980	8.784	214.95	0.001	0.997	0.008	218.70	0.001	0.993	5.156
<u>Mnt- Na-act</u>																		
	50	44.13	19.07	0.061	0.921	0.509	42.81	0.250	0.961	2.473	45.24	0.009	0.999	0.011	45.24	0.009	0.992	1.084

100	118.74	31.53	0.030	0.386	1.460	111.14	0.279	0.928	8.722	118.76	0.003	0.997	0.015	117.41	0.003	0.975	5.113
200	177.39	83.95	0.034	0.868	0.424	162.84	0.241	0.935	12.228	179.85	0.001	0.998	0.008	173.02	0.002	0.984	6.037
<i>Mnt- Na-act- phé</i>																	
50	53.38	56.79	0.037	0.818	0.685	51.60	0.785	0.980	2.020	52.85	0.045	0.999	0.011	52.96	0.034	0.995	0.947
100	140.19	5.71	0.025	0.359	1.191	131.49	0.430	0.960	7.580	141.64	0.003	0.999	0.007	138.01	0.005	0.989	3.981
200	146.55	42.25	0.037	0.812	0.633	142.51	0.194	0.984	5.669	149.47	0.002	0.999	0.007	152.33	0.001	0.986	5.324

Tableau III-6: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de concentration: Pseudo- premier- ordre et Pseudo- seconde -ordre.

<i>BM</i>	C_o (mg/l)	q_{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre							Pseudo-seconde-ordre								
			Linéaire				Nom-linéaire			Linéaire				Nom-linéaire				
			q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)
<i>B</i>																		
	50	47.72	1.28	0.007	-----	1.311	47.04	4.609	0.999	0.335	46.62	-----	0.999	0.011	47.07	3.46	0.999	0.332
	100	95.00	1.91	0.009	-----	1.478	94.25	124.75	0.999	0.330	93.80	-----	0.999	0.001	94.25	-1.19.10 ⁴³	0.999	0.330
<i>B- act</i>																		
	50	47.009	1.45	0.040	0.099	1.867	46.89	2.608	0.999	0.145	47.05	0.159	0.998	0.009	46.92	1.431	0.999	0.132
	100	89.80	27.61	0.110	0.855	0.847	88.92	0.539	0.990	2.423	90.17	0.027	0.999	0.002	91.20	0.011	0.999	0.709
	200	138.35	89.52	0.044	0.937	0.405	126.38	0.286	0.899	12.064	149.47	0.0007	0.999	0.001	133.79	0.003	0.956	7.933
<i>Mnt- Na-act</i>																		
	50	48.19	1.44	0.023	0.250	1.377	47.91	1.566	0.999	0.213	48.05	0.343	0.999	0.004	48.11	0.231	0.999	0.148
	100	88.43	51.86	0.046	0.905	0.523	81.16	0.240	0.829	10.437	95.60	0.001	0.996	0.022	87.28	0.003	0.917	7.261
	200	131.67	92.11	0.038	0.922	0.369	115.04	0.186	0.783	16.501	138.88	0.0004	0.952	0.060	123.71	0.002	0.988	11.840
<i>Mnt- Na-phé</i>																		
	50	48.05	37.33	0.430	0.590	0.618	47.75	0.695	0.981	1.819	48.05	-----	1	3.04.10 ⁻¹⁶	48.70	0.034	0.992	1.169
	100	98.49	70.62	0.132	0.950	0.449	93.54	0.578	0.912	8.133	100.40	0.006	0.999	0.006	98.73	0.007	0.967	4.965
	200	164.03	89.82	0.026	0.909	0.307	202.93	0.101	0.924	12.195	160.51	-----	0.986	0.023	166.00	8.5.10 ⁻⁴	0.964	8.351

Tableau III-7: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert brillant : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

<u>VB</u>	Elovitch					Diffusion intraparticule			
	C _o	α	β	R ²	Δq (%)	K _i	C	R ²	Δq (%)
<u>B</u>	50	4.932.10 ²³	0.736	0.634	0.458	0.254	40.975	0.630	0.488
	100	0	-0.251	0.224	0.363	-----	109.022	0.279	0.337
<u>B- phé</u>	50	8.826.10 ⁰⁹	2.551	0.721	2.082	0.910	68.117	0.701	2.870
	100	0.290	23.075	0.888	10.784	0.324	103.594	0.748	1.379
	200	0.336	23.547	0.883	10.964	3.506	113.143	0.413	4.571
<u>B- act</u>	50	3.764.10 ⁸	2.064	0.676	1.768	1.204	40.204	0.652	2.803
	100	1.314.10 ¹⁶	2.093	0.891	0.971	0.778	81.332	0.715	1.575
	200	-----	0.676	0.707	0.541	0.222	252.651	0.438	0.749
<u>B- act-phé</u>	50	1.206.10 ⁶³	0.480	0.586	0.314	0.254	69.207	0.696	0.536
	100	7.596.10 ⁷	5.145	0.868	1.517	2.338	103.662	0.806	3.465
	200	6.733	21.971	0.978	2.679	0.222	252.651	0.438	0.749
<u>Mnt- Na-phé</u>	50	2.059.10 ⁸	2.945	0.788	1.912	0.357	68.235	0.739	0.466
	100	0.749	16.025	0.636	14.988	1.146	92.177	0.446	2.916
	200	0.144	36.260	0.941	11.406	5.849	154.176	0.631	10.512
<u>Mnt- Na-act</u>	50	10.062	5.382	0.909	2.173	0.824	36.651	0.739	1.147
	100	6.131	13.333	0.898	5.836	2.404	93.636	0.579	4.919
	200	1.563	21.813	0.970	4.902	5.103	124.815	0.917	3.637
<u>Mnt- Na-act-phé</u>	50	6.636.10 ⁶	2.540	0.853	1.391	0.441	48.905	0.363	1.423
	100	56.333	12.768	0.893	5.794	3.244	109.318	0.833	3.727
	200	0.454	22.437	0.865	11.601	3.179	116.268	0.580	6.539

Tableau III-8: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

<u>BM</u>	Elovitch					Diffusion intraparticule			
	C _o	α	β	R ²	Δq (%)	K _i	C	R ²	Δq (%)
<u>B</u>	50	-----	0.027	-----	0.349	-----	47.055	-----	0.351
	100	0	-0.286	0.811	0.143	-----	94.971	0.767	0.159
<u>B- act</u>	50	-----	0.095	0.463	0.118	0.041	46.584	0.105	0.126
	100	1.366.10 ²⁵	0.075	0.775	0.051	0.070	89.123	0.533	0.095
	200	1.884	16.972	0.976	3.407	4.158	96.252	0.807	3.083
<u>Mnt- Na-act</u>	50	6.620.10 ⁵⁵	0.364	0.572	0.413	0.028	47.726	-----	0.107
	100	1.257	12.104	0.918	4.681	0.485	82.870	0.664	0.442
	200	0.801	17.490	0.938	6.042	5.411	75.57	0.905	2.822
<u>Mnt- Na-phé</u>	50	0.751	21.208	0.876	5.989	3.02.10 ⁻³⁰	48.052	1	4.681
	100	-----	1.224.10 ⁻³⁰	1	7.94.10 ⁻¹⁵	0.992	89.687	0.319	4.319
	200	3.127.10 ³	6.922	0.722	3.180	7.035	89.746	0.812	4.812

- Comme il est montré sur ces tableaux, en comparant les différents modèles : le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et non linéaire), le modèle de pseudo-second-ordre (forme linéaire et non linéaire), le modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intraparticulaire, pour toutes les concentrations utilisées, nous remarquons que le modèles pseudo-seconde-ordre (linéaire et non linéaire) décrit mieux les résultats de l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants. Les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans ce modèle sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales. [57,58]
- Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle du seconde-ordre était plus proche à un ($0.952 \leq R^2 \leq 1$) que ceux du modèle du premier-ordre. Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les différents adsorbants et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption du vert brillant sur des adsorbants à base de l'argile, [59, 60, 61, 62] et sur divers adsorbants [63, 64, 65]. Et l'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants. [66, 67, 68, 69]
- Le modèle de la diffusion intraparticule est basé sur des théories qui ont été développés par Weber et Morris, [70] le tracé de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne deux ou trois régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion externe, la deuxième partie correspond à la diffusion intraparticulaire et la troisième région correspond à l'équilibre d'adsorption. Dans notre cas, lorsque le processus d'adsorption est très rapide dès les premières minutes pour les deux colorants, le tracé $q_t = f(t^{0.5})$ donne une seule région correspond à l'étape d'équilibre d'adsorption. Les tableaux précédents montrent que les vitesses d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sont très faibles pour tous les adsorbants étudiés, les valeurs de C (donne une idée sur l'épaisseur de la couche diffuse) augmentent avec l'augmentation de la concentration du vert brillant et du bleu de méthylène indiquant l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite et la diminution de la possibilité du transfert de masse externe. [71] Le phénomène de diffusion existe et opère simultanément avec le processus d'adsorption qui est le pseudo-second-ordre.
- Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 de modèle d'Elovitch sont inférieures à ceux observées dans le modèle de pseudo-second-ordre.

III-2) Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution C_e a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

III-2-1) Modèle de Langmuir

La théorie a été proposée en 1918. Langmuir [72] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{\max}).
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.
- Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface.
- On peut utiliser cette théorie à la physisorption.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots\dots\dots \text{III-16} \quad \text{Où :}$$

q_{\max} : La quantité d'adsorption maximale en mg/g.

K_L : La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir en l/mg, l/mol.

Pour obtenir ces deux paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées.

- La première version consiste à représenter $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e .

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad \dots\dots\dots \text{III-17}$$

La pente est $\frac{1}{q_{\max}}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max} K_L}$.

- La seconde version de linéarisation est représentée comme la suite :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \dots \dots \dots III-18$$

La droite ainsi représentée à une pente $\frac{1}{q_{\max} K_L}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max}}$.

III-2-2) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur 1/n d'hétérogénéité. Sa formule empirique est: [73,74]

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots III-19$$

Avec

K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:

$$Lnq_e = LnK_F + \frac{1}{n} LnC_e \dots \dots \dots III-20$$

C'est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine LnK_F

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, [75] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ($0,5 < n < 1$), cette constante est très souvent remplacée par 1/n (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire.

D'autres isothermes peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations mathématiques (les plus complexes dérivées soit du modèle de Langmuir ou de Freundlich) ont soit une signification physique, soit apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes de sorption mis en jeu. De tels modèles, on distingue ceux de Koble-Corrigan et de Redlich-Peterson.

III-2-3) Isotherme de Koble-Corrigan [76]

C'est un modèle à trois paramètres empiriques. Il est décrit par la combinaison des équations de Freundlich et Langmuir. L'expression de l'isotherme de Koble-Corrigan est donnée par l'équation non linéaire suivante :

$$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n} \dots\dots\dots III-21$$

Où : **A**, **B** et **n** sont les paramètres de Koble-Corrigan.

- Quand n=1, l'équation de Koble –Corrigan est réduite à l'équation de Langmuir.
- Si $B C_{eq}^n$ est beaucoup plus faible que 1, l'équation est très faible et tend vers l'équation de Freundlich.
- Par contre si $B C_{eq}^n$ est beaucoup supérieur à 1, alors l'adsorption est très importante et la quantité adsorbée par unité de masse demeure constante et elle sera définie par l'équation suivante : $q_e = A / B$

III-2-4) Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle est plus utilisé dans la littérature et peut s'appliquer sur une large gamme de concentration. Dans la publication initiale de Redlich et Peterson en 1959, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^{n_f}} \dots\dots\dots III-22$$

Où :

q_m: La capacité d'adsorption maximale en mg/g.

K_L: Constante de Langmuir en L.mg⁻¹.

n_f: Coefficient (de type " n_f " de Freundlich) compris entre 0 et 1.

La linéarisation possible est :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{(n_f - 1)}}{q_m} C_e^{n_f} \dots\dots\dots III-23$$

Après avoir analysé les résultats expérimentaux et établi les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les différents types d'adsorbants, nous avons entrepris d'effectuer systématiquement toutes les expériences que nous avons effectuées par les quatre lois de Langmuir (forme linéaire et nom linéaire), Freundlich (forme linéaire et nom linéaire), Koble-Corrigan et Redlich -Peterson afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux selon ces modèles.

Nous avons donné sur les *Figures III-23, III-24 et III-25* la modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène par le modèle de Langmuir et de Koble-Corrigan et les résultats des autres modèles sont portés dans l'annexe.

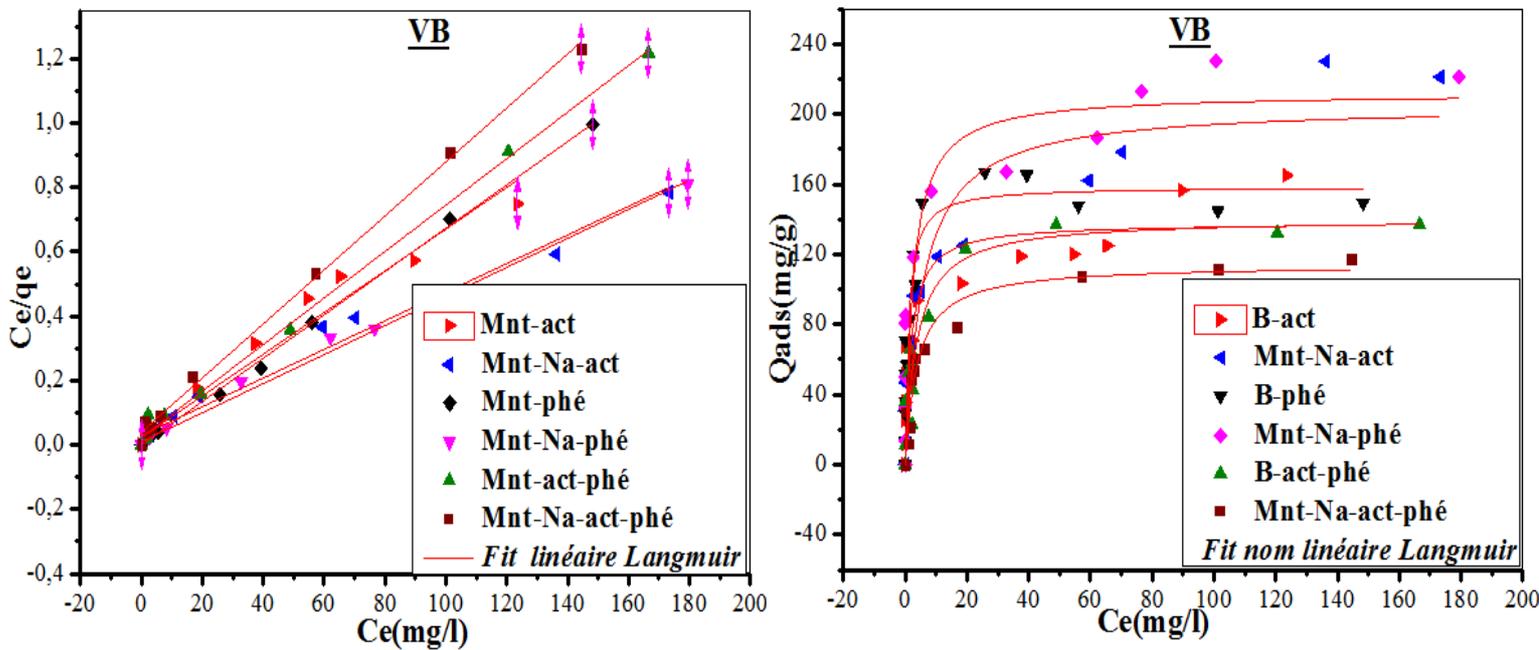


Figure III-23: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Langmuir (forme linéaire et nom linéaire).

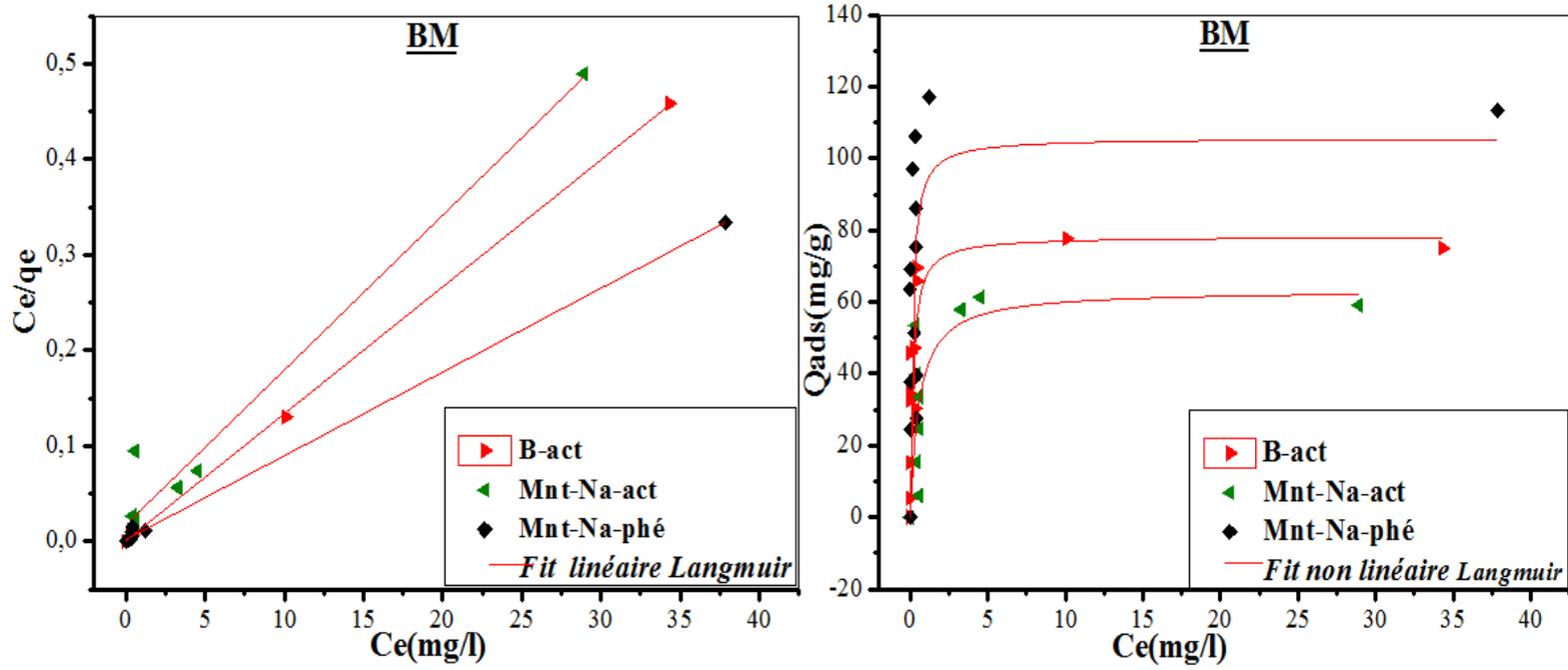


Figure III-24: Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Langmuir (forme linéaire et non linéaire).

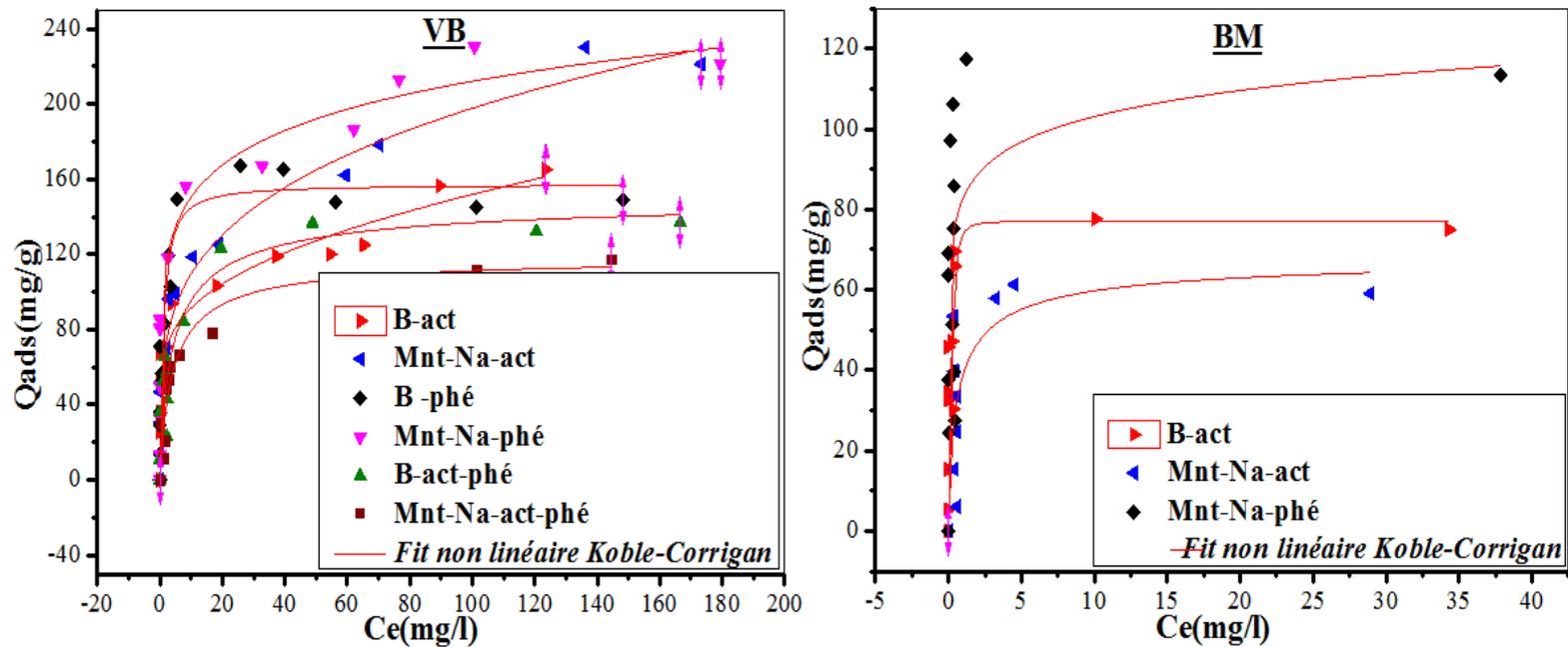


Figure III-25: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Koble-Corrigan.

Dans les *Tableaux III-9, III-10, III-11* et *III-12*, nous avons porté les modèles des isothermes et les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et non linéaires (les constantes de vitesse, les quantités maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R^2).

Tableau III-9: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.

<i>VB</i>	Langmuir								Freundlich							
	Linéaire				Nom-linéaire				Linéaire				Nom-linéaire			
	q_{max}	K_L	R^2	Δq (%)	q_{max}	K_L	R^2	Δq (%)	K_F	n	R^2	Δq (%)	K_F	n	R^2	Δq (%)
<i>B-phé</i>	148.58	0.223	0.998	0.011	158.54	0.927	0.756	28.327	85.408	6.714	0.643	0.208	60.551	5.123	0.703	27.834
<i>B-act</i>	154.32	0.286	0.970	0.045	137.87	0.527	0.656	29.944	61.212	5.230	0.926	0.096	61.305	3.927	0.930	19.343
<i>B-act-phé</i>	138.50	0.314	0.996	0.023	140.13	0.267	0.860	18.279	42.355	3.859	0.637	0.359	95.853	8.833	0.685	32.196
<i>Mnt- Na-phé</i>	221.72	0.470	0.993	0.020	211.75	0.394	0.717	42.884	105.333	6.593	0.911	0.070	106.156	6.662	0.732	41.691
<i>Mnt- Na-act</i>	224.71	0.149	0.980	0.036	204.88	0.178	0.875	25.947	59.899	3.849	0.921	0.130	49.659	4.605	0.822	20.601
<i>Mnt- Na-act-phé</i>	119.18	0.209	0.996	0.023	114.03	0.262	0.899	2.020	26.949	2.923	0.702	0.406	36.578	4.047	0.854	15.013

Tableau III-10: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.

<i>BM</i>	Langmuir								Freundlich							
	Linéaire				Nom-linéaire				Linéaire				Nom-linéaire			
	q_{max}	K_L	R^2	Δq (%)	q_{max}	K_L	R^2	Δq (%)	K_F	n	R^2	Δq (%)	K_F	n	R^2	Δq (%)
<i>B-act</i>	75.244	18.400	0.999	0.002	78.239	5.731	0.243	23.193	53.499	9.543	0.204	0.324	58.612	11.343	0.215	23.612
<i>Mnt- Na-act</i>	61.728	0.927	0.965	0.028	63.251	1.794	0.535	15.591	29.301	3.891	0.142	0.721	36.566	5.578	0.506	16.074
<i>Mnt- Na-phé</i>	114.025	4.544	0.998	0.003	105.659	7.360	-----	39.599	71.465	9.173	-----	0.516	82.150	10.590	-----	38.685

Tableau III-11: Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert brillant : Redlich-Peterson et Koble-Corrigan

<u>VB</u>	Redlich-Peterson					Koble-Corrigan				
	A	B	g	R ²	Δq (%)	A	B	n	R ²	Δq (%)
<u>B- phé</u>	-1.396.10 ¹⁹	-1.457.10 ¹⁷	0.886	0.660	33.412	137.91	0.891	1.087	0.717	30.452
<u>B- act</u>	2.65.10 ⁶	4.381.10 ⁴	0.804	0.678	28.971	16.396	-0.743	0.034	0.683	28.750
<u>B- act-phé</u>	40.937	0.327	0.975	0.847	19.135	46.391	0.307	0.750	0.854	18.678
<u>Mnt- Na-phé</u>	773.723	6.896	0.861	0.708	43.533	119.908	0.161	0.196	0.708	43.537
<u>Mnt- Na-act</u>	838.739	13.184	0.752	0.924	20.194	59.327	-0.045	0.225	0.924	20.186
<u>Mnt- Na-act-phé</u>	-1.009.10 ⁷	-2.759.10 ⁵	0.752	0.838	15.825	32.984	0.277	0.861	0.890	13.050

Tableau III-12: Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène : Redlich-Peterson, Koble-Corrigan

<u>BM</u>	Redlich-Peterson					Koble-Corrigan				
	A	B	g	R ²	Δq (%)	A	B	n	R ²	Δq (%)
<u>B- act</u>	266.713	2.450	1.113	0.170	24.280	1815.16	23.557	2.245	0.173	24.237
<u>Mnt- Na-act</u>	110.935	1.724	1.006	0.469	16.666	88.932	1.289	0.700	0.481	16.482
<u>Mnt- Na-phé</u>	9.828.10 ⁹	1.196.10 ⁸	0.905	-----	40.416	117.87	0.422	0.142	-----	40.413

- Ces résultats montrent que les paramètres des isothermes et les coefficients de corrélation R^2 des modèles à deux paramètres Langmuir, Freundlich aussi bien pour la forme linéaire que pour la forme non linéaire, les coefficients R^2 de la régression linéaire de Langmuir et de Freundlich sont très élevés par rapport aux R^2 obtenus par régression non linéaire sauf dans les cas de l'adsorption du vert brillant et de l'adsorption du bleu de méthylène pour le modèle de Freundlich, la plupart des coefficients R^2 de la régression non linéaire sont plus élevés. Cette comparaison est modérée en prenant en considération les valeurs des facteurs de corrélation R^2 et Δq (%) (Une meilleure corrélation pour : R^2 est plus élevée et Δq (%) est plus faible).

A titre d'exemple, pour le vert brillant, les paramètres de corrélation du modèle de Freundlich R^2 et Δq (%) de la *B-act-phé* et *Mnt-Na-act- phé* sont : $R^2 = 0.637$, $\Delta q(\%) = 0.359$ et $R^2 = 0.702$, $\Delta q(\%) = 0.406$ respectivement pour la forme linéaires et $R^2 = 0.685$, $\Delta q(\%) = 32.196$ et $R^2 = 0.854$, $\Delta q(\%) = 15.013$ pour la forme non linéaires. En conséquence, nous pouvons affirmer que la régression linéaire est plus satisfaisante car Δq forme linéaire \ll Δq forme non linéaire.

- D'après ces résultats, nous constatons aussi qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir pour les deux colorants. Ce qui indique que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants. Les coefficients de corrélation $0.965 \leq R^2 \leq 0.999$. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du vert brillant sur diverse adsorbants [77, 78, 79] et pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la montmorillonite, [67] le charbon actif [68] et d'autres adsorbants. [69]
- Pour les modèles à trois paramètres, les coefficients de corrélation R^2 sont inférieurs à ceux de Langmuir et Freundlich, le meilleur modèle pour la représentation des résultats du vert brillant et du bleu de méthylène est le modèle de Koble-Corrigan
- Nous pouvons conclure que les modèles qui expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption du vert brillant et du

bleu de méthylène par les différents adsorbants sont le modèle de Langmuir (deux paramètres) et le modèle de Koble-Corrigan (trois paramètres).

IV) Effet de métaux lourds (Pb) sur l'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène par la bentonite brute et modifiée

Nous nous intéressés dans cette partie à l'étude de l'effet de plomb sur l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents types de la bentonite (étude du cinétique), mais avant d'entamer les résultats relatifs à cette étude, il est primordial de connaître dans un premier temps les caractéristiques physico-chimiques du plomb.

IV-1) Caractéristiques physico-chimiques du plomb

L'essentiel de caractéristiques physico-chimiques du plomb est mentionné dans le tableau suivant.

Tableau III-13: Caractéristiques physico-chimiques du plomb. [80]

<i>Symbole chimique</i>	Pb
<i>Numéro atomique (Z)</i>	82
<i>Masse atomique</i>	207,2
<i>Masse volumique (g.cm⁻³) à 20°C</i>	11,34
<i>Température de fusion °C</i>	327
<i>Température d'ébullition °C</i>	1755
<i>Densité (g.cm⁻³)</i>	1,34
<i>Étages d'oxydations</i>	+2 et +4
<i>Rayon de covalence (pm)</i>	147
<i>Rayon ionique (pm)</i>	120

IV-2) Etude de la cinétique d'adsorption

Nous procédons de la même manière que pour la cinétique vue précédemment, sauf dans ce cas l'adsorption a été étudié avec une solution mère contient l'un des deux colorants et le plomb où la concentration de PbCl₂ égale à 0.01M et 0.05M.

Les conditions opératoire sont : C₀ =50mg/L à pH=4 pour le vert brillant et à pH=7 pour le bleu de méthylène, température constante (23 ± 2°C), V=50ml, m=50mg. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant deux heures.

Les résultats de l'étude de l'effet de plomb sur l'adsorption de vert brillant et de bleu de méthylène par les différents échantillons sont représentés dans les *Figures III-26* et *III-27*

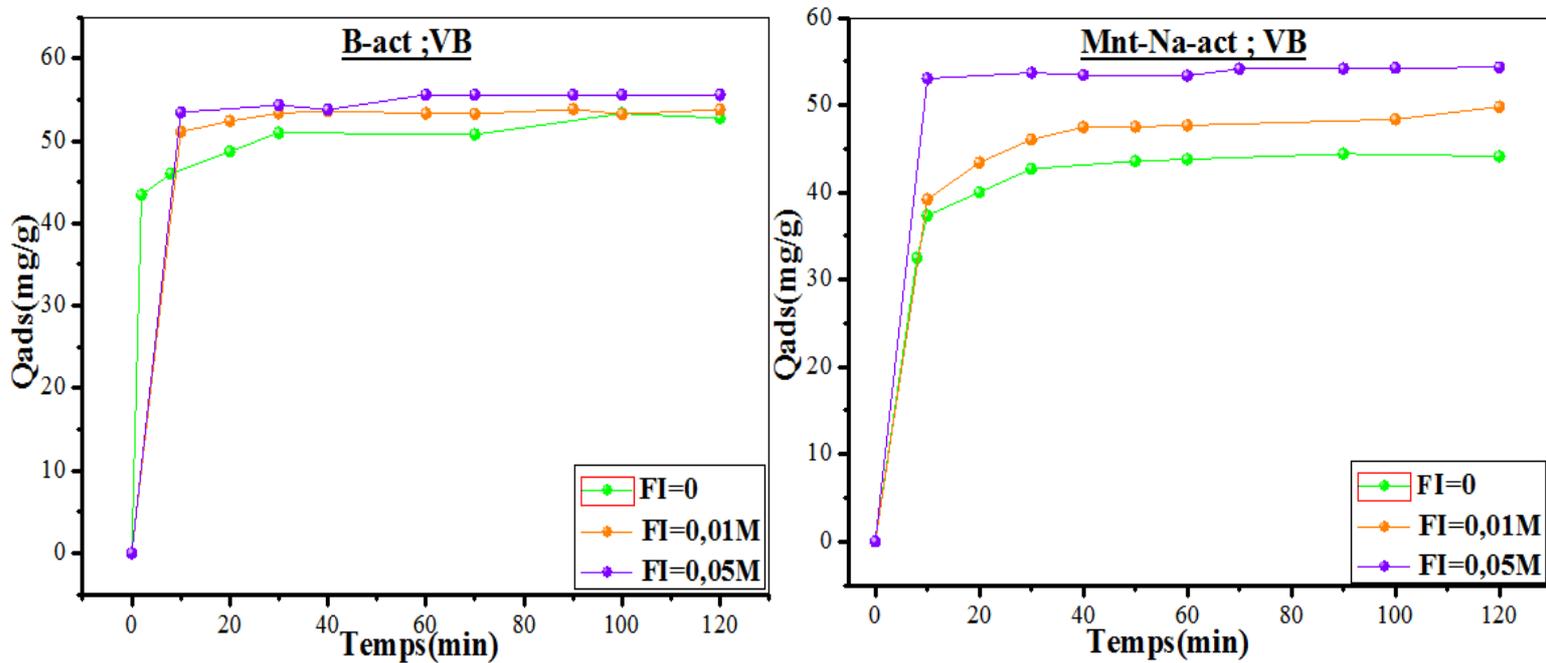


Figure III-26 : Les cinétiques d'adsorption du vert brillant en fonction de la concentration du $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act*

($C = 50\text{mg/l}$, $m = 50\text{mg}$, $V = 50\text{ml}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$).

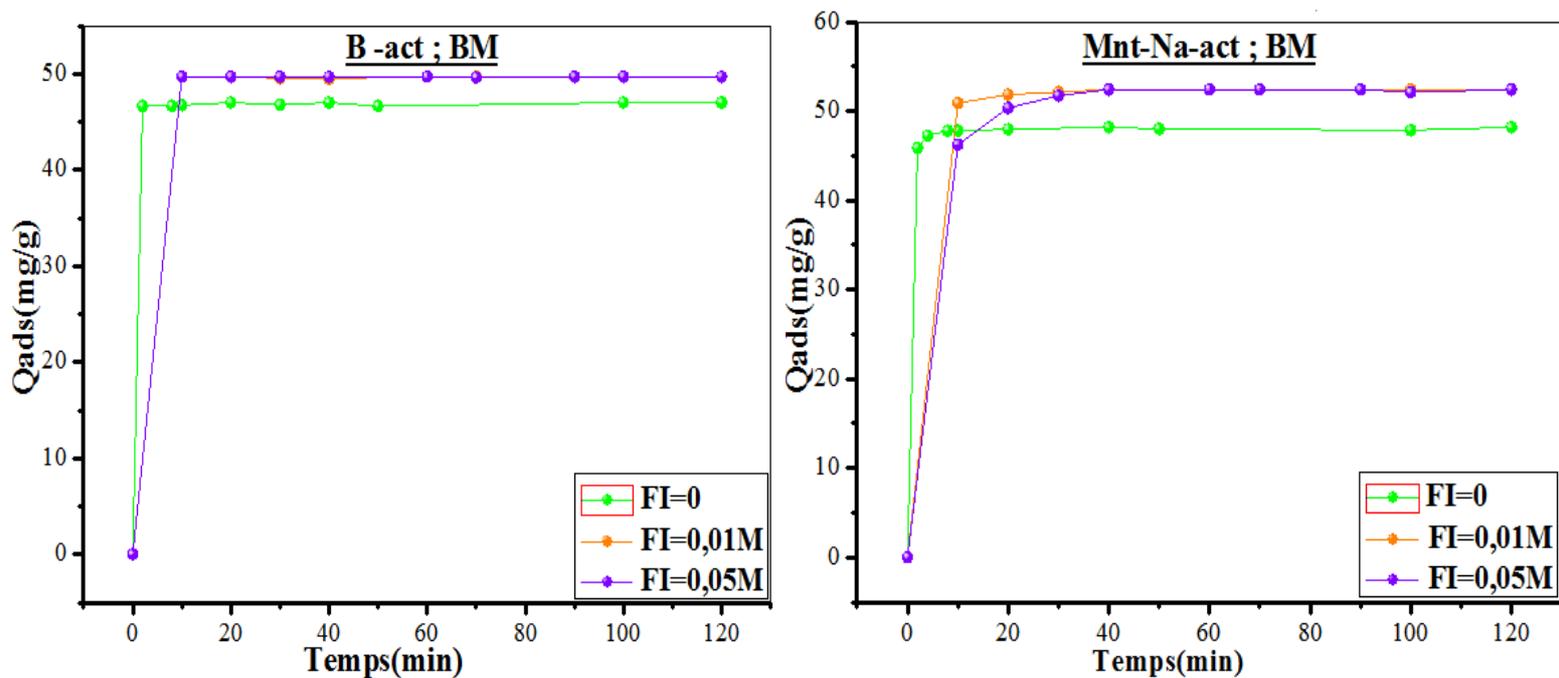


Figure III-27 : Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la concentration du $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act*

($C = 50\text{mg/l}$, $m = 50\text{mg}$, $V = 50\text{ml}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

- Il apparaît de façon évidente que le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il est varié entre 20 et 30 min pour toutes les concentrations de PbCl_2 étudiés.
- La quantité adsorbée du vert brillant et du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration de PbCl_2 dans la solution. A titre d'exemple, avec l'utilisation de la *Mnt-Na-act*, la capacité d'adsorption à l'équilibre du vert brillant passe de 50.4 mg/g à 54.3 mg/g, quand la concentration initiale du PbCl_2 passe de 0M à 0.05M mg/l et la capacité d'adsorption à l'équilibre du bleu de méthylène passe de 48.1 mg/g à 52.4 mg/g, quand la concentration initiale du PbCl_2 passe de 0M à 0.05M mg/l.
- L'augmentation de la quantité adsorbée peut être attribuée par la saturation des adsorbants (*B-act* et *Mnt-Na-act*) avec le PbCl_2 . C'est probablement dû à l'augmentation de l'espace interfoliaire après l'ajout du PbCl_2 , qui permet au vert brillant et bleu de méthylène d'être adsorbés non seulement sur la surface mais également dans l'espace interlamellaire des adsorbants. [81]

IV-3) Modélisation des résultats de l'adsorption

IV-3-1) Modélisation de la cinétique

Nous avons donné sur les *Figures III-28, III-29, III-30* et *III-31* la modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant avec le PbCl_2 (VB/ PbCl_2) et du bleu de méthylène avec le PbCl_2 (BM/ PbCl_2) par les modèles pseudo-second ordre (forme linéaire et non linéaire) et le modèle de diffusion intraparticule sur la *B-act* et *Mnt-Na-act*. Les autres modèles sont portés dans l'annexe.

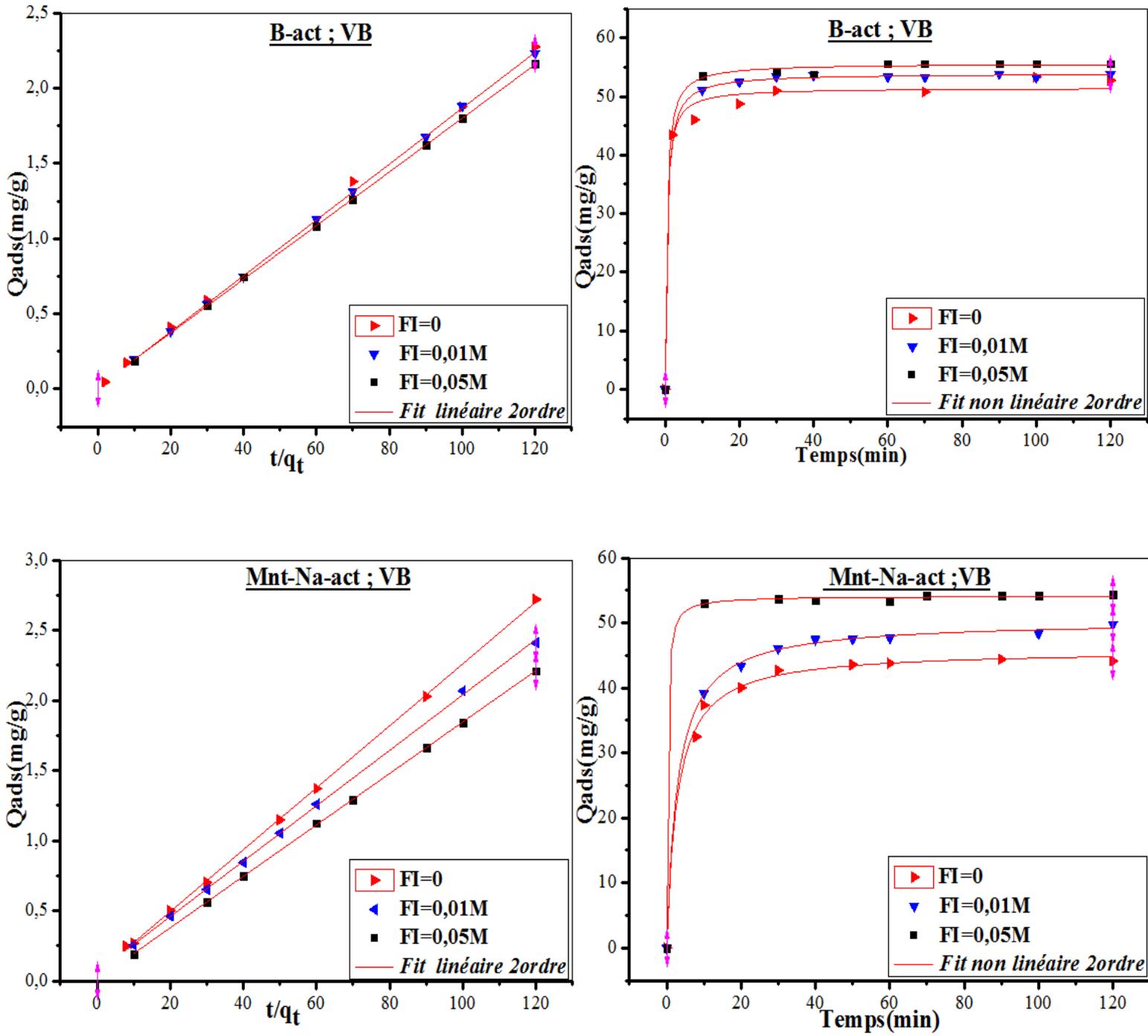


Figure III-28: Modélisation de la cinétique d'adsorption de VB/ $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-seconde-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

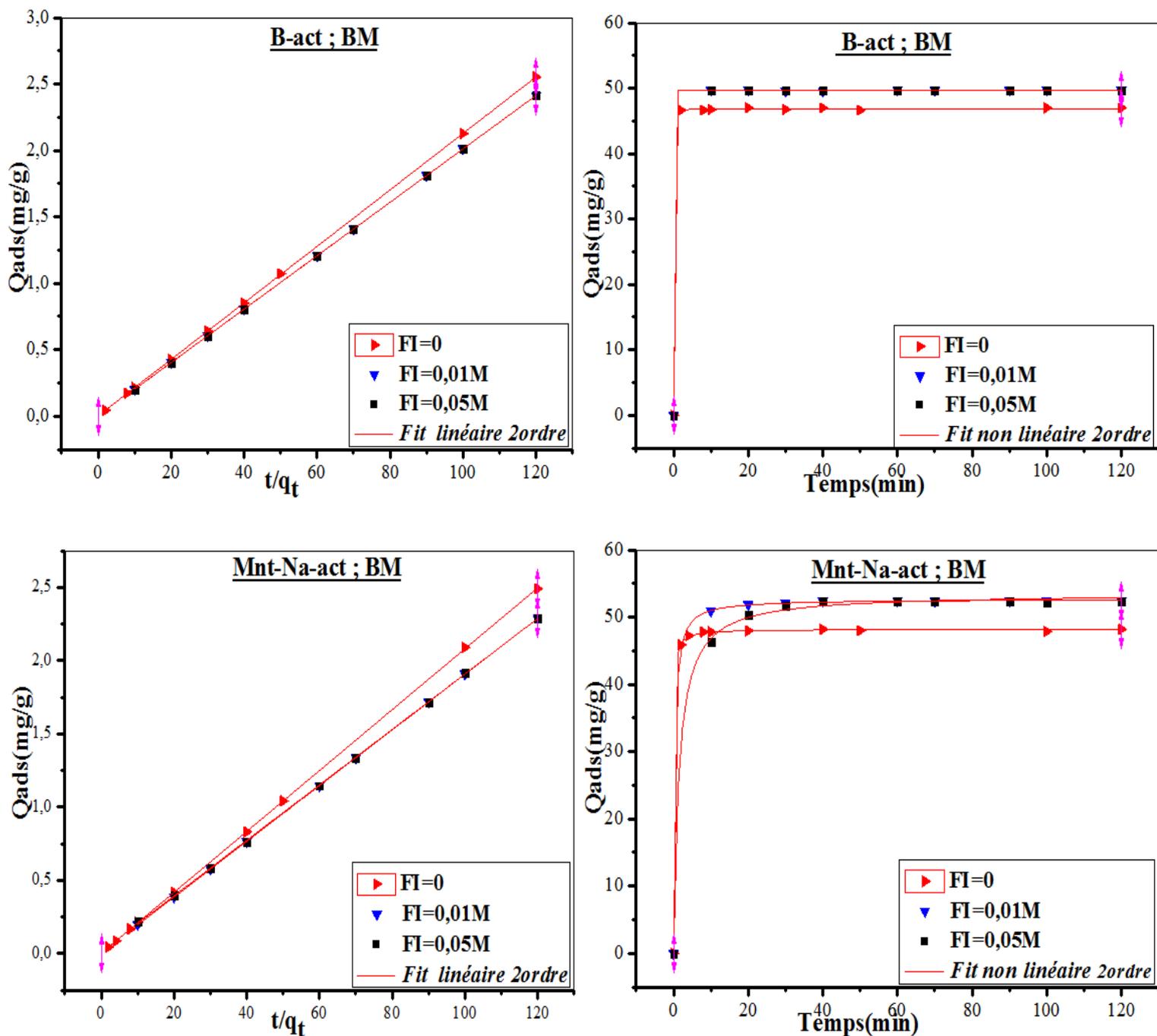


Figure III-29: Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-seconde-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

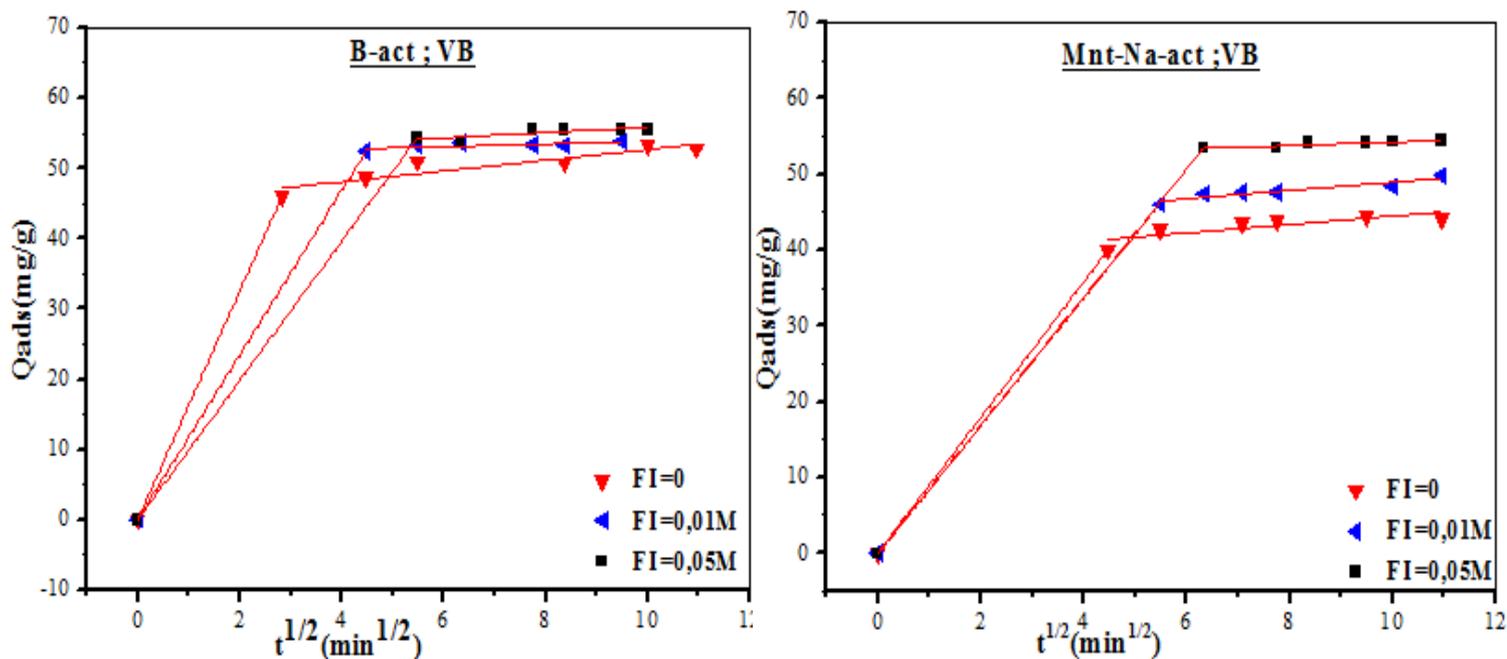


Figure III-30: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VB/ $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

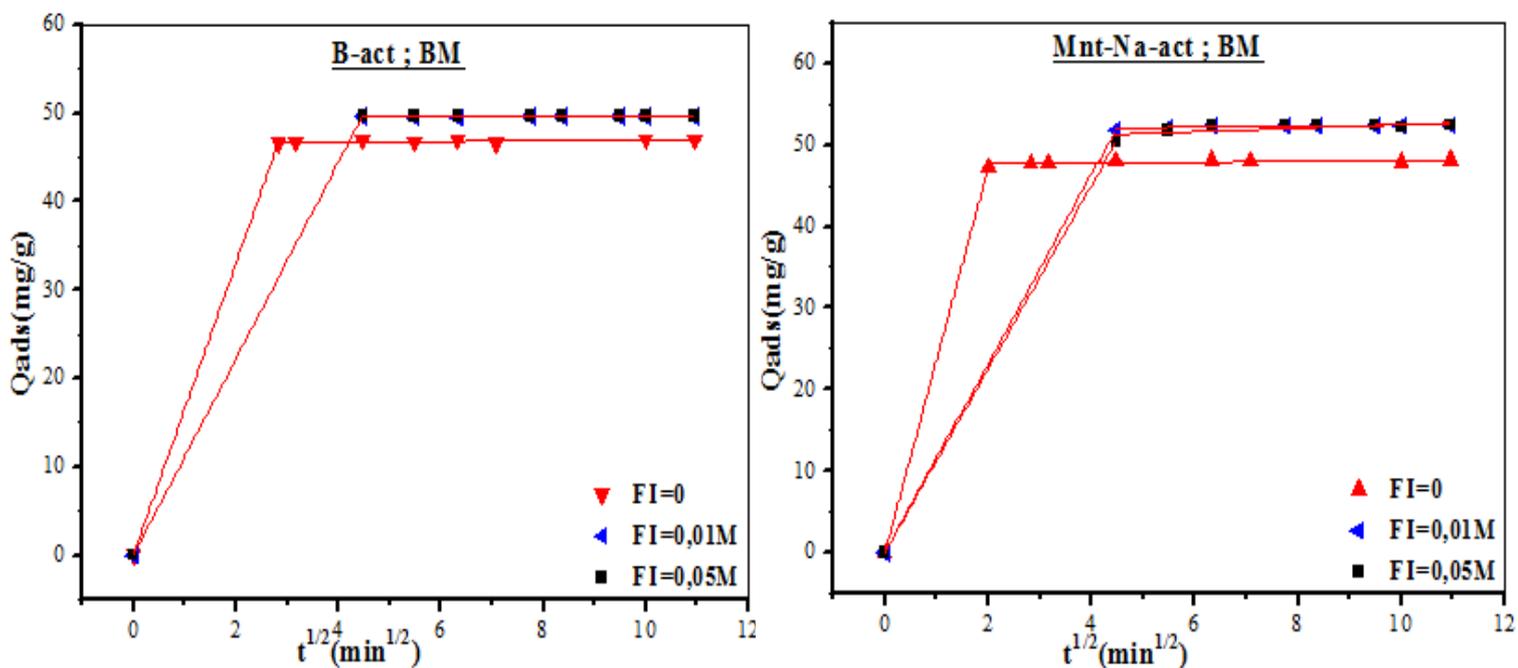


Figure III-31: Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM/ $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de diffusion intraparticule.

Nous avons porté dans les *Tableaux III-14, III-15, III-16, III-17* les modèles des cinétiques et les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et non linéaires (les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2). La validité des cinétiques d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène est mesurée par le coefficient de corrélation R^2 .

Tableau III-14: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du VB/ PbCl₂: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre.

VB/Pb	FI	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre							Pseudo-seconde-ordre								
			Linéaire				Nom-linéaire			Linéaire				Nom-linéaire				
(M)			q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)
B-act																		
	0	53.3	12.75	0.027	0.675	0.812	50.42	0.982	0.980	2.463	53.30	0.013	0.999	0.023	51.44	0.045	0.999	1.758
	0.01	53.78	4.22	0.032	0.280	1.505	53.36	0.311	0.999	0.394	53.82	0.040	0.999	0.007	53.98	0.034	0.999	0.280
	0.05	55.58	17.75	0.073	0.382	1.384	55.14	0.347	0.998	0.704	56.02	0.021	0.999	0.007	55.61	0.038	0.999	0.549
Mnt- Na-act																		
	0	44.41	11.73	0.038	0.754	0.839	43.48	0.176	0.994	1.098	45.26	0.009	0.999	0.013	45.84	0.007	0.996	0.892
	0.01	49.8	15.14	0.030	0.658	0.678	47.66	0.160	0.992	1.376	50.58	0.006	0.999	0.016	50.35	0.006	0.999	0.460
	0.05	54.32	7.98	0.048	0.692	1.139	53.91	0.413	0.999	0.367	54.52	0.030	0.999	0.006	54.13	0.081	0.999	0.309

Tableau III-15: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du BM/ PbCl₂: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre.

BM/Pb	FI	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre							Pseudo-seconde-ordre								
			Linéaire				Nom-linéaire			Linéaire				Nom-linéaire				
(M)			q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)	q _{e,cal}	K ₁	R ²	Δq (%)
B-act																		
	0	47.009	1.508	0.044	-----	2.085	46.85	2.690	0.999	0.158	47.01	0.247	0.999	0.002	46.88	1.673	0.999	0.147
	0.01	49.71	19.54	0.109	0.836	1.910	49.66	1554.06	0.999	0.08	49.72	0.315	1	0.001	49.66	-2.97.10 ⁴²	0.999	0.080
	0.05	49.71	49.71	0.091	-----	0	49.70	16906.7	1	0.026	49.70	3.00	1	8.04.10 ⁻⁴	49.70	-5.19.10 ⁴²	1	0.026
Mnt- Na-act																		
	0	48.19	1.48	0.024	0.078	1.765	47.89	1.571	0.999	0.259	48.10	0.327	0.999	0.004	48.19	0.218	0.999	0.149
	0.01	52.42	22.78	0.165	0.782	1.080	52.32	0.359	0.999	0.184	52.54	0.085	1	0.001	52.67	0.057	0.999	0.089
	0.05	52.42	9.81	0.040	0.517	1.395	52.17	0.213	0.999	0.457	52.82	0.023	0.999	0.007	53.50	0.013	0.998	0.526

Tableau III-16: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du VB/ PbCl₂ : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

<u>VB/Pb</u>	Elovitch				Diffusion intraparticule			
FI	Nom-linéaire				Nom-linéaire			
(M)	α	β	R ²	Δq (%)	K _i	C	R ²	Δq (%)
<u>B-act</u>								
0	8.514.10 ⁶	2.454	0.884	0.919	0.765	45.047	0.802	1.202
0.01	1.539.10 ²⁴	0.893	0.687	0.483	0.127	52.338	0.320	0.372
0.05	5.745.10 ²¹	1.015	0.759	3.454	0.305	52.906	0.560	0.504
<u>Mnt- Na-act</u>								
0	280.786	3.906	0.813	1.826	0.556	38.911	0.607	1.019
0.01	820.278	3.914	0.889	1.125	0.539	43.535	0.848	0.478
0.05	3.110.10 ⁴⁴	0.508	0.705	0.636	0.221	51.99	0.703	0.230

Tableau III-17: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du BM/ PbCl₂ : modèle d'Elovitch et modèle de diffusion intraparticule.

<u>BM/Pb</u>	Elovitch				Diffusion intraparticule			
FI	Nom-linéaire				Nom-linéaire			
(M)	α	β	R ²	Δq (%)	K _i	C	R ²	Δq (%)
<u>B-act</u>								
0	-----	0.087	0.345	0.140	0.031	46.657	0.191	0.152
0.01	-----	0.018	-----	0.085	0.019	49.511	0.143	0.078
0.05	0	-0.005	-----	0.028	-0.001	49.708	-----	0.030
<u>Mnt- Na-act</u>								
0	8.310.10 ⁵⁰	0.399	0.564	0.478	0.765	47.536	0.328	0.248
0.01	3.524.10 ⁴⁰	0.539	0.737	0.259	0.765	51.759	0.525	0.144
0.05	5.309.10 ⁸	2.083	0.667	1.177	0.765	50.339	0.382	0.566

D'après les résultats de la modélisation nous remarquons que le modèle qui présente le facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre. Les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans ce modèle sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales avec un grand coefficient de corrélation R² tel que $0.996 \leq R^2 \leq 1$ pour tous les adsorbants, on peut déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du vert brillant et de bleu de méthylène en présence de PbCl₂ sur les différents adsorbants.

Conclusion

L'étude de l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène en fonction des différents paramètres sur les différents adsorbants a montré que :

- L'adsorption est fortement dépende du pH de la solution, de la concentration, de la température, et de la masse des adsorbants. La meilleure adsorption se fait à pH=4 pour le vert brillant et à pH=7 pour le bleu de méthylène, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- La quantité adsorbée exprimée en mg/g diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants.
- L'adsorption du vert brillant et bleu de méthylène est contrôlée par un processus endothermique.
- Le meilleur modèle qui représente les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption sans et avec le PbCl₂ est le modèle du pseudo-second-ordre.
- Les isothermes d'adsorption sont tous bien décrits par le modèle de Langmuir.

Les capacités d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène obtenues dans cette étude sont comparées avec d'autres capacités d'adsorption sur des adsorbants différents comme montré dans le tableau suivant :

Tableau III-18: Les capacités d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

<u>Le vert brillant</u>			<u>Le bleu de méthylène</u>		
<i>L'adsorbant</i>	<i>Capacité maximale (mg.g⁻¹)</i>	<i>Réf</i>	<i>L'adsorbant</i>	<i>Capacité maximale (mg.g⁻¹)</i>	<i>Réf</i>
Bentonite (Algérie)	224.7	Cette étude	Bentonite (Algérie)	114	Cette étude
Zéolite	47.3	[82]	Argile rouge	125	[60]
Charbon active	916.2	[68]	PAA-K	24.9	[84]
Ashoka (Saraca asoca)	90.9	[69]	CFP	166.6	[61]
Chitosan	259.8	[83]	SM	1.18	[85]

Avec :

PAA-K: Un hydrogel obtenu par l'incorporation entre l'argile de kaolinite et l'acide acrylique.

CFP : Un adsorbant obtenu après la synthèse de fruit de cactus.

SM : La boue de Saklıkent (sud-ouest de la Turquie).

Ashoka: Une matière biologique (Inde).

Avant de faire cette comparaison entre les des différents adsorbants, il devrait mentionner que la capacité d'adsorption est généralement liée aux conditions expérimentales, à la surface spécifique et à la porosité de l'adsorbant.

D'après les résultats de tableau, les capacités maximales d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur la bentonite sont assez considérables mais restent quand même inférieures à ceux observées pour le charbon actif. Donc on peut conclure que les propriétés de surface et de texturale de la bentonite sont améliorées lors de l'activation et de traitement organophile.

Références bibliographiques

- [1] Kallay N., et Zalac S. 2000 « Charged Surfaces and Interfacial Ions J. Colloid Interface Sci.230,pp. 1-11 ».
- [2] Lyklema J.1987 « Academie press London, Th. F Tardos, chap.3 pp.64-90 ».
- [3] Koffi Léon Konan. 2006 « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges ».
- [4] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. 2009 « Adsorption characteristics of Brilliant Green dye on kaolin, J. Hazard. Mater. 161, 387–395».
- [5] A. Mittal, D. Kaur, J. Mittal. 2008 « Applicability of waste materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents for the removal and recovery of a hazardous dye, Brilliant Green, J. Colloid Interf. Sci. 326, 8–17».
- [6] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Shrivastava. 2007 « Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, J. Environ. Manage. 84, 390–400».
- [7] V.S. Mane, P.V.V. Babu. 2011 « A Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. Desalination 273, 321–329 ».
- [8] M.P. Tavlieva et al. 2013 « Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409, 112–122».
- [9] M.S.U. Rehman et al. 2013 « Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. Chemical Engineering Journal 228, 54–62 ».
- [10] M. Ghaedi et al. 2011 « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 281, 226–233 ».
- [11] Y. Kismir, A.Z. Aroguz. 2011 « Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud, Chem. Eng. J. 172, 199–206 ».
- [12] J. Cenens, R. A. Schoonheydt. 1988 « Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals 36, 214-224 ».
- [13] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad. 2010 « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; Journal of Hazardous Materials 177, 70–80 ».
- [14] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman.2009 «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials 164, 53–60 ».

- [15] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey. 2012 « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8074–8082 ».
- [16] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. 2006 « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme ».
- [17] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan. 2010 « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162, 250–256 ».
- [18] T. M. Wilson. 1907 « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19, 647-670 ».
- [19] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. 2001 « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 57–71 ».
- [20] Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benzian 2012. « Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. ScienceLib Editions Mersenne : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706 ».
- [21] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam. 2011 « Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72. 647- 670 ».
- [22] Ghosh D. et K.G. Bhattacharya. 2002 « Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300. ».
- [23] M. Dogan, M. Hamdi Karaoglu, M. Alkan. 2009 « Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *J. Hazard. Mater.* 165, 1142–1151 ».
- [24] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang. 2008 « Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 99, 3475–3483 ».
- [25] F. Kargi, S. Ozmihci. 2004 « Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme Microb. Technol.* 35, 267–271 ».
- [26] E. Errais et al. 2011 « Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275, 74–81 ».
- [27] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. 2003 « The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.* 69, 229–235 ».

- [28] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124 ».
- [29] K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi. 2005 « Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere* 60, 1009–1017 ».
- [30] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, R. Sahraei, H. hmadpoor. 2008 « Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, *Thin Solid Films* 516, 4953–4957 ».
- [31] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Shrivastava. 2007 « Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *J. Environ. Manage.* 84, 390–400 ».
- [32] J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. 2012 « Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Mater. Interfaces* 4, 5749–5760 ».
- [33] V.S. Mane, P.V.V. Babu. 2011 « Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust, *Desalination* 273 321–329 ».
- [34] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker. 2008 « Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigment* 77, 16–23 ».
- [35] Y. Bulut, H. Aydın. 2006 « A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalin.* 194, 259–267 ».
- [36] Lva. L, Hea. J, Weia. M, Evansa. D. G, Duan. X. 2006 « Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides; Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* 40, 735 – 743 ».
- [37] M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. 2010 « Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *desalination*, 256, 154-165 ».
- [38] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei. 2010 « Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 65, 790–795 ».
- [39] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir. 2008 « Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136, 295–305 ».

- [40] L. Wang, A. Wang. 2008 « Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials* 160, 173–180 ».
- [41] M.K. Purkait, D.S. Gusain, S. DasGupta, S. De.2004 « Adsorption behavior of chrysoïdine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. *Sep. Sien. Technol* 39 (10) 2419-2440 ».
- [42] Hasan Basri Senturk, Duygu Ozdes, Ali Gundogdu, Celal Duran, Mustafa Soylam.2009 «Removal of phenol from aqueous solution by onto organ modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic study, *Hazardous Materials*, 172,353-362 ».
- [43] Guanghui Wang, Xuegang Wang, Xinjui Chai, Jinsheng Liu and Nansheng Deng.2010 «Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid –activated kaolin, *Applied Clay Science*, 47,448-451 ».
- [44] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong, Junfang Liu. 2010 « Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes *Water Research*, 44,1489-1497 ».
- [45] Ming-quin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. 2009« Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170,332-339 ».
- [46] Hassina. Zaghouane.Boudiaf.2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [47] Sun, L.M. Meunier, F.2003 « Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes, J 2730 ».
- [48] Lagergren S. 1898 « Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24(4), 1-39 ».
- [49] Ho Y. S. and Mckay, G.2000 « The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742 ».
- [50] Malkoc E. 2006 « Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of hazardous, Materials*, 137, 899-908 ».
- [51] Oliveira W. E., Franca A. S. , Oliveira L. S. and Rocha, S.D.2008 « Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073-1081 ».
- [52] Saeid Azizian.2004 « Kinetic models of sorption a theoretical analysis, *J. Colloid and Interface Sci* 276, 47–52 ».

- [53] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. 2008 « Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazardous Materials* 154, 337-346 ».
- [54] Ho, Y. S. and McKay G. 1999 « Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465 ».
- [55] B.H.Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad. 2008 « Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* ».
- [56] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Xue Duana. 2006 « Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40, 735-743 ».
- [57] F. Spurlock, J. Biggar. 1994 « Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.* 28, 996–1002 ».
- [58] M. Ghaedi et al. 2011 « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 281, 226–233 ».
- [59] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. 2009 « Adsorption characteristics of Brilliant Green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.* 161, 387–395 ».
- [60] M.S.U. Rehman et al. 2013 « Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay *Chemical Engineering Journal* 228, 54–62 ».
- [61] R. Kumar, M.A. Barakat 2013 « Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226, 377–383 ».
- [62] M.P. Tavlieva et al. 2013 « Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409, 112–122 ».
- [63] A. Mittal, D. Kaur, J. Mittal. 2008 « Applicability of waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents for the removal and recovery of a hazardous dye, Brilliant Green, *J. Colloid Interface Sci.* 326, 8–17 ».
- [64] K.G. Bhattacharya, A. Sharma. 2003 « Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green on neem leaf powder, *Dyes Pigm.* 57, 211–222 ».
- [65] Q. Sun, L. Yang. 2003 « The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat resin particle, *Water Res.* 37, 1535–1544 ».
- [66] J. Ma et al. 2012 « Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. *Dyes and Pigments* 93, 1441-1446 ».

- [67] C.A.P. Almeida et al. 2008 « Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. Journal of Colloid and Interface Science ».
- [68] A.L. Cazetta et al. 2011 « NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chemical Engineering Journal 174, 117– 125 ».
- [69] N. Gupta et al. 2012 « Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saraca asoca*) leaf powder. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43, 604–613 ».
- [70] Weber, W.J., Morris. 1962 « Proc. Int.Conf. Water pollution symposium vol.2, Pergamon, Oxford, pp. 231-266 ».
- [71] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab. 2009 « Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials 165, 100–110 ».
- [72] W.J.Massechelein. 1996 « Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Eddition. CER, Doc Sprliege ».
- [73] Freundlich H.M.F. 1926 « Coloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, uk ».
- [74] Freundlich H.M.F. 1906 « Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57 , 385-470 ».
- [75] Hamdaoui.O , Naffrechoux. 2007 « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, 147, 381 -394 ».
- [76] Y. Asci, M. Nurbas, Y. Sag Acikel. 2007 « Sorption of Cd(II) onto Kaolin as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant, Hazardous Materials, 139, 50-56 ».
- [77] M. Asadullah et al. 2010 « Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 174, 437–443 ».
- [78] V.S. Mane, P.V.V. Babu. 2011 « Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. Desalination 273, 321–329 ».
- [79] M. Ghaedi et al. 2013 « Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry ».
- [80] « International chemical safety card.1991. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003 ».

- [81] El M'Rabet M. 2002 « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'État : Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, Kénitra (Maroc) ».
- [82] M. Auta, B.H. Hameed. 2012 « Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zéolite. Chemical Engineering Journal 198–199, 219–227 ».
- [83] M. Auta, B.H. Hameed. 2014 « Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237, 352–361 ».
- [84] S.R. Shirsath et al. 2013 « Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. Ultrasonics Sonochemistry 20, 914–923 ».
- [85] Y. Kismir, A.Z. Aroguz. 2011 « Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. Chemical Engineering Journal 172, 199–206 ».

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, l'amélioration de la qualité des eaux naturelles destinées à la consommation humaine.

Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, par le traitement d'adsorption, les contaminants (molécules organiques et non organiques) dissoutes sont éliminés d'une eau sans être modifiées.

Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, mais compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre ainsi que de son coût élevé, il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention de ces diverses substances par adsorption sur des matériaux naturels tels que les argiles.

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation de matériaux à partir d'une bentonite algérienne provenant de gisement de Maghnia. A partir de différentes synthèses et traitements, nous sommes arrivés à obtenir des matériaux très différents dans leur structure, leur surface avec des propriétés et des caractéristiques différentes les unes des autres. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à l'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène par l'adsorption sur ces matériaux et l'étude de l'effet de certains métaux lourds (tel que le plomb Pb) sur cette élimination.

Nous avons synthétisé plusieurs matrices adsorbantes à base de la bentonite et de la montmorillonite sodique, les échantillons obtenus sont:

- 1) **Bentonite**: *B*, *B-C18*, *B-phé*, *B-act*, *B-act-C18*, *B-act-phé*.
- 2) **Montmorillonite sodique**: *Mnt-Na*, *Mnt-Na-C18*, *Mnt-Na-phé*, *Mnt-Na-act*,
Mnt-Na-act-C18, *Mnt-Na-act-phé*.

Les adsorbants activés ont été préparés par l'activation avec l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 1M), et les adsorbants organophiles ont été préparés par l'intercalation des alkylamines: l'octadécyltriméthylammonium bromide ODTABr et le phényltriméthylammonium bromide PTABr dans l'espace interfoliaire où des adsorbants très hydrophobes et organophiles ont été obtenus. Tous ces adsorbants préparés ont été soumis à différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montrés que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants (12,40 Å pour la montmorillonite sodique et 16,98 Å pour la bentonite activée organophile (**B-act-C18**), ce qui indique que les surfactants ont été bien intercalés dans l'espace interlamellaire. La DRX a montré aussi que l'activation par l'acide sulfurique (1M) à 90°C introduit d'une réduction dans les intensités des pics caractéristiques surtout celle qui caractérise la raie principale avec un élargissement de ce pic et un déplacement vers les faibles angles ($2\theta = 2^\circ$).

Les spectres IR ont montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures dioctaédrique. En effet les bandes intenses à 3620, 3440 cm^{-1} et la bande à 915 cm^{-1} caractérisent les minéraux argileux de la famille de la bentonite. L'apparition des bandes de vibration de valence symétrique (allant de 2858 à 2851 cm^{-1}) et antisymétrique (allant de 2927 à 2921 cm^{-1}) de CH_2 montre aussi que les tensioactifs sont bien intercalés dans les galeries de ces matériaux.

L'analyse texturale des bentonites organophiles donne des surfaces spécifiques très faibles, ceci est dû essentiellement à l'insertion des molécules des tensioactifs dans les espaces interfoliaires remplissant toute la porosité du matériau et ne permettent pas le passage à l'azote. Par contre les résultats de l'analyse texturale des bentonites hydrophiles donnent de grandes surfaces spécifiques et d'une grande porosité.

Le second volet de notre travail a été consacré à la présentation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude.

L'élimination du vert brillant et du bleu de méthylène par les différents adsorbants a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres comme le pH de la solution, la concentration initiale des molécules adsorbées, le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé, la température et la force ionique de la suspension. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- L'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène est très dépendante du pH de milieu, le degré d'ionisation des adsorbats est en fonction du pH. Pour tous les adsorbants étudiés, l'adsorption du vert brillant est favorable en milieu acide (à $\text{pH}=4$) où il ya une grande attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat et la meilleure adsorption du bleu de méthylène est à $\text{pH}=7$.
- L'étude de la cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène en fonction de la concentration a montré que le processus d'adsorption est très

rapide, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution de chaque colorant et le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il est varié entre 5 et 40 min pour toutes les concentrations étudiées, à l'exception de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène lorsque la concentration initiale de solution égale à 200 mg/l, l'équilibre est atteint au bout de 80 min.

- Pour tous les adsorbants étudiés, l'étude a montré que le pourcentage d'élimination du vert brillant et de bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.
- Les calculs des paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 ont montré que les processus d'adsorption du vert brillant et de bleu de méthylène sur les différents adsorbants sont spontanés puisque l'ensemble des valeurs des enthalpies libres ΔG^0 sont négatives et endothermique puisque les valeurs de ΔH^0 sont positives pour toutes les températures utilisées.
- Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre (forme linéaire et non linéaire), le modèle de pseudo second ordre (forme linéaire et non linéaire), le modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intraparticulaire. L'étude a révélé que le processus d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur tous les matériaux est un processus de pseudo-second ordre (forme linéaire) avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,99$.
- Les données expérimentales de l'isotherme ont été ajustées par des modèles à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et à trois paramètres (Redlich-Peterson et Koble-Corrigan). Selon les résultats obtenus, les modèles qui expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène par les différents adsorbants sont le modèle de Langmuir et le modèle de Koble-Corrigan.
- L'étude de l'effet de $PbCl_2$ sur la cinétique d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène par la *B-act* et *Mnt-Na-act* a montré que l'augmentation de la concentration initiale de $PbCl_2$ de 0M à 0,05M conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de l'espace interlamellaire des adsorbants et par conséquent l'augmentation de l'affinité des adsorbants vers le vert brillant et le bleu de méthylène. Le

processus d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les deux adsorbants est un processus de pseudo-seconde-ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 \leq 1$.

Annexe

Courbes de la modélisation des cinétiques d'adsorption du vert brillant et de bleu de méthylène sur la bentonite brute et modifiée

1) Modèle de pseudo-premier-ordre(PPO)

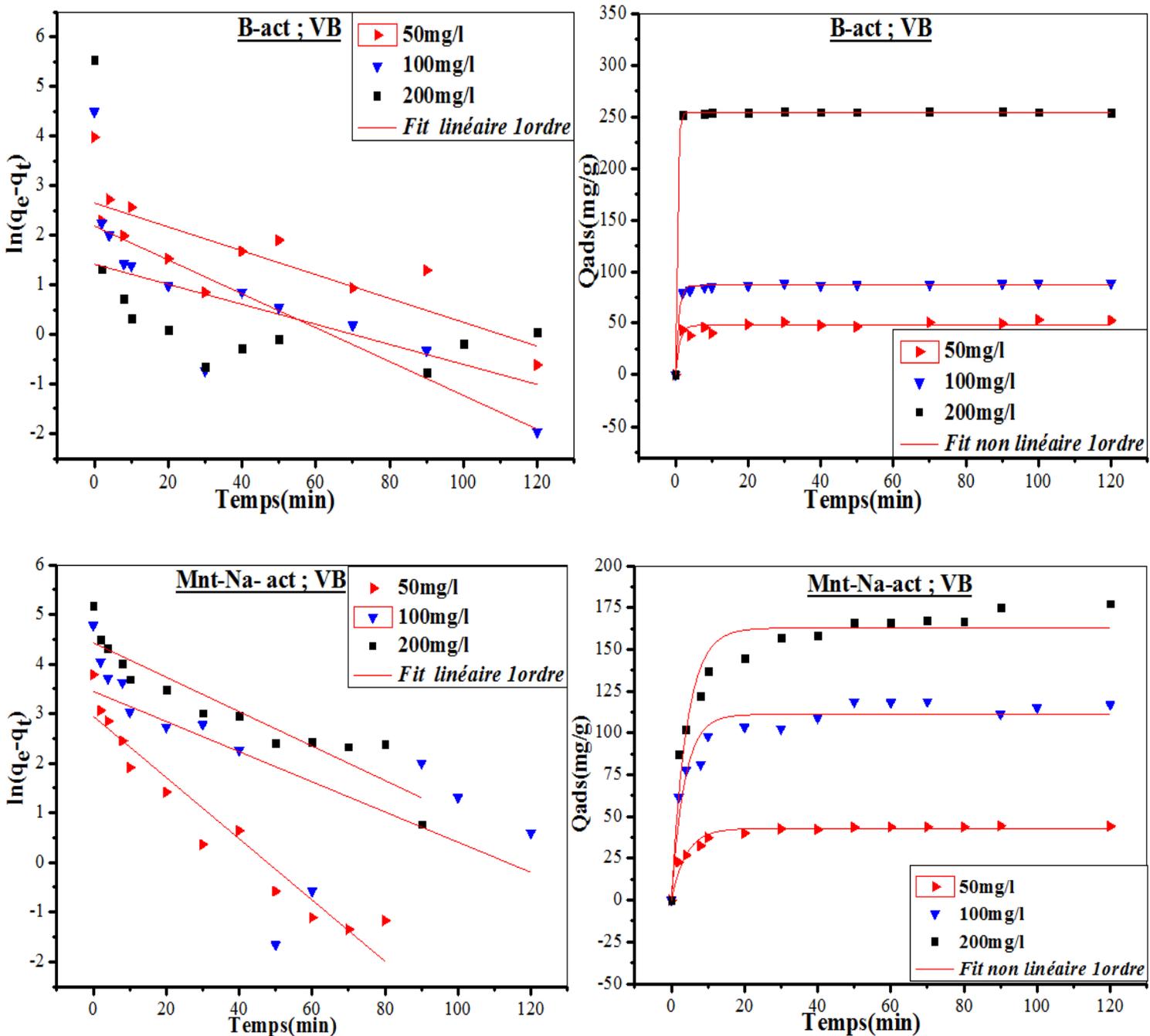


Figure III-32: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et nom linéaire).

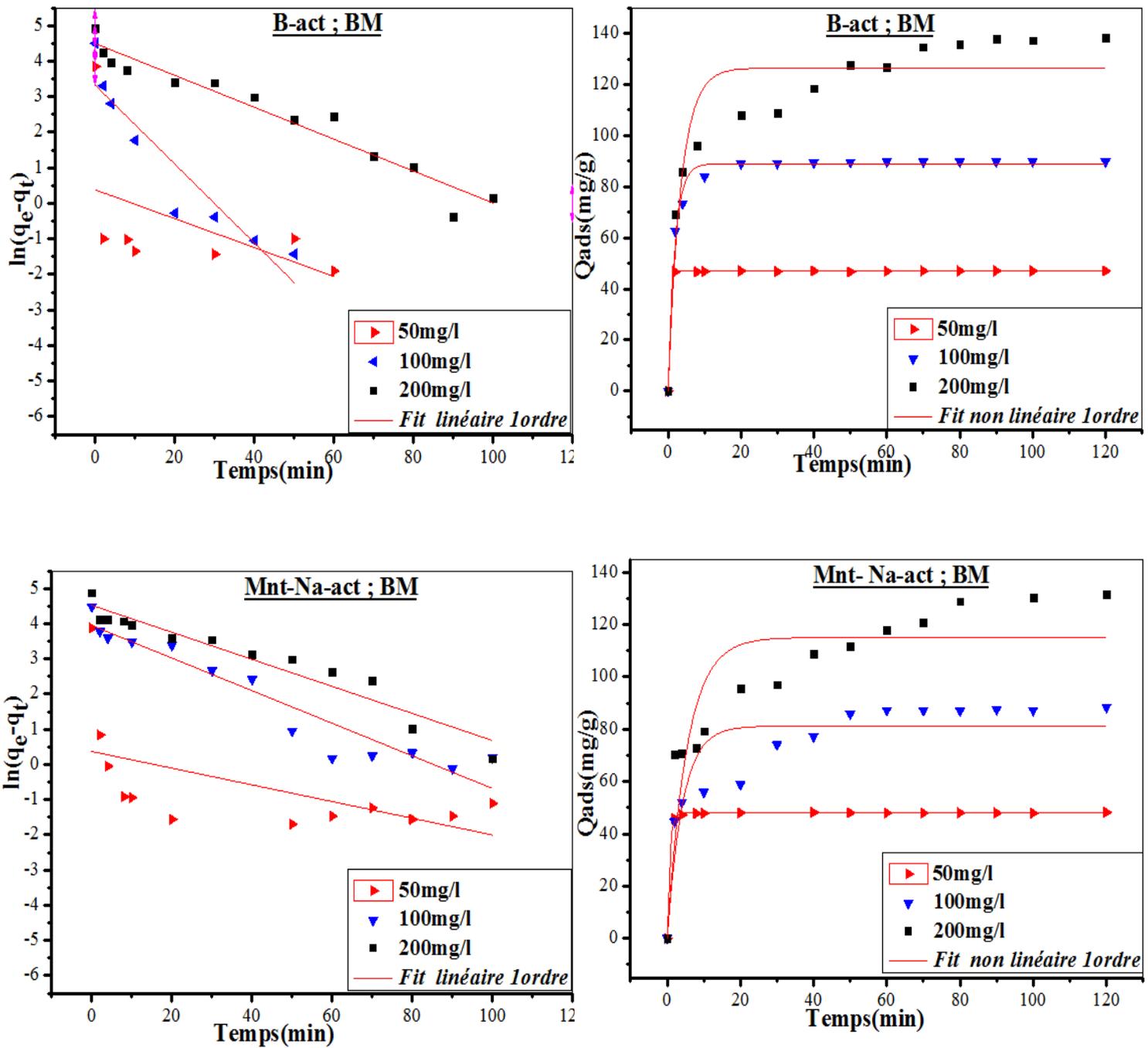


Figure III-33: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier ordre (forme linéaire et non linéaire).

2) Modèle d'Elovitch

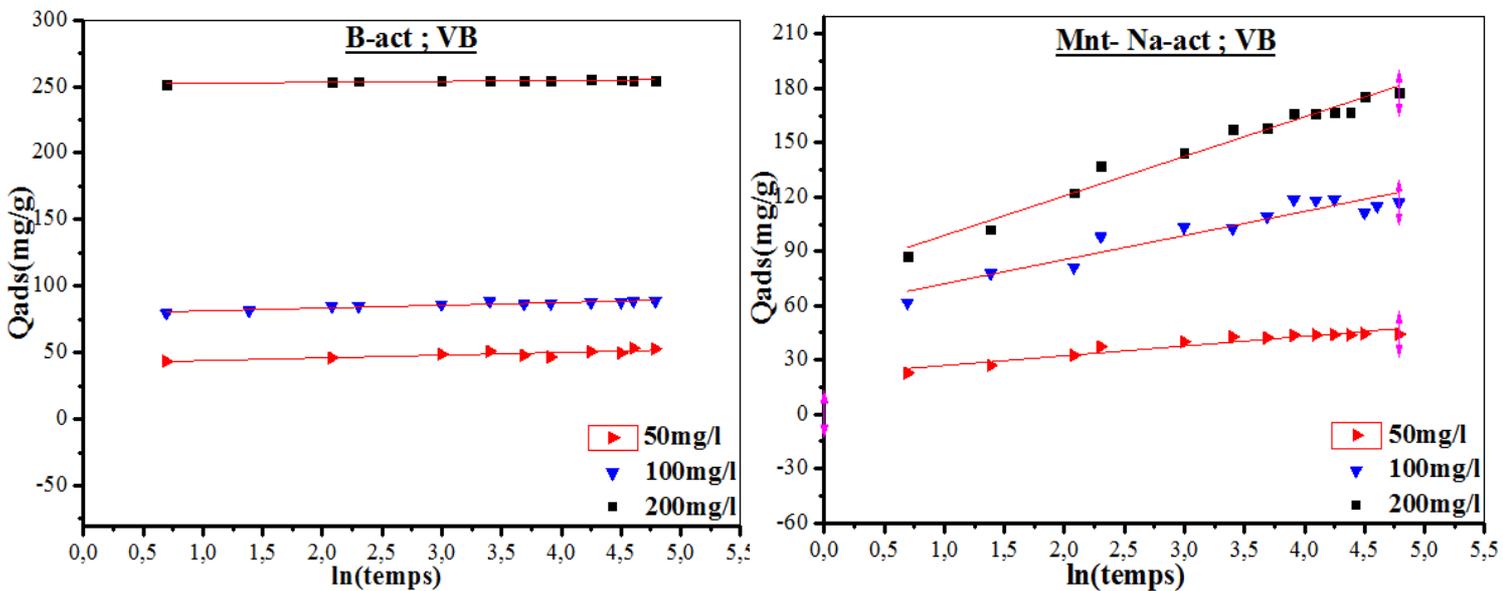


Figure III-34: Modélisation de la cinétique d'adsorption du vert brillant sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

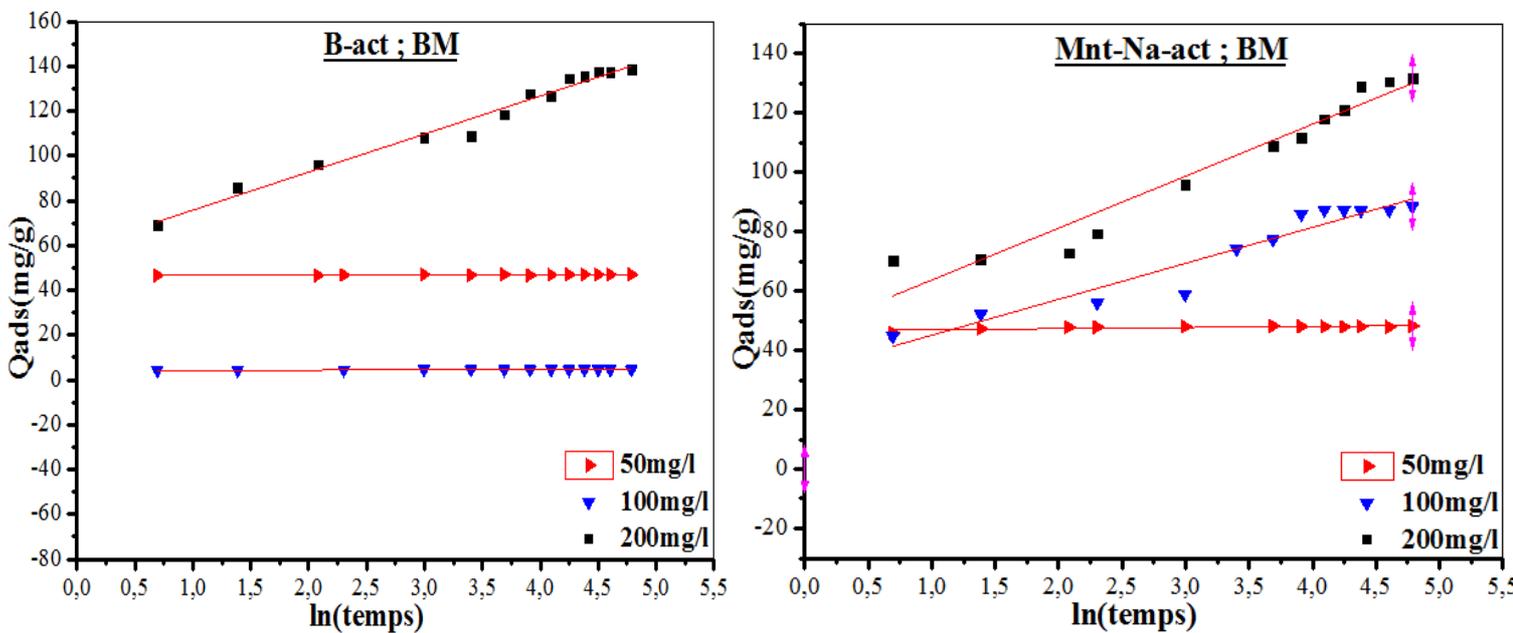


Figure III-35: Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

Courbes de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et de bleu de méthylène sur la bentonite brute et modifiée

1) Modèle de Freundlich

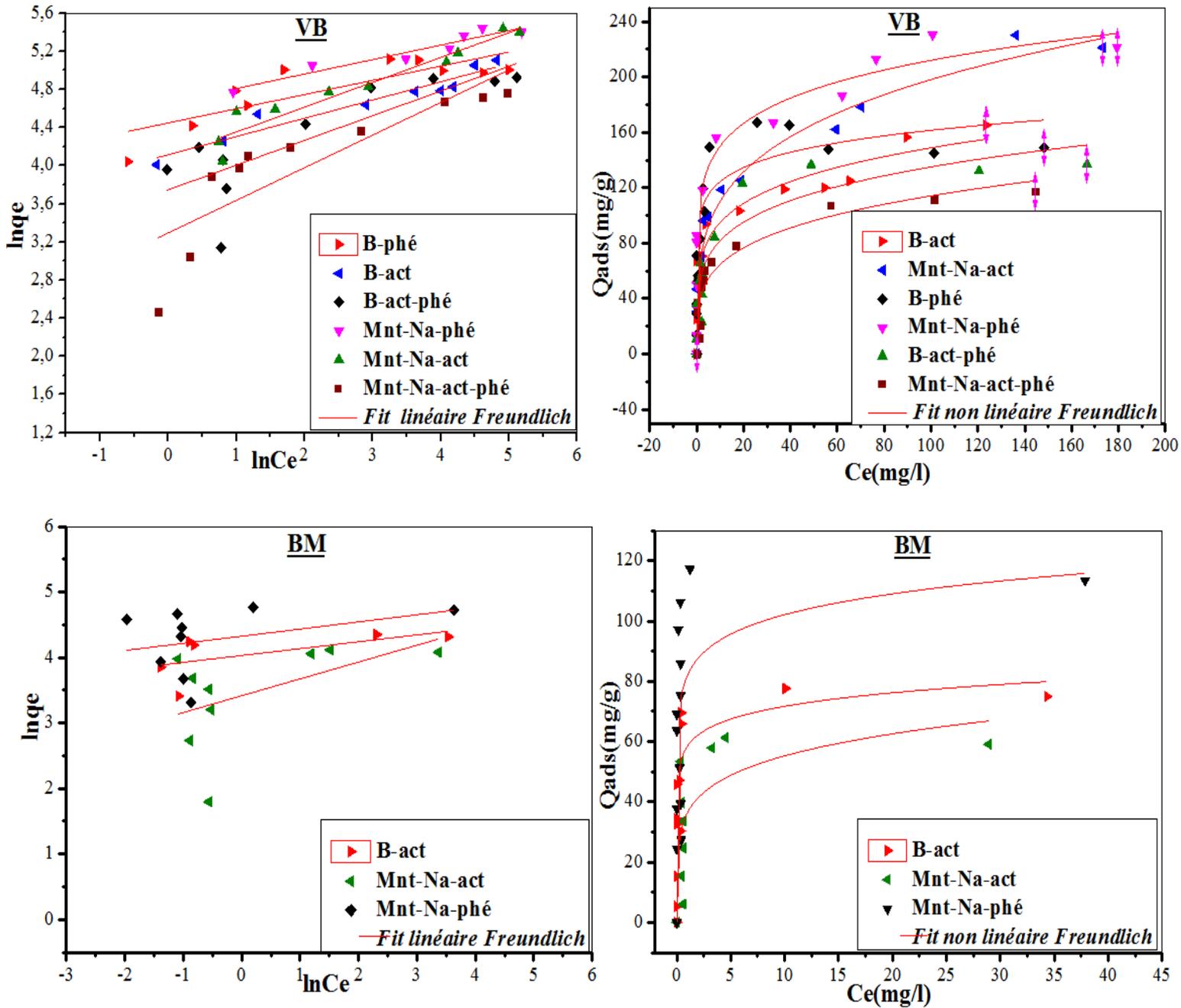


Figure III-36: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Freundlich (forme linéaire et non linéaire).

2) Modèle de Redlich -Peterson

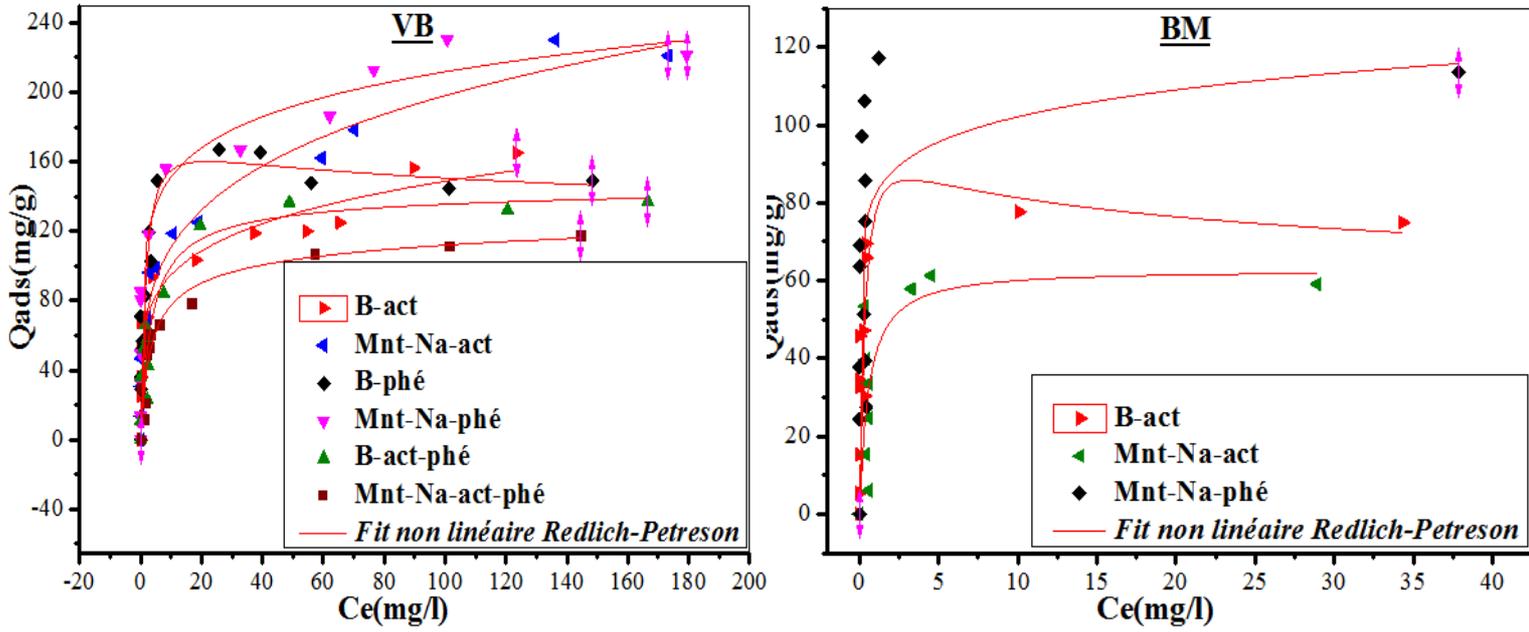


Figure III-37: Modélisation des isothermes d'adsorption du vert brillant et du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés : modèle de Redlich-Peterson.

Courbes de la modélisation des cinétiques d'adsorption du VB/ PbCl₂ et du BM/ PbCl₂ sur la bentonite brute et modifiée

1) Modèle de pseudo-premier-ordre(PPO)

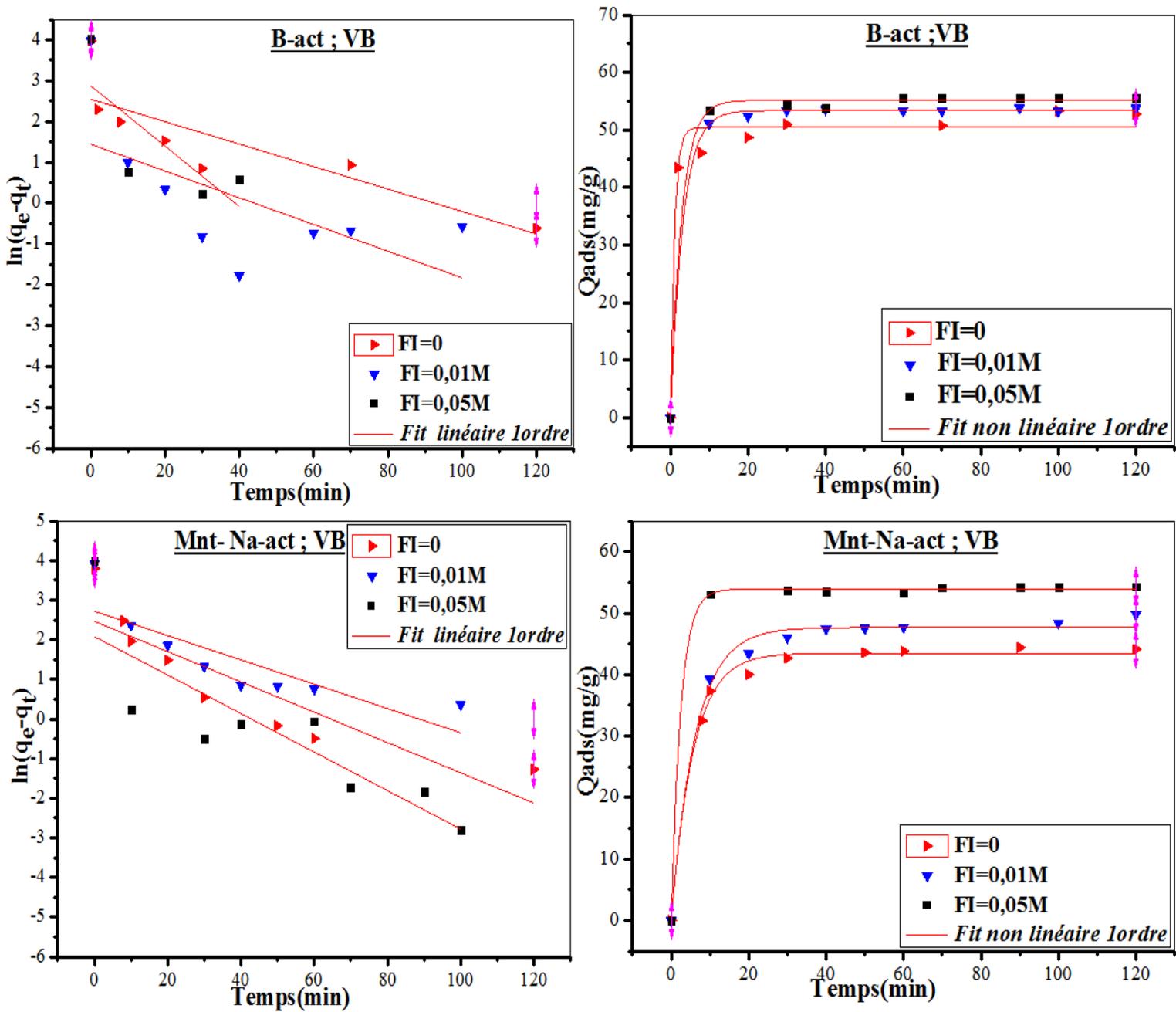


Figure III-38: Modélisation de la cinétique d'adsorption de VB/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire et non linéaire).

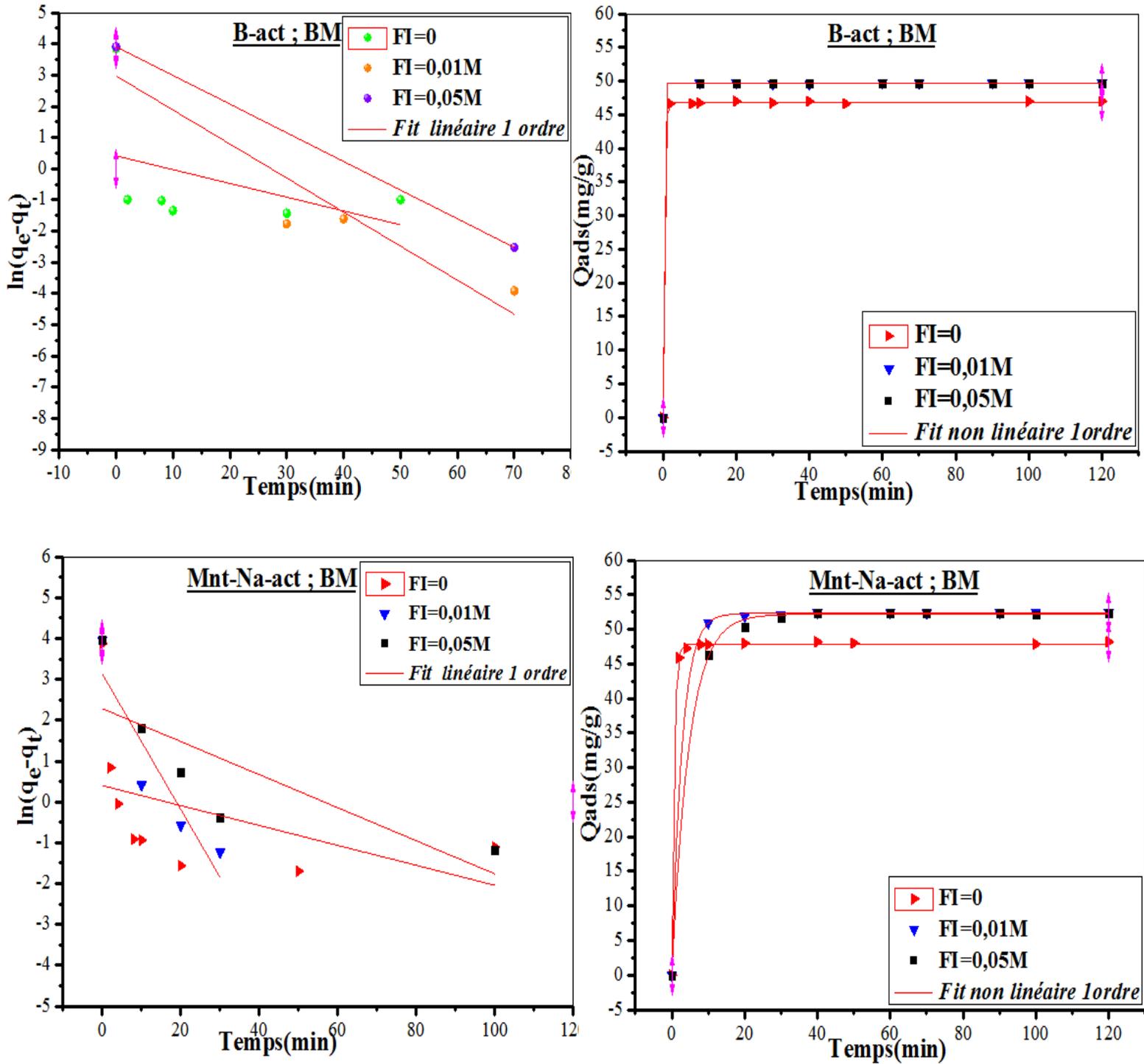


Figure III-39: Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM/ PbCl₂ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle de pseudo-premier ordre (forme linéaire et non linéaire).

2) Modèle d'Elovitch

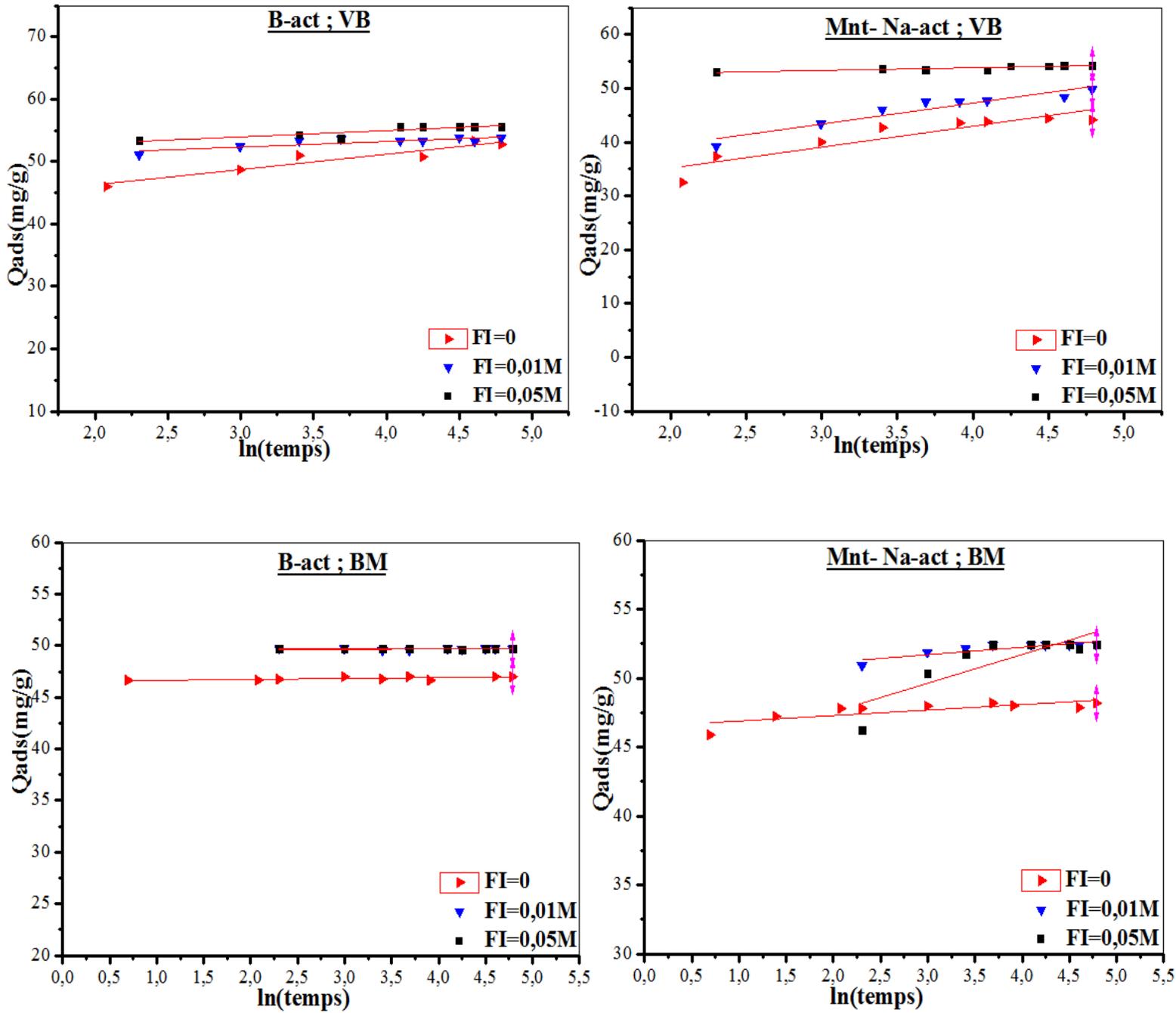


Figure III-40: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VB/ $PbCl_2$ et du BM/ $PbCl_2$ sur la *B-act* et *Mnt-Na-act* en fonction de la concentration initiale pour le modèle d'Elovitch.

Résumé

Dans ce travail une série des supports a été préparé à partir de l'organophilisation par des surfactants d'alkyle ammonium et l'activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) à $90^\circ C$. Pour mieux identifier ces supports, nous les avons caractérisées par DRX, IRTF et BET. La caractérisation a montré qu'ils possèdent une structure poreuse étendue et peuvent être avantageusement utilisés pour la dépollution des eaux usées, ce qui nous a permis de les appliquer dans l'élimination des colorants cationique tel que le vert brillant et bleu de méthylène.

Donc, le premier objectif de cette étude est d'abord d'améliorer les propriétés de surface des bentonites suite aux différents traitements puis l'application dans l'élimination des colorants. Le second objectif de cette étude est d'étudier l'effet des métaux lourds tel que le plomb sur cette élimination.

L'étude de l'adsorption consiste à discuter les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbants, de la température et de la concentration initiale du soluté. Il a montré que le processus d'adsorption est toujours de deuxième ordre, spontané et endothermique. L'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir

Mots clés: Bentonite, adsorption, métaux lourds, colorants.

Abstract

In this work a series of supports were prepared by the organophilisation by the surfactant of alkyl ammonium and activation with the sulfuric acid H_2SO_4 (1M) at $90^\circ C$. For better identifying these supports, we have characterized by DRX, IRTF and BET. The characterization shows that they have a wide structure porous and can advantageously be used for the depollution of used water, which us allows of applied in the elimination of the dyes cationic such as the brilliant green and methylene blue.

Therefore, the aim objective in this study is, first, to improve the surface properties of bentonites following the various treatments then the application in the elimination of the dyes. The second objective of this study is studied of the effect of heavy metals such as lead on this elimination

The study of adsorption consists in discussing the effects of contact time, the pH, the amount of adsorbents, the temperature and the initial concentration of the aqueous solution. It showed the process is always of second order, spontaneous and endothermic. The adsorption is well described by the model of Langmuir.

Key words: bentonite, adsorption, heavy metals, dyes.

ملخص

في هذا العمل مجموعة من المد مصات ثم تحضيرها من خلال استعمال تقنيات مختلفة مثل : التنشيط بالحمض و الاورقانونفيل بالالكيلات الامونية. من اجل تحديد مميزات هذه المد مصات استعمالنا تقنيات مختلفة : DRX و BET و IRTF .

الدراسة التذيقية لخصائص المد مصات المقترحة بينت أنها تحتوي على تشكيلة متقوية , الأمر الذي أمكننا من استعمالها لإزالة بعض الاصبغة من المياه الملوثة مثل الأزرق المثيلي و الأخضر اللامع و دراسة تأثير أيونات بعض المعادن الثقيلة مثل الرصاص Pb على هذه الإزالة. هذه الدراسة تبعت بتأثير العوامل الآتية : pH, التركيز, زمن الادمصاص, الحرارة, سرعة التحريك و كمية المدمصاصات المستعملة على قوة الادمصاص . اطهرت النتائج المحصل عليها أن هذه المد مصات لها القدرة على معالجة المياه الملوثة. وأن عملية الادمصاص على جميع المدمصاصات المستعملة موصوفة جيدا بعلاقة لانغمير (Langmuir) وأن حركية التفاعل من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: بانتونيت, الادمصاص, المعادن الثقيلة, الاصبغة.