

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse Présentée

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : **GENIE DES MATERIAUX**

Par :

BOUKHEMKHEM Ali

Thème :

Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène

Devant le Jury composé de :

Président :	F.BOUREMMAD	MCA	Université Mohammed Essidik Benyahia Jijel
Examineurs :	F. AISSANI	Professeur	Université Abderrahmane MIRA Bejaia
	M.BOUTEHALA	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif-1-
	I.YAHIAOUI	MCA	Université Abderrahmane Mira Bejaia
	K.ROUIBAH	MCA	Université Mohammed Essidik Benyahia Jijel
Rapporteur :	K.RIDA	Professeur	Université Mohammed Essidik Benyahia Jijel

2017/2018

Dédicace

الحمْد لله وحده

- Je dédie ce travail à mes très chers parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement.
- A ma femme pour son soutien.
- A mon frère et à mes sœurs.
- A toute ma famille.

Ce travail est aussi le leurs

العلم يجرسك، وأنت تحرس المال

والعلم حاكم، والمال محكوم عليه

والمال تنقصه النفقة، والعلم يزكو على الإنفاق

"الإمام علي بن أبي طالب كرم الله وجهه"

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein du laboratoire d'étude des interactions matériaux environnement (LIME) à l'université de Mohamed Seddik Benyahia de Jijel.

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse Mr : Rida Kamel, professeur à l'université de Jijel pour avoir dirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Il m'a apporté beaucoup de connaissances et c'est avec lui que j'ai pu découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans ce domaine de recherche.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Professeur Carmen Molina Caballero pour la confiance qu'elle m'a donnée en m'accueillant au sein du laboratoire de génie chimique à l'université Autonome de Madrid (UAM). Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir mis à ma disposition tous les moyens pour la réalisation de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements pour Mme Bouremmad Farida, MCA à l'université de Jijel pour avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon Jury. J'adresse mes vifs remerciements à Mme Aissani Farida, Professeur à l'université de Bejaia, Mr Boutahala Mokhtar, Professeur à l'université de Sétif, Mr Idriss Yahiaoui, MCA à l'université de Bejaia et Mme Karima Rouibah, MCA à l'université de Jijel qui ont accepté de faire partie du jury.

Sommaire

Introduction générale.....	2
I. Définition	6
II. Structures cristallines.....	6
III.Types des structures et classification des argiles.....	7
IV. Propriétés des argiles.....	8
IV.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	8
IV.2. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels	9
IV.3. pH de la charge nulle.....	10
IV.4. Gonflement des argiles.....	11
V. Organisation texturale des matériaux argileux	12
VI. Structure, propriétés et application du kaolin et la bentonite en adsorption et en catalyse.	13
VI.1. Le Kaolin.....	13
VI.2. Bentonite et Montmorillonite	20
I. Définition	28
II. Types d'adsorption	28
II.1. Adsorption chimique (chimisorption).....	28
II.2.L'adsorption physique (physisorption).....	28
III.1. Description du mécanisme de l'adsorption	29
III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	29
IV. Equilibre d'adsorption en phase liquide.....	32
IV.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	32
IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	33
V. Approche thermodynamique	36
I. Définition d'un catalyseur.....	38
II. Qualités d'un catalyseur	38
II.1. L'activité.....	38
II.2. La sélectivité.....	39
II.3. La stabilité	39
II.4. La régénéralité.....	39
III. Différentes étapes de l'acte catalytique.....	39
III.1. Transfert des réactifs vers la surface du solide.....	40
III.2. Diffusion interne des réactifs à travers les pores du catalyseur.....	40
III.3. Adsorption des réactifs.....	40

III.4. La transformation des espèces adsorbées	41
III.5. La désorption des produits.....	41
IV. Préparation des catalyseurs supportés	42
IV.1. Imprégnation	42
IV.2. Séchage	43
IV.3. Calcination et réduction	43
I. Méthodes de caractérisation des adsorbants et des catalyseurs.....	52
I.1. Analyse thermique (ATD et ATG)	52
I.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	52
I.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	54
I.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	54
I.5 Détermination des propriétés texturales.....	55
I.6. Fluorescence des rayons X (XRF)	59
I.7. Analyses chimiques de surface	60
I. La spectrophotométrie UV-Visible	62
II. Chromatographie haute performance en phase liquide.....	63
III. Chromatographie à échange d'ions	67
III.1. Principe.....	67
IV. Le carbone organique totale (COT)	68
V. Etude de l'adsorption du BM et du MO	69
V.1. Etude cinétique de l'adsorption de MB et de MO	69
V.2. Etude des isothermes d'adsorption de BM et de MO	69
V.3. Etude de l'effet du pH	69
V.4. Etude de l'effet de la vitesse d'agitation	70
V.5. Etude de l'effet de la masse	70
V.6. Etude de l'effet de la température.....	70
VI. Etude de l'oxydation catalytique par voie humide du phénol et du 4-CP.....	70
VI.1. Montage expérimentale	70
VI.2. Mode opératoire	70
VI. Etude de l'oxydation catalytique du CO en CO ₂ en phase gazeuse	71
I. Caractérisation du kaolin de Tamazert.....	76
I.1. Composition chimique	76
I.2. Analyse thermique (ATD/ATG)	76
I.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	78
I.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	78

I.5. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	79
I.6. Propriétés texturales	80
II. Traitement du (KT) et étude de l'adsorption	82
II.1. Traitements thermiques et chimiques du (KT)	82
III. Résultats et discussion	83
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	83
III.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	84
III.3. Propriétés texturales	85
III.4. Microscope électronique à balayage (MEB)	88
IV. Etude de l'équilibre d'adsorption	89
V. Modélisation des isothermes d'adsorption	90
I. Préparation de l'adsorbant	93
II. Caractérisation de l'adsorbant	93
II.1. Diffraction des rayons X (DRX)	94
II.2. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC)	94
II.3. Acidité, basicité et pH de la charge nulle (pH_{zpc})	95
II.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	96
II.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	97
III. Etude du processus de l'adsorption du BM	98
III.1. Etude de l'équilibre d'adsorption	98
III.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	99
III.3. Etude de l'influence de différents paramètres	101
III.4. Etude cinétique du processus d'adsorption	106
IV. Etude thermodynamique de l'adsorption du BM sur le KT3	110
V. Conclusion	113
I. Préparation des adsorbants	121
II. Caractérisation des adsorbants	122
II.1. Diffraction des rayons X (DRX)	122
II.2. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC)	123
II.3. Propriétés de surface	123
II.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	124
II.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	125
I. Etude du processus d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange	127
I.1. Etude de l'équilibre d'adsorption	127
I.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	128

I.2. Etude paramétrique du processus d'adsorption.....	130
I.3. Etude cinétique du processus d'adsorption.....	139
I.4 Etude thermodynamique de l'adsorption du BM et du MO.....	145
II. Evaluation des adsorbants préparés	146
III. Conclusion.....	148
I. Oxydation catalytique par voie humide du phénol par la MG pontée	156
I.1. Préparation des catalyseurs	156
I.2. Caractérisation des catalyseurs	157
I.3. Etude de l'activité catalytique.....	159
II. Oxydation par voie humide du phénol par le KT modifié.....	161
II.1. Préparation des catalyseurs.....	161
II.2. Caractérisation des catalyseurs	162
II.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'activité catalytique du catalyseur Fe-KT3	165
II.5. Evaluation de l'activité catalytique du Fe-KT3 dans la réaction d'OCVH du 4-CP ...	171
I. Préparation des catalyseurs	176
II. Caractérisation des catalyseurs	176
IV. Conclusion.....	180
Conclusion générale	184

Liste des figures

Chapitre I

Fig I. 1 Organisation des tétraèdres dans les argiles	6
Fig I. 2 Structure d'une couche octaédrique	7
Fig I. 3 Structure des feuillets de différents types d'argiles.	8
Fig I. 4 Charge dans un cristal fracturé	10
Fig I. 5 Présentation des principaux états d'hydratation.	11
Fig I. 6 Structure multi-échelle des argiles.....	12
Fig I. 7 Différents type de porosité dans une argile	13
Fig I. 8 Structure de la kaolinite et structure développée d'un monomère de kaolinite	14
Fig I. 9 Morphologie des plaquettes d'une kaolinite	15
Fig I. 10 Structure de la montmorillonite	21
Fig I. 11 Pontage dans un milieu dilué	24
Fig I. 12 Pontage dans un milieu concentré.	24
Fig I. 13 Structure d'une argile pontée par l'aluminium	25
Fig I. 14 Différentes étapes de l'adsorption.	29
Fig I. 15 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al.	32

Chapitre II

Fig II. 1 La classification IUPAC des isothermes d'adsorption pour l'équilibre gaz-solide.....	58
Fig II. 2 Principe de fonctionnement d'un appareil UV-Visible Cary 60.	62
Fig II. 3 Courbes d'étalonnage du BM et du MO aux maximums d'absorption.	63
Fig II. 4 Principe de fonctionnement d'une chromatographie liquide à haute performance (HPLC). .	64
Fig II. 5 Chromatogrammes pour le phénol.	66
Fig II. 6 Chromatogrammes pour le 4-CP.	66
Fig II. 7 Courbes d'étalonnage du phénol et du 4-CP.	67
Fig II. 8 Principe de fonctionnement d'une Chromatographie ionique (Metrohm 790 IC).....	68
Fig II. 9 Shema de principe d'un appareil pour la détermination du carbone organique total.	68
Fig II. 10 Montage expérimentale utilisé pour l'étude de l'adsorption et des réactions catalytiques. .	69
Fig II. 11 Shema simplifié du montage expérimental utilisé pour l'étude de l'oxydation du CO en CO ₂	71

Chapitre III

Fig III. 1 Analyse thermique du KT.	77
Fig III. 2 Mécanisme simplifié de la transformation du kaolin en métakaolin	77
Fig III. 3 Diffractogramme du KT.....	78
Fig III. 4 Spectre FTIR du KT.....	79
Fig III. 5 Images MEB du KT.	80
Fig III. 6 Isotherme d'adsorption - désorption d'azote du KT.	81
Fig III. 7 Distribution de la taille des pores.....	81
Fig III. 8 Etapes des traitements effectués.....	82
Fig III. 9 Evolution structurale du KT après traitement thermique suivi par une attaque acide.....	83
Fig III. 10 Evolution structurale du KT calciné après traitements basiques.....	84
Fig III. 11 Spectres FTIR des différents échantillons obtenus après traitements du KT.....	85
Fig III. 12 Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur les différents échantillons.	86
Fig III. 13 Distribution de la taille des pores des échantillons obtenus.....	88
Fig III. 14 Evolution de la morphologie du KT après les différents traitements.....	89
Fig III. 15 Isothermes d'adsorption du BM.....	90
Fig III. 16 Etapes d'activation du KT.....	93
Fig III. 17 Evolution structurale du KT au cours de l'activation.	94
Fig III. 18 Spectre FTIR des adsorbants préparés.	97
Fig III. 19 Images MEB du KT avant et après modifications.	98
Fig III. 20 Evolution de la capacité d'adsorption du KT au cours des traitements (m=1g/L, T=18.5°C, V=50mL, Vit=400 tr/min, t=2h).	99
Fig III. 21 Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur le KT3 (m=1g/L, T=18.5°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	102
Fig III. 22 Effet de la masse du KT3 sur l'adsorption du BM (C ₀ =150 mg/L, T=18.5°C, V=50mL, Vit=400 tr/min, t=2h).....	104
Fig III. 23 Effet du pH de la solution sur la charge de surface d'une argile.....	105
Fig III. 24 Effet du pH initial sur l'adsorption du BM sur le KT3.	105
Fig III. 25 Cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale (m=1 g/L, T=18.5°C, V=500mL, Vit= 400 tr/min).....	107
Fig III. 26 Cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale (m=1 g/L, T=18.5°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	108
Fig III. 27 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire en fonction de la concentration initiale (m=1 g/L, T=18.5°C, V=50mL, Vit=400 tr/min).....	109
Fig III. 28 Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le KT3.	111

Chapitre IV

Fig IV. 1 Structure chimique de la CMC sodique.....	121
Fig IV. 2 Structure chimique du chitosane.....	121
Fig IV. 3 Structure chimique du CTAB.	122
Fig IV. 4 Diffractogrammes des adsorbants préparés.....	122
Fig IV. 5 Spectres FTIR des adsorbants préparés.	125
Fig IV. 6 Images MEB des kaolins modifiés.	126
Fig IV. 7 Isothermes d'adsorption du BM et du MO (m=1 g/L, pH non ajusté, T=18.5°C, V=50mL, Vit=400 tr/min).....	127
Fig IV. 8 Effet du temps de contact et de la concentration initiale (m=1 g/L, T=20°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	132
Fig IV. 9 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du MO.	134
Fig IV. 10 Effet de la masse des adsorbants sur le taux de décoloration.	135
Fig IV. 11 Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM et du MO.	138
Fig IV. 12 Cinétique du pseudo premier ordre en fonction des concentrations initiales (m=1 g/L, T=20°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	140
Fig IV. 13 Cinétique du pseudo second ordre en fonction des concentrations initiales (m=1 g/L, T=20°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	141
Fig IV. 14 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire en fonction des concentrations initiales (m=1 g/L, T=20°C, V=500mL, Vit=400 tr/min).....	143
Fig IV. 15 Détermination des paramètres thermodynamiques.	145

Chapitre V

Fig V. 1 Etapes de préparation des catalyseurs par pontage de la MG	156
Fig V. 2 Diffractogrammes des catalyseurs préparés et de la MG.	157
Fig V. 3 Evaluation de l'activité catalytique de la MG pontée.	160
Fig V. 4 Etapes de préparation des catalyseurs Fe-KT3 et Fe-KT2 à partir du KT.	162
Fig V. 5 Diffractogrammes des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3 (M : Muscovite, K : Kaolinite, Q : Quartz, T : Anatase).....	162
Fig V. 6 Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3.....	165
Fig V. 7 Effet du pH sur l'activité catalytique du catalyseur Fe-KT3.....	166
Fig V. 8 Effet de la température sur la dégradation du phénol sur le Fe-KT3.	167
Fig V. 9 Effet de la température sur la formation des acides carboxyliques résultant de la dégradation du phénol.....	169
Fig V. 10 Estimation de l'énergie d'activation apparente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (phénol).	170
Fig V. 11 Effet de la température sur la dégradation du 4-CP sur le Fe-KT3.....	172

Fig V. 12 Effet de la température sur la formation des acides carboxyliques résultants de la dégradation du 4-CP.....	173
Fig V. 13 Estimation de l'énergie d'activation apparente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (4-CP).....	174
Fig V. 14 Etapes de préparation des catalyseurs par pontage de la MG	176
Fig V. 15 Diffractogrammes des catalyseurs préparés.	177
Fig V. 16 Taux de conversion du CO en CO ₂	179

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux .	9
Tableau I. 2 pH de la charge nulle de quelques minéraux argileux	11

Chapitre III

Tableau III. 1 Composition chimique du kaolin de Tamazert (KT).	76
Tableau III. 2 Propriétés texturales du KT avant et après traitements.	87
Tableau III. 3 Paramètres des modèles étudiés.	91
Tableau III. 4 Surface spécifique et capacité d'échange cationique des adsorbants préparés.	95
Tableau III. 5 Evolution des propriétés acido-basiques.	95
Tableau III. 6 Paramètres des différents modèles étudiés.	100
Tableau III. 7 Effet de la température sur l'adsorption de BM sur le KT3 ($C_0=150$ mg/L, $m=1$ g/L, $V=50$ mL, $Vit=400$ tr/min, $t=2$ h).	103
Tableau III. 8 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM sur le KT3 ($C_0=150$ mg/L, $m=1$ g/L, $T=18.5^\circ\text{C}$, $V=50$ mL, $t=2$ h).	104
Tableau III. 9 Paramètres des modèles cinétiques étudiés.	110
Tableau III. 10 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le KT3.	112

Chapitre IV

Tableau IV. 1 Propriétés de surfaces des adsorbants préparés.	123
Tableau IV. 2 Paramètres des différents modèles étudiés.	128
Tableau IV. 3 Valeurs du paramètre de Hall à différentes concentrations initiales.	129
Tableau IV. 4 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM et du MO.	136
Tableau IV. 5 Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et second ordre.	142
Tableau IV. 6 Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.	144
Tableau IV. 7 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du MO.	146
Tableau IV. 8 Comparaison des capacités d'adsorption maximales du BM et du MO de quelques adsorbants.	147

Chapitre V

Tableau V. 1 Distances basales et surfaces spécifiques des catalyseurs préparés.....	158
Tableau V. 2 Composition élémentaire massique avant et après pontage de la MG.....	159
Tableau V. 3 Composition élémentaire massique et surfaces spécifique avant et après modification du KT.....	163
Tableau V. 4 Energie d'activation et constantes des vitesses de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Phénol).....	171
Tableau V. 5 Energie d'activation et constantes des vitesses de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (4-CP).....	175
Tableau V. 6 Distances basales et surfaces spécifiques des argiles pontées préparées.....	178
Tableau V. 7 Composition élémentaire massique avant et après pontage de la MG.....	179

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux adsorbants et catalyseurs préparés à partir du kaolin de Tamazert (KT) et de la bentonite de Maghnia (MG), deux matières premières disponibles localement. Pour cela le manuscrit se compose de deux parties, dont la première a été consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (MB) et du méthyl orange (MO) sur le kaolin de Tamazert modifié. Cependant, la seconde partie a été dédiée à l'étude de l'élimination de quelques polluants, par oxydation catalytiques par voie humide (OCVH) ou par oxydation en phase gazeuse, sur des catalyseurs à base de la bentonite de Maghnia pontée, ou par un catalyseur à base fer supporté sur le kaolin de Tamazert. Dans ce contexte et en vue d'améliorer ses propriétés adsorbantes, le KT a été calciné à une température de 800°C puis traité avec de l'acide chlorhydrique à 2.5M. Les résultats obtenus montrent que ces traitements ont considérablement induit une augmentation de la surface spécifique qui atteint 192 m²/g. En revanche ces propriétés adsorbantes restent médiocres. Pour cela la capacité de rétention a été améliorée par traitement basique après activation acide, ou bien par immobilisation du carboxyméthylcellulose sodique (Na-CMC), du chitosane et du bromure de cétrimonium (CTAB). L'étude de l'adsorption montre que les adsorbants préparés possèdent des capacités d'adsorption appréciables pour le BM et le MO. Néanmoins il a été observé que le processus d'adsorption a été considérablement affecté par le temps, la concentration initiale du colorant, le pH, la masse de l'adsorbant et la température. Les cinétiques d'adsorption suivent le modèle du pseudo second ordre contrôlée par la diffusion intraparticulaire. Les données des isothermes indiquent que ces dernières sont mieux décrites par le modèle de Langmuir, alors que l'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption est spontané et de nature physique. Dans la deuxième partie de la thèse, des catalyseurs sont préparés par pontage de la MG par différents éléments (Al-Fe, Al-Fe-Ce ou Al-Cr). La caractérisation des catalyseurs indique que le pontage a été bien réalisé. Testés dans la réaction d'OCVH du phénol ou d'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse, les résultats indiquent qu'en présence de ces catalyseurs le polluant modèle est fortement converti. Dans le même cadre un catalyseur à base de fer supporté sur le KT modifié est testé dans la réaction d'OCVH de deux polluants à savoir le phénol et le 4-Chlorophénol. Le catalyseur préparé possède des performances catalytiques remarquables, vu qu'une conversion totale est atteinte au bout des premières 30 min avec un taux de minéralisation élevé pour les deux contaminants.

Mots clés : Kaolin, Bentonite, Adsorption, Bleu de méthylène, Méthyl orange, Oxydation, Phénol, 4-chlorophénol

Abstract

The aim of this work is to elaborate, characterize and evaluate the performance of new adsorbents and catalysts prepared from Tamazert kaolin (KT) and Maghnia bentonite (MG), two locally available raw materials. The manuscript contains two parts; the first is devoted to the study of adsorption of methylene blue (BM) and methyl orange (MO) on the modified Tamazert kaolin. Where in the second part, we studied the elimination of some pollutants by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) or by gas phase oxidation, on catalysts based on pillared Maghnia bentonite, or by a catalyst based on iron supported on the modified Tamazert kaolin. In this context and in order to improve its adsorption properties, the Tamazert kaolin has been subjected to a calcination at 800 ° C, follow by an acid treatment. These treatments have considerably influenced the textural and structural properties of the tamazert kaolin. This is clearly observed with an increase in its surface area, which reached 192 m² / g. In spite of these transformations, the adsorption properties remain low. For this purpose, the adsorption capacity has been improved by further treatments such basic treatment after acid activation, or by immobilization of sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), chitosan or Cetrimonium bromide (CTAB). The study of adsorption showed that the prepared adsorbents have appreciable adsorption capacities for MB and MO dyes. Nevertheless, it has been observed that the process is considerably affected by the time, the initial concentration of the dye, the pH, the mass of the adsorbent and the temperature. The kinetics of adsorption follow the pseudo-second order model controlled by intraparticle diffusion. However, the isotherm data are better described with the Langmuir model. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is spontaneous and physical in nature. In the second part of the thesis, catalysts are prepared by pillaring the MG with different elements (Al-Fe, Al-Fe-Ce or Al-Cr). The characterization of the catalysts indicates that the pillaring was successful. Tested in the catalytic wet oxidation reaction of phenol or oxidation of CO to CO₂ in the gas phase, the results indicated that in the presence of these catalysts the model pollutant is strongly converted. In the same context, an iron catalyst supported on the treated KT is tested in the CWPO for of phenol and 4-chlorophenol. The prepared catalysts have a good activity since a total conversion was achieved, after the first 30 min, with a high mineralization rate for both contaminants.

Key words : Kaolin, Bentonite, Adsorption, Methylene blue, methyl orange, Oxydation, Phenol, 4-Cholorophenol

ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو تحضير، تحليل و تقييم مواد ممتزة و محفزات محضرة من كاولين تامازارت و بنتونيت مغنية و هما مادتان أوليتان متوفرتان في الجزائر. على هذا الأساس تم تقسيم المذكرة إلى جزئين : الجزء الأول تمت خلاله دراسة امتزاز الملونين أزرق الميثيلين كملون كاتيوني و الميثيل البرتقالي كملون أنيوني على كاولين تامازارت المعالج. اما الجزء الثاني فقد خصص لدراسة إزالة بعض الملوثات العضوية بواسطة تفاعلات التحفيز في الوسط المائي أو الغازي بواسطة محفزات محضرة من الكاولين و البنتونيت المحليين.

في هذا السياق و من أجل تحسين خصائص امتزاز كاولين تامازارت فقد خضع هذا الأخير لعملية التكليس عند درجة الحرارة 800 م و التنشيط الحمضي بواسطة حمض كلور الماء ذو تركيز 2.5 مولر. لقد أكدت الدراسة على أن المعالجة أدت إلى إحداث تغييرات في الخصائص السطحية و الهيكلية للكاولين حيث لوحظ زيادة معتبرة لمساحة السطح الخاصة و التي بلغت 192 م²/غ مع إزالة لمجموعة الهيدروكسيل خلال عملية التكليس. على الرغم من هذا فقد بقيت قدرة الامتزاز مساوية لتلك الملاحظة قبل المعالجة. على ضوء هذه النتائج فقد تمت تحسين قدرة الامتزاز الكاولين بواسطة علاجات اضافية بعد عملية التنشيط الحمضي حيث قمنا إما بمعالجة قاعدية بواسطة هيدروكسيد الصوديوم، أو بعملية تثبيت لكربوكسي ميثيل السيليوز، الكيتوزان أو سيتيل ثلاثي الأمونيوم بعد المعالجة الحمضية. لقد بينت دراسة امتزاز أزرق الميثيلين أو الميثيل البرتقالي بأن الممتزات المحضرة تمتلك قدرة امتزاز معتبرة. مع ذلك ، فقد لوحظ أن قدرات الامتزاز تتأثر بشكل كبير من الوقت ، والتركيز الأولي للملون ، درجة الحموضة ، كتلة الممتزات ودرجة الحرارة . أما بالنسبة لجركية الامتزاز فقد بينت الدراسة أنها تتبع نموذج النظام شبه الثاني الذي يتحكم فيه الانتشار داخل المسامات. كما تشير بيانات التوازن أن الأخير قد تم وصفه بشكل أفضل عن طريق نموذج لانغمير عموماً. تشير دراسة الديناميكا الحرارية إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وذات طبيعة فيزيائية. في الجزء الثاني للأطروحة تم تحضير محفزات عن طريق تعמיד بنتونيت مغنية بمختلف العناصر كالألومنيوم الحديد السيريوم و الكروم. يشير توصيف المحفزات إلى أن عملية التعميد قد تمت بشكل جيد. بعد عملية التحضير قمنا باختبارها في تفاعل الأكسدة التحفيزية للفينول في الوسط المائي أو أكسدة أول أكسيد الكاربون إلى ثاني أكسيد الكاربون في الطور الغازي. بينت النتائج على أن المحفزات تمتلك نشاطاً معتبراً على العموم و ان الأخير يتعلق بنسبة العنصر الفعال الكروم و الحديد أساساً. و في نفس السياق تم تحضير محفز عن طريق القيام بعدة علاجات لكاولين تامازارت أدت في النهاية لاحتواء المحفز على 9.5 % من الحديد ثم تم اختباره في معالجة ملوثين هما الفينول و الباراكلورو فينول عن طريق تفاعل أكسدة في الوسط المائي. النتائج أظهرت نشاطاً كبيراً للمحفز حيث تم تحويل بشكل تام في أقل من ثلاثين دقيقة مع نسبة عالية لتعدن كلا الملوثين.

الكلمات المفتاحية: كاولين تامازارت، بنتونيت مغنية، امتزاز، أزرق الميثيلين، الميثيل البرتقالي، تفاعلات الأكسدة ، فينول،

باراكلوروفينول

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Une grande partie des phénomènes vitaux de la biosphère est liée à la disponibilité de l'eau. De nos jours l'évolution des activités industrielles et agricoles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète, et une augmentation considérable des besoins en eau ce qui entraîne une production de plus en plus importante en eaux usées. Ces eaux très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques difficilement biodégradables et amènent à leur accumulation dans le cycle de l'eau, ce qui induit une perturbation des équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau, celle du textile et celle de la tannerie viennent en tête de liste. Ces activités génèrent des effluents très chargés en colorants, en sels et en adjuvants, dont leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes. Ajouté à cela le phénol et ses dérivés chlorés qu'on retrouve le plus fréquemment dans les eaux de plusieurs industries, à savoir le raffinage, la pétrochimie, le papier.... Ces composés sont connus par leur toxicité et aussi par leur faible biodégradabilité. De ce fait ils sont classés comme polluants prioritaires par l'EPA (US Environmental Protection Agency) depuis 1976. C'est pourquoi, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux. Aussi, l'émission de polluants dans l'atmosphère trouve sa source dans quasiment tous les secteurs de l'industrie, et du transport routier. L'élimination de ces polluants est toujours un grand défi pour les chercheurs, cependant plusieurs procédés pour réduire les quantités de ces contaminants dans les milieux naturels ont été développés. Parmi ces procédés, celui de l'adsorption et de la catalyse hétérogène sont ceux qui exhibent une grande rentabilité d'élimination de polluants. Récemment certains chercheurs ont développé de nouvelles classes de techniques de catalyse hétérogène : les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces techniques ont prouvé leur efficacité face à divers polluants réfractaires et toxiques. Pour rendre ces deux procédés économiquement rentables, l'attention a été focalisée sur l'utilisation de matériaux naturels abondants.

Cette étude s'inscrit dans le contexte de l'utilisation des matériaux naturels abondants pour rendre ces deux procédés (adsorption et catalyse) économiquement rentables. En effet l'Algérie est connue par la présence de plusieurs gisements argileux, notamment des argiles de la famille des montmorillonites, cas du gisement de Maghnia, et des argiles de la famille des kaolinites cas du gisement de Tamazert. Pour cela le présent travail s'articule autour de deux grands volets. Le premier est consacré à la préparation des adsorbants à partir du kaolin de Tamzert (KT), pour deux colorants, le bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO). Le deuxième volet est consacré à la préparation des catalyseurs à partir du kaolin de Tamazert (KT) et de la bentonite de Maghnia (MG) par différents traitements, afin de les utiliser pour les réactions d'oxydation catalytique par voie humide (OCVH) du phénol et du 4-chlorophénol (4-CP), et aussi dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

Pour atteindre les objectifs ciblés, le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

-Le premier chapitre se focalise dans un premier temps, sur les propriétés microscopiques et macroscopiques de la kaolinite et de la montmorillonite, ainsi que leurs applications dans le domaine de l'adsorption et de la catalyse hétérogène. Ensuite une étude visant à rappeler les notions de base des phénomènes d'adsorption et de la catalyse hétérogène ainsi que les étapes de préparation des catalyseurs supportés.

-Le deuxième chapitre rassemble les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des adsorbants et des catalyseurs préparés ainsi que les techniques utilisées pour le suivi du processus d'adsorption et des réactions catalytiques.

-Le troisième chapitre est destiné dans sa première section, à une étude de l'influence des différents traitements thermiques et chimiques, sur les propriétés texturales et structurales du KT. La deuxième section de ce chapitre, elle étudie l'adsorption du BM sur le KT activé.

-Le quatrième chapitre est porté sur l'amélioration de l'affinité du KT pour le BM et le MO, par immobilisation du carboxyméthylcellulose sodique (Na-CMC), du chitosane et du Bromure de cétrimonium (CTAB) sur le KT.

-Le dernier chapitre présente les différentes méthodes de préparation des catalyseurs à base de la Bentonite de Maghnia (MG) et du kaolin de Tamazert (KT) et leurs applications dans deux types de réactions d'oxydation à savoir la réaction d'OCVH du phénol et du 4-CP et celle d'oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

En fin nous terminons par une conclusion générale dans laquelle on résume l'essentiel de notre travail et on propose les perspectives de cette étude.

Chapitre I

Recherche bibliographique

Chapitre I : Recherche bibliographique.

De nos jours, le traitement des eaux polluées est devenu une nécessité. Les procédés de traitements par adsorption ou par oxydation en catalyse hétérogène constituent aujourd'hui des technologies les plus importantes. Elles sont devenues des méthodes de choix très efficaces et simples dans leur utilisation pour le traitement des effluents liquides sur différents types de solides comme les charbons actifs, les zéolithes et les argiles. Ces dernières attirent l'attention de plusieurs recherches à cause de leur disponibilité et faible coût.

Dans ce contexte cette partie a été divisée en trois sections ; la première a pour but de mettre en évidence les différentes familles de cette classe de minéraux, avec leurs propriétés microscopiques et macroscopiques. On s'intéresse ensuite au kaolin et à la bentonite et leurs applications dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse.

Dans la deuxième section, nous présentons les différents aspects du processus d'adsorption, commençant par le mécanisme général, les différents modèles cinétiques, les types des isothermes, leurs modélisations et on termine par une approche thermodynamique.

La troisième section est destinée à une présentation de l'importance de la catalyse hétérogène, des propriétés essentielles d'un catalyseur solide, des étapes d'une réaction catalytique et enfin du principe de préparation des catalyseurs supportés.

Section A : Les argiles.

I. Définition

Selon Guggenheim et Martin, une argile est considérée comme tout mélange de fines particules, généralement de dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$, de différents minéraux, qui développent une certaine plasticité après hydratations, et qui se durcissent après séchage [1]. Ces minéraux sont très communs à la surface du globe terrestre et jouent un rôle capital dans l'environnement [2]. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles à savoir : les argiles cationiques qui sont plus répandues dans la nature et les argiles anioniques (LDH double hydroxydes lamellaires), plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [3].

II. Structures cristallines

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où l'appellation phyllosilicate qui vient du mot grecque **phullon** signifiant : a un aspect de feuille. En effet chaque particule est constituée d'un empilement de très nombreux feuillets (lamelles), ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches :

-Une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre TO_4 est formé d'un atome de silicium au centre équidistant à 4 atomes d'oxygène (Hydroxyle), trois de ces atomes sont situés dans le plan appelé basale (O_b) et un au sommet appelé apicale (O_a). Dans quelques cas le centre est vide ou remplacé par un atome de magnésium ou de fer. Ces tétraèdres sont liés entre eux pour former le long des directions cristallographiques (a,b) une figure hexagonale bidimensionnelle infinie.

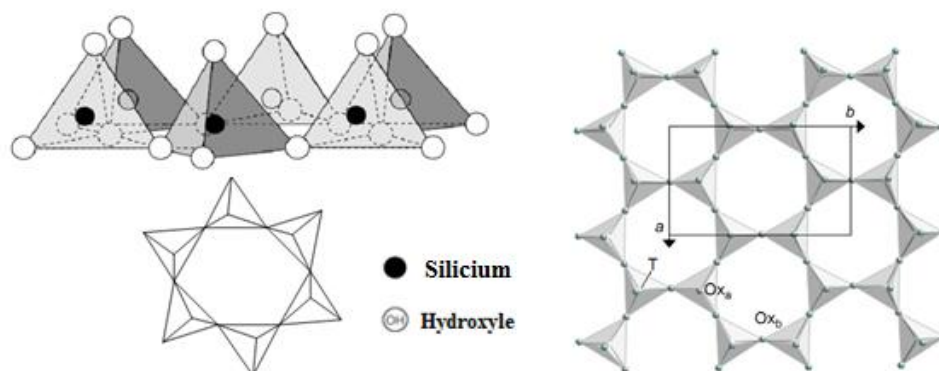


Fig I. 1 Organisation des tétraèdres dans les argiles [1].

-Une couche octaédrique dont chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} entouré de 6 hydroxyles.

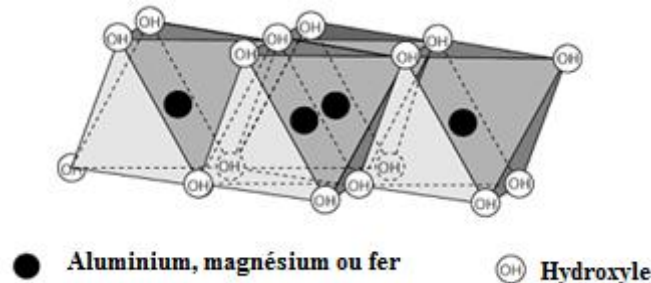


Fig I. 2 Structure d'une couche octaédrique [1].

Les couches octaédriques et tétraédriques sont regroupées dans les directions \vec{a} et \vec{b} et empilées les unes sur les autres selon la direction \vec{c} [4,5].

Les liaisons entre les couches octaédriques et tétraédriques sont de type covalent, le rapport couches octaédriques /couches tétraédriques peut être 1 : 1, 2 : 1, 2 : 1 : 1

L'espace interfoliaire peut être occupé par des molécules d'eau et des cations tels que Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} . L'ensemble composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéraux argileux, elle est appelée distance interfoliaire ou distance basale, et est notée d_{001} . Sa valeur peut être déterminée par diffraction des rayons X (DRX) à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondante du plan réticulaire (001), en utilisant la loi de Bragg [4]:

$$\lambda = 2d_{001}\sin(\theta)$$

Où θ et λ représentent l'angle de diffraction et la longueur d'onde du faisceau des rayons X respectivement.

III. Types des structures et classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles, la plus courante est celle basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue 4 groupes :

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

-Minéraux à 14Å : le feuillet est constitué d'une alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédrique interfoliaires.

-Minéraux interstratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable. C'est le résultat d'un mélange régulier ou irrégulier des groupes si dessus [6,7].

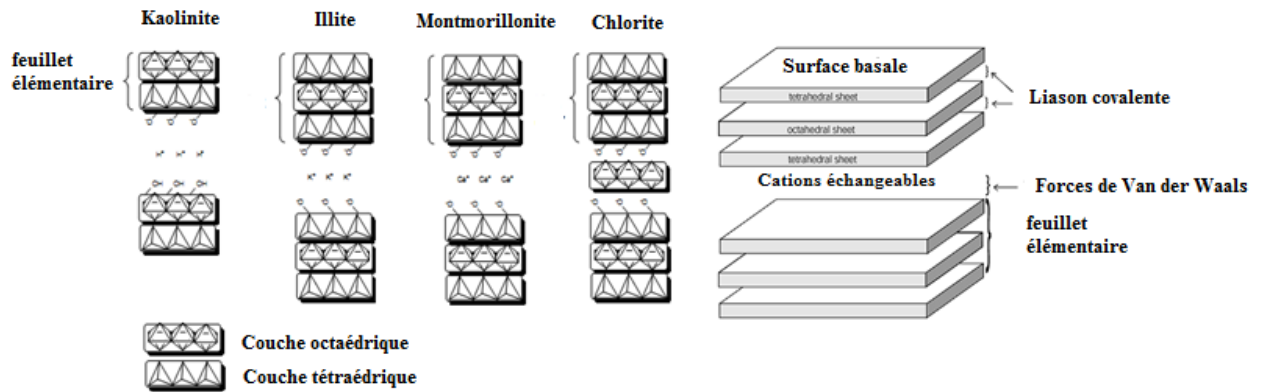


Fig I. 3 Structure des feuillets pour différents types d'argiles [1].

IV. Propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge des particules. Afin de mieux comprendre le comportement des argiles surtout en adsorption des colorants (anioniques ou cationiques), nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importantes de ces minéraux.

IV.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

C'est une propriété qui mesure la capacité d'une argile à substituer un cation par un autre de nature différente. Cet échange peut avoir lieu entre deux cations de même valence, ou de valences différentes. La quantité de cations échangeables au sein d'une argile est appelé CEC, elle se mesure en milliéquivalents (mmol de charge) par 100 grammes d'argile. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [8]. Le Tableau I.1 illustre la CEC de quelques minéraux argileux.

- **CEC interne**

Elle est due à la présence de substitutions isomorphiques de Al^{+3} par Mg^{+2} dans la couche octaédrique, dans ce cas-là les forces d'attraction entre les sites négatifs situés au niveau des octaèdres et les cations interfoliaires sont faibles. On peut avoir également des substitutions des Si^{+4} par Al^{+3} au niveau de la couche tétraédrique. Cela explique la grande

CEC de la montmorillonite qui se caractérise par une grande substitution isomorphique face à la kaolinite qui possède la plus petite CEC [9].

- **CEC externe**

L'équilibre de charge dans un cristal d'argile est rompu lorsque le cristal est fracturé, ce qui implique une insaturation des valences de l'aluminium et du silicium. Pour compenser ces valences les molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) [10].

En plus, dans un milieu suffisamment basique le proton H^+ peut être échangé par un autre cation.

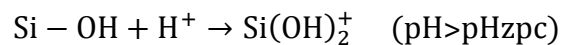
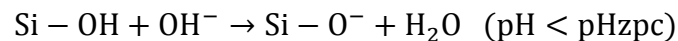
Tableau I. 1 Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux [11].

Minéraux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Halloysite	5-10
Na-Montmorinite	80-130
Ca-Montmorillonite	40-70
Hectorite	80-130
Palygorskite	30-40
Sepiolite	30-40
Illite	10-40

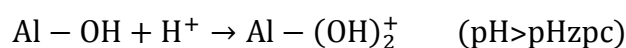
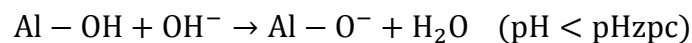
IV.2. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si). Selon le pH de la solution, la charge globale de la surface peut être négative ou positive. On distingue les cas suivants [11]:

En couche tétraédrique.



En couche octaédrique :



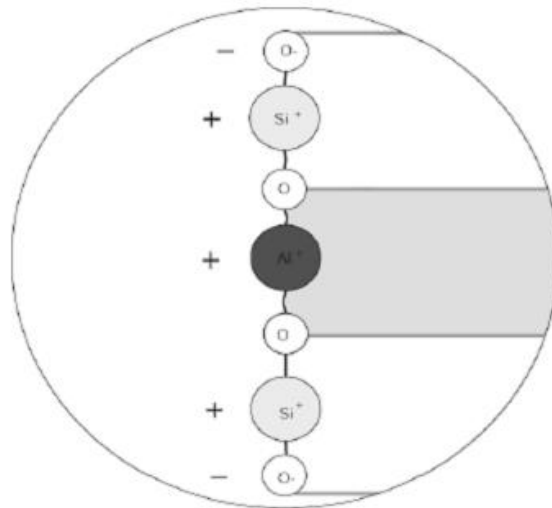
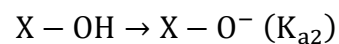
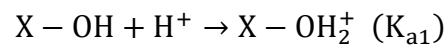


Fig I. 4 Charge dans un cristal fracturé [11].

IV.3. pH de la charge nulle

D'après ce qui a été cité au-dessus, les sites $X - OH$ ($X = Al, Si$) possèdent des propriétés amphotères, ils sont capables de capter ou libérer un proton selon les deux réactions suivantes :



Avec K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'équilibre. En milieu acide c'est l'espèce $X - OH_2^+$ qui prédomine, tandis qu'en milieu basique la forme $X - O^-$ est prédominante. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minérale sera positive, nulle ou négative. Mais il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions des deux espèces précédents sont équivalents, c'est le point de la charge nulle (PCN ou pH_{zpc}). Ce pH est calculé par la relation [6] :

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

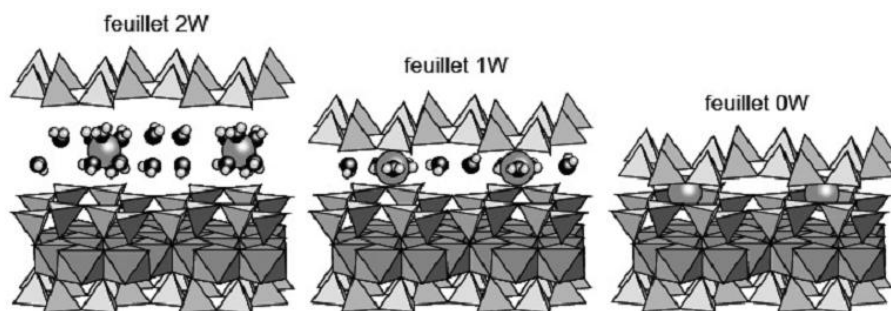
Le tableau ci-dessous donne les valeurs du pH_{zpc} de quelques minéraux argileux.

Tableau I.2 pH de la charge nulle de quelques minéraux argileux [11].

Minéraux argileux	Origine	pH _{zpc}
Kaolin	Georgia.USA	3.00
Illite	Zhejiang.Chine	2.50
Kaolinite	Nigeria	4.40
Bentonite	Fluka	3.00
Montmorillonite	Milos. Grèce	9.40
Ca-Bentonite	Pacitan.Indonesie	3.85
Montmorillonite	Sipovo-Bosnie	7.70
Smectite	Tunisie	8.20
Kaolinite	Thailand	4.00-5.00

IV.4. Gonflement des argiles

Certaines argiles dont les smectites, ont la particularité de gonfler lorsque on les met en équilibre avec un réservoir d'eau liquide, ou sous atmosphère d'humidité contrôlée. On distingue trois régimes de gonflement. Dans un premier temps il y a une augmentation discrète de l'espace interfoliaire correspondant à l'entrée d'une monocouche de molécule d'eau (état monohydraté), puis d'une deuxième couche (état bihydraté) et dans certains cas on peut avoir une troisième ou même une quatrième couche [8]. L'espace interfoliaire pour les smectites peut être augmenté de 10Å jusqu'à 20Å pour un état saturé. Ces états sont thermodynamiquement stables et correspondent à 0,1,2,3 ou 4 couches d'eau, que l'on appelle respectivement feuillets 0W, 1W, 2W, 3W et 4W [12].

**Fig I. 5** Présentation des principaux états d'hydratation [59, 12].

Ensuite l'écartement des feuillets se fait d'une façon continue pour atteindre enfin un régime dispersé sous forme de suspension colloïdale. Les kaolinites et les pyrophyllites ne gonflent pas, car leurs surfaces est hydrophobes et qu'elles n'ont pas de cations interfoliaires qui sont

susceptibles de se hydrater. Les illites et les micas ne gonflent pas non plus ou pas au-delà de la monocouche. Pour les smectites on peut avoir jusqu'à la tricouche dans le cas où le cation interfoliaire est Na^+ ou Li^+ [8].

V. Organisation texturale des matériaux argileux

Ils existent trois unités structurales pour les argiles en état solide :

a) 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.

b) La particule : les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existantes au sein du feuillet. La structure de la particule peut être ordonnée ou désordonnée.

c) L'agrégat : lorsqu'on sèche une suspension d'argile les particules s'agrègent en grain. A la porosité interfoliaire s'ajoute une porosité associée à l'espace entre les particules au sein d'un grain. A leurs tours les grains s'agrègent pour former des agrégats avec une porosité inetrgranulaire correspondante [12].

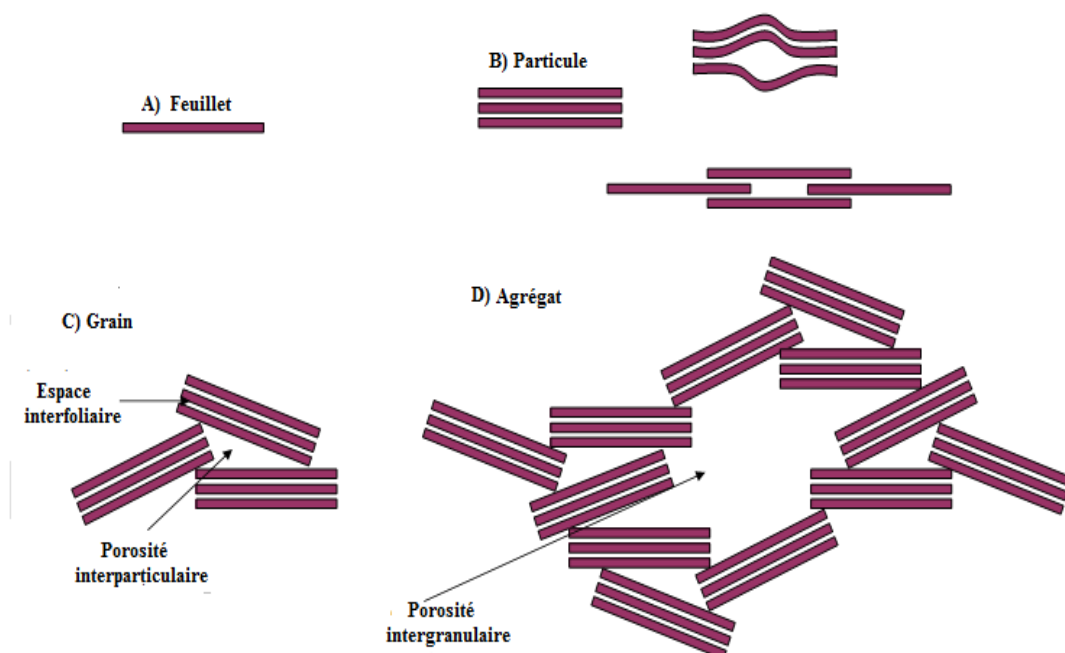


Fig I. 6 Structure multi-échelle des argiles [7].

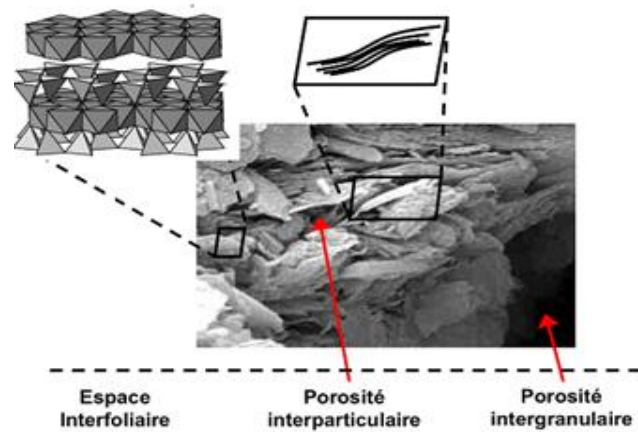


Fig I. 7 Différents types de porosité dans une argile [7, 13].

Pour une argile compactée on distingue les porosités suivantes :

- nanoporosité au niveau de l'espace interfoliaire ($d \approx 1\text{ nm}$)
- microporosité associée à la porosité interparticulaire ($\Phi \approx 2\text{-}10\text{ nm}$)
- mesoporosité ($\Phi \approx 10\text{-}50\text{ nm}$) associée aux porosités interparticulaire et intergranulaire
- macroporosité ($\Phi > 50\text{ nm}$ de l'ordre de quelques μm) associée à la porosité intergranulaire [13].

VI. Structure, propriétés et application du kaolin et la bentonite en adsorption et en catalyse.

VI.1. Le Kaolin

Le kaolin est un minéral appartenant au groupe des aluminosilicates. Cette argile, porte le nom à l'endroit de sa première découverte à Kao-Lin, en Chine. Le terme kaolin regroupe des minéraux argileux relativement communs, dominés par la kaolinite et dérivés essentiellement de l'altération du feldspath alcalin et des micas.

VI.1.1. Structure de la kaolinite

C'est un minéraux argileux constitué par l'empilement de feuillets identiques de type 1 : 1, de formule structurale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdre SiO_4 , associée à une couche octaédrique. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des atomes d'aluminium : c'est un phyllosilicate dioctaédrique [14]. Très peu ou pas de substitutions isomorphiques au sein des feuillets, ce qui leurs attribué une charge nulle. Les liaisons interfoliaires, dont dépend la stabilité de l'édifice, font intervenir les atomes de l'hydrogène. En effet les protons hydrogènes (hydroxyles externes) qui sont à la surface du feuillet, se trouvent à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du

feuillelet suivant et par conséquent des liaisons hydrogènes existent entre les feuillelets, empêchant toute pénétration de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux. La capacité d'échange cationique de la kaolinite est faible, elle est de l'ordre de 3-15 meq/100g

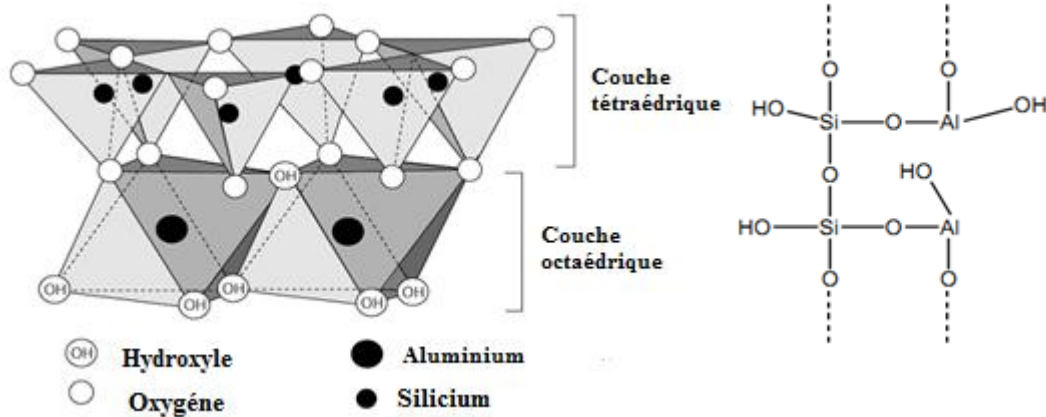


Fig I. 8 Structure de la kaolinite et structure développée d'un monomère de kaolinite [15].

En projetant la maille de la kaolinite sur un plan hexagonal on obtient une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule en respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO_4 . Les liaisons obtenues sont :

- des liaisons Si-O et Si-OH
- des liaisons Al-O et Al-OH

La maille élémentaire de la kaolinite est triclinique, avec les paramètres cristallins suivant : $a=5.154$, $b=8.942$, $c=7.401$, $\alpha=91^\circ 69'$, $\beta=104^\circ 61'$, $\gamma=89^\circ 82'$. L'écart réticulaire dans la direction de l'axe c entre deux plans d'oxygène équivalent est de 7\AA [16].

VI.1.2. Morphologie

Les cristaux de la kaolinite se présentent sous forme de plaquettes de forme hexagonale, allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre avec une épaisseur de quelques centaines d'Angströms [15].

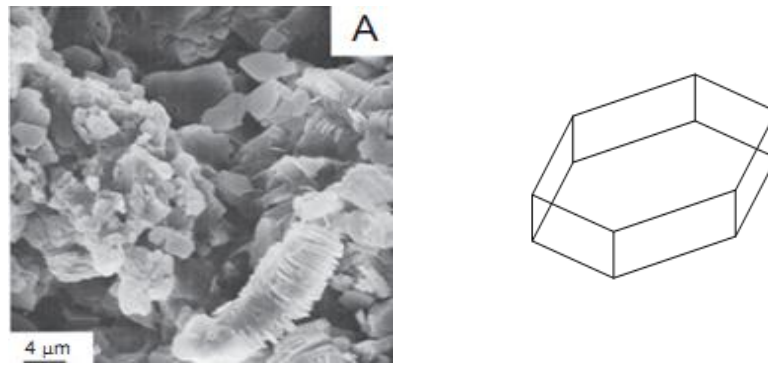


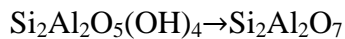
Fig I. 9 Morphologie des plaquettes d'une kaolinite [15].

VI.1.3. Transformation thermique de la kaolinite

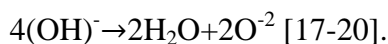
L'analyse thermique différentielle d'une kaolinite met en évidence trois phénomènes :

-La déshydratation : représentée par un pic endothermique de faible amplitude vers 100°C. Il s'agit d'eau physisorbée, dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

-La deshydroxylation : représentée par un pic endothermique de grande amplitude vers 500°C, qui correspond à la réaction de deshydroxylation dans laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite, ce qui donne naissance à une nouvelle phase appelée metakaolinite. La réaction globale de deshydroxylation peut être écrite :



Cette réaction correspond à la transformation de quatre hydroxyles en deux molécules d'eau, en laissant deux anions d'oxygènes dans les matériaux.



-La recristallisation : représentée par un pic endothermique à environ 1200°C. La metakaolinite subit un réarrangement structural, car elle se transforme en mullite de formule chimique ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) [21].

La grande teneur en atomes d'aluminium octaédriques dans la kaolinite, rends l'attaque acide très difficile. Plusieurs auteurs ont ainsi démontré, que l'atome d'aluminium se présente dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordination 4, 5 et 6. De ce fait, l'attaque acide sera plus facile. Dans ce cas, la surface spécifique ainsi que la porosité de la métakaolinite seront développées [22].

IV.1.4. Occurrence du kaolin en Algérie

En Algérie on compte deux gisements de kaolin situés à l'est, on parle du gisement de Tamazert et celui du Djebel Debagh.

Le gisement de Tamazert est situé au nord est du massif montagneux d'El-Milia représentant une capacité de réserve de 2.5 millions de tonnes. Découvert en 1925, il est exploité depuis 1932. La roche brute du gisement est si pauvre en kaolinite d'où l'appellation sable de Tamazert, ceci est à cause d'une concentration élevée en quartz libre. Pour cela il faut lui faire tout un traitement dans le but d'un enrichissement en kaolinite. Dans ce cadre une usine SOLCA-ENOF d'enrichissement a été mise au point sur le site, afin d'assurer une série d'opérations afin de porter la concentration de la kaolinite à 65% en poids pour le kaolin KT2 et 76% en poids pour le kaolin KT3. Cependant la qualité kaolin de Djebel Debagh situé à la willaya de Guelma varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec des concentrations en impuretés inférieures à 5% (DD1), ce type possède une apparence très blanche. Par contre d'autres filons donnent des kaolins avec d'impuretés varient de 2 jusqu'à 5% [23].

VI.1.5. Application du kaolin dans l'adsorption et la catalyse

Le kaolin possède une faible surface spécifique et une capacité d'échange faible, néanmoins on trouve dans la littérature beaucoup de travaux qui ont étudié l'élimination de quelques polluants organiques et inorganiques sur des kaolins bruts et traités de différentes origines. A titre d'exemple on peut citer les travaux suivants :

Ghosh et Bhattacharay ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur du kaolin de la région d'Assam en Inde. L'étude a été réalisée en utilisant 6 adsorbants (kaolin brut, kaolin pur, kaolin brut calciné, kaolin pur calciné, kaolin brut traité avec NaOH et enfin du kaolin brut traité avec le NaOH. L'étude montre que le kaolin brut peut être utilisé comme adsorbant pour les faibles concentrations, car les traitements n'ont pas améliorés sa capacité d'adsorption. L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption est endothermique, spontané et accompagné d'un accroissement du désordre à l'interface liquide solide [24].

Karaoglu et al rapportent que le kaolin obtenu à partir de la région de Gulzelyurt en Turquie, pourrait être un bon adsorbant pour les colorants cationiques comme le Maxillon jaune et rouge. Les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs facteurs sur la capacité d'adsorption des deux colorants. Ils ont trouvé que la rétention de ces deux colorants est favorisée dans un milieu basique, cela est dû aux interactions entre les molécules chargées

positivement et la surface du kaolin qui porte une charge négative. En revanche ils ont observé que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température et de la force ionique. Ils ont également trouvé que l'augmentation de la température de calcination cause une diminution de la capacité d'adsorption, cette diminution est due principalement à une perte des groupements hydroxyles au cours du traitement. La même tendance a été observée pendant l'activation acide en utilisant des concentrations croissantes en H_2SO_4 . L'étude thermodynamique reflète la nature exothermique, avec l'existence de faibles interactions adsorbant-adsorbant. L'étude rapporte également que les capacités de rétention du Maxillon jaune et rouge sont respectivement 19.21 et 834 mg/g [25].

Dans le même sens, B.K.Nandi et al, ont utilisé un kaolin commercial pour l'adsorption de deux autres colorants cationiques qui sont, le crystal violet et le vert brillant. Ils ont observé que l'adsorption de ces deux colorants dépend de plusieurs facteurs à savoir la quantité de l'adsorbant, le temps de contact, le pH initial de la solution, la vitesse d'agitation, la force ionique et la température de la solution. L'étude de l'effet de pH montre qu'un maximum d'adsorption est atteint à un pH initial de 7 pour les deux colorants. Cette étude montre également qu'au bout de 5min, avec une dose de 1g/L du kaolin et à une température de 299K, les capacités de rétention du crystal violet et du vert brillant sont respectivement 47.3 et 65.4 mg/g. En ce qui concerne la cinétique, ils ont trouvé que le processus suit par excellence une cinétique du pseudo second ordre, avec une participation de la diffusion intraparticulaire. L'étude thermodynamique confirme la nature exothermique et la spontanéité du processus [26].

V.Vimonses et al ont également rapporté que le kaolin peut être utilisé pour l'adsorption du rouge du cango, qui est considéré comme un colorant anionique. Les auteurs ont testé trois kaolins commerciaux qui sont : Q38, K15GR et Ceram (Australie). L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant et de la dose de l'adsorbant, indique que le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de ces deux paramètres pour les trois kaolins. Il est également observé que la rétention du colorant est favorisée aux pH acides. L'étude de l'équilibre indique aussi qu'une meilleure capacité d'adsorption est obtenue avec le kaolin Ceram (8mg/g). Cependant l'étude cinétique montre que l'adsorption de ce colorant suit parfaitement le modèle du pseudo second ordre. L'élaboration des modèles cinétiques de diffusion indique que le processus d'adsorption indique clairement que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui détermine la vitesse d'adsorption. Les auteurs ont aussi rapporté que l'isotherme est mieux décrite par le modèle de Langmuir. L'étude

thermodynamique montre que le processus est exothermique, spontané, accompagné d'une diminution du désordre et de nature physique [27].

L'étude réalisée par Rida et al démontre que le kaolin de Tamazert brut possède une capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène égale à 45 mg/g. En outre l'étude de l'influence de différents paramètres indique que la capacité adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Par contre, le taux de décolorisation accroît significativement avec l'accroissement de la quantité du kaolin utilisé. L'étude de l'influence du pH initial, indique la rétention du bleu de méthylène atteint un maximum à un pH égale à 4. Concernant la cinétique du processus, ils prouvent que cette dernière obéit au modèle du pseudo second ordre et que la vitesse d'adsorption, est contrôlée par la diffusion intraparticulaire et la diffusion externe. L'étude thermodynamique prouve la nature endothermique et la spontanéité du processus ainsi que la domination de la physisorption [28].

Dans leur étude Yavuz et Saka, le kaolin de la région d' Aegean (Turquie) est soumis à un traitement avec du plasma froide. Le but de ces traitements et de voir l'effet de ce traitement sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. L'étude est accomplie en étudiant l'influence de différents paramètres, dont le temps de traitement, la concentration initiale du colorant et le pH initial de la solution. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption a été considérablement améliorée après 15 min de traitement, elle passe de 19.60 jusqu'à 51 mg/g. L'étude cinétique montre que le processus obéit au modèle du pseudo second ordre, tandis que la modélisation de l'isotherme d'adsorption, indique qu'elle est mieux décrite par le modèle de Langmuir [29].

Dans l'étude réalisée par Gao et al, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène d'un kaolin issu de la région de la Mongolie intérieure (Chine) a été considérablement améliorée. Le kaolin est soumis à de différents traitements à savoir : calcination à 800°C pendant 8h, activation acide à 90°C et enfin imprégnation dans une solution contenant des nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO})_3$ et d'urée. Le solide est filtré, séché et enfin calciné à 200°C. La caractérisation du matériau obtenu confirme la formation de nanoparticule de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, avec une amélioration de la surface spécifique ($99\text{m}^2/\text{g}$). L'efficacité du matériau pour l'élimination du bleu de méthylène a été trouvée meilleure que celle du kaolin brut, elle atteint 50mg/g. L'étude de la cinétique indique que cette dernière est parfaitement décrite par le modèle du pseudo second ordre, alors que l'étude de l'équilibre confirme que le modèle de Langmuir décrit bien l'isotherme d'adsorption [30].

On trouve également une autre étude réalisée par les mêmes auteurs et en utilisant le même kaolin dans laquelle, le kaolin est soumis à une activation acide directe, sans passer par

l'étape de la calcination en utilisant de l'acide sulfurique concentré. L'activation est effectuée à différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 250°C et à des différents temps de contact. Ils ont trouvé qu'après une activation pendant 30 min à une température de 200°C, que la surface spécifique et la porosité du kaolin brut passent respectivement de 13.6 à 257.8 m²/g et de 0.045 cm³/g jusqu'à 0.25 cm³/g. Les auteurs ont également étudié l'amélioration apportée à la capacité d'adsorption du bleu de méthylène après activation et ils ont trouvé que sa capacité maximale atteint 101.5 mg/g. L'étude de l'influence du pH de la solution indique que la rétention du colorant est favorisée en milieu basique. La cinétique d'adsorption est soumise au modèle du pseudo second ordre, tandis que l'isotherme peut être décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les auteurs ont rapporté aussi que le processus est endothermique, spontané et de nature physique [31].

En ce qui concerne l'adsorption des métaux lourds par le kaolin, on peut citer quelques travaux :

-Wang et al ont rapporté que la calcination suivie d'une activation acide du kaolin conduit à une augmentation considérable de sa capacité de rétention des cations d'uranium (VI). En effet elle atteint une valeur de 3.42mg/g. L'étude cinétique prouve que le modèle du pseudo second ordre décrit parfaitement le processus d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir. Les auteurs rapportent aussi que le processus est endothermique spontané, de nature physique et accompagné d'une augmentation du désordre [32].

-Yavuz et al prouvent que la kaolinite d'Usak (Turquie) montre une affinité vis à vis le cuivre, le nickel, le cobalt et le manganèse. La capacité de rétention varie dans l'ordre décroissant suivant : Cu⁺² (10.787mg/g) > Ni⁺² (1.669mg/g) > Co⁺² (0.919 mg/g) > Mn⁺² (0.446mg/g). Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique révèle que le processus est endothermique favorisé aux hautes températures [33].

L'étude réalisée par K.Bhattacharay et S.S.Gupta rapportent que la kaolinite commerciale KGa-1b peut être utilisée comme adsorbant pour les cations Fe⁺³, Co⁺² et Ni⁺². L'étude de l'effet des différents paramètres indique que le taux de rétention de ces métaux augmente avec l'augmentation du pH initial, jusqu'à où la précipitation des hydroxydes métalliques devienne le phénomène dominant. Pour une concentration initiale de 50 mg/L pour les trois métaux, le temps d'équilibre est de 180 min. La cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle du pseudo second ordre. L'élaboration du modèle de Langmuir permet d'évaluer la capacité d'adsorption pour le Fe⁺³, Co⁺² et Ni⁺² qui est

respectivement égale à 11.2 , 11 et 10 mg/g. Le modèle cinétique du pseudo second ordre décrit par excellence la cinétique d'adsorption de ces trois métaux. Les auteurs ont trouvés aussi d'après l'étude thermodynamique que l'adsorption du Fe^{+3} et Ni^{+2} est endothermique, ceci n'est pas le cas du Co^{+2} , car le processus a été trouvé exothermique [34].

Mais l'application du kaolin comme catalyseur dans les réactions catalytique d'oxydation par voie humide du phénol et de ces dérivées reste très limitée. Ceci donne de l'importance à notre étude.

On cite l'étude effectuée par Khanikar et K.G.Bhattacharyya, qui ont utilisé un catalyseur à base de cuivre supporté sur de la kaolinite pour la dégradation du 2-chlorophénol, 4-chlorophénol et 2,4-dichlorophénol. Ils constatent que le taux de conversion croît avec l'augmentation de la température et de la quantité du peroxyde d'hydrogène. La conversion est favorisée aux pH compris entre 2 et 3. L'étude cinétique révèle que la dégradation suit le modèle du premier ordre pour les trois composés. L'énergie d'activation est trouvée respectivement égale à 32.98, 43.54 et 87.34 kJ/mole pour le 2-CP, le 4-CP et le 2,4-CP. En ce qui concerne la lixiviation du cuivre elle reste inférieure à 1.5ppm même pour des pH acides [35].

On note que cette étude n'a pas évoqué le taux d'abattement du COT, qui est un paramètre essentiel afin d'estimer la capacité du catalyseur à minéraliser les différents intermédiaires formés.

VI.2. Bentonite et Montmorillonite

VI.2.1. Définition

D'après Grim et Guven le terme bentonite est utilisé pour n'importe quelle argile prédominée par le groupe des smectites. Elles sont issues de l'altération et de la transformation hydrothermale des cendres et des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats unis). Les bentonites contiennent au moins 75% de montmorillonite avec la présence d'autres minéraux qui sont principalement la kaolinite, l'illite, le gypse et les carbonates. [36].

VI.2.2. Structure et propriétés

Les feuillets sont de type 2 : 1. Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique encadrée de deux couches tétraédriques. La seconde couche tétraédrique est renversée par rapport à la première. Les forces de liaisons entre les feuillets sont faibles dues à l'opposition

des atomes d'oxygènes basaux [37]. La présence de substitutions isomorphiques d'atomes moins chargés dans le réseau (par exemple Al^{+3} à la place de Si^{+4} en couche tétraédrique ou Mg^{+2} à la place d' Al^{+3} en couche octaédrique) génère une charge négative du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations échangeables qui se localisent entre les feuillets et assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble. Les propriétés de gonflement l'eau de ces structures résultent principalement des interactions des cations interfoliaires avec les molécules d'eau. En pénétrant dans l'espace interfoliaire, ils provoquent un gonflement de la structure. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à designer ces argiles par le terme **argiles gonflantes** [2]. De ce fait Il est possible d'augmenter la distance basale d'une montmorillonite en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique et/ou inorganique [5].

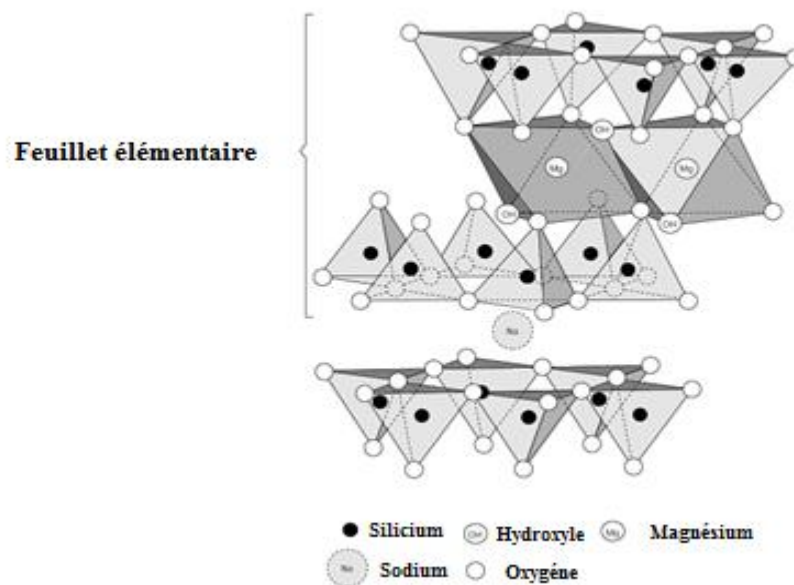


Fig I. 10 Structure de la montmorillonite [35].

La montmorillonite est caractérisée par une CEC élevée elle est de l'ordre de 60-100 meq/100g d'argile.

Selon la littérature, l'entre-couche d'une montmorillonite représente le milieu réactionnel impliqué dans : (i) les réactions catalytiques, (ii) les phénomènes d'hydratation, de gonflement et d'intercalation [38].

VI.2.3. Gisements en Algérie

En Algérie, les gisements les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie. En relève en particulier de la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), 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. Les argiles bentoniques du gisement de M'zila ont été exploitées au moyen d'une quinzaine de carrières, dont quelques-unes sont encore en production. La production annuelle est estimée à 20000 tonnes. En ce qui concerne le gisement de Hammam Boughrara, ce dernier est exploité au moyen de plusieurs carrières dont les plus importantes sont celles de Roussel I, Dar Mbarek et RM. La production mensuelle de l'unité de Maghnia s'élève à 1450 tonnes [39,40].

Ces bentonites brutes doivent être soumises à certains traitements adaptés aux exigences de leurs utilisations, les traitements les plus courants sont ; la transformation des bentonites calciques en sodiques, l'activation acide et le pontage avec des agents organiques et/ou inorganiques [4].

VI.2.4. Application de la montmorillonite dans les réactions d'oxydation par voie humide

Peu de travaux ont étudié l'utilisation de la montmorillonite sous sa forme sodique sans avoir recours au pontage par différents polycations, pour la préparation des catalyseurs utilisés dans les réactions d'OCVH des composés organiques. A titre d'exemple, on cite les deux recherches suivantes :

N.K.Daud et al ont étudié la dégradation du rouge acide par le procédé fenton en utilisant un catalyseur du fer supporté sur la montmorillonite commerciale MK10 (Fe-MK10). Le catalyseur est préparé par imprégnation de la MK10 dans une solution contenant des nitrates de fer. La calcination est effectuée à une température de 500°C pendant 4h. Les auteurs indiquent que la DRX montre bien l'apparition des pics caractéristique du Fe₂O₃. Ce résultat est conforme aussi avec l'analyse EDAX, qui indique une augmentation du pourcentage du fer de 8.26 à 8.48%. Ils ont également trouvé, que la MK10 après l'imprégnation garde une grande surface spécifique (185 m²/g). L'étude de l'influence des différents paramètres sur la dégradation du colorant, montre qu'un taux de décoloration de 99% d'une solution contenant 50mg/L du colorant est atteint, en opérant avec les conditions optimales (0.14% de fer, 5g/L du catalyseur, pH=2.5 et 16.2 mM d'H₂O₂). Les auteurs ont également rapporté que la lixiviation du fer en fin de réaction reste inférieure à 5mg/L [41].

La même montmorillonite K10 a été utilisée par Khanikar et Bhattacharya, pour la préparation d'un catalyseur à base de cuivre. Le catalyseur est préparé par imprégnation de la MK10, dans une solution des nitrates de cuivre pendant un temps de 60min. La calcination est réalisée à une température de 450°C pendant 6h. Les auteurs ont choisi 3 polluants : 2-CP, 4-CP et 2,4-CP. Cette étude montre que le catalyseur préparé possède une très bonne surface spécifique (481 m²/g). En outre l'analyse par DRX montre qu'il y avait une modification dans

la structure du MK10 due à l'intrusion des cations Cu^{+2} dans sa structure. L'étude de l'activité catalytique révèle que la conversion des trois composés est favorisée aux des pH acides (2-3) et à des hautes températures. Ils ont également remarqué que l'utilisation des doses en catalyseur supérieures à 0.4g/L, n'a aucun effet bénéfique sur le taux de conversion. Les auteurs montrent que la dégradation des trois composés obéit à une cinétique du premier ordre. Ils ont constaté aussi que les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la température. La mesure de la lixiviation du fer à un pH de 2 indique que sa concentration reste toujours inférieure à 1.5 mg/L [35].

VI.2.5. Les argiles pontées

Dans ces dernières années les argiles pontées (PILCs : pillared Interlayerd Clays) ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Dans son livre « Handbook of Clay Science » publié en 2006 Bergaya a consacré un chapitre pour cette classe de solides, un peu plus loin, l'an 2010 marque la publication d'un livre intitulé "Pillared Clays and Related Catalysts" qui est consacré seulement à l'étude des argiles pontées, dans cet ouvrage plus de 3500 articles et 390 brevets ont été cités. Les argiles pontées sont de plus en plus utilisées dans le domaine de la catalyse, avec 30 publications par année, elles sont utilisées principalement dans les réactions d'oxydation, de synthèse pétrochimique et des réactions de réduction catalytique des NO_x [3].

a) Préparation des argiles pontées

Les argiles pontées ou argiles à piliers d'oxydes métalliques, sont obtenues à partir d'une argile du groupe des smectites en suivant trois étapes :

1-polymérisation des cations polyvalents (Al^{+3} , Ga^{+3} , Zr^{+4} , Fe^{+3} et Cr^{+3}) pour engendrer un polycation. Dans le cas de l'aluminium, le polycation $[\text{AlAl}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$ nommé aussi cation de Keggin est obtenu en titrant une solution de AlCl_3 par une base (NaOH ou Na_2CO_3) jusqu'à un rapport OH/Al^{+3} de 2-2.2. Dans le cas du gallium avec un rapport $\text{Ga} : \text{Al} = 1 : 12$ on obtient le polycation $[\text{GaAl}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$. Dans la littérature plusieurs éléments ont été incorporés avec l'aluminium pour donner naissance à des polycations mixtes. Plusieurs facteurs influencent la formation de ce polycation ; dont les principaux sont : la nature et la concentration initiale des réactifs, le degré d'hydrolyse (le rapport OH/Al), la vitesse d'ajout des réactifs, le pH, la température et enfin le temps de murissement.

2-Intercallation du polycation dans l'espace interfoliaire par substitution des cations échangeables. Cette étape peut être réalisée dans un milieu dilué par addition lente de la solution pontante à une solution diluée de l'argile préparée préalablement [42].

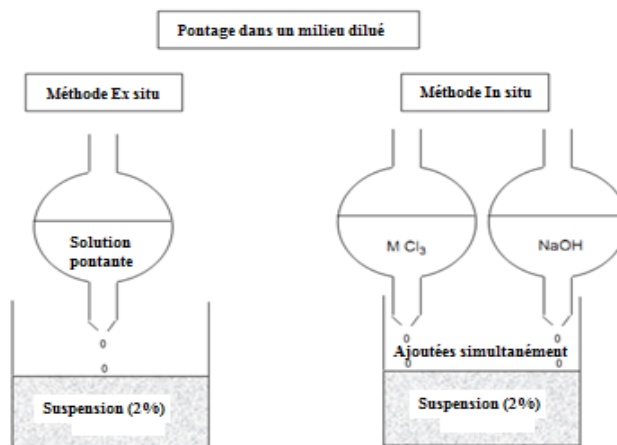


Fig I. 11 Pontage dans un milieu dilué [31].

Malgré la réussite de l'intercalation du polycation en milieu dilué, la réalisation industrielle n'est pas possible, cela est dû essentiellement aux grands volumes des réactifs à manipuler. Pour cela des travaux ont été penchés sur l'intercalation en utilisant l'argile sous forme d'une poudre ou bien sous forme d'une suspension concentrée [31].

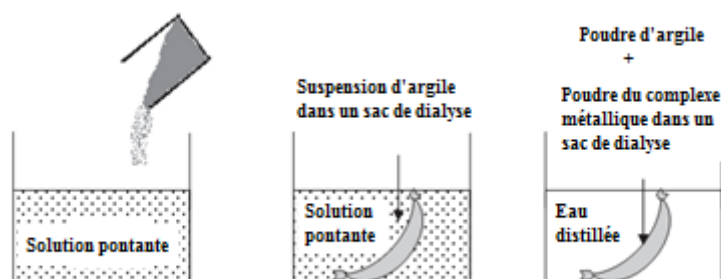


Fig I. 12 Pontage dans un milieu concentré [42].

3-La calcination du solide à une température modérée. Cette étape est nécessaire car le solide obtenu après la deuxième étape appelé **argile intercalée** est métastable comme le polycation lui-même, alors que la calcination transforme le polycation en phase stable appelée **pilier** et dans ce cas le solide obtenu est appelé **argile pontée**.

Plusieurs travaux ont montré qu'il ya une amélioration considérable de la distance basale (d_{001}), à titre d'exemple lors du pontage d'une smectite par l'aluminium on obtient un d_{001} égal à 1,8nm. Cependant, le pontage par le titane engendre le plus grand espacement stable, qui peut atteindre 2.8 nm à 700°C [90].

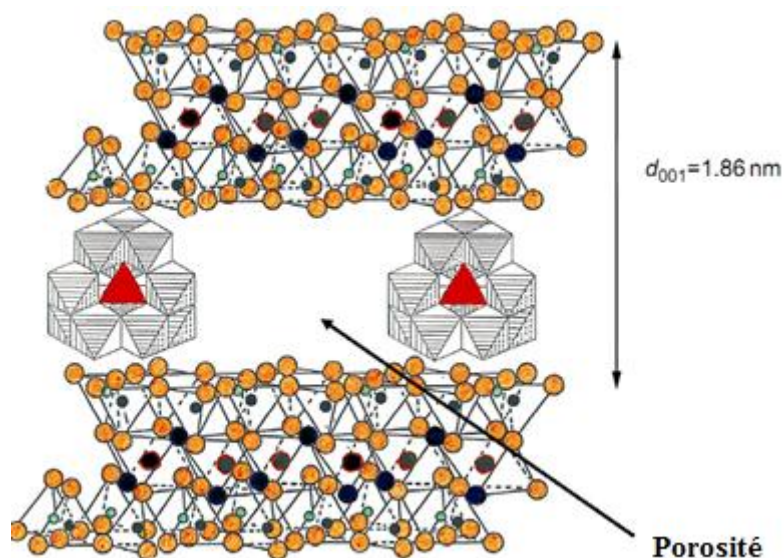


Fig I. 13 Structure d'une argile pontée par l'aluminium [42, 43].

b) Application des argiles pontées dans les réactions d'oxydation

Parmi les supports utilisés dans les réactions d'oxydation en phase liquide, les argiles pontées représentent environ 7%, alors que les solides les plus utilisés sont la silice, les zéolites et les alumines. Cependant l'utilisation des argiles pontées en réactions d'oxydation a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. La montmorillonite reste de loin la plus utilisée pour leurs préparations, elle représente environ 80% de la totalité des argiles utilisées. En premier degré le fer est l'élément de transition le plus utilisé comme phase active, les autres métaux sont le cuivre, le titan et le chrome [50].

A titre d'exemple on mentionne les recherches suivantes :

C.B.Molina et al ont étudié l'application de quatre types d'argile pontées mixtes à base d'aluminium et (Al-PC) de zirconium (Zr-PC), d'aluminium -fer (Al/Fe-PC) ou de zirconium -fer (Zr/Fe-PC) dans la réaction d'OCVH du phénol. L'étude a été effectuée dans un réacteur fermé à une température de 25°C et à un pH égal à 3. La concentration initiale en phénol est de 2000 mg/L. L'étude montre que l'intrusion du fer a considérablement amélioré les performances catalytiques ; du faite que le taux de conversion est de 100% avec un taux d'abattement important du COT (supérieurs à 50%). Les auteurs ont aussi constaté qu'à la fin de réaction les principales intermédiaires sont des acides carboxyliques de courte chaine, ces derniers ne présentent aucune toxicité. Les auteurs ont trouvé que les énergies d'activation de décomposition d'H₂O₂ pour les catalyseurs Al/Fe-PC et Zr/Fe-PC sont respectivement 37 et 60 kJ/mol. L'étude de la stabilité du catalyseur indique que la quantité du fer dissout dans le

milieu réactionnel est négligeable, seulement 2% pour le Zr/Fe-PC et 1% pour le Al/Fe-PC [44].

J.Carriazo et al rapportent qu'une bentonite d'origine colombienne pontée avec l'aluminium et le fer (Al-Fe), l'aluminium et le cérium (Al-Ce) ou l'aluminium le cérium et le fer, présentent des performances catalytiques remarquables. Les réactions sont opérées à une température de 25°C, sous pression atmosphérique, en prenant 100 mL d'une solution contenant 50 mg/L du phénol. La masse du catalyseur est de 0.5g. Les tests catalytiques indiquent que le taux de conversion du phénol est de 100% pour tous les catalyseurs préparés, avec un taux d'abattement significatif qui dépasse les 30%. En terme de stabilité, les auteurs ont trouvé que la lixiviation de la phase active est négligeable (< 0.3 ppm). Il est à noter que les intermédiaires formés au cours des réactions n'ont pas été identifiés [45].

S.Zhou et al ont étudié l'oxydation du 4-CP par une bentonite sodique pontée avec l'aluminium et le fer (Al-Fe), l'aluminium et le cuivre (Al-Cu) et l'aluminium, le fer et le cuivre (Al-Fe-Cu). Les réactions sont effectuées en système batch, en mettant en contact 150 mL d'une solution contenant 2.76 mM du 4-CP, avec 0.15g du catalyseur et en ajoutant 5.44 mmol d'H₂O₂. La température est maintenue à 40°C. Ils ont étudié l'effet des températures de calcination sur l'activité catalytique. Ils ont trouvé que les températures optimales sont 200°C pour le Al-Fe et 500°C pour Al-Cu. D'après les résultats, ils ont obtenu un taux de conversion de 100% avec un taux d'abattement du COT de 72% avec le Al-Fe(200). Cependant le catalyseur Al-Cu(500) présente moins de performances (un taux d'abattement du COT égal à 58%) [46].

F.Tomul a étudié les propriétés adsorbantes et catalytiques d'une bentonite pontée avec le fer et chrome (Fe/Cr bentonite). L'auteur a effectué le pontage avec différents rapports molaires (Fe/Cr). La température de calcination est de 350°C. Les propriétés adsorbantes des catalyseurs ont été évaluées en utilisant trois gaz : N₂, CO₂ et H₂. Les résultats montrent que le pontage avec un rapport Fe/Cr de 1/9 donne le meilleur adsorbant pour le CO₂ et l'H₂. En outre l'évaluation de l'activité catalytique pour l'oxydation du phénol indique que le même catalyseur présente les meilleurs performances catalytiques ; en effet, un taux de conversion de 100% est atteint après 4h de réaction (30°C, pH=3.7 m_{cat}=5g/L) . L'auteur n'a pas mentionné l'évolution du taux d'abattement du COT au cours des réactions [47].

Dans le même cadre de la réaction d'OCVH du phénol, le même auteur a étudié les performances catalytiques en utilisant une bentonite pontée par le fer et le chrome, préparée par trois méthodes différentes. Les tests catalytiques ont été conduits dans un système en mettant en contact 0.5g du catalyseur avec une solution contenant 50 mg/L du phénol. Le peroxyde

d'hydrogène est injecté en continu avec un débit de 0.2 mmol/h. L'auteur rapporte que la conversion atteint les 100% pour tous les catalyseurs, avec un taux d'abattement du COT relativement élevé (53% à 60°C). L'analyse des intermédiaires formés, confirme qu'en fin de réaction il y a disparition des composés aromatiques présentant une toxicité élevée. Cependant, il est observé que quelques acides carboxyliques à courte chaîne persistent en fin des réactions (acide formique et oxalique). Il est à noter que les concentrations en fer et en chrome en fin de réaction restent respectivement inférieures à 0.71 et à 1.13 mg/L [48].

Pour l'OCVH des colorants, on peut citer l'étude réalisée par H.Gao et al qui ont étudiés l'oxydation de l'orange acide II, sur une série de catalyseurs à base de nickel supportés sur une argile pontée avec d'aluminium et du fer. Ils ont trouvé que l'intrusion du nickel a considérablement amélioré l'activité catalytique. Cette dernière est fortement dépendante de plusieurs paramètres à savoir, les propriétés texturales, le pourcentage du nickel et la température de calcination [49].

M.Kurian et S.Sugunan ont étudiés l'OCVH du phénol sur une série de catalyseurs supportés aux plusieurs métaux de transition (V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Le support utilisé est une bentonite pontée avec l'aluminium et le fer. Les auteurs rapportent que les propriétés texturales de la montmorillonite ont été considérablement améliorées, car il a été observé une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux pour tous les catalyseurs. D'après les tests catalytiques les auteurs indiquent que les catalyseurs préparés possèdent une bonne activité, puisqu'ils obtiennent un taux de conversion proche des 80% après 45min. L'étude de l'influence de différents paramètres montre que l'activité dépend du temps de la réaction, de la température, de la quantité du H₂O₂ utilisée et aussi de la nature du solvant [50].

En ce qui concerne l'oxydation du CO, de nombreux types de catalyseurs ont été étudiés. Ces catalyseurs sont généralement des oxydes mixtes à l'état massique ou supporté [51-54].

On peut citer l'étude réalisée par F.Tomul et S.Balci, dans laquelle une bentonite calcique de la région d'Hancili (Turquie), est soumise à un pontage avec l'aluminium et/ou le chrome avec différents rapport molaires Al/Cr. Les catalyseurs préparés sont (Al-PILC, Cr/Al-PILC(0.33), Cr/Al-PILC(3), Cr-PILC. Ils ont trouvé que le meilleur catalyseur est celui préparé avec un rapport Al/Cr=0.33. Le taux de conversion du CO était de 79% à 300°C, alors qu'avec le catalyseur Al-PILC on atteint seulement 53% à 465°C. Ils ont aussi conclu que l'intrusion du chrome a amélioré l'activité catalytique car il apporte plus de sites de Bronsted et de Lewis. Ils ont aussi attribué cette meilleure activité aux propriétés texturales puisque sa surface spécifique et son volume microporeux sont améliorés [55].

Section B : Phénomènes d'adsorption.

I. Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases souvent gaz-solide ou liquide solide. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase absorbante, il y a absorption [56]. Ce phénomène provient de l'existence à la surface du solide de forces non compensées, ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II. Types d'adsorption

II.1. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce type il y a formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible et produisant une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, sauf les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption est relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. La chimisorption se trouve dans la pluparts des réactions comme étape intermédiaire de la réaction catalytique, l'identification et la connaissance du comportement des espèces chimisorbées, sont directement impliquées dans la connaissance de la catalyse hétérogène. La chimisorption est liée aux défauts locaux de la structure atomique du solide, et le nombre de sites de chimisorption est beaucoup plus faible que celui de physisorption [57].

II.2.L'adsorption physique (physisorption)

Elle se produit à basse température, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches, avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté et la surface du solide sont assurées par des forces électrostatiques résultantes des forces d'interactions entre les nuages électroniques des particules et les atomes de surfaces. Ces forces à longue distance sont de type Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leurs distribution [57, 58].

III. Cinétique d'adsorption

III.1. Description du mécanisme de l'adsorption

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs stades qui sont :

1-La diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2-La diffusion externe, au cours de laquelle le soluté se propage à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.

3-La diffusion intraparticulaire, où les molécules se diffusent à travers des réseaux de micropores.

4-La cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie, ils sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide dans le cas d'une physisorption et par conséquent la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport [59].

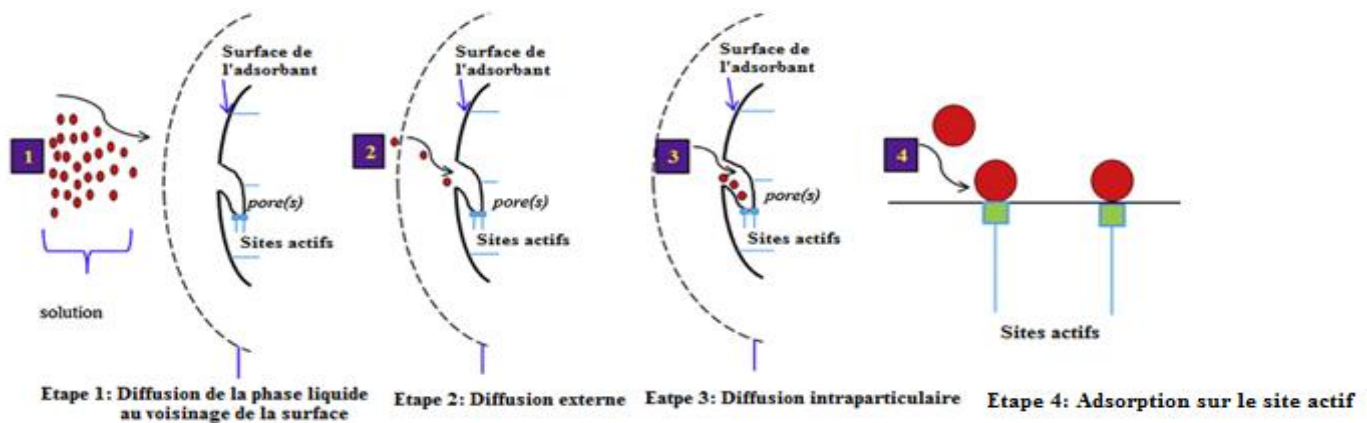


Fig I. 14 Différentes étapes de l'adsorption [59].

III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Durant la dernière décennie, plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour interpréter les données de l'adsorption. Ces modèles peuvent être divisés en deux catégories : modèles d'adsorption de réaction et modèles d'adsorption de diffusion. Tous les deux sont utilisés pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, cependant les modèles de diffusion sont construits sur la base d'existence de trois étapes : diffusion à travers le film

entourant les particules de l'adsorbant c'est la diffusion externe, diffusion le long des pores de l'adsorbant, c'est la diffusion intraparticulaire et en fin l'étape d'adsorption et de désorption entre l'adsorbat et les sites actifs. Cependant les modèles cinétiques d'adsorption de réaction sont d'origine de la cinétique des réactions chimiques [60].

III.2.1. Modèles cinétiques d'adsorption de réaction

Différents modèles ont été ainsi développés, chacun avec ses hypothèses et dont la plupart ont négligés la réaction de désorption [61].

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, pour décrire l'adsorption de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur le charbon, il est donné par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

avec q_e et q_t sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t exprimées en (mg/g). k_1 représente la constante de vitesse du modèle cinétique exprimée en (min^{-1}). En intégrant l'équation (1) avec les conditions limites à $t=0$ $q_t=0$ et à $t=t$ $q_t=q_t$ on obtient l'équation (2) :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t \quad (2)$$

L'équation (2) peut être arrangée sous la forme :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Pour distinguer l'équation cinétique basée sur les capacités d'adsorption de celle basée sur la concentration, l'équation du premier ordre de Lagergren est appelée équation de pseudo premier ordre. Pour trouver la constante k_1 il suffit de tracer $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t [62].

- **Modèle cinétique du pseudo second ordre**

En 1995 Ho a décrit la cinétique d'adsorption des cations Cu^{+2} sur une biomasse, la liaison chimique entre les cations divalents et les groupements fonctionnels, sont responsables de la capacité d'échange cationique. Le formalisme de ce modèle est donné par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

k_{p2} représente la constante de vitesse du modèle pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (1) aux conditions limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ donne la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

La constante k_{p2} peut être déterminée expérimentalement par le tracé de t/q_t en fonction de t . Ce modèle cinétique a été largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux, des colorants, des herbicides, des huiles et de matières organiques à partir des solutions aqueuses [63,64].

III.2.2. Modèles cinétiques de diffusion

Comme nous avons déjà vu auparavant, l'adsorption d'un polluant sur un adsorbant est gouvernée par plusieurs étapes. Si on considère que l'étape de réaction est souvent rapide, la cinétique d'adsorption est souvent contrôlée par la diffusion à travers le film liquide ou la diffusion intraparticulaire. Ce type de modèles est principalement destiné à la description des processus de diffusion à travers le film liquide et à celui de diffusion intraparticulaire, alors que l'adsorption est souvent contrôlée par l'un de ces deux processus [65].

- **Le modèle de Webber-Morris**

Le mécanisme d'adsorption comprend plusieurs étapes, dont l'efficacité du processus est déterminée par l'étape la plus lente.. Dans un système fermé la diffusion intraparticulaire peut être l'étape limitante. Webber et Morris ont trouvé que la quantité adsorbée est proportionnelle à $t^{1/2}$ plutôt qu'avec le temps de contact t , le modèle est représenté par l'équation :

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C$$

k_{int} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, en ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), C : constante (mg/g).

Si la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante de l'adsorption la représentation graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite qui passe par l'origine. Par contre, si le processus est aussi contrôlé par la diffusion à travers le film liquide, la droite ne passe pas par l'origine [66].

IV. Equilibre d'adsorption en phase liquide

Plusieurs auteurs ont proposé, des modèles théoriques et empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e), et la concentration sous laquelle elle a eu lieu C_e . Il s'agit d'une relation non cinétique $q_e = f(C_e)$. Sachant que le phénomène d'adsorption dépend fortement de la température ; l'étude du système à l'équilibre à température constante, est appelé isotherme d'adsorption que l'on nomme isotherme. La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation [67] :

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e)$$

q_e : quantité adsorbée (mg/g), V : volume de la solution en (L), m : masse de l'adsorbant (g), C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L), C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

IV.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Les isothermes d'adsorption sur des solides ont été classées par Gilles et al, en quatre principales classes, pour les différents solutés à solubilité limitée [68, 69].

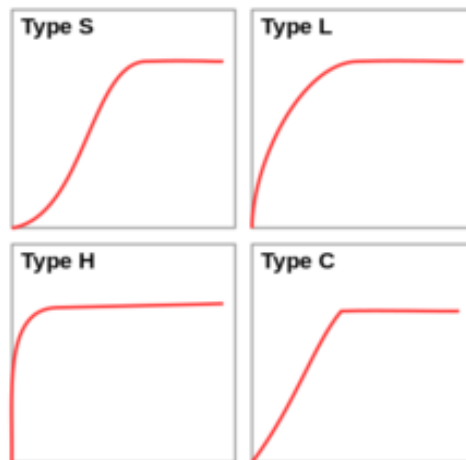


Fig I. 15 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al [69].

✚ Les isothermes de type S

On obtient des courbes de types S lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. Lorsque la quantité adsorbée croît, l'adsorption devient progressivement plus facile, cela est dû à l'effet de synergie coopératif, car les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est

favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. C'est le cas de l'adsorption des composés organiques non polaires sur des argiles [58].

Les isothermes de type L

Cette classe d'isothermes est de type de Langmuir. Ils sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le taux de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [58].

Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. La partie initiale est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, ce phénomène se produit lorsque les interactions sont très fortes entre les molécules adsorbées et la surface du solide [58].

Les isothermes de type C

Les isothermes prennent la forme d'une droite qui passe par l'origine, cette classe caractérisée par une partition constante entre la solution et l'adsorbant, le rapport $(q_e/C_e) K_d$ reste constant, appelé coefficient de distribution K_d [58, 70].

IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé ; des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat retenue et la concentration sur laquelle a eu lieu. Nous allons citer les quatre modèles avec lesquels, nous avons étudié l'équilibre d'adsorption dans la partie expérimentale.

IV.2.1. Modèle de Langmuir

Langmuir considère qu'à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées, l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement, ces sites ne peuvent complexer qu'une seule molécule du soluté (adsorption monocouche) avec absence d'effets d'interactions latérales et d'encombrements stériques entre les molécules adsorbées. La surface de l'adsorbant est considérée homogène et il n'y a pas de migration du soluté le long de la surface du solide.

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation suivante [71] :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

L'une des cinq formes linéaire de l'équation (1) est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g), K_L : constante de Langmuir (mg/L), C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

Pour déterminer les constantes K_L et q_m il suffit de tracer $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ [72].

On peut également utiliser le paramètre d'équilibre, R_L pour évaluer la qualité de l'adsorption [17, 72] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

On distingue les cas suivants : $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible, $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable, $R_L > 1$ l'adsorption est défavorable et $R_L = 1$ l'adsorption est linéaire.

IV.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur le solide et la concentration de composé restant en solution. Le modèle est appliqué dans de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouches avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce modèle on suppose que durant l'adsorption les phénomènes suivants s'opèrent :

- La formation de multicouches d'adsorbant.
- Une distribution non uniforme, sur une surface hétérogène de l'affinité adsorbant/adsorbant ainsi que de la chaleur d'adsorption.

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

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), K_F : constante d'équilibre elle représente l'affinité du solide pour le composé ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$) et C_e : concentration de composé en solution à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de l'équation (1), donne la forme suivante [73] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2)$$

La valeur de l'exposante n donne une indication si l'adsorption est favorable :

$n=2-10$ bonne adsorption, $n=1-2$ adsorption modéré à difficile ; $n<1$ mauvaise adsorption [74, 75].

IV.2.3. Modèle d'Elovich

Au cours d'une chimisorption d'un gaz sur la surface d'un solide, sans avoir lieu à une désorption, la vitesse diminue avec le temps, cette diminution est due à une augmentation du taux de recouvrement. Parmi les modèles utilisés pour décrire la chimisorption le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utiles. Il est représenté par l'équation suivante : [76]

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (1)$$

l'équation (1) peut être arrangée sous la forme linéaire suivante :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \left(-\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(K_E \cdot q_m) \quad (2)$$

q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbat à l'équilibre (mg/g), K_E : constante d'Elovich (L/mg), C_e : concentration de composé en solution à l'équilibre (mg/L) et q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g).

La tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e permet d'atteindre q_m et K_E

IV.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas appel à l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme dans le cas du modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Le modèle est donné par l'équation (1) [77] :

$$q_e = q_{DR} \cdot \exp\left(-B_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (1)$$

La forme linéaire de l'équation (1) est :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B_{DR} \varepsilon^2 \quad (2)$$

ε : représente le potentiel de Polanyi.

$$\varepsilon = \left(RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right)^2$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 permet de déduire les valeurs de B_{DR} et q_{DR} .

En connaissant la valeur de la constante B_{DR} on peut calculer l'énergie E de l'adsorption, qui représente l'énergie libre au transfert d'une mole de soluté de l'infinie jusqu'à la surface du solide, cette énergie peut être calculée par la formule suivante [77] :

$$E = (-2B_{DR})^{-0.5}$$

R : constante des gaz parfaits (J/K.mole), T : température absolue (K), C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/g), B_{DR} : constante d'équilibre associée à l'énergie d'adsorption ($\text{mole}^2/\text{kJ}^2$), q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g), q_{DR} : constante du modèle (mg/g) et E : énergie d'adsorption (kJ/mole) [75].

V. Approche thermodynamique

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et celle d'une désorption. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique ΔS qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [61] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

On peut aussi exprimer la variation de l'enthalpie libre en fonction de la variation de l'enthalpie libre standard par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(K_d) \quad (2)$$

Quand le système atteint l'équilibre on peut écrire :

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K_d) \quad (3)$$

Avec K_d représente le coefficient du partage et qui est déterminé par la relation :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Enfin, on obtient la relation d'Eyring à partir des équations (1) et (3) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [76, 77].

Il est à noter que pour des valeurs de ΔG^0 comprises entre -80 et 400 kJ/mol, le processus est considéré de nature chimique. Alors que pour des valeurs comprises entre 0 et -20 kJ/mol, le processus est considéré comme physique [78]

L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse k_2 qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. On constate expérimentalement que $\ln k_2$ est proportionnelle à $1/T$. La relation liant k_2 et T est de la forme :

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

L'équation (1) peut être écrite sous sa forme linéaire comme suit :

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (2)$$

On peut facilement estimer l'énergie d'activation en traçant $\ln k_2$ en fonction de $1/T$. [79, 80].

Section C : Généralités sur la catalyse hétérogène.

I. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est un solide qui possède la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible. Les composés initiaux et les produits constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies, il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment, la variation d'enthalpie libre standard, donc il ne modifie pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser [81, 82].

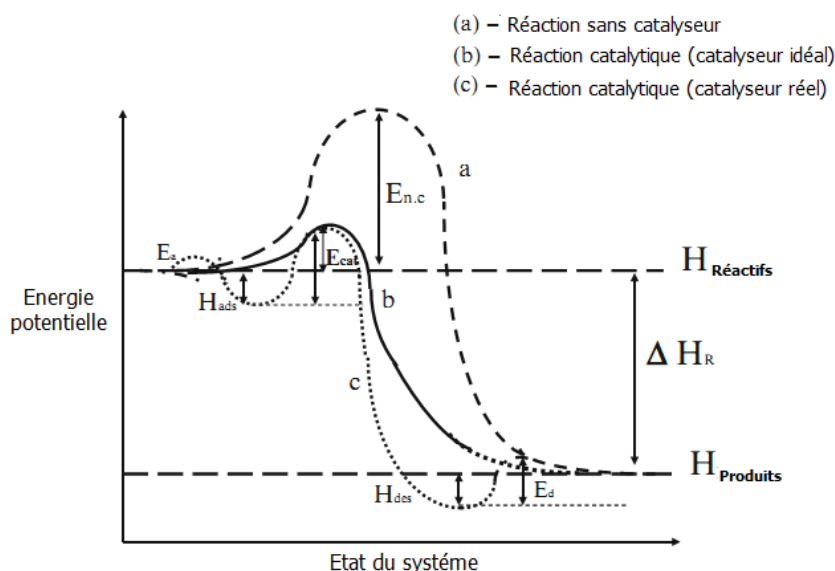


Fig I. 16 Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel exothermique [82].

II. Qualités d'un catalyseur

Les caractéristiques fondamentales d'un catalyseur sont l'activité, la sélectivité, la stabilité et la régénérabilité

II.1. L'activité

Cette propriété nous donne l'impression d'une grande productivité ou transformation de la matière première, au sein d'un réacteur relativement petit et à la présence d'un petit volume de catalyseur. Aussi on peut traduire la bonne activité par une grande conversion de la matière première sous des conditions modérées de température, car la stabilité et la sélectivité sont meilleures. On peut dire aussi que l'activité mesure comment sont rapide une ou plusieurs réactions à la présence d'un catalyseur [83, 84].

II.2. La sélectivité

La haute sélectivité d'un catalyseur donne un bon rendement en produits désirés en éliminant les réactions consécutives et compétitives, pour atteindre ce but il faut améliorer la texture du catalyseur de telle sorte à limiter la diffusion interne qui diminue la sélectivité surtout en cas des réactions consécutives. La sélectivité est exprimée en pourcentage par rapport à la fraction de réactif transformé [85].

II.3. La stabilité

Un catalyseur, qui possède une bonne stabilité change lentement au cours du temps sous les conditions d'usage et de régénération, puisque sur le plan pratique, il n'existe pas un catalyseur qui reste inaltéré au cours des réactions. La stabilité d'un catalyseur peut être influencée par :

- * La formation du coke.
- * les réactifs, les produits et les poisons qui peuvent attaquer les agents actifs ou le support du catalyseur.
- * la perte des agents actifs au cours des réactions.
- * grossissement ou regroupement des cristallites déposées sur le support, qui peut provoquer une perte de solubilité [84].

II.4. La régénérabilité

Sur le plan pratique il n'existe pas un catalyseur idéal c.à.d. qui reste inchangeable au cours de son utilisation, tous les catalyseurs vieillissent et lorsque la sélectivité et l'activité deviennent insuffisantes, la régénération est fortement recommandée pour rendre au catalyseur toutes ou une partie de ces propriétés [86]

III. Différentes étapes de l'acte catalytique

En catalyse hétérogène, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte sept étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. Ces étapes sont :

- 1-diffusion externe des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain du catalyseur.
- 2- diffusion interne des réactifs à travers les pores du catalyseur.
- 3- adsorption des réactifs.
- 4-Interaction entre réactifs adsorbés à la surface.
- 5-désorption des produits de réaction.

6-diffusion interne des produits.

7-diffusion externe des produits.

L'ensemble de ces étapes détermine la cinétique de la réaction. On distingue une cinétique physique déterminée par les étapes (1), (2), (6) et (7) et la cinétique chimique déterminée par les étapes de chimisorption (3), (4) et (5).

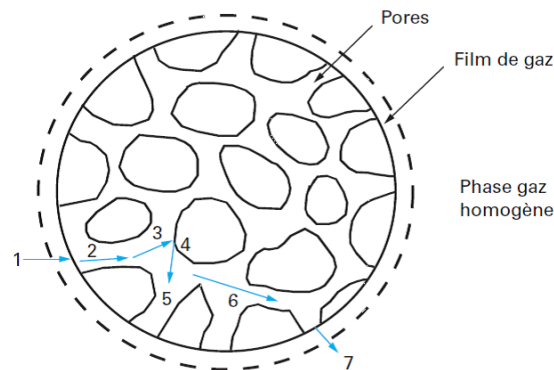


Fig I. 17 Principales étapes d'une réaction en catalyse hétérogène [87].

III.1. Transfert des réactifs vers la surface du solide

. Un courant de diffusion s'établit au voisinage de l'interface solide-fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface du catalyseur est régi par la loi de Fick. On parle aussi d'une adsorption externe mais à travers le film liquide entourant le grain du catalyseur, le grain du catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse, de molécules (réactifs, produits, diluants) que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain du catalyseur [88].

III.2. Diffusion interne des réactifs à travers les pores du catalyseur

L'accès des réactifs à l'intérieur des pores est réglé toujours par la diffusion, donc la concentration du réactif baisse de C_h à la valeur C au fur et à mesure que ce réactif pénètre dans le grain, mais la diminution de la concentration du réactif résulte aussi de la disparition de ce dernier par la réaction [88].

III.3. Adsorption des réactifs

Parvenus au voisinage de la surface catalytique les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner la naissance à de nouvelles espèces

chimiques plus réactives. Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [81, 88, 89]

III.3.1. Adsorption physique

Les forces qui sont à l'origine des énergies d'interaction telles que l'individualité des espèces en interaction soit conservée sont souvent désignées sous le nom de forces de Van der Waals. L'adsorption physique est peu énergétique et s'observe généralement aux basses températures et aboutit à un équilibre réversible rapidement établi [90]. Parmi ces forces on cite ceux de London, Debye, Keesom, et Lenard-Jones.

III.3.2. Adsorption chimique

Ce deuxième type d'adsorption possède, les mêmes caractéristiques qu'une véritable réaction chimique ; elle conduit à la formation de liaisons chimiques entre la surface du solide et la molécule adsorbée. Les enthalpies de chimisorption sont de l'ordre de 10-100 kcal / mol et donc du même ordre de grandeur que les liaisons chimiques [89, 91].

III.4. La transformation des espèces adsorbées

Il est très difficile de comprendre toutes les étapes d'une transformation catalytique mais on peut citer les principes suivants :

- *une étape élémentaire ne peut affecter qu'un nombre limité de liaisons.
- *une étape élémentaire passe par un état de transition et les calculs quantiques indiquent alors quelle est la géométrie la plus probable et quelle est l'énergie d'activation correspondante.
- *les réactions catalytiques mettant en jeu beaucoup d'espèces et l'étude faite dans cette partie est simple et rare sur le plan pratique.
- * une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

La catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre molécule et solide, et la compréhension de l'acte catalytique exige la connaissance de la structure superficielle du solide, les espèces adsorbées, les intermédiaires actifs, et les étapes élémentaires qui conduisent aux produits finaux [92].

III.5. La désorption des produits

Cette étape est le processus inverse de l'adsorption, elle répond aux mêmes lois.
-les produits de la réaction ne doivent pas être trop adsorbés sur le catalyseur sinon ils jouent le rôle d'un poison.

-dans une transformation par étapes consécutives où le produit recherché est un produit intermédiaire, il importe que ce produit se résorbe rapidement de façon à faciliter les dégradations ultérieures [92].

IV. Préparation des catalyseurs supportés

La préparation d'un catalyseur par imprégnation d'un support regroupe l'ensemble des opérations unitaires qui visent à disperser un agent actif sur un support inerte ou parfois possédant lui-même une activité catalytique. L'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur. La préparation de ces catalyseurs peut être généralement effectuée selon deux étapes :

-imprégnation et séchage.

-calcination et réduction [85, 86, 91].

IV.1. Imprégnation

L'imprégnation consiste à mettre en contact le support avec la solution du précurseur métallique soit par excès de solution ou par aspersion.

Les méthodes d'imprégnation sont nombreuses :

-La méthode d'immersion : dans cette technique le support est immergé dans une solution d'imprégnation agitée à une température constante pendant un temps allant d'une dizaine de minutes à plusieurs heures pour atteindre une homogénéité dans les pores. Cette méthode est utilisée pour préparer des catalyseurs de composition homogène. L'inconvénient de cette méthode réside du fait qu'une grande quantité de substance est perdue dans la solution restante après l'imprégnation. Pour éviter ce problème on fait recours à la méthode nommée « **incipient wetness** » qui consiste à mouiller graduellement la poudre du support par la solution précurseur jusqu'à ce que le mélange devienne légèrement collant ce qui nous indique que les pores du support sont remplis du liquide [84,91].

On peut également effectuer l'imprégnation sous vide c'est la méthode « **Vacuum pore impregnation** » le support est d'abord séché et placé sous vide pour vider les pores d'air, ensuite on ajoute au support un volume de précurseur équivalent au volume des pores. On peut arriver à charger les pores par l'agent actif en répétant l'opération plusieurs fois [84]

-La méthode de pulvérisation : Une solution de sels est pulvérisée sur le support, dans ce cas il n'y a pas de perte de la solution d'imprégnation, ce qui est important dans le cas de métaux nobles. Cette méthode est considérée comme économique, mais peu fiable pour obtenir une homogénéité parfaite [91].

-Imprégnation par échange ionique : Dans cette méthode l'échange est réalisé au cours de l'imprégnation du support par la solution d'un précurseur qui peut être anionique ou cationique. Les supports peuvent être des échangeurs cationiques ou anioniques. A titre d'exemple les précurseurs peuvent être des composés solubles simples (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, ou complexés dans lesquels le métal que l'on cherche à déposer peut être présent à l'état cationique ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_n^{+2}$ ou anionique (H_2PtCl_6) [88].

IV.2. Séchage

L'opération de séchage consiste à provoquer la cristallisation du précurseur dans les pores du support en sursaturant la solution, par évaporation simple. Cette étape est un passage obligatoire pour la production des catalyseurs. Elle provoque la cristallisation du précurseur à l'intérieur des pores du support. Il est à noter que dans le cas d'un séchage rapide, des petits cristaux sont obtenus avec une distribution uniforme dans les pores, en revanche lorsque l'évaporation est lente, le précurseur migre vers l'extrémité des pores et les cristaux s'accumulent à la surface du grain [88, 91].

IV.3. Calcination et réduction

La dernière étape dans la préparation des catalyseurs métalliques est la conversion du précurseur à l'état métallique. Dans un premier temps on effectue une calcination dans le but d'obtenir l'oxyde du métal qui est souvent facile à réduire. Dans le cas où la phase active est l'oxyde on s'arrête à la calcination [91].

Références bibliographiques

- [1] B. Velde, A.Meunier, The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks, Springer-Verlag, Berlin, (2008).
- [2] S. Maddi, I. Bihanic, P. Levitz, C. Baravian, L. Michot, P. Davidson, Propriétés cristal liquide des argiles gonflantes, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2007).
- [3] J. P. Humphrey , D. E. Boyd, Clay: Types, Properties and Uses, Nova Science Publishers, London (2011).
- [4] Omar Bouras, Thèse de Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau (2003), Université de Limoges. Thème : « Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ».
- [5] Lahcen Bouna, Thèse de Doctorat en Science et génie des matériaux (2012), Université de Toulouse. Thème : « Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine Par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants ».
- [6] Emna Errais, Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement (2011), Université de Strasbourg : « Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques ».
- [7] F. bergaya, B.K.G. Theng , G. Lagaly, Handbook of clay science, Elsevier, Oxford, (2013).
- [8] Benjamin Rotenberg, Thèse de doctorat en Matière condensée : Chimie et organisation, ED 388 (2007), Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Thème: « Modelisation multi-échelle du comportement de l'eau et des ions dans les argiles ».
- [9] Koffi Léon Konan, Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface (2006), Université de Limoges, Thème : « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium ».
- [10] Adel Benchabane, Thèse de doctorat en Mécanique des fluides (2006), Université de Louis Pasteur-Stasbourg, Thème : « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères ».
- [11] S.Ismadji, F.E.Soetaredjo, A.Ayucitra, Clay Materials for Environmental Remediation, Springer, London, (2015).
- [12] Clémentine Meiller, Thèse doctorat en Physique et Chimie des Matériaux (2013), Université Pierre et Marie Curie, Thème : « Étude Cristallochimique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la Déshydratation des smectites sur les suppressions dans les bassins Sédimentaires ».
- [13] Nevila Jozja, Thèse doctorat en Sciences des Matériaux (2003), Université Pierre et Marie Curie, Thème : « Étude de matériaux argileux albanais caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne ».
- [14] R.E. Grim, Clay mineralogy, McGraw-Hill Book Company, INC, New York, (1958).

- [15] E. Akiba, H. Hayakawa, S. Hayashi, R. Miyawaki, S. Tomura, Y. Shibasaki, F. Izumi, H. Asano, T. Kamiyama, Structure Refinement of synthetic Deuterated Kaolinite by Rietveld analysis using TIME-OF-FLIGHT neutron powder diffraction data, *Clays and Clay Minerals*, 45 N°6 (1997) 781-788.
- [16] Christelle Bich, Thèse de doctorat en génie civile (2005), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thème: « Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique ».
- [17] R. B. Neder, M. Burghammer, T.H. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler, Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data, *Clays and Clay Minerals*, 47 N°4 (1999) 487-494.
- [18] K.L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J.-P. Bonnet, S. Rossignol, S. Oyetola, Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2009) 103–109.
- [19] A.K. Chakraborty, Phase transformation of kaolinite clay, Springer India, New Delhi, (2014).
- [20] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Applied Clay Science*, 73(2012) 2–10.
- [21] C. Volzone, J. Ortiga, SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2590-2595.
- [22] C.T. Foo, C.S. Mahmooda, M.A. M. Salleh, The study of aluminum loss and consequent phase transformation in heat-treated acid-leached kaolin, *MATERIALS CHARACTERIZATION*, 62 (2011) 373 – 377.
- [23] A. Bouyoucef, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Mentouri, (2003)
- [24] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, 20 (2002) 295– 300.
- [25] M.H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, Removal of cationic dyes by kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 20–27.
- [26] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 387–395.
- [27] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chowd, C. Saint, Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 465–472.
- [28] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, *Applied Clay Science*, 83–84 (2013) 99–105.
- [29] Ö. Yavuz, C. Saka, Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*, 85 (2013) 96–102.
- [30] Z. Gao, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202 (2015) 1–7.

- [31] Z. Gao, X.Li, H.Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*, 126 (2016) 98–106.
- [32] G.Wang, X.Wang, X.Chai, J.Liu, N.Deng, Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution on calcined and acid activated kaolin, *Applied Clay Science* 47 (2010) 448–451.
- [33] O.Yavuz, Y.Attunkaynak, F.Guzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37 (2003) 948–952.
- [34] K.G.Bhattacharyya, S.S.Gupta, Kaolinite and montmorillonite as adsorbent for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Applied Clay Science* 41 (2008) 1–9.
- [35] N.Khanikar, K.G.Bhattacharyya, Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol, *Chemical Engineering Journal*, 233 (2013) 88–97.
- [36] H. H. Murray, *Applied clay mineralogy today and tomorrow*, *Clay Minerals*, 34 (1999) 39–49.
- [37] H.H.Murray, *APPLIED CLAY MINERALOGY. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [38] Siham Barama, Thèse de Doctorat en Chimie organique appliquée (2011), Université des sciences et de la technologie-Houari Boumediene-.Thème : « Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane »
- [39] S.Kouloughli, Thèse de Doctorat en génie civil (2007), Université Mentouri Constantine, Thème: « Etude expérimentale des mélanges sable bentonite –leurs performances comme barrières de confinement dans les CET-».
- [40] F.Zahaf, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux (2017), Université Mustapha Stambouli de Maskara, Thème: « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants »
- [41] N.K.Daud, M.A.Ahmad, B.H.Hameed, Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 111–116.
- [42] A.Gil , S.A. Korili , R.Trujillano, M. A.Vicente, *Pillared Clays and Related Catalysts*, Springer, New York, (2010).
- [43] A.Gil , S.A. Korili , R.Trujillano, M. A.Vicente, A review on characterization of pillared clays by specific techniques, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 97–105.
- [44] C.B.Molina, J.A.Casas, J.A.Zazo, J.J.Rodriguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.
- [45] J.Carriazo, E.Guelou, J.Barrault, J.M.Tatibouet, R.Molina, S.Moreno, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe, *Water Research* 39 (2005) 3891–3899.
- [46] S.Zhou, C.Zhang, X.Hu, Y.Wang, R.Xu, C.Xia, H.Zhang, Z.Song, Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe, Al-Cu, and Al-Fe-Cu pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, *Applied Clay Science* 95 (2014) 275–283.

- [47] F.Tomul, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites, *Chemical Engineering Journal* 185– 186 (2012) 380 – 390.
- [48] F. Tomul, The effect of ultrasonic treatment on iron–chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Applied Clay Science* 120 (2016) 121-134.
- [49] H.Gao, B.X.Zhao, J.C.Luo, D.Wu, W.Ye, Q.Wang, X.L.Zhang, Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study, *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 208–215.
- [50] M.Kurian, S.Sugman, Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites, *Chemical Engineering Journal* 115 (2006) 139–146.
- [51] X.Zheng, S.Wu, S.Wang, S.Wang, S.Zhang, W.Huang, The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation, *Applied catalysis A: General* 283 (2005) 217-223.
- [52] K.Rida, A.Benabbas, F.Bouremmad, M.A.Pena, A.Martinez –Arias, Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and C₃H₆ of pirochromite MgCr₂O₄, *Applied Catalysis A: General* 375 1 (2010) 101-106.
- [53] K. Rida, A. López Cámara , M.A. Peña , C.L. Bolívar-Díaz , A. Martínez-Arias, Bimetallic Co–Fe and Co–Cr oxide systems supported on CeO₂: Characterization and CO oxidation catalytic behaviour, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 34 (2015) 11276-11278.
- [54] J.G.Carriazo, L.M.Martinez, J.A.Odriozola, S.Moreno, R.Molina, M.A.Centeno, Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 157–165.
- [55] F.Tomul, S.Balci, Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation, *Applied Clay Science* 43 (2009) 13–20.
- [56] M.Gueye, Thèse de doctorat en energie (2015), Institut international de l'ingenerie de l'eau et de l'environnement (2iE), Thème: «Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau».
- [57] S.Lowell, J.E.Shields, M.A.Thomas, M.Thomas, Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, Springer science + business media, LLC, New York, (2004).
- [58] C.Chitour, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide solide, Office des publications universitaires , Alger, (2004).
- [59] L.M.Sun, F.Meunier, Adsorption-aspect theoriques, Edition technique de l'ingénieur, Paris, (2003)
- [60] H.Qiu, B.Pan, Q.Zhang, W.Zhang, Q.Zhang, critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang university science A*, 10 (5) (2009) 716-724.

- [61] F.Al Mardini, Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau (2006), Université de Poitiers, Thème : « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles »
- [62] Y.Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004) 171-177.
- [63] M.I.El-Khaiary, G.F.Malash, Y.Ho, On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption system, *Desalination* 257 (2010) 93-101.
- [64] F.Wu, R.Tseng, S.Huang, R.Juang, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid phase adsorption: A mini review, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 1-9.
- [65] R.B.G.Reyes, J.R.Mendez, Adsorption kinetics of chromium (III) on agro-waste materials, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8099–8108.
- [66] A. Gurses, C.Dogar, M.Yalcin, M.A Acikyıldız, R.Bayrak, S.Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials B* 131 (2006) 217–228.
- [67] F.Belaib, Thèse de doctorat en génie des procédés (2006), Université Mentouri de Constantine, Thème : « Etude de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur la capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels » .
- [68] C.H.Giles, D.Smith, A.Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I : Theoretical, *Journal of colloid and interface science* 47 (1974) 755-765.
- [69] Z.Xu, J.Cai, B.Pan, Mathematically modeling fixed bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang university science A*, 14 (3) (2013) 155-176.
- [70] N.Barka, Thèse de doctorat en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués (2008), Université Ibn Zohr d'Agadir, Thème « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté».
- [71] A.El Hamidi, Thèse de doctorat en matériaux et environnement (2013), Université Mohammed VI, Thème « Etude de l'interaction du cuivre (II) avec phosphate de calcium dihydrate CaHPO₄·2H₂O : Application à la dépollution des eaux ».
- [72] C.A.P.Almeida, N.A.Debacher, A.J.Downs, L.Cottet, C.A.D.Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 46–53.
- [73] B.Kayranli, Adsorption of textile dyes into iron based waterworks sludge from aqueous solution, Isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 782–791.
- [74] O.hamdaoui, E.Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381–394.

- [75] C.O.Ijagbemi, M.Baek, D.Kim, Adsorptive performance of uncalcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni^{+2} removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 746–755.
- [76] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G.Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 398–414.
- [77] H.Zheng, D.Liu, Y.Zheng, S.Liang, Z.Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 141–147.
- [78] C.H.Weng, Y.T.Lin, T.W.Tzang, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 417–424.
- [79] Y.Zhu, D.Wang, X.Zhang, et al. Adsorption removal of methylene blue from aqueous solution by using bamboo charcoal. *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2009) 369–376.
- [80] M.Al-Ghouthi, M.A.M.Khraisheh, M.N.M.Ahmad, et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 6–13.
- [81] D.Cornet, *Catalyse hétérogène*, Edition technique de l'ingénieur, Paris (2004).
- [82] C.Naccache, *Catalyse heterogene dans les procédés industriels*, Edition technique de l'ingenieur, paris (2005).
- [83] J.Hagen, *Industrial Catalysis*, WILEY-VCH, Grunstadt (2006).
- [84] I.Chokendorff, J.W.Niemantsverdriet, *Concept of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, Morlenbach, 2003.
- [85] B.Gilot, R.Guiraud, *Cinétique et catalyse heterogene*, Ellipse, Paris (2004).
- [86] G.Rothenberg, *Catalysis Concepts and Green Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2008).
- [87] M.Guisnet, C.Naccache, *Catalyse hétérogène Mode d'action des catalyseurs*, Techniques de l'Ingénieur, Paris (2004).
- [88] J.F.Lapage, J.Cosyns, P.Courty, E.Freund, J.P.Franck, Y.Jacquin, B.Juguin, C.Marcilly, G.Martino, J.Miquel, R.Montarnal, A.Sugier, H.Van Landhem, *Catalyse de contact conception, préparation, et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Technip, Paris (1978).
- [89] M.Schmal, *Heterogeneous catalysis and its industrial application*, Springer, Sao Paulo (2016).
- [90] J.Fripiat, J.Chaussidon, A.Jell, *Chimie-physique des phenomenes de surface : Application aux oxydes et aux silicates*, Masson, Paris (1971).
- [91] J.Scacchi, M.Bouchy, J.Foucaut, O.Zahraa, R.Fournet, *Cinétique et catalyse*, TEC et DOC, Paris (2011).
- [92] P.Leprince, *Le Raffinage du Pétrole Procédés de Transformation*, Tom 3, Editions Technip, Paris (1998).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques d'analyse avec lesquelles nous avons accompli notre étude. Pour cela, le présent chapitre est divisé en deux sections. Dans la première nous allons présenter les méthodes employées pour la caractérisation des adsorbants et des catalyseurs préparés en l'occurrence l'analyse thermique, la diffraction des rayons X (DRX), la composition élémentaire par fluorescence des rayons X (FX) spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR), la surface spécifique par la méthode du BET et enfin les propriétés de surfaces y compris le pH de la charge nulle et les fonctions de surface. Cependant la deuxième section sera destinée à une présentation des techniques analytiques utilisées pour le suivi du processus d'adsorption et des réactions catalytiques à savoir la spectrophotométrie UV-Visible (détermination des concentrations du bleu de méthylène, du méthyle orange, du peroxyde d'hydrogène et de la concentration du fer), l'HPLC pour la détermination des concentrations du phénol et du 4-CP au cours de la réaction, et l'HPLC ionique pour le dosage des acides carboxyliques la détermination du carbone organique total (COT) et l'analyse FTIR in situ pour la détermination du pourcentage du dioxyde de carbone formé pendant la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

Nous allons présenter également dans cette section les montages expérimentaux et les conditions opératoires pour l'étude de l'adsorption, de l'OCVH du phénol et du 4-CP et celui de l'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse.

Section A : Techniques de caractérisation des adsorbants et des catalyseurs.

I. Méthodes de caractérisation des adsorbants et des catalyseurs

I.1. Analyse thermique (ATD et ATG)

L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température. Les minéraux argileux comprennent différents types d'ions OH ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison. Par exemple pour un minérale argileux, les courbes obtenues comportent différents paliers correspondant à la perte de différents types d'eau :

- perte de l'eau adsorbée vers 80-90°C.
- perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaires entre 100-200°C.
- perte de l'eau cristalline qui débute à la température de 500°C, dans notre cas on s'intéresse à cette température à fin d'assurer une deshydroxylation du kaolin en metakaolin [1,2].

Les analyses ATG-ATD et ATG-ASC ont été effectués dans le but de prévoir la température adéquate, à la transformation du kaolin en metakaolin. Les mesures ont été effectuées sur les appareils Perkin-Elmer TGA7 et Perkin-Elmer DTA7. Les analyses ont été programmées sous flux d'air avec une vitesse de montée de température de 10°C/min, allant de la température ambiante jusqu'à 950°C. Les mesures ont été réalisées au niveau de l'institut de catalyse et de pétrochimie (ICP) à Madrid.

I.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayons électromagnétiques qui possèdent une énergie élevée, ils sont situés entre les rayons gamma et les rayons ultraviolets. La longueur d'onde de ces radiations commence à 10 nm et couvre les longueurs les plus petites, avec une énergie comprise entre 200 eV et 1MeV. Les méthodes d'analyses par DRX utilisent souvent des longueurs d'onde de l'ordre de 1 Å [3].

La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée pour identifier les phases cristallines qui peuvent être présentées dans un échantillon afin d'obtenir son identité minéralogique, dans le cas de notre recherche la technique de caractérisation est la diffraction des rayons X sur poudre, consiste à analyser une poudre totale sèche, désorientée ou orientée préférentiellement. .

Le principe de la technique, consiste à appliquer un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre (0,1 et 10 nm), sur l'échantillon à analyser, une

partie du rayonnement est absorbée par les atomes ou il y a lieu à une excitation accompagnée par une émission de radiations dans toutes les directions, mais l'observation d'un rayonnement diffracté soumis à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes, cela est exprimée par la loi de Bragg qui établit la condition essentielle à la diffraction[4,5] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl

θ : Angle de Bragg.

n : Ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Au cours de l'analyse les intensités des rayons diffractés sont enregistrées en fonction de l'angle entre les rayons incidents et le support, le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

- **Intérêt de la technique**

Elle permet l'identification qualitative des phases présentes dans le Kaolin de Tamazert, et dans la bentonite de Maghnia. Dans le cas de pontage avec des agents organiques et/ou inorganiques, elle est utilisée pour déterminer la valeur de l'espace interfoliaire de l'échantillon, afin de prévoir si l'intercalation aura lieu.

- **Réalisation des mesures**

L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons sous forme de poudre, a été réalisé avec un diffractomètre de type D8Advance Bruker AXS, le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre, utilisant les rayonnements $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_1=1,54060$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_2=1,54443$), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 45 kV avec une intensité de 40 mA, le diffractomètre est muni d'un monochromateur en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement K_{β} . Les conditions d'acquisition sont : un intervalle d'angle 2θ variant de 4 à 90° par pas de 0.017 avec une accumulation de 50 secondes par pas. Les mesures ont été réalisées au niveau de l'institut de catalyse et de pétrochimie (ICP) de Madrid.

I.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectrophotomètre infrarouge est l'instrument utilisé pour acquérir et afficher le spectre infrarouge, et comme avec toute appareil scientifique moderne, la qualité des spectres IR a été constamment améliorée, mais il existe toujours deux types d'instrumentation : spectrophotomètre à dispersion, qui ont été utilisés pour la première fois dans les années 1940 et ceux à transformée de Fourier qui ont récemment remplacé le premier modèle, à cause de leur rapidité et grande sensibilité.

Le principe consiste à diviser la radiation de la source en deux faisceaux, l'un parcourt un chemin fixe, l'autre un chemin variable à l'aide d'un miroir mobile, la différence du chemin entre les deux faisceaux produit un interférogramme qui contient toutes les informations pour produire un spectre, suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier, cette méthode permet d'améliorer la résolution à 0.01cm^{-1} [6,7].

- **Intérêt**

Dans les argiles l'ion hydroxyle joue un rôle important dans le degré d'amorphisation ou d'organisation de la matière, donc le repérage des bandes associées est fondamental. Elle est utilisée aussi pour identifier si les agents organiques (CTAB, Chitosane et Na-CMC) sont bien fixés sur le kaolin.

- **Réalisation des mesures**

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu IRAffinity-1, sur une gamme de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr en raison de (1/200 en poids). Tous les échantillons sont séchés à 110°C pendant 24h avant d'effectuer l'analyse. Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire des analyses physico-chimique de la faculté des sciences et de la technologie à l'université de Jijel.

I.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS ou EDAX), permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide.

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons, qui est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6), ce faisceau est attiré par une anode est accéléré par une tension d'accélération modulable, pour venir percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant deux axes perpendiculaires. En tout point de la surface

balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en signal électrique. Suivant le signal utilisé, l'information extraite exprime une propriété différente du matériau :

- La morphologie et la texture sont décrites par les images en électrons secondaires.
- La répartition des phases dans le matériau est décrite par les images en électrons rétrodiffusés.
- La composition des phases est déduite de l'analyse des rayonnements X caractéristiques émis par l'échantillon [9].

- **Réalisation des mesures**

La morphologie des échantillons a été obtenue en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Philips XL20, avec une tension d'accélération de 10 kV. Afin d'augmenter la conductivité des échantillons, ces derniers sont couverts par une fine couche de graphite.

I.5 Détermination des propriétés texturales

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET, est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau. La surface spécifique et la distribution de la taille des pores (micropores et mesopores) qui sont en effet des paramètres essentiels pour la caractérisation des solides. L'hystérésis issue de la superposition des deux isothermes d'adsorption et de désorption renseigne sur la forme des pores.

- **Mesure de la surface spécifique : théorie de la BET**

Une recommandation de l'IUPAC indique que la mesure des aires spécifiques peut s'effectuer par adsorption du diazote à sa température normale de liquéfaction, la valeur recommandée de σ_m à 77.4 K est de 0.162 nm^2

Le modèle Brunauer-Emmett et Teller est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des molécules du diazote liquide sur la surface d'un échantillon, elle est basée sur trois hypothèses principales :

- L'adsorption est localisée sur des sites bien définis et chaque site admet une seule molécule avec absence d'interactions entre les molécules adsorbées.
- L'adsorption se fait en premier lieu en monocouche et les molécules de cette première couche jouent le rôle de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite.

-L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celle de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction.

Le modèle décrit par l'équation du BET est donné par la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec : P est la pression à l'équilibre, P_0 est la pression de saturation, V est la quantité du gaz adsorbée, V_m la quantité du gaz correspondante à la monocouche recouvrant toute le solide et C la constante de BET définie par l'équation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Cette constante indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

E_1 représente la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L est la chaleur de liquéfaction.

L'équation du BET est valable dans le domaine de P/P_0 allant de 0.05 à 0.35 ou l'on obtient une droite.

En portant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ on obtient une droite de pente $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$. Donc la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne $\frac{1}{V_m}$.

A partir de la loi de Mariotte $PV_m = N_m RT$ on déduit le nombre de molécules nécessaires pour couvrir une monocouche de la surface du solide, donc la surface totale S est égale à N_m multiplie par σ_m [11].

- **Détermination de la distribution de la taille des pores**

On distingue deux cas ; le premier est celui des solides mésoporeux dont les paramètres texturaux peuvent être déterminés avec précision grâce aux modèles existants, et celui des solides microporeux pour lesquels les théories proposées à l'heure actuelle font encore l'objet de nombreuses études.

- **Etude des solides mésoporeux (2 nm < diamètre des pores < 50 nm)**

L'étude de ce type de solides est basée sur le phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation P_c de l'adsorbat au rayon du pore r_p :

$$\ln \frac{P_c}{P_0} = \frac{-f\gamma V \cos\theta}{RTr_k}$$

Avec :

γ : tension superficielle de l'adsorbat à la température T.

$r_k = r_p - t$: rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore « rayon de Kelvin ».

R : constante des gaz parfaits.

θ : angle de contact (pris égale à zéro).

V : volume molaire du liquide (condensat).

f : facteur de forme.

r_p : rayon du pore.

t : épaisseur.

L'angle θ étant généralement supposé égale à 0, le rayon du pore r_p et le rayon de Kelvin r_k ne diffère entre eux que par l'épaisseur t du film, donc le calcul des valeurs de cette épaisseur nous permet de déterminer les différents diamètres des pores du solide étudié, pour cela des expressions mathématiques empiriques sont proposées à fin de calculer les valeurs de t, parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5 \left(\frac{5}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{1/3}$$

Ou celle proposée par Harkins et Jura :

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2}$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille des pores sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Différentes méthodes de calcul du rayon de Kelvin r_k ont été proposées, la méthode « BJH » (Barret, Joyner et Halenda) est la plus utilisée.

- **Détermination de la surface microporeuse**

Dans le cas d'un solide contenant des micropores il existe une différence entre la surface BET et la surface extérieure $S_{BET} - S_{ext} \neq 0$, dans cette méthode l'épaisseur t de la couche adsorbée est calculée d'après la relation de Hasley ou celle de Harkin Jura, la

représentation de la quantité adsorbée en fonction de t indique clairement la nature micro, méso ou macroporeuse du solide [12]

- **Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse**

Les formes des isothermes et des hystérésis on fait l'objet d'une classification proposée initialement par Brauner, Deming, Deming et Teller et reprise par l'IUPAC en 1985. Parmi les six types de formes d'isothermes proposées par IAPAC, quatre d'entre elles sont généralement rencontrées. De même, les boucles d'hystérésis correspondant aux systèmes mesoporeux ont été classées suivant leur forme en quatre catégories. L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié, c'est une donnée expérimentale qui doit être tous d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives [13].

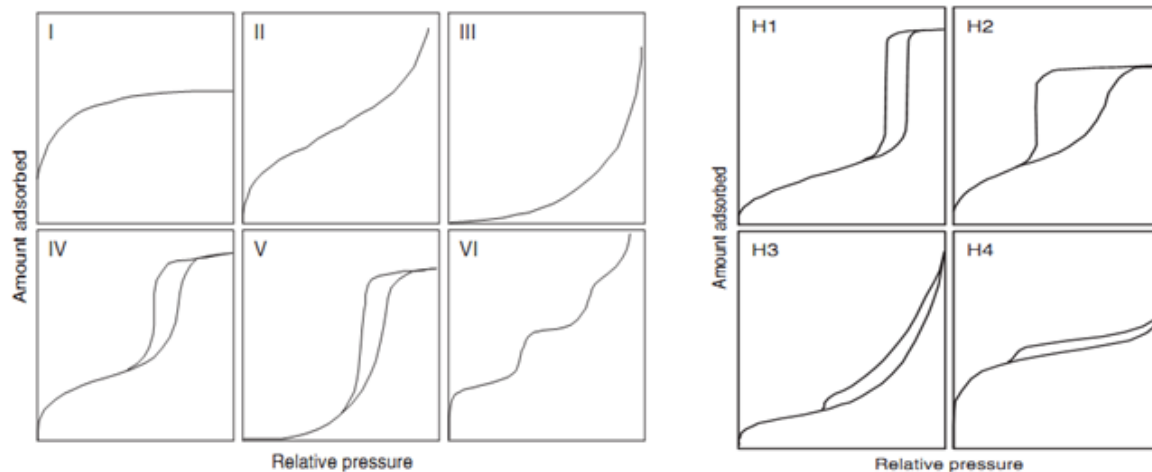


Fig II. 1 La classification IUPAC des isothermes d'adsorption pour l'équilibre gaz-solide. [14]

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon les dimensions des pores. On distingue les types d'isothermes et d'hystérésis suivants :

Isotherme de type I : est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression, ce type d'isothermes est observé pour des solides présentant des micropores (taille de pore $< 2\text{nm}$), tels que les charbons actifs et les zéolites.

Isotherme de type II : est associée à des solides ne présentant pas de porosité ou de macropores (taille de pore $> 50\text{nm}$).

Isotherme de type IV : est caractéristique des solides mesoporeux ($2 \text{ nm} < \text{taille de pore} < 50 \text{ nm}$). Elle présente une boucle d'hystérésis significative d'un phénomène de condensation capillaire.

Isotherme de type III et V : sont rarement rencontrées elles diffèrent des isothermes de type II et IV aux faibles pressions, cela est expliqué par une faible interaction adsorbant-adsorbat.

Isotherme de type VI : est rencontrée lorsque il y a lieu à une adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes, sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre [15].

-L'hystérésis de type **H1** est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats conduisant à des distributions étroites de tailles de pores.

-L'hystérésis **H2** correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et la forme des pores ne sont pas uniformes.

-L'hystérésis **H3** et **H4** sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme **H3** et uniforme **H4** [13].

- **Réalisation des mesures**

Les propriétés texturales des échantillons ont été déterminées par adsorption d'azote à -196°C , sur un appareil de marque ASAP 2000 instruments. Avant les mesures, tous les échantillons ont été dégazés à 150°C pour assurer qu'ils étaient propres, secs et complètement exemptes de particules faiblement adsorbées. Les mesures ont été réalisées au niveau de l'institut de catalyse et de pétrochimie (ICP) de Madrid.

I.6. Fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toute sorte de mélange [16]. Il s'agit d'une analyse en énergie du spectre d'émission d'un échantillon soumis à un bombardement de photons primaires. Ces photons ionisent les atomes de la cible qui retournent dans leur état fondamental par émission d'un spectre de raies dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques. Les spectres comportent peu de raies et sont plus simples à interpréter que ceux de la spectrométrie d'émission classique.

L'intensité d'une raie d'émission est fonction de :

-La probabilité d'ionisation du niveau de départ.

-la probabilité que le trou soit comblé par un électron du niveau d'arrivée.

-la probabilité que ce photon quitte l'atome sans être auto-absorbé.

Cette dernière probabilité caractérise le rendement de la fluorescence, définie par : $\eta = \frac{n_f}{n}$ avec n : représente le nombre de photons primaires provoquant l'ionisation d'un niveau donné et n_f est le nombre de photons secondaires émis par l'atome. $n - n_f$ représente le nombre de photons auto-adsorbés (effet Auger). Ce rendement est en fonction de la couche de départ ionisée et de l'élément. Très faible pour Z petit (0,018 pour C) et tend vers 1 pour Z grand comme dans le cas de Sn.

Les éléments hydrogène et hélium ne peuvent avoir de spectre de fluorescence X, n'ayant pas d'électrons dans le niveau L. Du béryllium au fluor on note une seule transition de type K_α . Puis les atomes devenant plus gros le nombre de transitions possibles croît. Heureusement pour caractériser un élément il suffit de repérer les quelques transitions les plus intenses [4].

I.6.1. Fonctionnement et différents types de spectromètres X

L'analyse d'un faisceau de rayons X polychromatique exige la présence d'un système dispersif, deux types se font concurrence : l'un utilise les phénomènes de diffraction des rayons X par les cristaux (dispersion en longueur d'onde), et l'autre la sensibilité de certains capteurs à l'énergie des photons détectés. L'échantillon, soumis à l'excitation d'une source primaire de rayons X émet un rayonnement de fluorescence qui peut conduire à deux types de spectres : Spectre en énergie (ED-XRF) et spectres en longueur d'onde (WD-XRF)[17].

I.6.2. Réalisation des mesures

L'analyse élémentaire des catalyseurs préparés a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X à réflexion totale avec un spectromètre TXRF EXTRA-II (Rich et Seifert, Allemagne), au niveau du laboratoire du génie chimique à l'université autonome de Madrid

I.7. Analyses chimiques de surface

I.7.1. pH au point de la charge nulle (pH_{zpc})

Le pH au point de charge nulle des adsorbants a été déterminé en utilisant la méthode du pH desurnageant. Pour cela, on met en contact 0.2 g de l'adsorbant avec 40 ml de NaCl 0.1 M à différentes valeurs initiales du pH (pH_i), variant de 2 à 12. Les suspensions ont été agitées pendant 24h à température ambiante. Les valeurs de pH_{finales} (pH_f) desurnageant ont été mesurées. Le pH_{zpc} est estimé à partir de la représentation graphique du $pH_f - pH_i$ en fonction du pH_i et. Il représente le point où cette courbe intersecte avec l'axe des abscisses. [18-20].

I.7.2. Méthode de Bohém (fonctions de surface)

Cette méthode est utilisée pour déterminer les fonctions de surfaces acides et basiques. Pour cela on met 0.25g de l'adsorbant en contact avec 50 mL d'une solution acide ou basique pendant 24h à la température ambiante, avec une vitesse d'agitation constante. La suspension obtenue est filtrée et 10 mL de chacun des filtrats est titré par une solution 0.01M d'HCl, pour doser la base restante, ou par une solution 0.01M d'NaOH pour l'acide restant [21,22]

Section B : Méthodes analytiques du suivi du processus d'adsorption et des réactions catalytiques.

I. La spectrophotométrie UV-Visible

La détermination de la concentration du bleu de méthylène et du méthyle orange est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} l C$$

A_{λ} Absorbance du milieu à la longueur d'onde λ

ε_{λ} : Coefficient spécifique d'absorbance molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

l : trajet optique de la cellule en cm.

C : concentration des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil à double faisceau de type Cary 60 UV-Vis avec des cuves de 1 cm de trajet optique. Les mesures ont été prises au niveau du laboratoire du génie chimique à l'université autonome de Madrid. Les longueurs d'ondes maximales obtenues par balayage entre 200 et 900 nm, pour le BM et le MO, sont respectivement 665 et 464 nm [23,24].

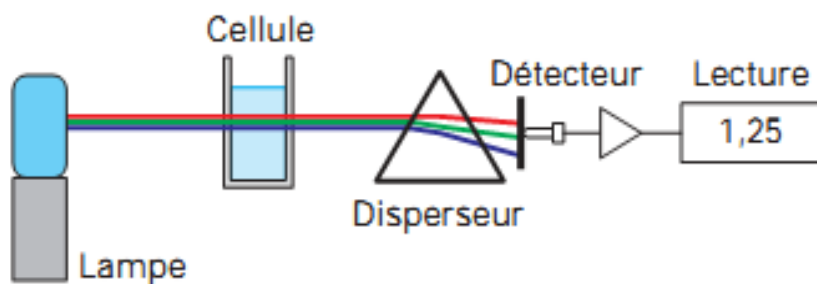


Fig II. 2 Principe de fonctionnement d'un appareil UV-Visible Cary 60.

Les courbes d'étalonnage sont représentées dans la Figure II.3.

Le calcul des quantités adsorbées à l'équilibre est à chaque instant t est effectué en utilisant les relations suivantes :

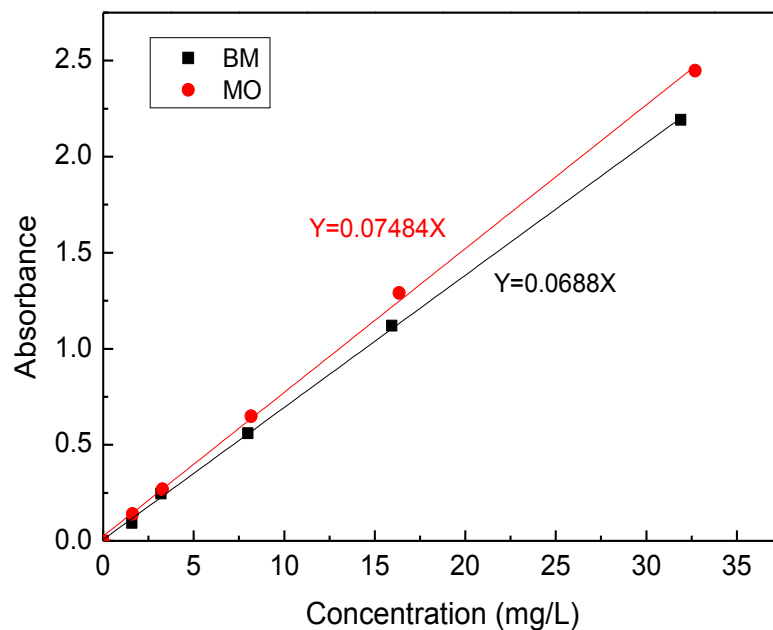


Fig II. 3 Courbes d'étalonnage du BM et du MO aux maximums d'absorption.

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e)$$

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

Avec q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), C_0 : concentration initiale en colorant (mg/L), C_t : concentration en colorant à l'instant t (mg/L), C_e : concentration en colorant à l'équilibre (mg/L), V : volume de la solution (L) et m : masse de l'adsorbant (g).

II. Chromatographie haute performance en phase liquide

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la plus connue. Son champ d'application recouvre une grande partie du domaine de chromatographie en phase gazeuse auquel s'ajoute celui de l'analyse des composés thermosensibles. L'HPLC présente plusieurs avantages :

- rapidité d'analyse car plusieurs analyses peuvent être effectuées pendant 30 min.
- disponibilité d'une large gamme de phase stationnaire.
- meilleure résolution et sensibilité.

Les interactions mises en jeu font appel à trois équilibres : celui entre le soluté et la phase mobile, celui entre le soluté et la phase stationnaire et aussi celui entre la phase mobile

et la phase stationnaire. Lors d'une analyse un composé présente une certaine affinité pour la phase stationnaire établira successivement des équilibres entre la phase mobile et la phase stationnaire. Ainsi à un instant t , le soluté est à la concentration C_m dans la phase mobile et à la concentration C_s à la phase stationnaire. Leur rapport à l'équilibre est appelé coefficient de partage $K = C_s/C_m$. Plus K est petit moins le soluté a une affinité avec la phase stationnaire.

Le temps de rétention t_{RD} d'un soluté est en fonction de l'ensemble des interactions lors d'une analyse [17].

II.1. Fonctionnement d'un appareil HPLC

L'échantillon est préalablement introduit dans la boucle d'échantillonnage via un injecteur automatique de façon à délivrer un volume déterminé. Ce dernier est entraîné par la phase mobile en tête de colonne par rotation de la vanne d'injection. La colonne est placée dans un four afin de maintenir une température constante. Lors de la traversée dans la colonne, les polluants organiques sont élués de la colonne les uns après les autres est donc séparés. La théorie montre que le signal enregistré en sortie de la colonne par un détecteur approprié a la forme d'un pic. Si la séparation est bonne chaque pic représente un constituant du mélange à séparer. Le détecteur UV-Visible à barrette de diodes permet l'acquisition des spectres de l'échantillon en temps réel [17].

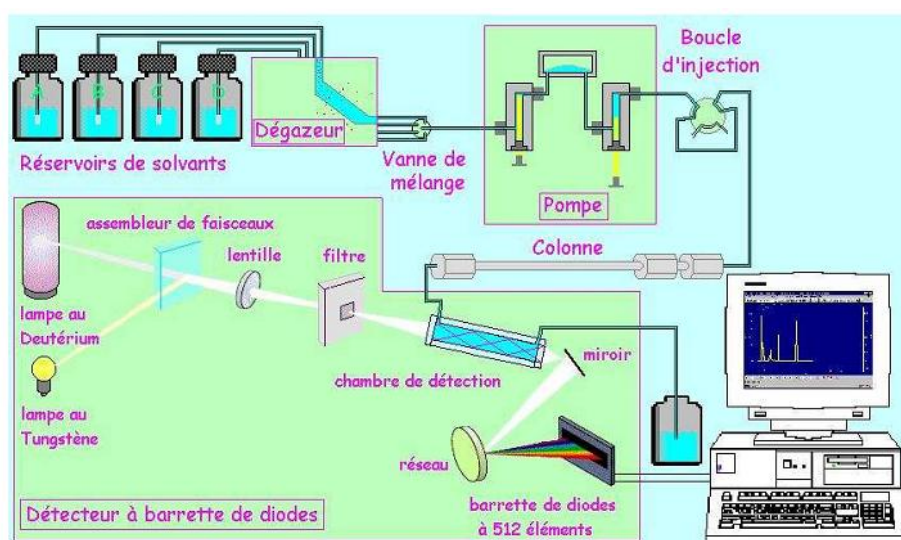


Fig II. 4 Principe de fonctionnement d'une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ([25]).

II.2. Réalisation des mesures

La conversion du phénol a été calculée par la mesure de sa concentration en utilisant un appareil HPLC (Varian Pro-Start 240), avec une colonne C18 (Microsorb-MV15 cm de longueur et 4.6mm diamètre interne). La phase mobile est constituée d'un mélange d'eau ultra pure et d'acétonitrile (50/50) avec un débit de 1 mL/min. L'appareil est équipé d'un détecteur UV-Visible à une longueur d'onde de 280nm. L'étalonnage est obtenu par analyse des solutions du phénol et du 4-CP purs à concentrations variables de 5 à 100 ppm et est effectué dans les conditions de l'analyse (débit, nature et concentration de l'éluant...). Les mesures ont été effectuées au laboratoire de génie chimique à l'université autonome de Madrid [26].

II.3. Courbes d'étalonnage pour le phénol et le 4-CP

L'élaboration des courbes d'étalonnage pour le phénol et le 4-CP est obtenue à partir de la relation reliant les aires obtenues en fonction des concentrations. Les concentrations utilisées sont 5, 10, 25,50 et 100 ppm. Les graphes représentant les chromatogrammes sont illustrés dans les Figures II.5 et II.6 :

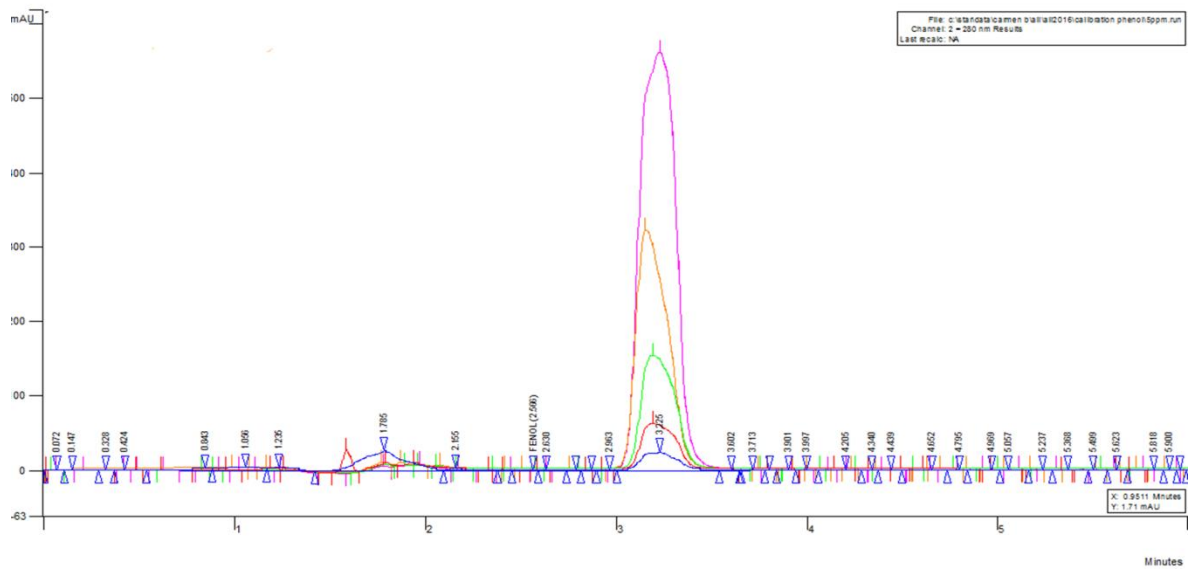


Fig II. 5 Chromatogrammes pour le phénol.

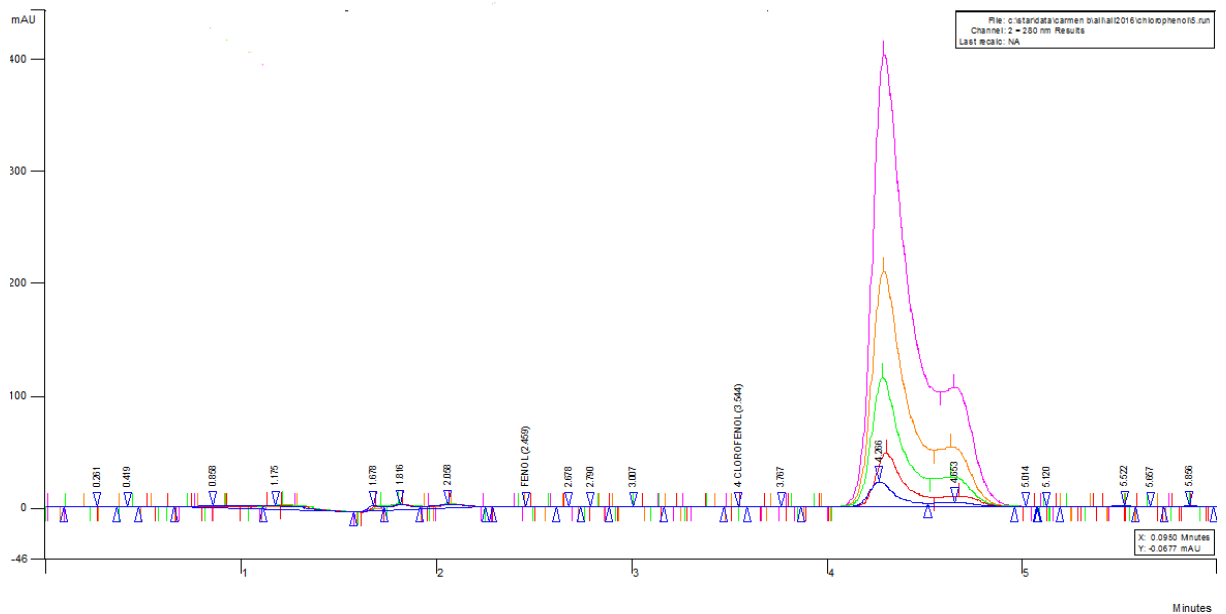


Fig II. 6 Chromatogrammes pour le 4-CP.

Les courbes d'étalonnage pour le phénol et le 4-CP obtenues à partir de ces données sont représentées dans la Figure II.7.

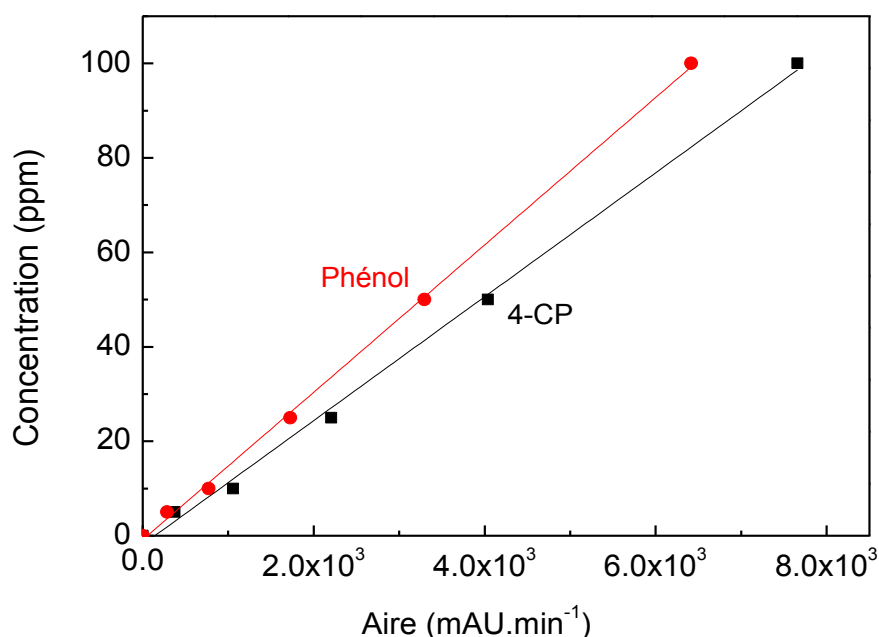


Fig II. 7 Courbes d'étalonnage du phénol et du 4-CP.

III. Chromatographie à échange d'ions

III.1. Principe

Cette technique de chromatographie est orientée vers la séparation des ions et des composés polaires. Pour cette raison on utilise des phases stationnaires qui contiennent des sites ioniques capables de créer des interactions avec les analytes à séparer. Parmi les composés séparables par cette technique on trouve les mono et les polysaccharides, les nucléosides, les nucléotides les acides carboxyliques, anions et cations organiques ou minérales. Cette méthode peut être considérée comme un type de chromatographie d'adsorption dans lequel les interactions entre le soluté et la phase stationnaire sont de type électrostatique. La phase stationnaire contient des groupements fixes chargés positivement ou négativement, tandis que les contre ions échangeables préservent la neutralité des charges Les appareils sont constitués de modules identiques à ceux trouvés en HPLC [27].

III.2. Réalisation des mesures

Les acides carboxyliques à courte chaîne ont été identifiés en utilisant un chromatographe ionique (Metrohm 790 IC) (laboratoire de génie chimique à l'université autonome de Madrid) mené d'un détecteur de conductivité. La phase stationnaire est une colonne de type (Metrosep A sup 5-250, longueur de 25 cm, diamètre 4 mm), tandis que la

phase mobile était un mélange constitué de 3.2 mM de Na_2CO_3 et 1 mM de NaHCO_3 , avec un débit de $0.7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. [28].

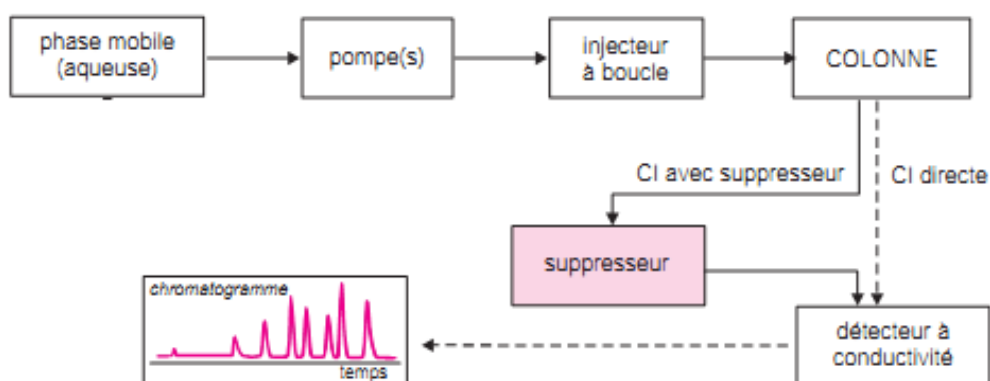


Fig II. 8 Principe de fonctionnement d'une Chromatographie ionique (Metrohm 790 IC).

IV. Le carbone organique totale (COT)

Le carbone organique total représente la teneur en carbone présente dans une solution aqueuse. Afin de mesurer le COT il faut d'abord éliminer le carbone inorganique présent en solution sous forme de CO_3^{-2} , HCO_3^{-} et H_2CO_3 , pour cela l'échantillon est acidifié par de l'HCl concentré menant à la formation de CO_2 dégazé par un courant d'azote. L'échantillon est ensuite injecté dans un COT mètre de marque O. I. Analytical, model1010 (laboratoire de génie chimique université autonome de Madrid) dans lequel les molécules organiques sont totalement oxydées à 850°C en présence d'un catalyseur de platine [25].

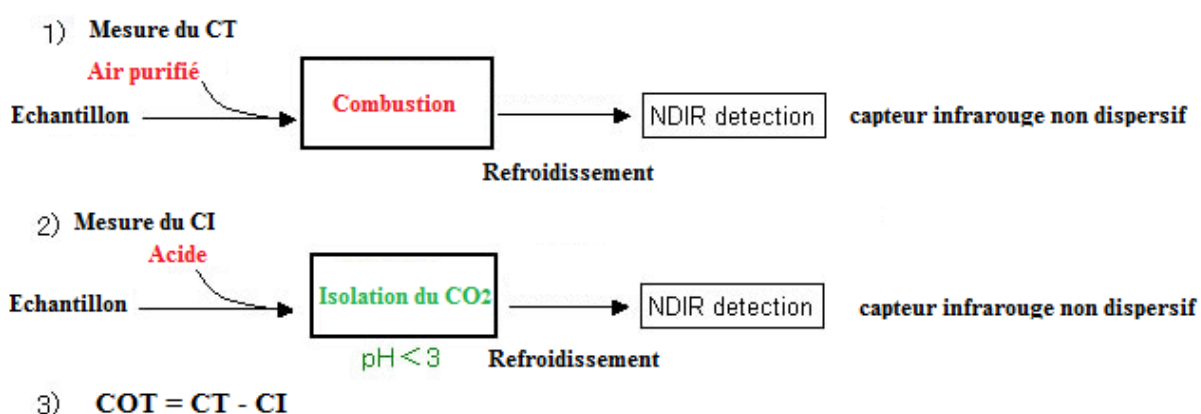


Fig II. 9 Schéma de principe d'un appareil pour la détermination du carbone organique total.

V. Etude de l'adsorption du BM et du MO

V.1. Etude cinétique de l'adsorption de MB et de MO

L'étude cinétique a été réalisée dans un réacteur à double paroi de 500 mL de volume sous une vitesse d'agitation de 400 tr/min, lié à un bain thermostaté afin de maintenir la température constante pendant l'expérience. La cinétique d'adsorption des deux colorants a été faite en utilisant les différentes concentrations initiales en deux colorants et en mettant en contact 0.5 g d'adsorbant avec 500 mL de solution du colorant à étudier, pendant un temps fixe compris entre 5 et 120 min. Les échantillons sont collectés à des intervalles de temps prédéterminé, puis centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-Visible.

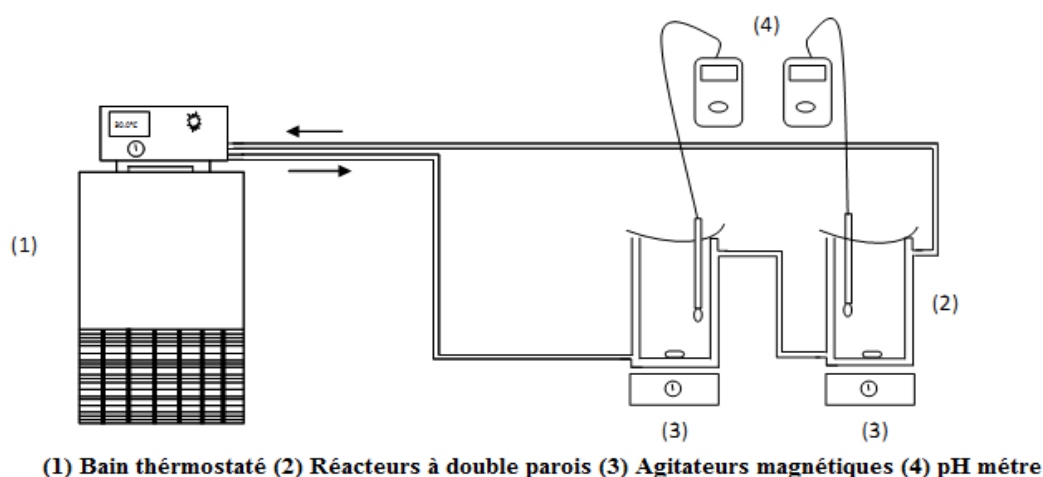


Fig II. 10 Montage expérimentale utilisé pour l'étude de l'adsorption et des réactions catalytiques.

V.2. Etude des isothermes d'adsorption de BM et de MO

Cette étude a été menée dans des flacons de 50 mL, en introduisant des solutions de différentes concentrations de BM ou de MO et en ajoutant une masse de 0.05g de l'adsorbant. La solution obtenue est ensuite analysée par spectrophotométrie UV-Visible après centrifugation, afin de déterminer les concentrations résiduelles et les quantités adsorbées à l'équilibre.

V.3. Etude de l'effet du pH

L'étude de l'effet du pH dans le chapitre III, est effectuée en mélangeant 0.05g de l'adsorbant avec 50 mL d'une solution du BM à une concentration de 150 mg/L, et à des pH variables. La température et la vitesse d'agitation sont maintenues constantes. Dans le

chapitre IV, nous avons effectué la même procédure suivie pour l'étude de la cinétique, en ajustant le pH initial.

V.4. Etude de l'effet de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été réalisées en système batch en mélangeant 0.05g de l'adsorbant avec 50 mL des solutions des colorants et en faisant varier les vitesses d'agitation de 50 jusqu'à 600 tr/min.

V.5. Etude de l'effet de la masse

Pour l'étude de l'effet de la masse, les expériences sont réalisées dans des flacons de 50mL, dans lesquels on met en contact des différentes masses des adsorbants allant de 0.2 jusqu'à 4 g/L.

V.6. Etude de l'effet de la température

L'étude est faite dans un réacteur à double paroi lié à un bain thermostaté afin de fixer la température aux valeurs désirées, en en mettant en contact 0.5g de l'adsorbant avec 500 mL de la solution du colorant. La vitesse d'agitation est retenue à 400 tr/min.

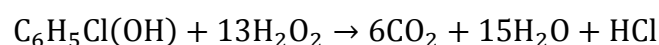
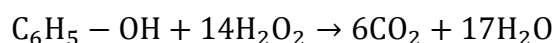
VI. Etude de l'oxydation catalytique par voie humide du phénol et du 4-CP.

VI.1. Montage expérimentale

La réaction est mise en œuvre dans un réacteur statique à double paroi en pyrex d'un volume de 1000mL (voir Fig II.10). Le réacteur est maintenu à la température désirée 25°C, 40°C et 55°C grâce à un bain thermostaté. Le réacteur permet de visualiser l'aspect de la solution au cours du temps de la réaction.

VI.2. Mode opératoire

Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur en suspension dans la solution du phénol ou du 4-CP (200mL, 100ppm et pH₀=3.3) est mis en agitation. Une homogénéisation de 15min est effectuée. Le début de la réaction est considéré comme l'instant où on ajoute la quantité stœchiométrique du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ nécessaire à l'oxydation totale du phénol ou du 4-CP en eau et en dioxyde de carbone, selon les deux réactions suivantes :



Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles de temps réguliers (15, 30, 60, 120, et 240min) après séparation des phases liquides/solides par filtration sur une membrane Milipore en acétate de cellulose (D_p=0.45µm). Au cours du temps de la réaction, les principaux paramètres à suivre sont : le taux de conversion des deux polluants par HPLC, le

taux d'abattement du COT, la consommation de l' H_2O_2 , la dissolution du fer dans le milieu réactionnel (suivies par un titrage colorimétrique, avec un spectromètre Shimadzu UV 2100, en utilisant respectivement l'oxisulfate de titane et l'ortho fenantroline) et enfin l'évolution des acides carboxyliques par la chromatographie ionique [26,29,30].

VI. Etude de l'oxydation catalytique du CO en CO_2 en phase gazeuse

Le montage expérimental utilisé pour la réaction d'oxydation du CO en CO_2 est illustré dans la Fig II.11.

Le réacteur utilisé est en quartz (5mm de diamètre, et 350 mm de longueur). Le mélange SiC/catalyseur repose sur la laine de verre afin de minimiser la perte de charge. Le tube est placé dans un four tubulaire, de telle manière que le mélange SiC/catalyseur se trouve au milieu de la zone isotherme. L'analyse des produits de la réaction s'effectue in-situ par détection infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 1725X FTIR). Chaque 3 minutes les spectres d'évolution des espèces détectées ainsi que la température sont enregistrés dans un micro-ordinateur [31].

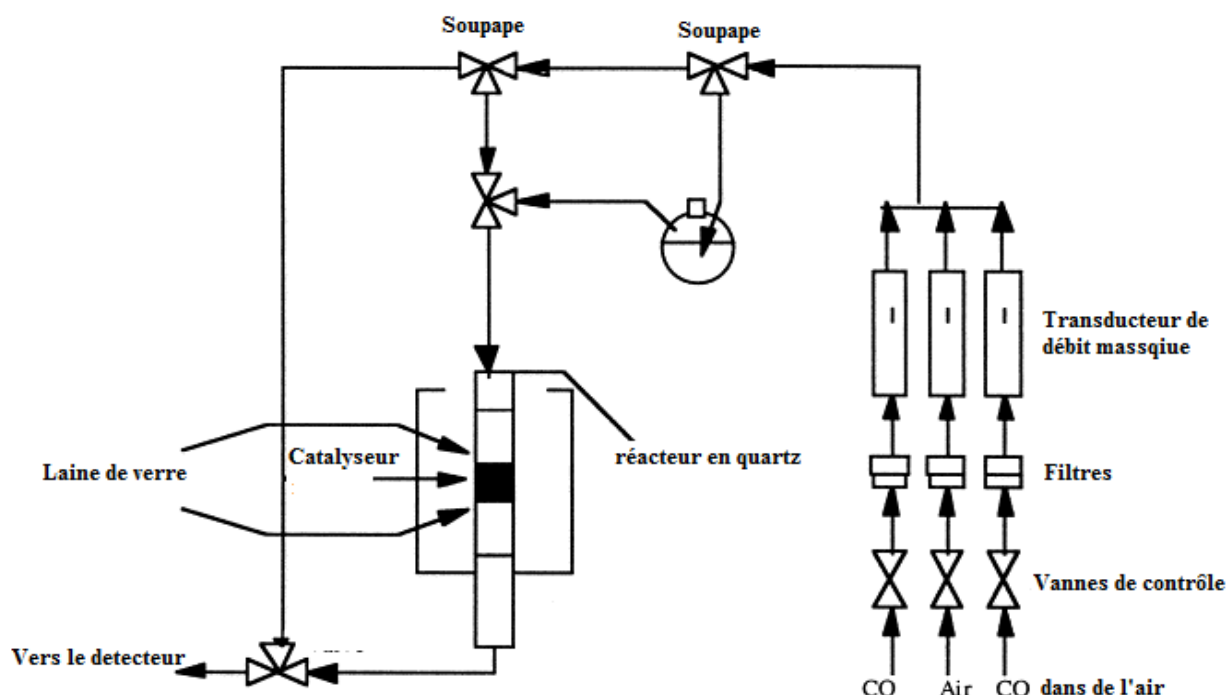


Fig II. 11 Schéma simplifié du montage expérimental utilisé pour l'étude de l'oxydation du CO en CO_2 [31].

Références bibliographiques

- [1] Clémentine Meiller, Thèse doctorat en Physique et Chimie des Matériaux (2013), Université Pierre et Marie Curie, Thème : « Étude Cristallochimique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la Déshydratation des smectites sur les suppressions dans les bassins Sédimentaires ».
- [2] A.Accary, C. Eyraud, Analyses thermique et calorimétrique différentielles, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1992).
- [3] S.L.Morelhão, Computer Simulation Tools for X-ray Analysis Scattering and Diffraction Methods, Springer, Switzerland, (2016).
- [4] J.-J.Rousseau, A.Gibaud, cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, (2007)
- [5] N.Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1996)
- [6] B.Humbert, J.-Y.Mevellé, J.Grausem, M.Dossot, C.Carteret, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2013).
- [7] J.I.Khan, T.J.Kennedy, D.R.Christian.Jr, Basic principles of Forensic chemistry, Human presss, London, (2012).
- [8] W.Zhou, Z.L.Wang, scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications, Springer, New York, (2006).
- [9] J.Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2013).
- [10] F.Rouquerol, L.Luciani, P.Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2003).
- [11] C.E.Chitour, Physico-chimie des surfaces, Office des publications universitaires, Alger, (2004).
- [12] J.Fripiat, J.Chaussidon, A.Jelli, chimie-physique des phénomènes de surface application aux oxydes et aux silicates, Masson et CIE, Paris, (1971).
- [13] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 (1998) 137-152.
- [14] S.Storck, H.Bretinger, W.F. Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General* 174 (1998) 137-146.
- [15] T.Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, Capillary condensation of adsorbates in porous materials, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 40-58.
- [16] I.W. Croudace, R.G.Rothwell, *Micro-XRF studies of sediment cores: application of non-destructive tool for environmental sciences*, Springer, Ontario, (2015).
- [17] F.Rouessac, A.Rouessac, *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris, (2004).

-
- [18] H.Deng, G.Zhang, X Xu, Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation, *Hazardous Materials* 182 (2010) 217–224.
- [19] A.Kumar, B.Prasad, I.M Mishra et al, Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial gradeactivated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 589–600.
- [20] A.Boukhemkhem, K.Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption science and technology* 35(9-10) (2017) 753-773..
- [21] A.A .Issa, Y.S.Al-Degs, M.A.Al-Ghout et al, Studying competitive sorption behavior of methylene blue and malachite green using multivariate calibration, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 554–564.
- [22] F.Priscila, Z.M.Magriotis, R.Mals, et al, Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: Optimization by Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Management* 151 (2015) 144–152.
- [23] D.Di Benedetto, P.Breuil, *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2007).
- [24] H. Förster, UV/VIS Spectroscopy, *Mol. Sieves* 4 (2004) 337–426.
- [25] C.Ayral, Thèse doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement (2009), Université de Toulouse, Thème : « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif».
- [26] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.
- [27] S.S.Nielsen, *Food analysis*, Springer, London, (2010).
- [28] A.F. Mohedano, V.M. Monsalvo, J. Bedia, J. Lopez, J.J. Rodriguez, Highly stable iron catalysts from sewage sludge for CWPO, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 2359–2364.
- [29] G.Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Industrial and engineering chemistry* 15 (5) (1943), 327-328.
- [30] L. G. Saywell, B. B. Cunningham, Determination of Iron: Colorimetric o-Phenanthroline Method, *Industrial and engineering chemistry* 9 (2) (1937), 67–69.
- [31] K.Rida, Thèse doctorat en Génie des Matériaux (2008), Université Mentouri Constantine, Thème : Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M = Sr et Ce).

Chapitre III

Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le kaolin de
Tamazert activé

Chapitre III : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le kaolin de Tamazert activé.

Dans la première section du chapitre, nous allons étudier l'influence des différents traitements thermiques et chimiques sur les propriétés texturales et structurales du kaolin de Tamazert (KT), en vue de mieux comprendre leur influence sur la capacité d'adsorption d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène (BM). L'objectif de cette étude est de comprendre comment peut-on améliorer la capacité d'adsorption du KT vis-à-vis le bleu de méthylène.

Tout d'abord, notre matière première à savoir le KT, sera caractérisée par les différentes techniques d'analyse en l'occurrence : ATD-ATG, DRX, MEB, FTIR et BET. Ensuite nous allons effectuer la transformation du kaolin en metakaolin en se basant sur les courbes ATD-ATG. Le metakolin obtenu est soumis à deux différents traitements : le premier est acide en utilisant de l'HCl, alors que le deuxième est alcalin en utilisant le NaOH. L'évolution des propriétés texturales et structurales est étudiée en utilisant les différentes techniques d'analyse précitées. Enfin, l'influence de ces traitements sur la capacité d'adsorption du BM sera étudiée en élaborant les isothermes d'adsorption.

En se basant sur les résultats obtenus dans la section précédente, la deuxième section sera focalisée sur l'étude de l'adsorption du BM sur le KT après activation. Elle englobe les étapes d'activation et la caractérisation de l'adsorbant, l'étude de l'équilibre d'adsorption, l'étude de l'influence des différents paramètres sur la rétention du BM, la modélisation de la cinétique d'adsorption et enfin l'évaluation des paramètres thermodynamiques du processus.

Section A : Effet des traitements thermiques et chimiques sur la capacité d'adsorption du kaolin de Tamazert

I. Caractérisation du kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert (KT) utilisé dans cette étude, a été gracieusement offert par la société nationale de la céramique d'El-Milia, située à 55 Km de l'est de la ville de Jijel.

I.1. Composition chimique

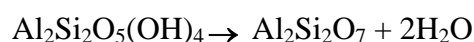
Les données de l'analyse de la composition chimique élémentaire, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) du KT utilisé dans cette étude, sont résumées dans le tableau.III.1. Les éléments les plus abondants ici sont, le silicium (23.5%) suivie d'aluminium (17.2%), ensuite viennent les autres éléments (K, Fe, Na, Ti et Mg) dans des proportions très faibles comprises entre 0.2 et 1.9%.

Tableau III. 1 Composition chimique du kaolin de Tamazert (KT).

Eléments	Al	Si	Na	Mg	K	Fe	Ti
% en masse	17.2	23.5	0.3	0.2	1.9	0.8	0.3

I.2. Analyse thermique (ATD/ATG)

La Figure III.1 montre les courbes ATG et ATD du (KT) entre 25°C et 950°C. On observe deux pics endothermiques. Le premier, de faible intensité qui se localise à 120°C est attribué à l'élimination de l'eau adsorbée, où la perte de masse est seulement de 1.5%. Alors que le deuxième se situe entre 420 et 600°C, possède une intensité plus importante. Ce dernier est lié à la deshydroxylation du kaolin en metakaolin. La perte de masse associée à cette transformation est de l'ordre de 9.5%. Cette transformation peut être représentée par la réaction suivante :



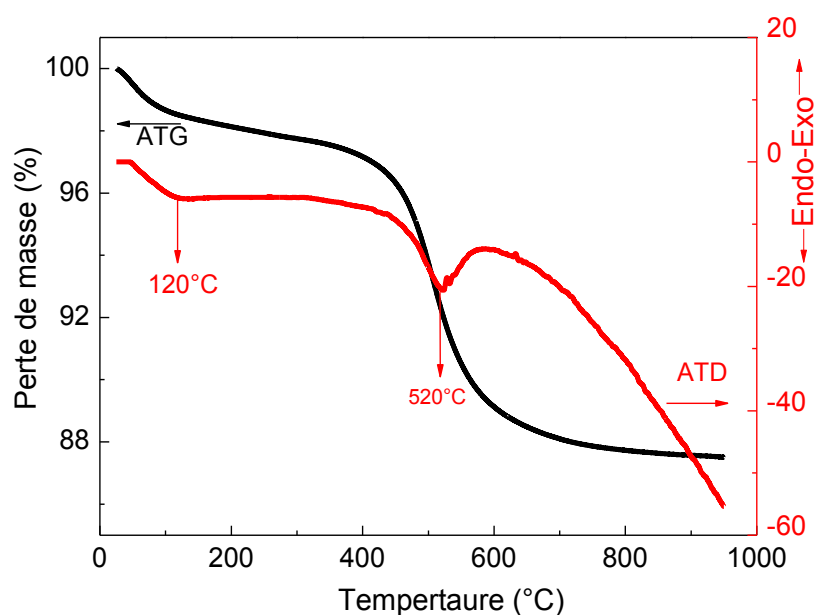


Fig III. 1 Analyse thermique du KT.

Un mécanisme simplifié de la deshydroxylation de la kaolinite en metakaolinite a été proposé par Bich et al [1] :

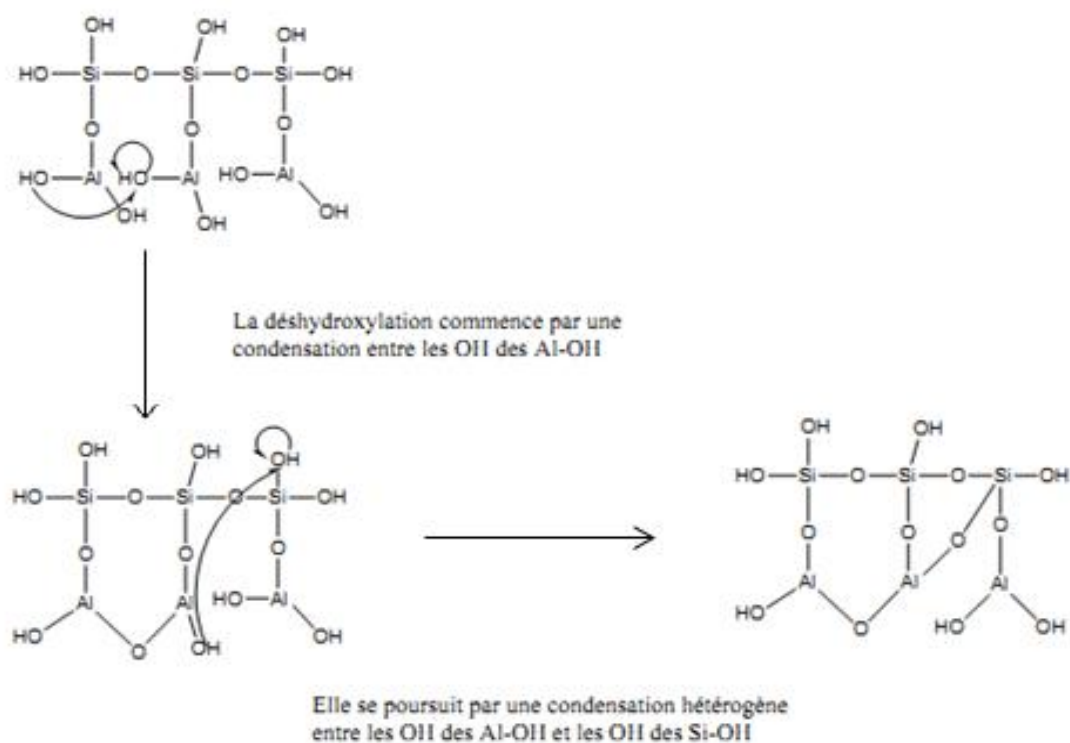


Fig III. 2 Mécanisme simplifié de la transformation du kaolin en métakaolin [1]

I.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse en diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier les phases minérales cristallisées présentes dans le KT. La Figure III.3, montre le diffractogramme obtenu du KT. On remarque la présence de plusieurs phases dont : la kaolinite par son pic caractéristique qui se situe à $2\theta=12.4^\circ$, la muscovite avec son pic caractéristique à $2\theta=8.8^\circ$, le quartz à $2\theta=26.5^\circ$ et enfin l'anatase à $2\theta=25.2$. On constate également, la présence de superpositions de certains pics représentant les différentes phases ; cas de la muscovite et la kaolinite à $2\theta=35^\circ, 45^\circ, 55^\circ$ et à 62° , celui de la kaolinite et l'anatase à $2\theta=25^\circ$ et enfin la kaolinite et le quartz à 73° [2].

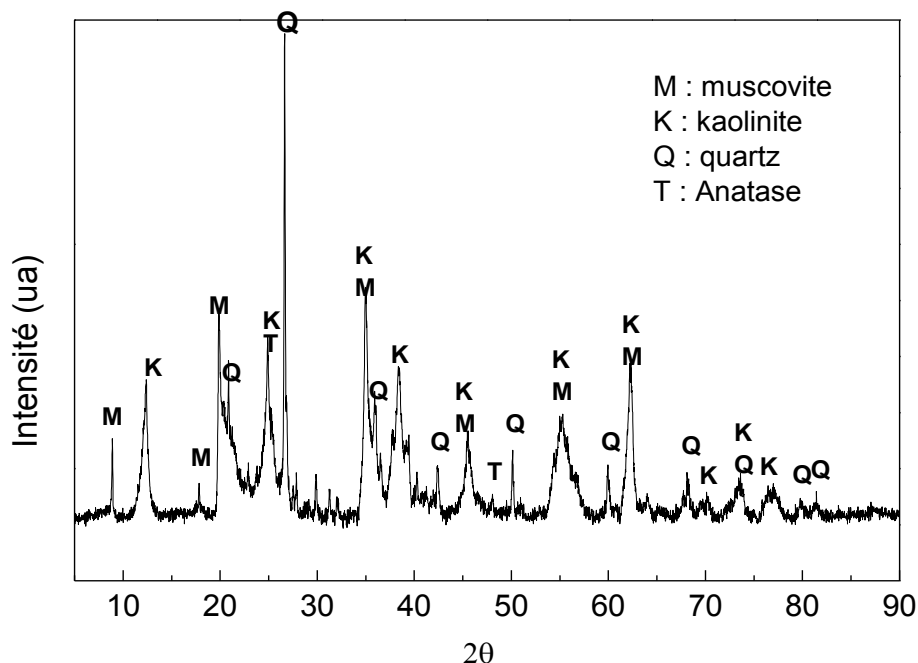


Fig III. 3 Diffractogramme du KT.

I.4.Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectrométrique infrarouge permet d'identifier les différents groupements fonctionnels, ainsi que les liaisons chimiques appartenant au KT. Après observation du spectre FTIR du KT (Fig III.4), les principales liaisons chimiques qui se présentent au sein de la structure du KT sont identifiées. On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

- Une large bande située à 3450 cm^{-1} , et deux pics qui se localisent respectivement à 3620 et à 3693 cm^{-1} attribués aux groupements hydroxyles -OH .

- Les pics situés à 912 et à 937 cm^{-1} indique l'existence des liaisons Al-OH.
- Les pics à 536, 694, 754 et à 795 cm^{-1} caractérisent les liaisons Si-O-Al.
- Liaisons Si-O-Si caractérisées par les pics situés respectivement à 471, 671, 740, 1006, 1032, et à 1115 cm^{-1}
- Le pic situé à 1634 cm^{-1} indique la présence d' H_2O [3,4].

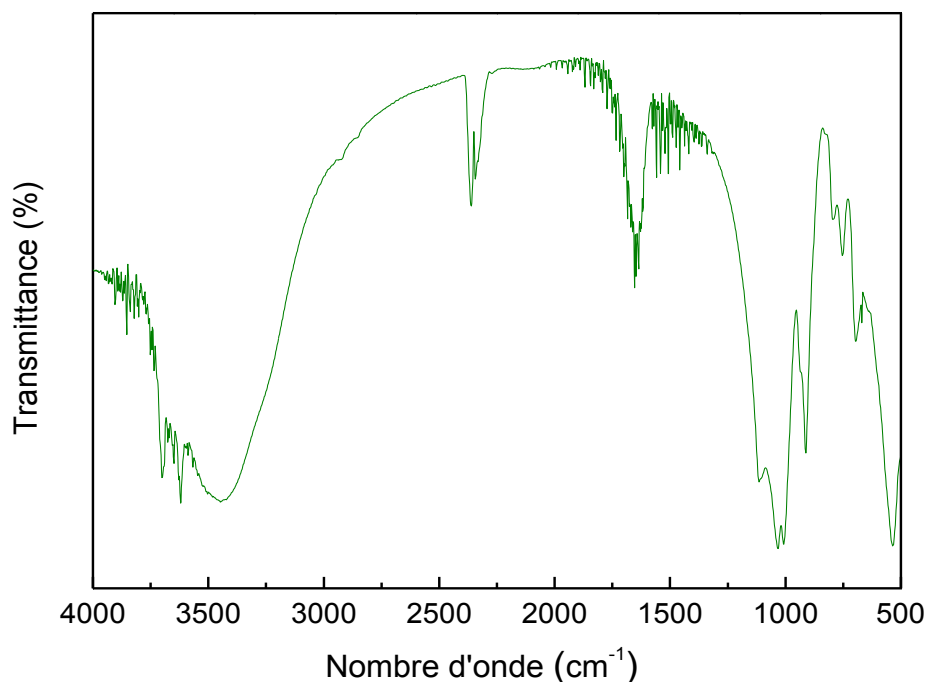


Fig III. 4 Spectre FTIR du KT.

I.5. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

L'échantillon a été examiné au microscope électronique à balayage par un appareil PHILIPS XL 30. La morphologie du KT observée est représentée sur la Fig III.5. On distingue sur ces clichés des morphologies irrégulières, désordonnées sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires, ceci est dû à la formation d'agrégats de particules primaires orientées dans toutes les directions [5].

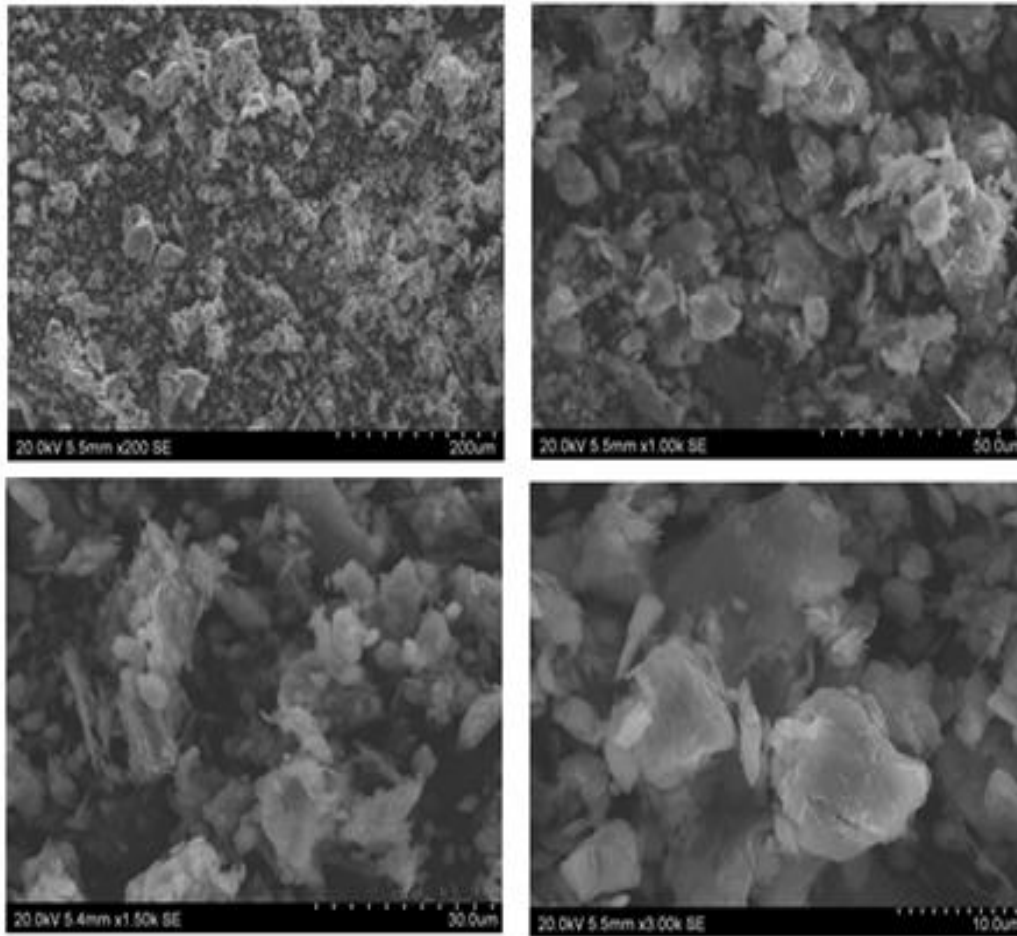


Fig III. 5 Images MEB du KT.

I.6. Propriétés texturales

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote enregistrée sur le KT est donnée sur la Figure III.6. Selon la classification élaborée par IUPAC, l'isotherme peut être considérée de type IV avec l'existence d'une hystérèse de type H3, typique pour les matériaux mésoporeux. Dans notre cas, il s'agit d'agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme [6]. On observe aussi que la partie de l'isotherme qui est parallèle à l'axe des ordonnées aux faibles pressions est négligeable, ceci indique que le KT présente une faible microporosité. En ce qui concerne la surface BET, elle est trouvée égale à $14 \text{ m}^2/\text{g}$.

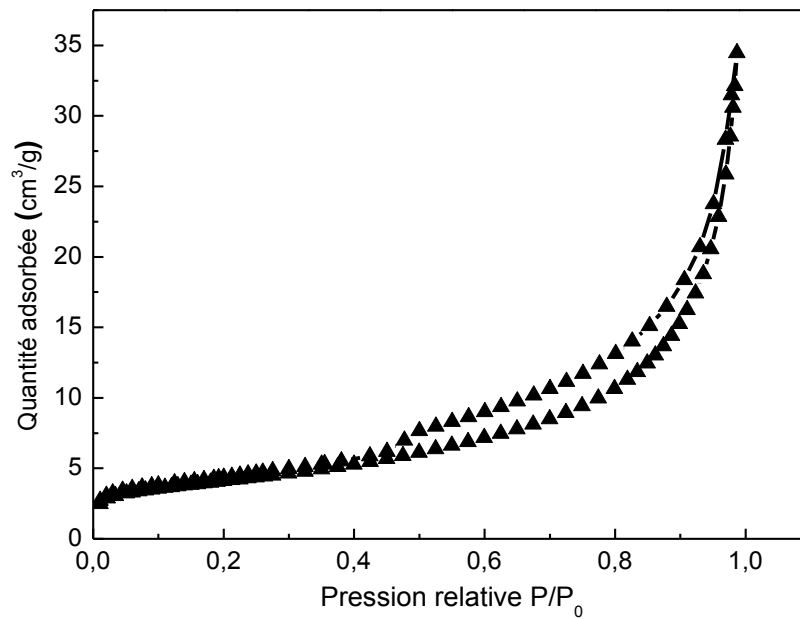


Fig III. 6 Isotherme d'adsorption - désorption d'azote du KT.

Par ailleurs la distribution porale présentée dans la Figure III.7 est caractérisée par l'observation d'un seul pic situé à 3.56 nm. Ce pic se situe dans le domaine de la mesoporosité. Cependant la taille moyenne des pores calculée par la méthode BJH, est trouvée égale à 15.8nm.

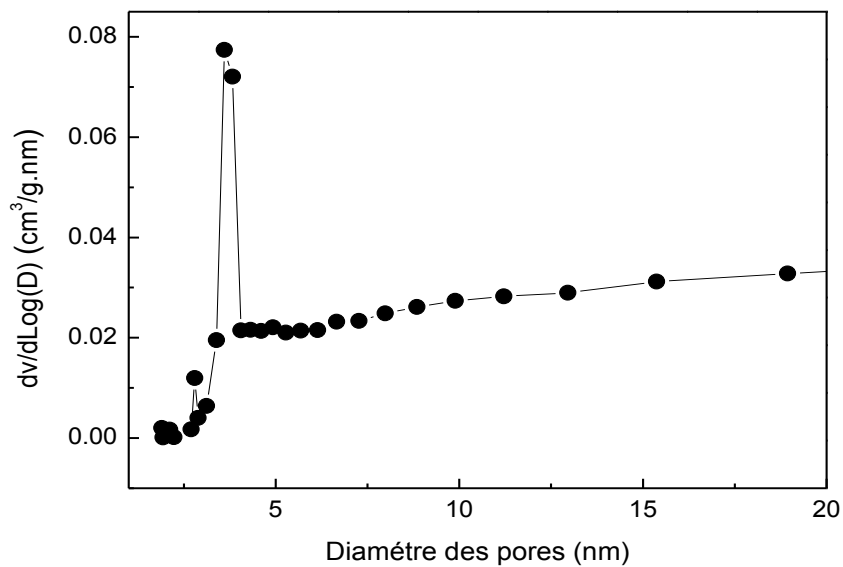


Fig III. 7 Distribution de la taille des pores.

II. Traitement du (KT) et étude de l'adsorption

II.1. Traitements thermiques et chimiques du (KT)

Le but visé de ces traitements est d'essayer d'augmenter la capacité d'adsorption du KT pour le BM, choisi comme molécule modèle. Pour achever ce but nous avons effectué la transformation du kaolin en metakaolin afin de :

- faciliter l'attaque acide et d'avoir un matériau à grande surface spécifique [7,8].
- avoir des transformations structurales, la plus probable est le passage metakaolin zéolite A [9-12].

En se basant sur les courbes ATG-ATD relatives au KT, le traitement thermique du KT a été effectué à une température de 800°C pendant 5 h afin d'assurer la transformation du kaolin en metakaolin. L'échantillon obtenu prend le symbole KTT.

Les traitements acides et basiques de l'échantillon KTT (Fig III.8), sont effectués en mettant en contact 2 g de KTT avec 50 mL des solutions HCl ou NaOH de concentrations 2.5 et 4 M. La température est de 80 °C. Le solide obtenu est séparé, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché dans une étuve pendant 24h à la température de 110°C. Les échantillons obtenus dans le cas du traitement acide sont : KTA1 et KTA2 et ceux obtenus par traitement basique sont : KTB1 et KTB2.

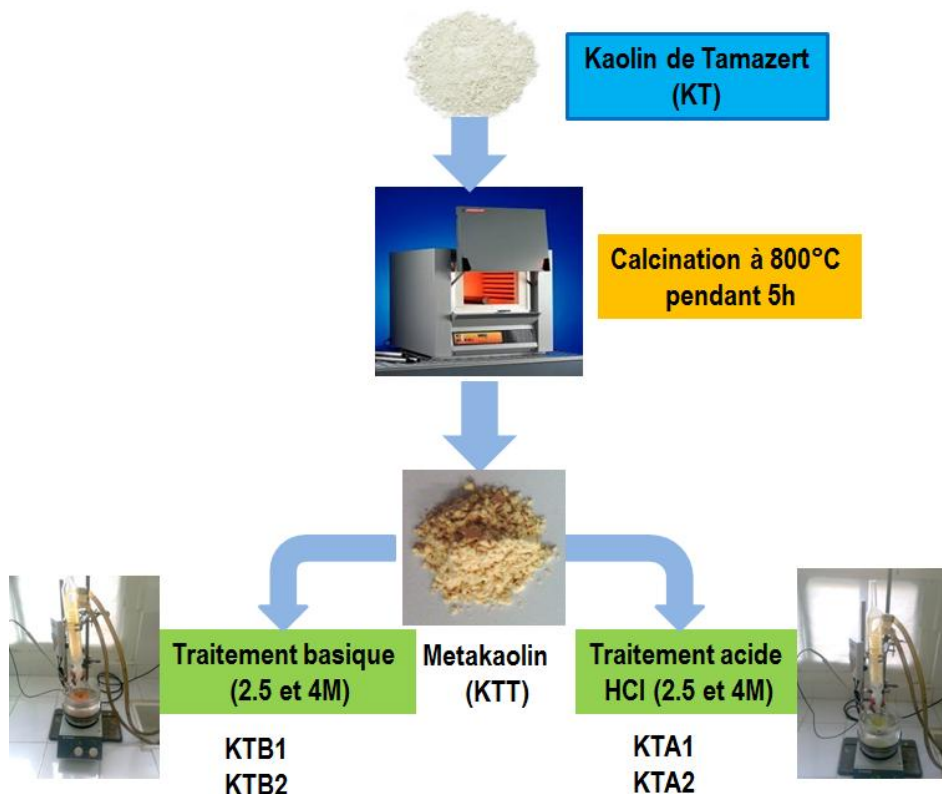


Fig III. 8 Etapes des traitements effectués.

III. Résultats et discussion

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'objectif attendu de cette étude est de voir de près l'évolution structurale du KT après les différents traitements réalisés. Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés dans les Figures III.9 et III.10.

La Fig.III.8 représente les diffractogrammes des échantillons obtenus après traitement thermique et acide. On voit clairement la disparition des pics caractéristiques de la kaolinite après le traitement thermique, ceci confirme le passage kaolin-metakaolin. En revanche on constate que les pics caractéristiques de la muscovite et du quartz qui sont confondus avec ceux de la kaolinite sont devenus claires [13,14]. Par ailleurs, on remarque que les diffractogrammes relatifs aux KTA1 et KTA2 sont semblables à celui du KTT.

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'attaque acide, conduit à une forte désalumination des sites octaédriques, ce qui donne naissance à un matériau à grande surface spécifique, comme nous allons voir dans la discussion des surfaces spécifiques, de la mesoporosité et de la microporosité des échantillons KTA1 et KTA2 [8,15].

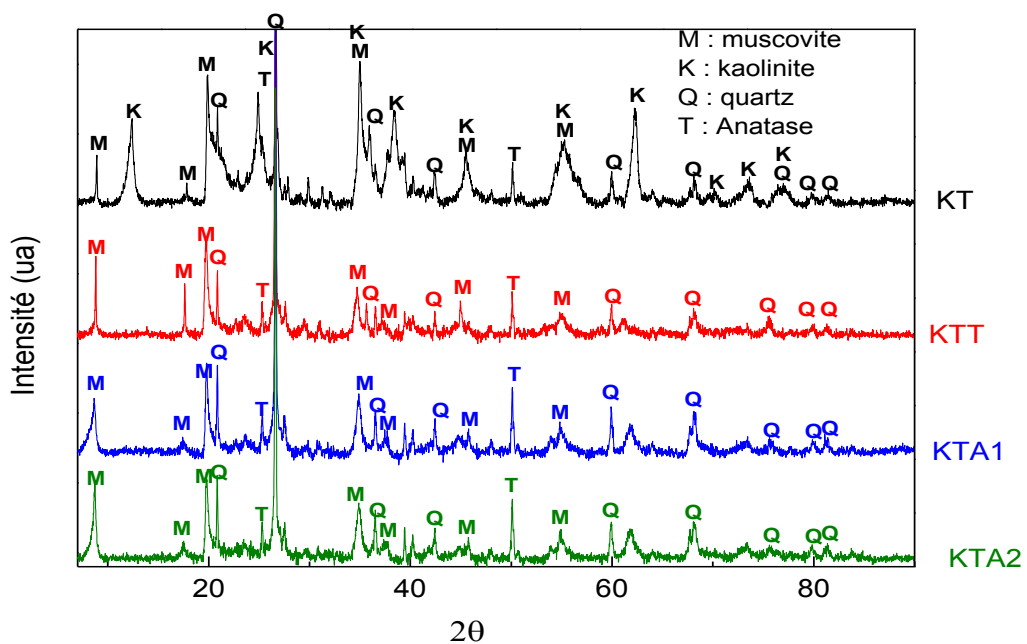


Fig III. 9 Evolution structurale du KT après traitement thermique suivi par une attaque acide

Par contre, sur la Figure III.10, on constate que le traitement basique du KTT a donné naissance à une nouvelle phase cristalline. D'après la « Database of zéolite structure », cette nouvelle phase est identifiée comme zéolite de type A (4A). Ce passage métakaolin-zéolite A, peut-être expliqué par la réaction suivante [16,17] :

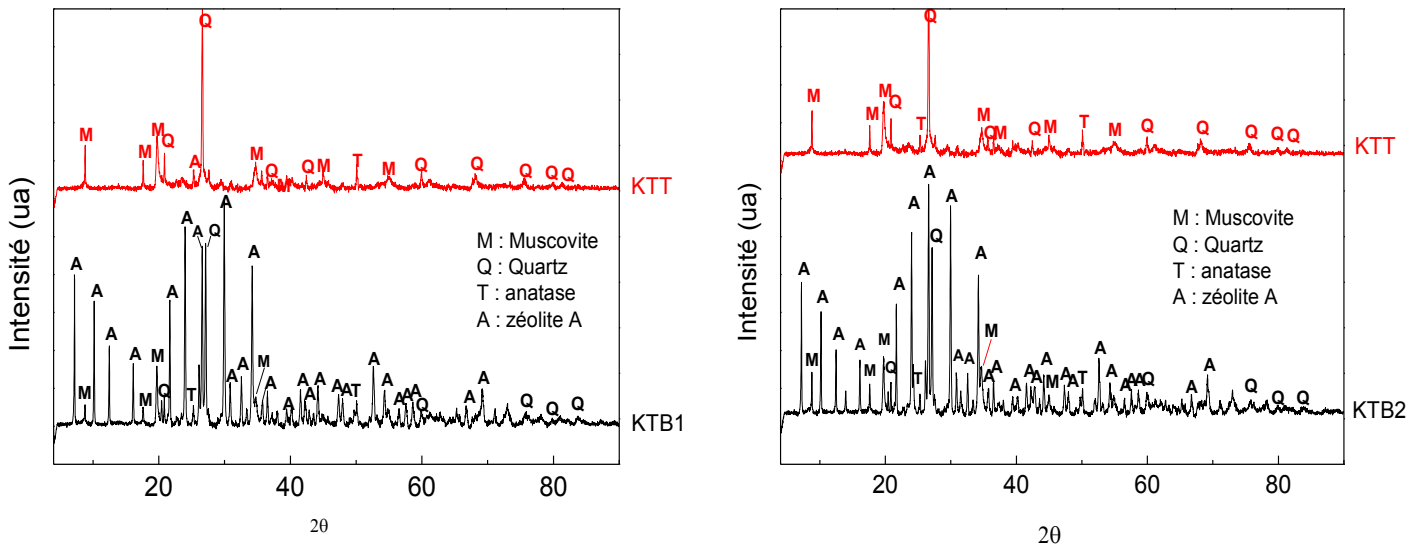


Fig III. 10 Evolution structurale du KT calciné après traitements basiques.

III.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbants-adsorbant. Alors d'une part pour mieux comprendre l'effet des différents traitements effectués et d'autre part pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, les adsorbants préparés ont été soumis à une analyse en utilisant cette technique.

Les spectres d'analyse par infrarouge des différents adsorbants préparés sont représentés dans la Fig III.11. Pour le spectre du KTT on constate, que la deshydroxylation du kaolin est claire du faite de la disparition des deux pics caractéristiques des liaisons hydroxyles situés respectivement à 3620 et à 3693 cm^{-1} . La disparition des pics situés à 912 et à 937 cm^{-1} indique la perte des liaisons Al-OH, tandis que la disparition de ceux localisés à 694 , et à 754 , révèle la perte des liaisons Si-O-Al. Cependant, on observe que les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si localisés respectivement à 1006 , 1032 et 1115 cm^{-1} , semblent se transformer en une bande unique, plus large située à 1006 cm^{-1} . Néanmoins on remarque que le pic localisé à 795 cm^{-1} dans le spectre du KTT, est devenu plus large. Ce

dernier est assigné au degré du désordre du metakaolin. Tous ces changements, indiquent que le kaolin a été transformé en metakaolin après calcination à 800°C. Pour les échantillons KTA1 et KTA2 on constate que les spectres de ces derniers démarquent de celui du KTT par la disparition des pics situés respectivement à 471 et 536 cm^{-1} , et aussi par un changement au niveau de la bande située à 1006 cm^{-1} qui devient plus fine [1,18].

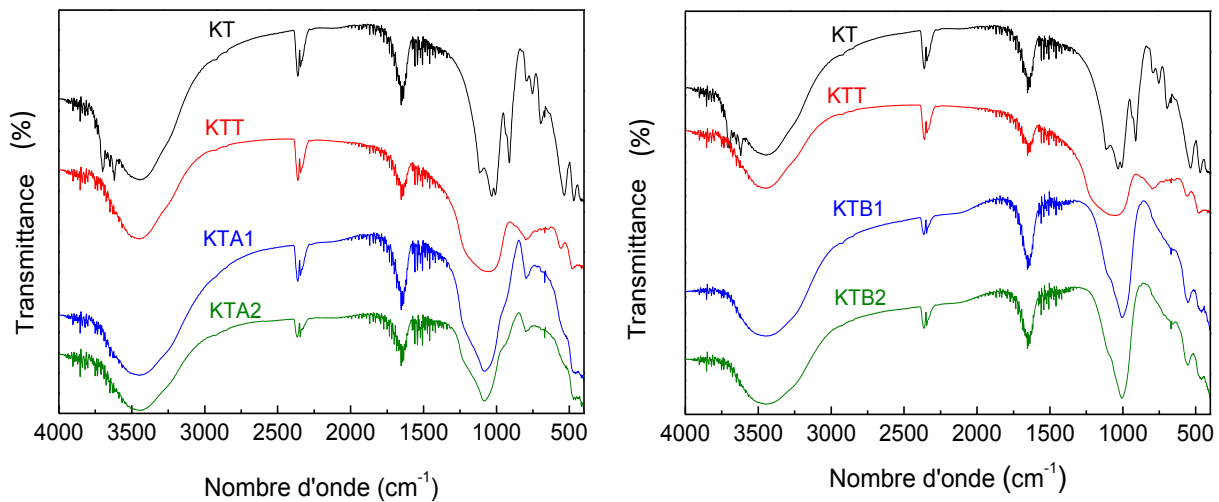


Fig III. 11 Spectres FTIR des différents échantillons obtenus après traitements du KT.

Toutefois les spectres du KTB1 et du KTB2 révèlent la présence d'une transformation du metakaolin en zéolite A suite à la disparition du pic situé à 795 cm^{-1} , caractérisant le degré de désordre du metakaolin [19].

III.3. Propriétés texturales

L'élaboration des isothermes d'adsorption –désorption de N_2 , nous a permis de tirer beaucoup d'informations concernant l'évolution de la texture du KT, au cours des traitements effectués (Tableau.III.2). Les isothermes d'adsorption - désorption sont représentées sur la Figure.III.12. D'une première vue, cette représentation révèle que les quantités adsorbées suivent l'ordre $\text{KTA2} > \text{KTA1} > \text{KTB2} > \text{KTT} > \text{KT} > \text{KTB1}$. Cet ordre est logiquement relié au fait des propriétés texturales très différentes. En effet l'activation acide engendre des matériaux possédant la meilleure porosité ce qui explique une meilleure quantité adsorbée. Cependant l'allure des isothermes d'adsorption-désorption renvoie à des isothermes de type IV selon la classification de l'UAPAC, ces isothermes sont caractérisées par la présence d'une boucle d'hystérésis de type H3 plus ou moins prononcée, mettant en exergue la présence de mesopores où a eu lieu le phénomène de condensation capillaire. [7]. En outre, le parallélisme qui existe aux faibles pressions ($P/P_0 < 0.02$) et qui est plus au moins important

tous dépend du matériau, révèle également la présence de micropores. On remarque aussi que la partie des isothermes qui est parallèle avec l'axe des ordonnées aux faibles pressions, est plus prononcée avec les adsorbants KTA1 et KTA2, ceci indique que l'attaque acide du KTT a considérablement améliorée la microporosité.

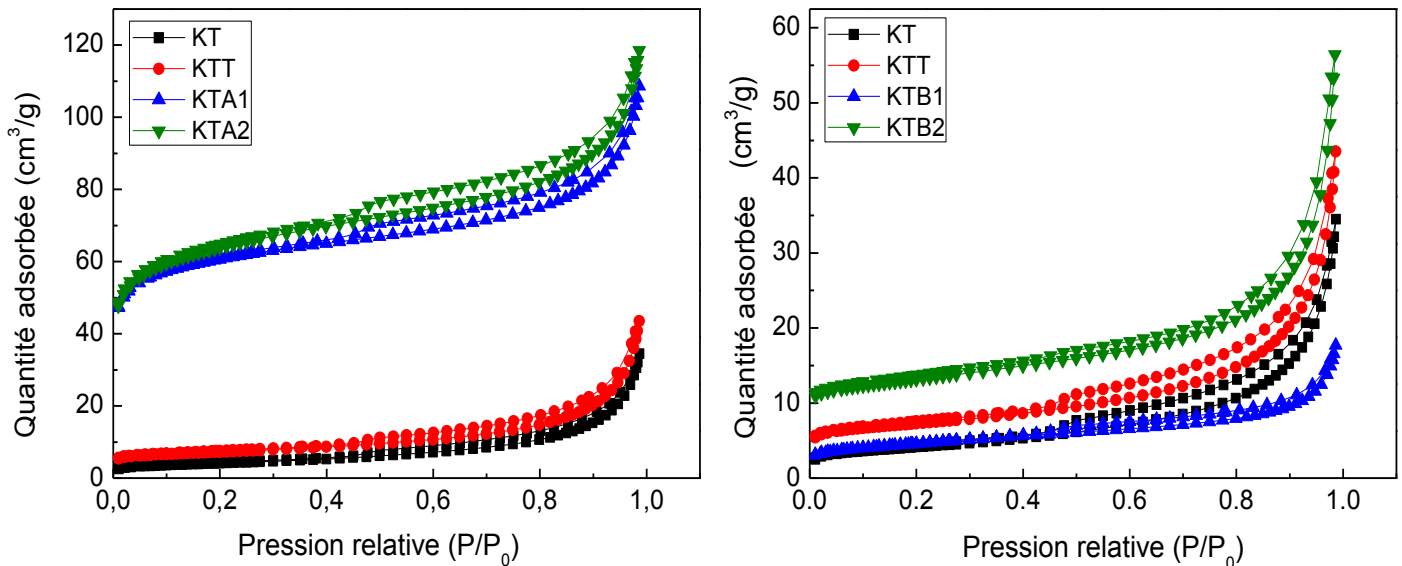


Fig III. 12 Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur les différents échantillons.

Il est également à noter qu'il y avait une augmentation significative de la quantité adsorbée après le traitement avec HCl à 2.5M. Néanmoins le traitement avec une concentration de 4M a un effet négligeable sur la quantité d'azote adsorbée par rapport à celle observée avec le traitement à 2.5M.

Le Tableau III.2 montre qu'il y a une légère amélioration de la surface spécifique après le traitement thermique ; elle passe de 14 à 16m²/g. la taille moyenne des pores reste presque identique. De ce fait, le traitement thermique n'a apporté aucune amélioration souhaitable à la surface spécifique. Après le traitement basique l'amélioration de la surface spécifique n'est observée qu'avec une concentration de 4M, car elle passe de 16 à 26 m²/g, cette amélioration a été apportée à la surface extérieure et à celle des micropores. Mais cette amélioration reste loin de celle obtenue par attaque acide, car la surface spécifique obtenue après le traitement par HCl avec une concentration de 2.5M est 12 fois plus grande que celle du KTT. Le volume des pores passe de 0.06 cm³/g à 0.163 cm³/g et celui des micropores passe de 0.001 à 0.0626 c'est-à-dire une amélioration de 62 fois.

Tableau III. 2 Propriétés texturales du KT avant et après traitements.

Echantillon	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{ext}(m^2/g)$	Surface microporeuse (m^2/g)	$V_p(cm^3/g)$	$V_{mic}(cm^3/g)$	Diamètre moyen des pores (nm)
KT	14	12	2	0.05	0.0011	15.8
KTT	16	14	2	0.06	0.001	16.4
KTB1	15	12	3	0.025	0.0017	9.4
KTB2	26	19	7	0.074	0.0034	15.6
KTA1	192	71	121	0.163	0.0626	7.5
KTA2	204	92	112	0.112	0.056	6.7

L'échantillon KTA2 possède une surface spécifique un peu plus grande que celle du KTA1. Cependant il est à signaler que nous avons effectué d'autres traitements avec des concentrations de 6 et 8M en HCl sous les mêmes conditions , mais ces derniers ont prouvé qu'il avait une diminution de la surface spécifique, cela peut être expliqué par le début d'une destruction de la structure du KTT suite à une forte desalumination des sites octaédriques.

En ce qui concerne le profil des courbes de la distribution de la taille des pores illustré dans la Figure III.13, on observe pour l'ensemble des solides que le pic le plus intense est situé autour de 3.5 nm. Ce pic est plus intense pour le KTA1 et le KTA2. Alors on peut dire que ni le traitement thermique ni les traitements basiques n'influent sur la mésoporosité du KT. Par contre on observe que l'attaque acide a considérablement augmenté la mésoporosité, avec une différence négligeable lorsque on augmente la concentration d'HCl de 2.5 à 4M.

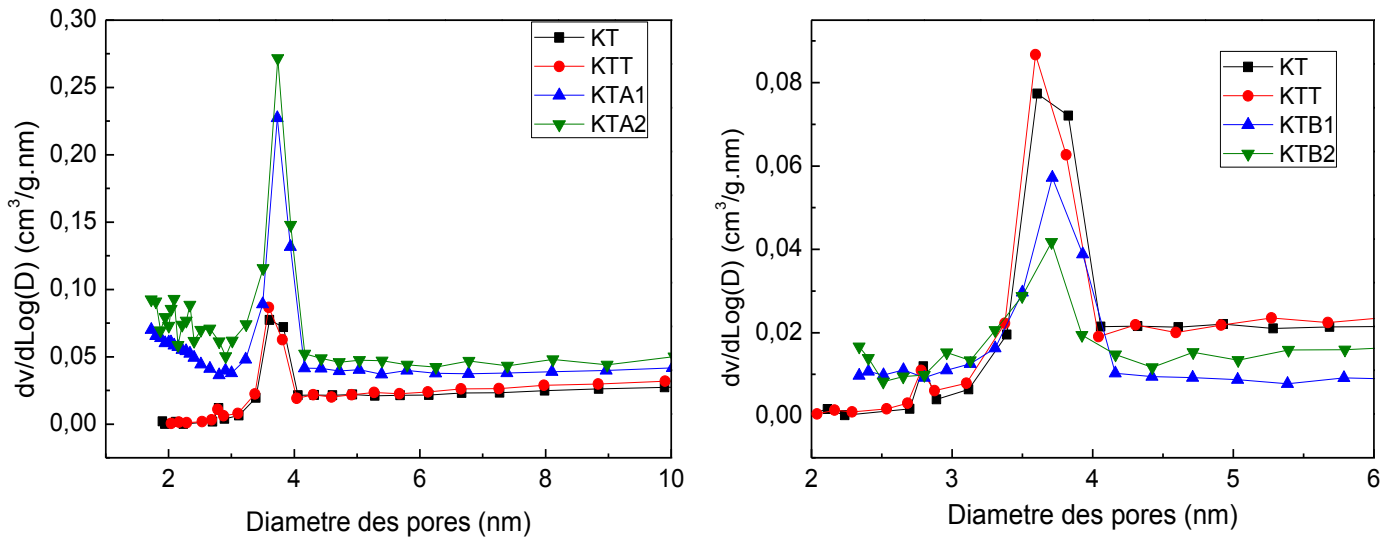


Fig III. 13 Distribution de la taille des pores des échantillons obtenus.

III.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB représentées dans la Figure III.14 nous montrent que la morphologie de l'échantillon KTT est semblable à celle du KT, du fait qu'on observe toujours des agrégats de différentes tailles. L'échantillon KTB1 et KTB2 montrent la coexistence de cristaux de formes cubiques de la zéolite A associés à des fragments non transformés vraisemblablement relatifs au metakaolin. Par contre le KTA1 et le KTA2 révèlent des structures poreuses présentant une hétérogénéité élevée et des structures désordonnées avec absence de formes régulières. Ceci est le résultat de l'action du HCl sur le KTT [13,20].

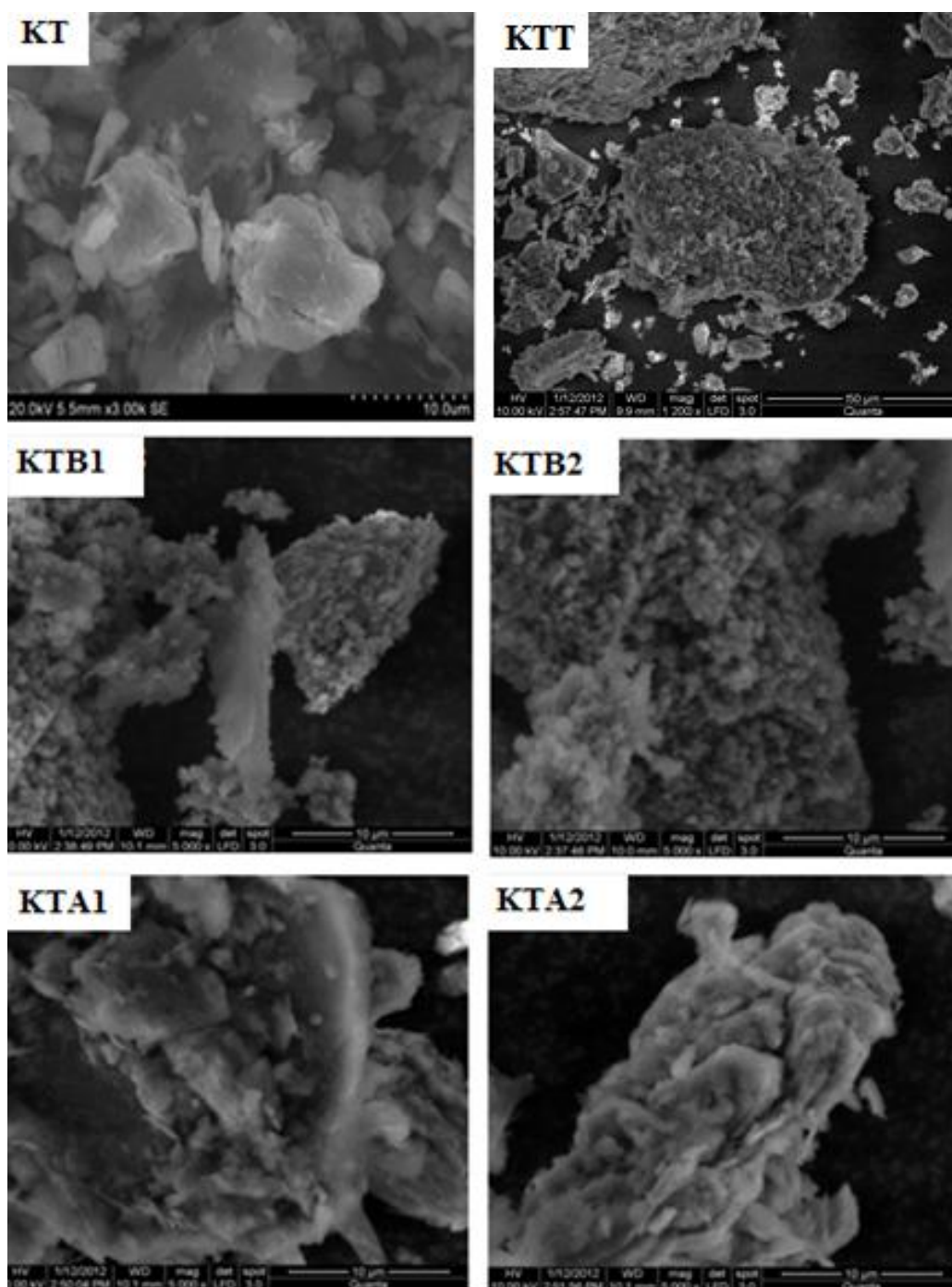


Fig III. 14 Evolution de la morphologie du KT après les différents traitements.

IV. Etude de l'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales, ainsi que dans l'identification du type d'adsorption qui doit se produire.

Dans le but de déterminer les capacités maximales d'adsorption de BM sur les quatre adsorbants choisis, l'étude a été effectuée à température ambiante, en mettant en contact une masse de 0.05g dans des béchers contenant 50 ml d'une solution du BM de différentes

concentrations, au pH de la solution pendant un temps de 2h. Ensuite les suspensions sont centrifugées, les surnageants résultants ont été analysés par UV-Visible.

Les isothermes obtenues pour les quatre adsorbants sont représentées dans la Figure III.15. D'après la classification établie par Giles et al, les isothermes sont de type L pour le KT, KTB2 et KTA1. Ce type est observé lorsque l'adsorption est devenue plus difficile au fur et à mesure que le taux de recouvrement augmente. Alors que dans le cas du KTT, on obtient une isotherme de type S, qui est obtenu lorsque l'adsorption du solvant est appréciable [21].

En outre, on observe qu'il n'avait aucune amélioration apportée à la capacité d'adsorption du KT suite à ces traitements, puisque KTA1, KTB2 et KTT possèdent pratiquement des capacités d'adsorption inférieures par rapport à celle observée avec le KT.

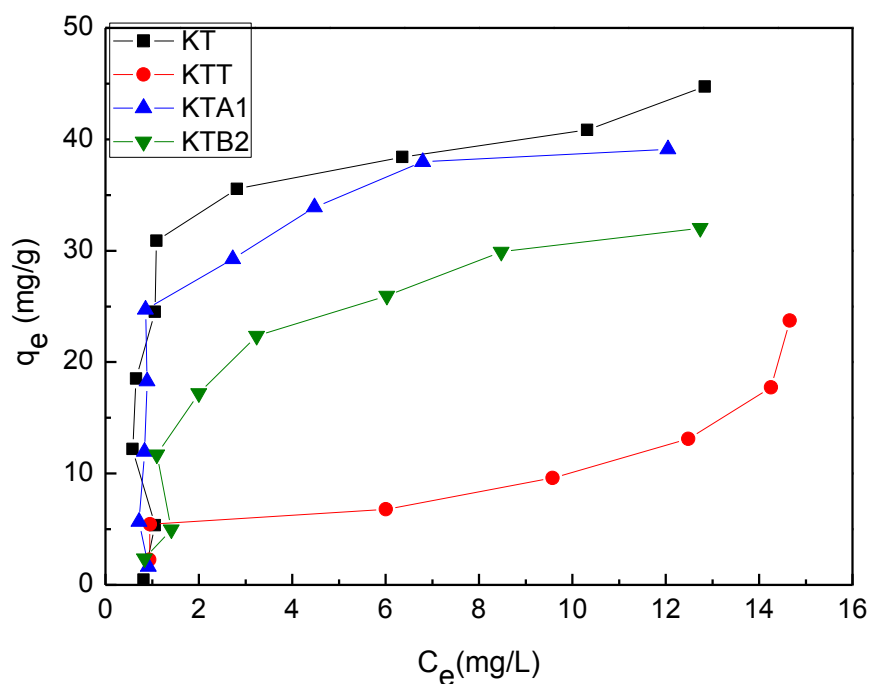


Fig III. 15 Isothermes d'adsorption du BM
($m=1$ g/L, pH non ajusté, $T=18.5^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min).

V. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire la relation entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle à l'équilibre. Afin de mieux comprendre cette relation, quatre modèles ont été choisis : le modèle de Langmuir qui se base sur l'hypothèse d'une monocouche en surface sur laquelle tous les sites possèdent la même énergie, le modèle de Freundlich qui exprime une adsorption en multicouche avec interactions possibles entre les

molécules adsorbées, le modèle d'Elovich qui décrit une adsorption chimique, et enfin le modèle de Dubinin-Radushkevich qui donne aussi une indication sur la nature physique ou chimique de l'adsorption. Les équations relatives à ces modèles sont présentées dans le Chapitre I

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption en utilisant les quatre modèles est présentée dans le Tableau III.3.

Tableau III. 3 Paramètres des modèles étudiés.

Modèle	KT	KTT	KTB2	KTA1
Langmuir				
q_m (mg/g)	46.94	0.86	39.84	47.39
K_L (mg/L)	1.0980	1.6911	0.3786	1.3137
R_L	0.0091	0.0059	0.0491	0.0168
R^2	0.9229	0.7736	0.9924	0.9449
Freundlich				
n_F	4.1705	1.0525	2.4539	4.8883
K_F (mg ^{1/(n)} .L ^(1/n) .g ⁻¹)	22.6618	2.6945	12.3976	24.9627
R^2	0.8449	0.9562	0.9603	0.9504
Elovich				
q_m (mg/g)	11.76	-41.06	15.77	13.64
K_E (L/mg)	14.10	-0.0201	1.5194	6.0314
R^2	0.8577	0.8305	0.9767	0.9226
D-R				
q_{DR} (mg/g)	40.65	21.51	27.38	36.85
B_{DR} (mol ² /J ²)	-1.58.10 ⁻⁸	-8.60.10 ⁻⁷	-3.51.10 ⁻⁷	-2.077.10 ⁻⁷
E (KJ/mol)	1.7782	0.7625	1.1935	1.551
R^2	0.9544	0.6787	0.9269	0.9299

➤ **Modèle de Langmuir**

Les résultats obtenus indiquent que dans le cas du KT ,KTA1 et KTB2, les coefficients de corrélation sont proches de l'unité, ce qui indique une modélisation a priori exacte des points expérimentaux en utilisant ce modèle. En outre, les valeurs des capacités maximales expérimentales ($q_{max,exp}$) et ceux obtenues à partir du modèle ($q_{max,L}$) possèdent un écart acceptable. Cependant les valeurs du paramètre d'équilibre R_L sont comprises entre 0 et 1, ce

qui indique que l'adsorption, est favorable sur ces trois adsorbants [22,23]. Par contre on observe que pour le KTT, la valeur de q_m tirée du modèle est beaucoup plus petite que celle expérimentale, suggérant l'insuffisance de ce modèle pour ajuster les données expérimentales.

➤ **Modèle de Freundlich**

Pour ce modèle on remarque que pour tous les adsorbants étudiés, les coefficients de corrélation sont proches de l'unité. Cependant le facteur d'hétérogénéité n_F trouvé compris entre 2 et 10, dans le cas de l'adsorption de BM sur des adsorbants KT, KTA1 et KTB2 indique que l'adsorption est favorable [24]. Par contre l'adsorption du BM sur le le KTT est considérée comme difficile du fait que sa valeur est comprise entre 1 et 2, [24].

➤ **Modèle d'Elovich**

Les coefficients de corrélation peuvent atteindre 0.97 mais plus faibles que ceux obtenus à l'aide du modèle de Langmuir. On peut aussi constater que pour certains cas, où les coefficients de corrélation supérieure à 0.90, les valeurs des capacités maximales d'adsorption déterminées à l'aide de la transformation linéaire d'Elovich, restent beaucoup inférieures aux valeurs obtenues expérimentalement. Ceci signifie que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites d'adsorption selon ce modèle n'est pas en accord avec l'expérience.

➤ **Modèle de Dubinin-Radushkevich**

On remarque que les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 0.90 pour tous les adsorbants à l'exception du KTT, où sa valeur est seulement de 0.67. Cependant les valeurs des énergies d'adsorption qui sont inférieures à 8 kJ/mol, indiquent que le processus d'adsorption du BM sur le KT, le KTB2 et le KTA2, est de nature physique impliquant de forces de van der Waals [25].

Section B : Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur le kaolin de Tamazert activé par traitement thermique, acide et basique.

I. Préparation de l'adsorbant

Suite aux résultats obtenus dans la première section de ce chapitre, la méthode à suivre pour améliorer la capacité d'adsorption du KT repose sur la calcination du KT suivie par une attaque acide afin d'améliorer sa porosité et enfin par un traitement basique en utilisant le NaOH dans le but d'améliorer ces propriétés acido-basiques ainsi que sa capacité d'échange cationique.

L'expérience se déroule comme suit : tout d'abord, le KT est calciné à une température de 800°C pendant 5h. Le solide obtenu est désigné par le symbole (KT1). Ensuite une quantité de 2g du KT1 est mise en agitation avec 50 mL d'une solution d'HCl (2.5M) à une température de 80°C pendant 7h. L'échantillon obtenu est indiqué par le symbole KT2. Après lavage et séchage, 2 g de KT2 est mise en contact avec 50 mL d'une solution de NaOH à 0.5M à une température de 80°C et pendant 7h. Le solide obtenu est séparé, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché dans une étuve pendant 24h à une température de 110°C. L'adsorbant obtenu prend le symbole KT3.

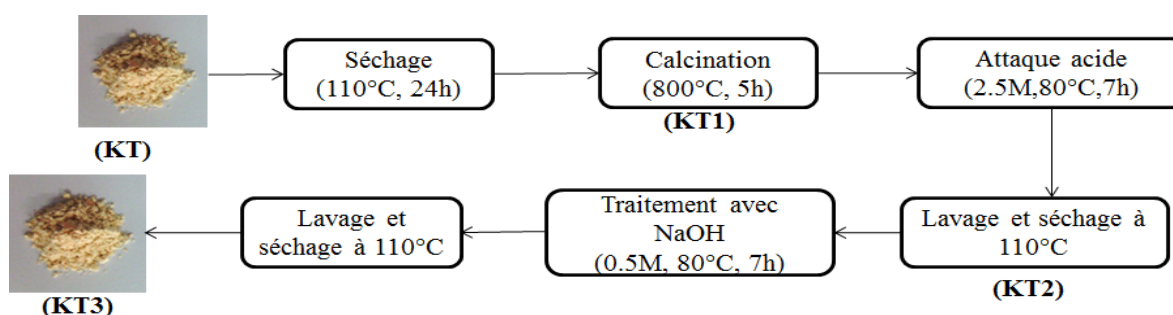


Fig III. 16 Etapes d'activation du KT.

II. Caractérisation de l'adsorbant

A l'issus de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique par différentes techniques, se révèle indispensable, puisque l'utilisation d'un matériau pour une telle application nécessite des propriétés adéquates et des performances bien spécifiques.

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour mettre en évidence les changements structuraux provoqués par les différents traitements effectués. Les diffractogrammes des échantillons KT, KT1, KT2 et KT3 sont représentés dans la Figure III.17. On constate que le diffractogramme relatif au KT3 est identique à ceux du KT1 et KT2. En effet il présente les mêmes pics caractéristiques de la muscovite, du quartz et de l'anatase avec absence de ceux de la kaolinite, puisque ces derniers sont entièrement disparus sous l'effet de la calcination [26, 27]. Ce résultat prouve que le traitement basique du KT2 n'a pas affecté sa structure principale.

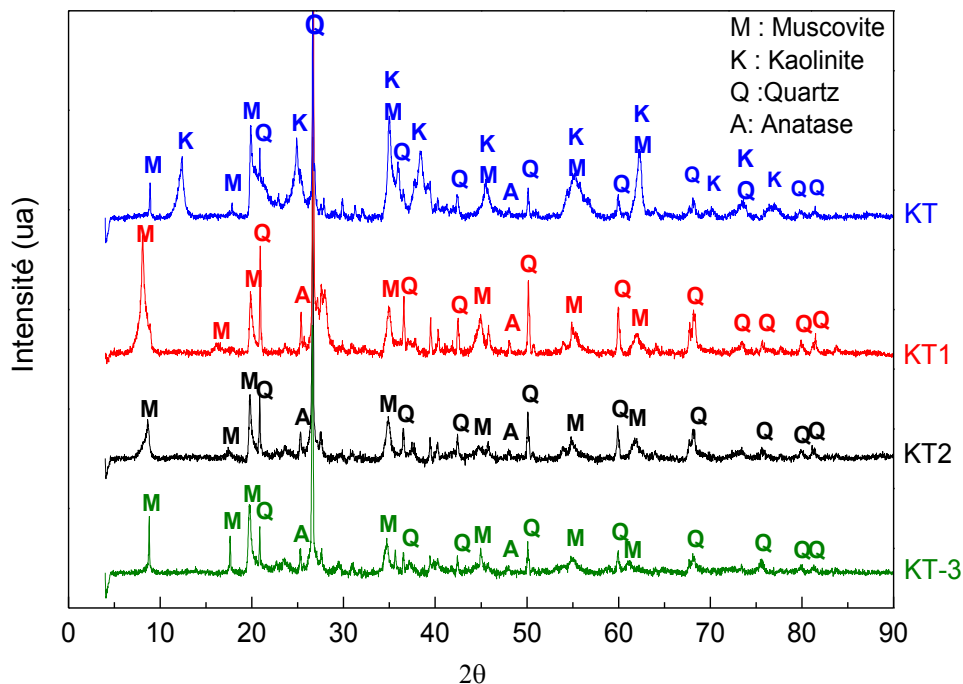


Fig III. 17 Evolution structurale du KT au cours de l'activation.

II.2. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC)

Les valeurs des surfaces spécifiques et des capacités d'échange cationique pour les quatre adsorbants sont consignées dans le Tableau III.4

D'après ces résultats, on peut dire que le traitement thermique possède un effet négligeable sur la surface spécifique, du fait que la valeur de la surface spécifique, passe de 14 à 16 m²/g. Ce même résultat est également obtenu par une étude réalisée par K.L.Konan et al. Par contre

l'attaque acide du KT1, a causé une augmentation notable de sa surface spécifique, passant de 16 m²/g pour le KT1 à 192 m²/g pour le KT2, ceci indique que la texture poreuse a changé. Généralement cette élévation résulte de l'action de l'acide qui provoque le départ des Al³⁺ occupant les sites octaédriques. Alors ces espaces vides qui sont occupés auparavant par les atomes d'aluminium engendrent une meilleure porosité [28-30].

Cependant on observe une diminution de la surface spécifique de 192 m²/g pour le KT2 à 45 m²/g pour le KT3. Cette diminution peut être attribuée à une insertion des cations Na⁺, au sein de la structure du KT2. Ces derniers occupent plus d'espace par rapport aux protons H⁺. Toutefois il est à signaler que sa valeur reste toujours 3 fois supérieure par rapport à celle du KT [31].

En ce qui concerne l'amélioration apportée à la CEC, on note aussi que sa valeur a augmenté de 12 meq/100g pour le KT jusqu'à 23 meq/100g pour le KT3.

Tableau III. 4 Surface spécifique et capacité d'échange cationique des adsorbants préparés.

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	CEC (meq/100g)
KT	14	12
KT1	16	7
KT2	191	16
KT3	45	23

II.3. Acidité, basicité et pH de la charge nulle (pH_{zpc})

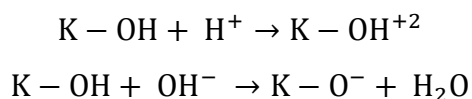
Dans le Tableau III.5 sont montrées les valeurs de l'acidité, de la basicité et ceux du pH au point de charge nulle.

Tableau III. 5 Evolution des propriétés acido-basiques.

Adsorbant	Acidité (mmol/g)	Basicité (mmol/g)	pH _{zpc}
KT	1.70	0.02	3.1
KT1	0.38	0.02	6
KT2	1.14	0.025	3.5
KT3	1.42	1.025	7.4

On constate que le KT possède une acidité importante due à la présence des groupements OH, mais après la calcination on remarque qu'elle diminue de 1.70 mmol/g pour le KT à 0.02 mmol/g pour le KT1. Cette diminution est attribuée à l'élimination des hydroxyles structuraux suivant la réaction: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$.

Toutefois l'acidité a marqué une augmentation après le traitement acide du KT1, ceci est bien évident, puisque sa valeur est de 1.14 mmol/g pour le KT2 contre 0.38 mmol/g pour le KT1. Cette amélioration peut être attribuée à un enrichissement en H⁺ après l'attaque acide. Cependant l'adsorbant KT3 se démarque des autres par sa meilleure acidité et basicité qui atteignent les valeurs de 1.42 et 1.025 mmol/g respectivement. Ceci est attribué aux groupements –OH qui jouent à la fois le rôle d'un acide et d'une base, comme illustré par les deux réactions suivantes [32] :



Concernant le pH de la charge nulle (pH_{pzc}), ce dernier constitue un facteur important qui détermine la sensibilité de la surface de l'adsorbant au pH, et l'aptitude de la surface à l'adsorption. D'après le Tableau III.5. Les résultats obtenus indiquent que la valeur du pH_{zpc} varie selon le type du traitement effectué. D'une part, on constate qu'après traitement thermique, elle augmente de 3.1 pour atteindre 6, cette variation peut être expliquée par l'élimination des groupements hydroxyles au cours de la calcination. Et d'autre part on observe que l'attaque acide a réduit la valeur du pH_{zpc} à nouveau à 3.5. Cette diminution est le résultat de la présence des H⁺ au sein de la structure de KT1 après traitement acide. Cependant, le traitement du KT2 avec NaOH induit un accroissement de la valeur du pH_{zpc} une nouvelle fois jusqu'à 7.4, cette variation est due vraisemblablement à une modification de la charge globale suite au traitement basique [33].

II.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'ensemble des groupements fonctionnels contenus dans les différents matériaux étudiés sont examinés, et les spectres infrarouges correspondant sont présents dans la Figure III.18.

Sur le spectre du KT, on distingue la présence des pics attribuables aux vibrations des groupements hydroxyles –OH qui se situent respectivement à 3450, 3620 et 3693 cm⁻¹. Le pic situé à 1634 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des molécules d'eau. La présence des liaisons

Al-OH est observée par les deux pics situés à 912 et à 937 cm^{-1} , tandis que les pics localisés à 536, 694, 754, et à 795 cm^{-1} , caractérisent les liaisons Si-O-Al. On observe également les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si qui se situent respectivement à 471, 671, 740, 1006, 1032, et 1115 cm^{-1} [34-35].

L'examen du spectre FTIR du KT1, montre la présence de plusieurs changements au niveau des groupements fonctionnels du KT après calcination, dont les principaux sont la perte des groupement hydroxyles, des liaisons Al-OH et des liaisons Si-O-Al. Toutefois on constate sur le spectre du KT2 la disparition des pics localisés à 471 et 536 cm^{-1} . Ces derniers se reparaissent sur le spectre du KT3 [1, 36].

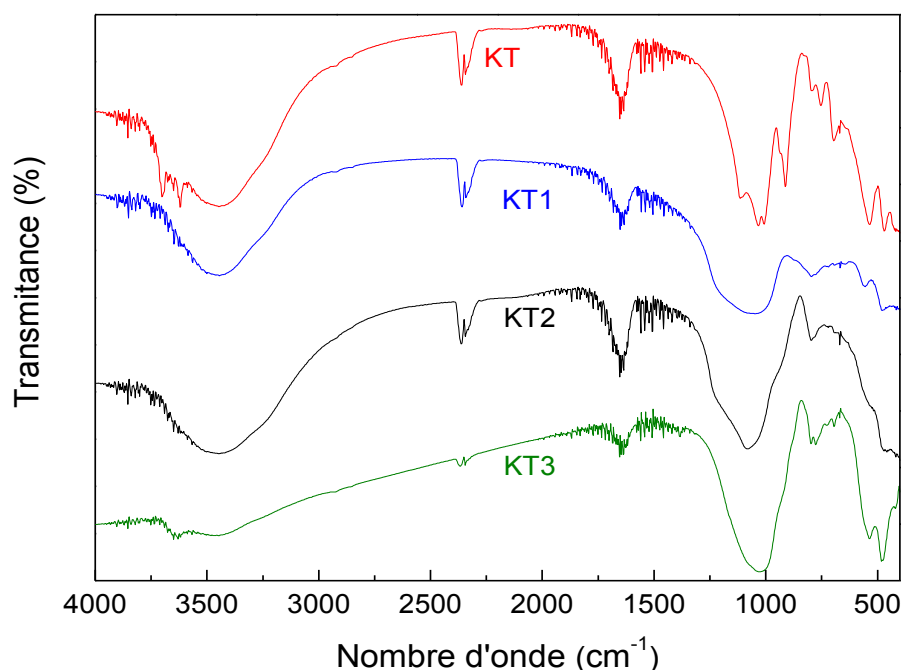


Fig III. 18 Spectre FTIR des adsorbants préparés.

II.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Fig III.19 présente les clichés des adsorbants préparés, elle permet de visualiser l'évolution de la morphologie du KT après les différents traitements effectués. Sur les micrographes des échantillons KT et KT1, on observe la présence d'agrégat possédant des morphologies irrégulières, désordonnés sans aucune forme particulière, ne permettant ni de distinguer les plaquettes élémentaires de la kaolinite ni leurs formes hexagonales. Toutefois on constate qu'après traitement acide, l'échantillon KT2 révèle une structure poreuse avec absence de formes régulières. La morphologie du KT3 ne montre aucune différence

importante avec celle du KT2, toujours avec conservation de la même structure aléatoire [32, 37]

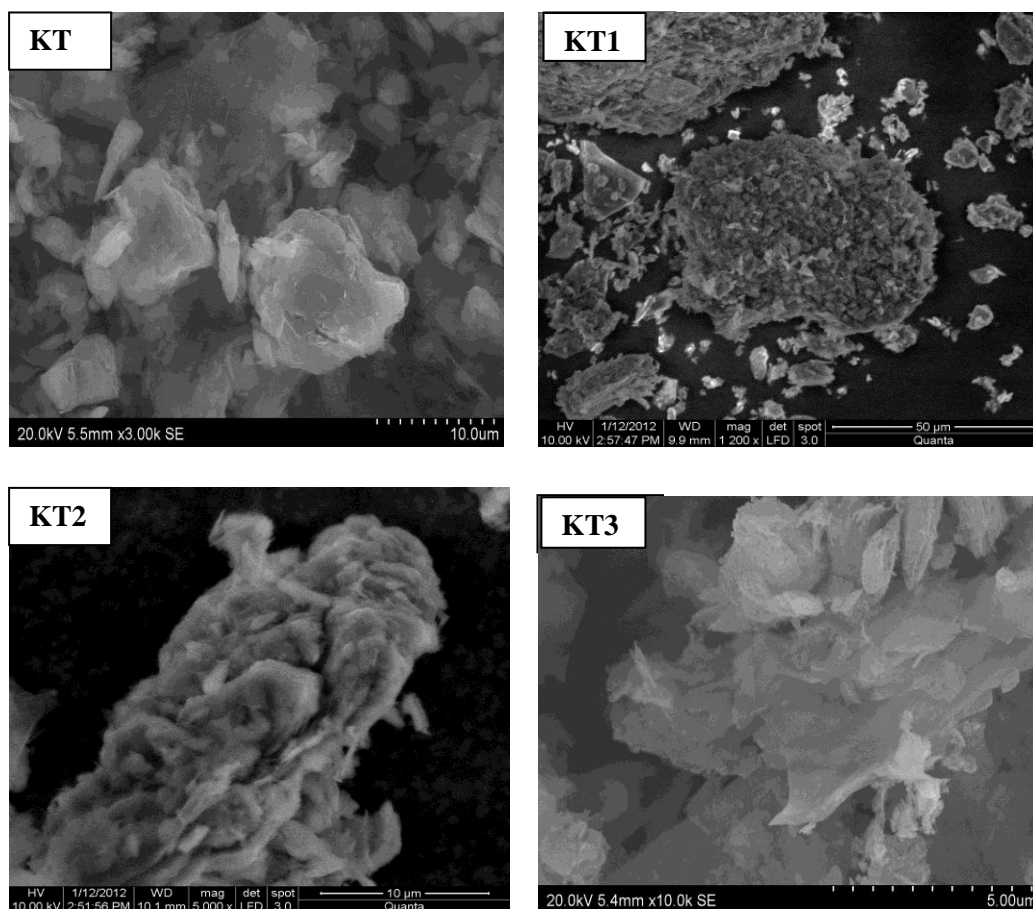


Fig III. 19 Images MEB du KT avant et après modifications.

III. Etude du processus de l'adsorption du BM

Après avoir étudié la texture et les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant, sa capacité d'adsorption a été testée dans l'élimination du bleu de méthylène. L'étude comporte l'étude de l'équilibre de l'adsorption, l'évaluation de l'influence de certains paramètres, la modélisation de la cinétique d'adsorption et enfin l'étude thermodynamique.

III.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

Dans le but de mieux comprendre le phénomène d'adsorption du BM sur le KT3 et de mieux voir l'amélioration apportée à la capacité d'adsorption de BM après traitements, les isothermes d'adsorption du BM sur le KT, KT1, KT2 et KT3 ont été établies à température ambiante, dans des béchers contenant 50 mL de solution du colorant de différentes concentrations et à des valeurs de pH imposées par les adsorbants. Aux solutions on ajoute

une masse de 0.05 g de chaque adsorbant. Le mélange est mis sous agitation pendant un temps de 2h.

La Figure III.20 représente les isothermes obtenues. Selon la classification de Giles et al, on constate que l'isotherme d'adsorption de BM sur le KT3 est de type H, indiquant une haute affinité de l'adsorbant au BM. Cela est clairement observé d'après la valeur de la capacité maximale d'adsorption qui augmente de 45 mg/g pour le KT jusqu'à 111 mg/g.

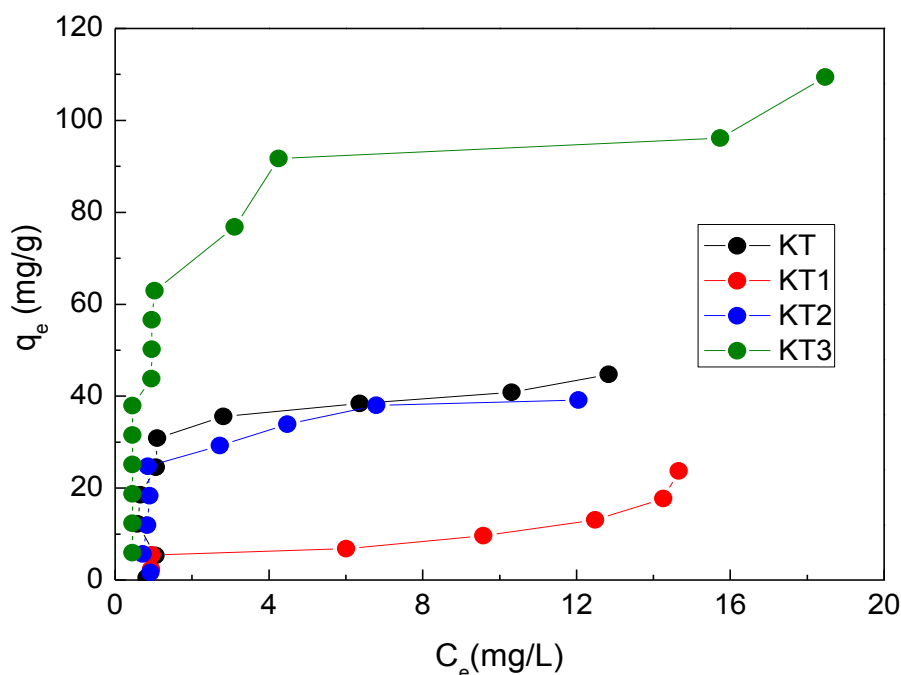


Fig III. 20 Evolution de la capacité d'adsorption du KT au cours des traitements (m=1g/L, T=18.5°C, V=50mL, Vit=400 tr/min, t=2h).

III.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette étude a pour but de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du BM sur le KT3, ainsi que de préciser les paramètres relatives à ces modèles. Pour cela la modélisation de l'isotherme a été menée en appliquant les quatre modèles déjà étudiés dans le chapitre I et dont les paramètres relatifs à ces modèles sont représentés dans le Tableau III.6

Tableau III. 6 Paramètres des différents modèles étudiés.

Modèle	Paramètres des modèles			
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	K_L	R_L	R^2
	104.16	1.3166	0.0031-0.0247	0.9431
Freundlich	$1/n_F$	n_F	K_F	R^2
	0.1919	5.88	64.68	0.9024
Elovich	$q_m(\text{mg/g})$	K_E	R^2	
	20.44	49.40	0.9335	
D-R	$q_{DR}(\text{mg/g})$	$B_{DR}(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	$E(\text{kJ/mol})$	R^2
	109.9	$-2.53.10^{-8}$	4.44	0.9100

➤ **Modèle de Langmuir**

Le coefficient de corrélation et les paramètres de ce modèle sont consignés dans les Tableaux III.6. On constate que le modèle de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux les données expérimentales, avec un coefficient de corrélation de 0.94. Le modèle offre une très bonne prédiction de la capacité maximale d'adsorption, elle est de l'ordre de 111 mg/g. On peut dire que les molécules de BM pourraient être adsorbées en monocouche, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant.

De même et d'après le Tableau.III.6 on constate que dans tous les cas la constante adimensionnelle R_L du modèle de Langmuir est comprise entre 0 et 1 [38, 39]. Celle-ci indique que l'isotherme d'adsorption est très favorable, proche de l'irréversibilité. On observe aussi que les valeurs de R_L tendent vers 0 avec l'augmentation de la concentration initiale, ce qui révèle que l'adsorption du BM est moins favorable aux hautes concentrations [39].

➤ **Modèle de Freundlich**

On constate que la modélisation des résultats expérimentaux est en bonne concordance avec ce modèle, car le coefficient de corrélation est de 0.90. La valeur de la constante d'équilibre K_F qui est de 64.68 L/g traduit la forte affinité du KT3 pour le bleu de

méthylène. La valeur du facteur d'hétérogénéité n_F comprise entre 2 et 10 montre que l'adsorption de BM sur le KT3 est favorable [40].

➤ **Modèle d'Elovich**

Il est clair que le modèle d'Elovich n'est pas en conformité avec les résultats expérimentaux, car malgré que le bon coefficient de corrélation (0.93), la capacité maximale d'adsorption reste loin de celle obtenue expérimentalement. Ce résultat renforce l'hypothèse d'un aspect physique du processus d'adsorption du BM sur notre adsorbant. Ce résultat sera aussi approuvé lors de l'étude du modèle de Dubinin-Radushkevich

➤ **Modèle de Dubinin-Radushkevich**

L'application de ce modèle est utilisée pour exprimer le mécanisme d'adsorption et pour éventuellement distinguer l'adsorption physique et chimique. D'après le Tableau.III.6 on remarque que la valeur de l'énergie d'adsorption est inférieure à 8 kJ/mol, ce qui indique que l'effet de l'adsorption physique joue un rôle prépondérant, dans le processus d'adsorption du BM sur le KT3 [41].

III.3. Etude de l'influence de différents paramètres

Tout dépend de la nature de l'adsorbant et celle de l'adsorbat, L'adsorption peut être gérée par de nombreux paramètres, les plus courants sont : le temps de contact, la concentration initiale, le pH, la température, la vitesse d'agitation et la quantité de l'adsorbant. Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de ces paramètres sur le processus d'adsorption.

III.3.1. Etude de l'effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

L'influence du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sera étudiée dans cette partie, afin de préciser le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption et de fixer la concentration du colorant pour l'étude de l'influence des autres paramètres. L'étude a été réalisée en utilisant une concentration d'adsorbant de 1g/L, une vitesse d'agitation de 400 tr/min et une température de 25°C. Des valeurs de concentrations de 30, 80 et 100 mg/g ont été considérées.

La Figure III.21 montre l'effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur sa quantité retenue par le KT3. D'après les résultats obtenus on constate, qu'effectivement, le processus de la rétention de BM par le KT3 est largement influencé par la concentration initiale du colorant et aussi par le temps de contact. En effet on remarque que la quantité retenue du BM, croît avec l'augmentation de la concentration initiale et du

temps de contact. Ceci est attribué à l'augmentation de la force motrice et du gradient de la concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant [42].

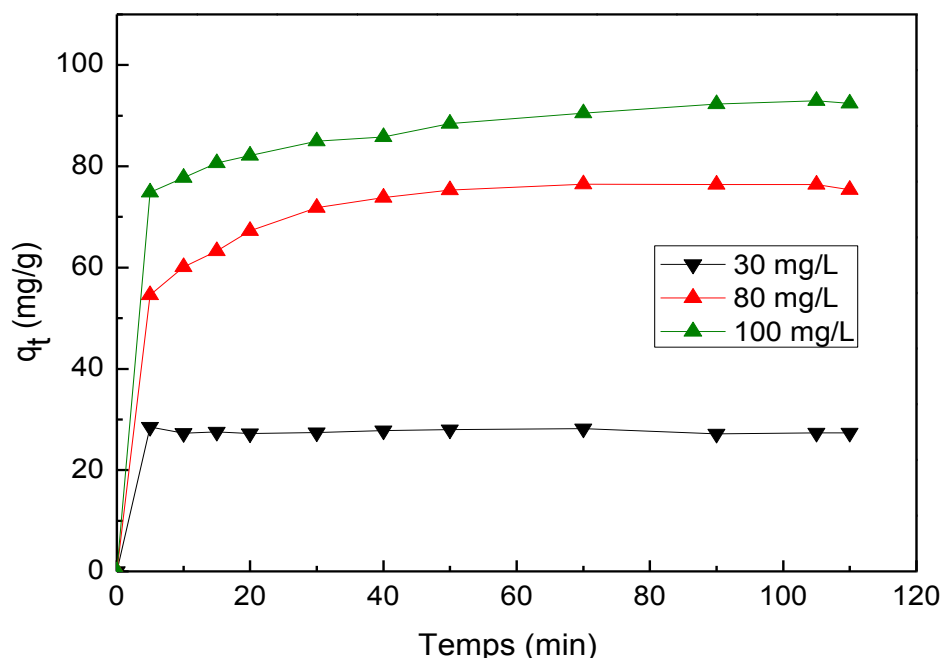


Fig III. 21 Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur le KT3 ($m=1g/L$, $T=18.5^{\circ}C$, $V=500mL$, $Vit=400$ tr/min).

Cependant le processus d'adsorption du BM sur le KT3 pour les trois concentrations est considéré comme très rapide, puisque la quasi-totalité de la quantité en BM présente initialement dans la solution a été éliminée au bout des premières 5 minutes. Ceci est dû aux grands nombres de sites vacants disponibles au début de l'adsorption. On constate également une diminution de la vitesse d'adsorption, dû au fait que les sites vacants deviennent de plus en plus difficilement accessibles. Ceci est observé pour les concentrations 80 et 100 mg/L [42-44]. En ce qui concerne le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, on remarque qu'il accroît avec l'augmentation de la concentration initiale en BM. Il est seulement de 5min pour la concentration de 30mg/L contre 50 min pour les deux autres concentrations examinées.

III.3.2. Etude de l'effet de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes de l'adsorbant et d'autre part son augmentation favorise la mobilité des molécules à adsorber suite à une diminution de la viscosité de la solution. De ce fait la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température.

En revanche et dans certains cas où le processus est exothermique, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température due à une déstabilisation des forces d'attractions mises en jeu [45].

Tableau III. 7 Effet de la température sur l'adsorption de BM sur le KT3
($C_0=150$ mg/L, $m=1$ g/L, $V=50$ mL, $Vit=400$ tr/min, $t=2$ h)..

Température (°C)	20	30	50
qe (mg/g)	74.65	82	94.82

D'après le Tableau III.7 nous observons que l'augmentation de la température favorise la rétention de BM sur le KT3, vu que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. La valeur de la capacité d'adsorption est de 74.65 mg/g à 20°C s'élevant à 94.82 mg/g lorsque la température atteint 50°C. Cette augmentation est due à un accroissement de la vitesse de diffusion des molécules du colorant dans les pores de l'adsorbant. Ces résultats reflètent la nature endothermique du processus, qui sera aussi confirmée dans la partie, qui sera consacrée à l'étude thermodynamique.

III.3.3. Etude de l'effet de la masse

Pour étudier l'effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination de BM, cinq valeurs sont prises en considération.

La Figure.III.22 traduit l'effet de la masse sur le taux de rétention du colorant ainsi que sur sa quantité adsorbée. On constate que l'augmentation de la masse de KT3 entraîne une amélioration considérable du taux d'élimination de BM. Un taux d'élimination de 100% est atteint avec des doses supérieures à 2 g/L. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface de transfert disponible avec des doses élevées. En effet si la masse des adsorbants dans la solution augmente, les sites seront de plus en plus nombreux et par conséquent la probabilité de rencontres des cations BM^+ , avec un site devient de plus en plus importante [46] . Bien que le taux de rétention du colorant augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, on constate que la quantité adsorbée par unité de masse diminue, cela est facilement compréhensible, car les sites d'adsorption ne seront pas saturés.

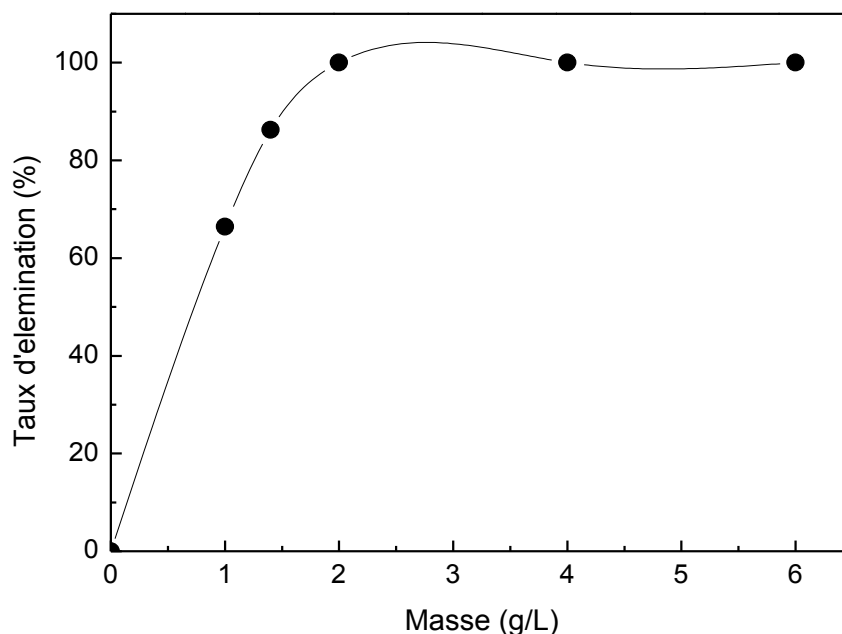


Fig III. 22 Effet de la masse du KT3 sur l'adsorption du BM
($C_0=150$ mg/L, $T=18.5^\circ\text{C}$, $V=50\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min, $t=2\text{h}$).

III.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

Généralement l'agitation provoque la diminution de la couche limite autour des particules, résultant l'augmentation de la diffusion externe à travers le film liquide. L'expérience a été toujours réalisée en système batch. Quatre vitesses d'agitation ont été testées 50, 200, 400 et 600 tr/min, avec un temps d'équilibre de 2 h. Les résultats représentés dans le tableau ci-dessous, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 400 rpm n'a aucun effet sur la quantité adsorbée de BM. Au-delà de 400 rpm, on constate que la quantité adsorbée a légèrement augmenté à une valeur de 101 mg/g. De ce fait on peut conclure que l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée à l'équilibre, peut être considéré comme négligeable [43, 47].

Tableau III. 8 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM sur le KT3
($C_0=150$ mg/L, $m=1$ g/L, $T=18.5^\circ\text{C}$, $V=50\text{mL}$, $t=2\text{h}$).

Vitesse d'agitation (tr/min)	50	200	400	600
q_e (mg.g ⁻¹)	99	99	99	101

III.3.5. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre important qui contrôle la capacité d'adsorption [23]. Il est connu qu'au milieu aqueux, la surface des argiles peut être chargée soit négativement soit positivement, cela dépend du pH de la solution et du pH de la charge nulle du solide.

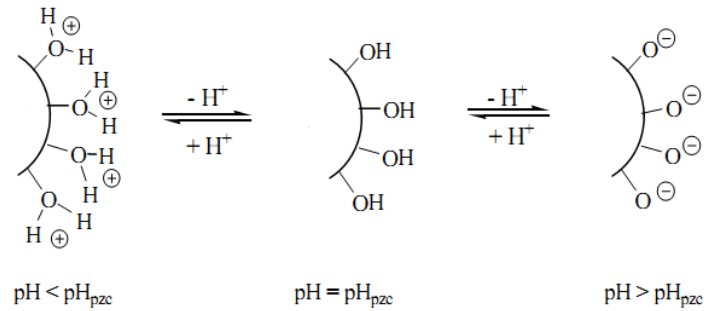


Fig III. 23 Effet du pH de la solution sur la charge de surface d'une argile.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de BM par le KT3 a été menée dans la gamme de pH 1.9-12.5. Les résultats de cette étude sont montrés dans la Figure III.24.

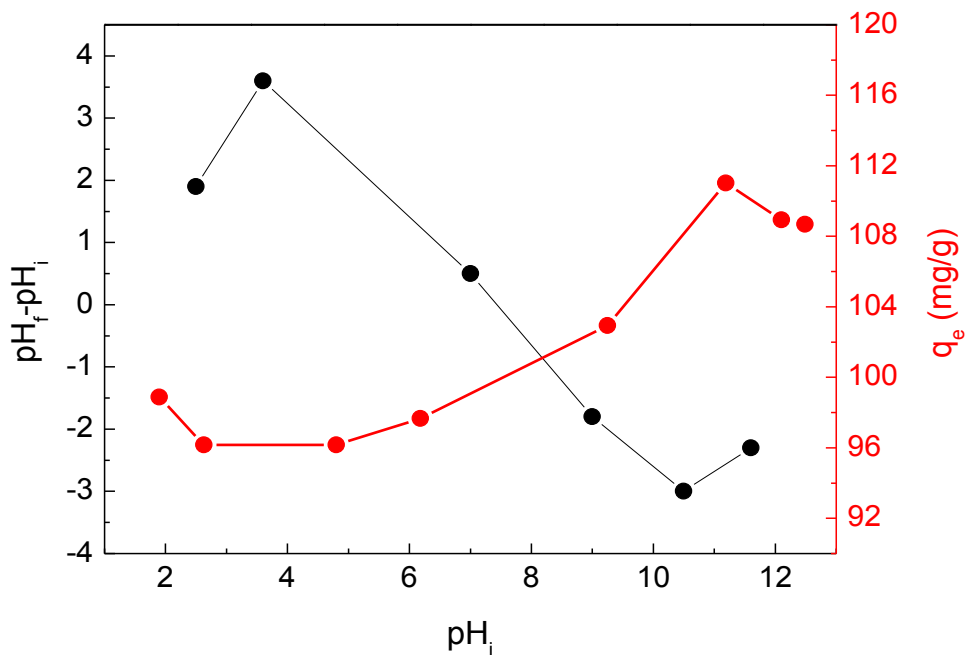
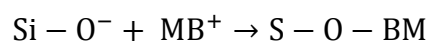
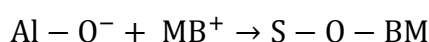


Fig III. 24 Effet du pH initial sur l'adsorption du BM sur le KT3. ($C_0=150$ mg/L, $m=1$ g/L, $T=18.5^\circ\text{C}$, $V=50\text{mL}$, $V_{it}=400$ tr/min, $t=2\text{h}$).

A travers cette figure, on constate que lorsque le pH de la solution est supérieur au pH de la charge nulle il y a une augmentation de la quantité adsorbée, cela est expliqué par l'augmentation des forces d'attraction entre la surface de l'adsorbant chargée négativement et celle des cations BM^+ . Cependant dans le cas où le pH du milieu est inférieur au pH de la charge nulle, on remarque une diminution de la quantité de BM retenue par l'adsorbant. Cette diminution est due principalement à une compétition entre les cations BM^+ et les protons H^+ qui sont préférentiellement adsorbés et aussi aux forces de répulsion entre les groupements fonctionnels chargés positivement et les cations BM^+ [48-52]. Ce même résultat a été observé avec d'autres types d'argiles [53-55]. Cette dépendance de la quantité adsorbée de BM en milieu basique peut être décrite par les deux réactions suivantes [55] :



III.4. Etude cinétique du processus d'adsorption

Trois modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption de BM sur le KT3 : le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo second ordre et celui de diffusion intraparticulaire. Le but de l'application de ces modèles est de pouvoir interpréter les données expérimentales pour donner des informations essentielles pour l'utilisation du KT3 dans le domaine d'adsorption. Ces trois modèles ont été étudiés dans le Chapitre I.

III.4.1. Modèle du pseudo premier ordre

Les constantes de ce modèle ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t (Figure III.25) [56]. Pour les trois concentrations examinées, les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes du pseudo premier ordre k_1 et les coefficients de regression R^2 sont désignés dans le Tableau III.9.

Les courbes de la cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de BM sur le KT3 pour les différentes concentrations nous a révélé que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption. Cela est confirmé également par les valeurs des coefficients de corrélations R^2 qui ont été trouvées loin de l'unité et ceux des quantités adsorbées qui sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que ce modèle n'est pas adéquat pour la description de la cinétique d'adsorption. De nombreux travaux rapportés par la littérature sont en bon accord avec cette conclusion [54-60].

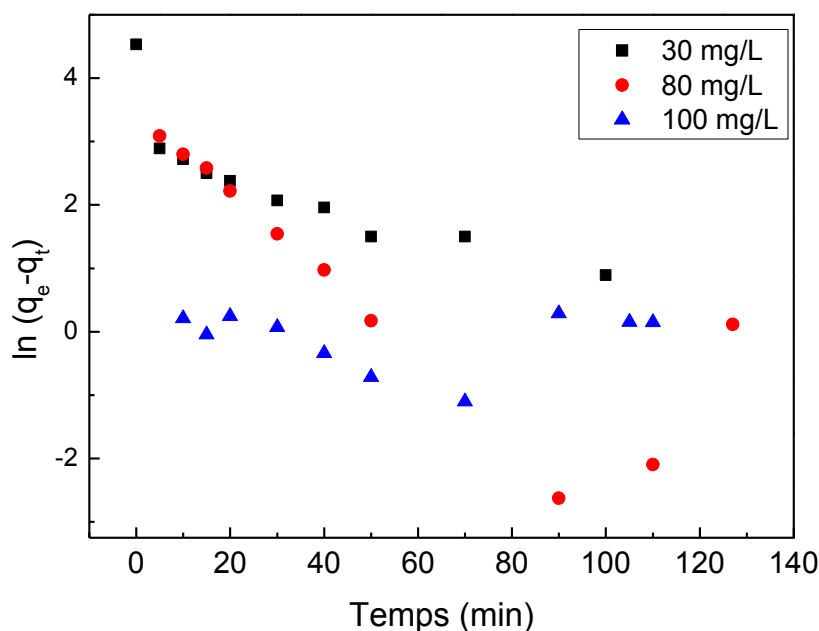


Fig III. 25 Cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale (m=1 g/L, T=18.5°C, V=500mL, Vit= 400 tr/min).

III.4.2. Modèle du pseudo second ordre

L'application de l'équation de ce modèle sur nos données expérimentales nous a permis de tracer les droites présentées dans la Figure III.26 et de calculer les paramètres de ce modèle indiqué dans le Tableau III.9. Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0.99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo premier ordre. Les quantités retenues à l'équilibre sont de l'ordre de 27, 80 et 94 mg/g pour les concentrations de 30, 80 et 100 mg/L respectivement. Ces valeurs sont trouvées très proches des valeurs retrouvées expérimentalement.

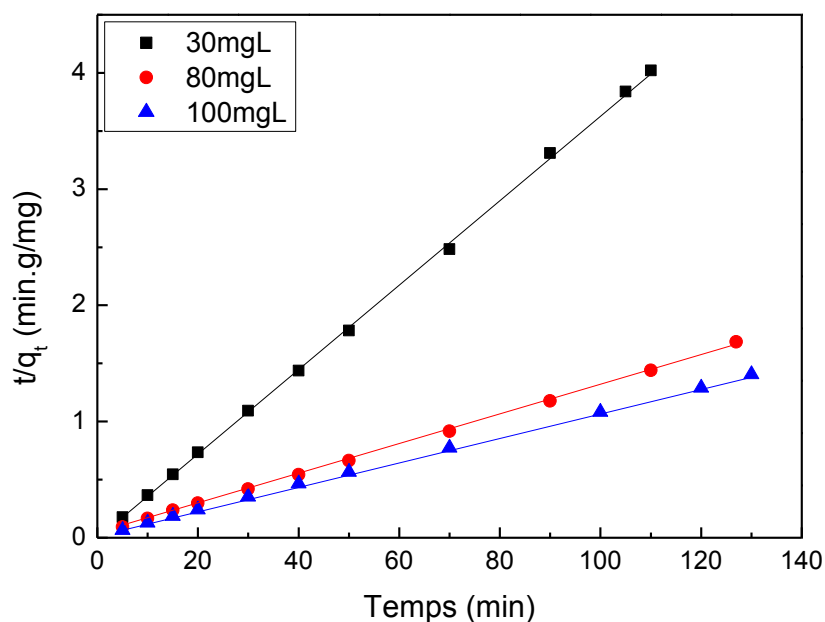


Fig III. 26 Cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale
($m=1$ g/L, $T=18.5^{\circ}\text{C}$, $V=500\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min).

Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo second ordre. Ces résultats corroborent plusieurs études, qui ont montré que la cinétique d'adsorption de plusieurs colorants, sur les argiles obéit au modèle pseudo second ordre [56-63].

III.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

La Figure III.27 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (30, 80 et 100 mg/L). Les valeurs de la constante k_{int} du modèle ainsi que celles des R^2 et de la constante C sont données dans le Tableau III.9. Les graphes obtenus font ressortir des multi linéarités suggérant plusieurs étapes dans le processus d'adsorption et dont le nombre diffère selon la concentration examinée. Alors que pour les concentrations de 80 et 100 mg/L on constate que les points représentent trois étapes successives dont la première représente une adsorption instantanée à la surface externe du solide. La deuxième courbe qui ne passe pas par l'origine, représente une adsorption progressive où la diffusion intraparticulaire est l'étape contrôlant la vitesse d'adsorption. Alors que la troisième linéarité représente l'équilibre, où il y a lieu à la réaction. En effet on peut constater aussi que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption de BM, en particulier dans les premières 40 et 70 min pour les concentrations de 80 et 100 mg/L respectivement. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules du

BM dans les pores de l'adsorbant, avant d'arriver aux centres actifs où ils seront fixés. Cependant la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant de l'adsorption de BM, elle existe mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

En revanche, seulement deux étapes sont identifiées pour la plus faible concentration (30 mg/L). Cette absence de l'étape de la diffusion intraparticulaire, nous a conduit à suggérer que la rétention des molécules du BM est effectuée uniquement au niveau de la surface externe de l'adsorbant.

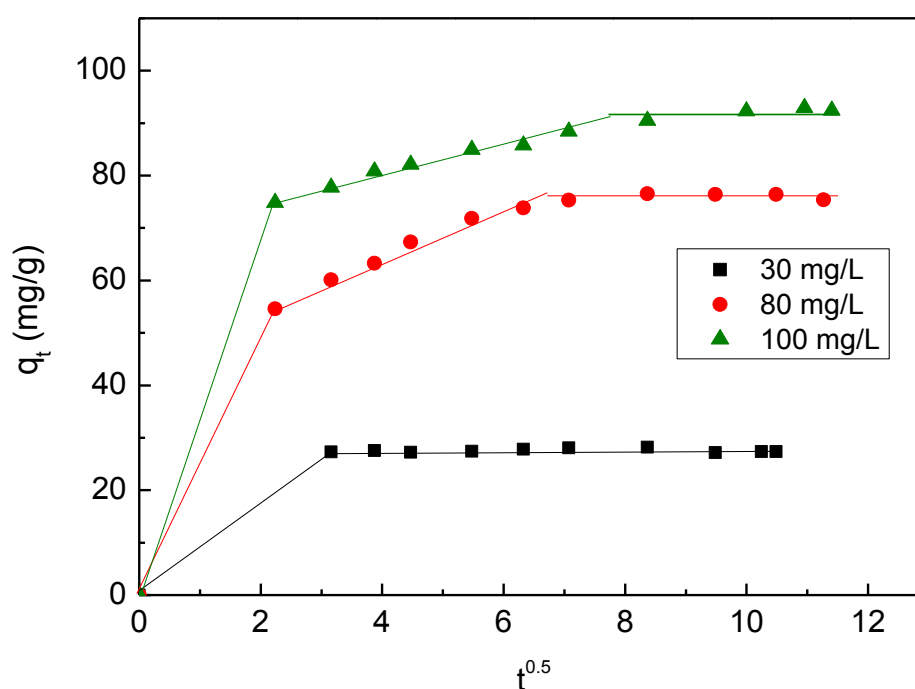


Fig III. 27 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire en fonction de la concentration initiale ($m=1$ g/L, $T=18.5^\circ\text{C}$, $V=50\text{mL}$, $V_{it}=400$ tr/min).

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'adsorption de plusieurs colorants sur des kaolins de différentes origines est effectuée en trois étapes, ce qui signifie que les molécules du colorant sont tout d'abord transportées à la surface externe des particules du kaolin à travers le film liquide, étape considérée rapide. Puis et au cours de la deuxième étape les molécules du colorant rentrent à l'intérieur des pores par diffusion intraparticulaire. Alors que la troisième étape représente l'équilibre [39, 43, 47].

Tableau III. 9 Paramètres des modèles cinétiques étudiés.

Modèles	q_{exp} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_{e1} (mg/g)	R^2
Pseudo premier ordre				
30 mg/L	28.5	0.0008	0.90	<<1
80 mg/L	76.5	0.0417	11.70	0.50
100 mg/L	93.2	0.0265	24.2	0.69
Pseudo second ordre	q_{exp} (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	q_{e2} (mg/g)	R^2
30 mg/L	28.5	0.1037	27.35	0.9996
80 mg/L	76.5	0.0053	80.12	0.9995
100 mg/L	93.2	0.0046	94.42	0.9997
Diffusion Intraparticulaire	Intervalle du temps (min)	k_{int} ($\text{mg/L.min}^{0.5}$)	C (mg/g)	R^2
30 mg/L	-	-	-	-
80 mg/L	[5-40]	4.8204	44.63	0.9803
100 mg/L	[5-70]	2.5290	70.19	0.9751

IV. Etude thermodynamique de l'adsorption du BM sur le KT3

La détermination des paramètres thermodynamique est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur le processus de rétention du BM. Elle permet en principale de prédire la nature des forces gérant les liaisons adsorbat-adsorbant. Les paramètres qui doivent être considérés pour déterminer le processus d'adsorption sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH^0), l'enthalpie libre (ΔG^0) et l'entropie standard (ΔS^0), dus au transfert de l'unité du corps dissout à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

Pour cela le calcul est accompli en utilisant l'équation [64-66] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

En ce qui concerne l'énergie d'activation apparente, elle est estimée en utilisant les valeurs de la constante de vitesse du modèle pseudo second ordre (k_2) à différentes températures, en utilisant la relation :

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

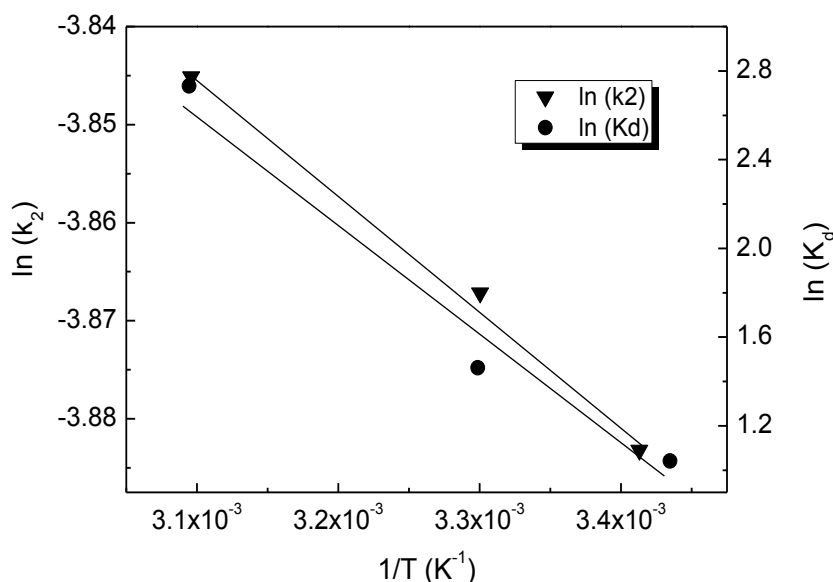


Fig III. 28 Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le KT3.

k_2 Représente la constante de vitesse du modèle pseudo second ordre (min.g.mg^{-1}), k_0 représente le facteur pré-exponentiel ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), E_a est dite l'énergie d'activation apparente exprimée en J/mol.

La valeur de E_a est obtenue en traçant la courbe $\ln k_2$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques obtenues sont désignées dans le Tableau III.10. L'analyse de ces grandeurs montre que la valeur positive de ΔH^0 indique la nature endothermique du processus. Cependant la valeur positive de l'entropie standard indique que l'adsorption est accompagnée d'une augmentation du désordre du système à l'interface solide-soluté [44]. On constate également que le processus de rétention du colorant sur le KT3 se fait par des réactions spontanées et favorables [59]. En ce qui concerne la nature

physiques du processus, ceci est approuvé d'après les valeurs de l'enthalpie libre standard qui sont trouvées comprises entre 0 et -20 kJ/mol.

Tableau III. 10 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le KT3.

Température (°C)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)	E_a (J/mol)
18	42.12	0.152	-2.112	986
30			-3.936	
50			-6.976	

Toutefois on observe que l'augmentation des valeurs ΔG^0 avec l'augmentation de la température, ceci indique que l'adsorption devient de plus en plus facile. Ce résultat rejoint les résultats obtenus pendant l'étude de l'effet de la température. En effet pour une température de 50°C la rétention du BM est plus favorable par rapport à celle observée avec la température de 18°C.

V. Conclusion

A partir de cette étude plusieurs constatations ont été faites sur l'influence des traitements thermiques, acides et basiques sur les propriétés texturales et structurales du kaolin de Tamazert (KT).

L'ensemble des résultats obtenus nous a conduit de conclure que les groupements hydroxyles jouent un rôle prépondérant dans la rétention du BM. En effet le processus de rétention des cations BM^+ est de nature physique et résultant d'une création de forces électrostatiques entre ces cations et les doublets électroniques des groupements $-OH$. Ce résultat a été également confirmé par la modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles d'Elovich et de Dubinin-Radushkevich, qui ont affirmé à leur tour la domination de la nature physique du processus.

Les résultats obtenus montrent également l'efficacité du KT3 pour l'élimination du BM en milieu aqueux. Cette meilleure affinité, peut être attribuée à une amélioration de quelques propriétés, notamment la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, l'acidité et la basicité.

Les essais de l'adsorption effectués au cours de cette étude ont montré que :

- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbée.
- Le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant par contre la quantité adsorbée par unité de masse diminue.
- L'élévation de la température conduit à une augmentation de la quantité adsorbée, ceci indique la nature endothermique du processus.
- La rétention du BM est favorisée en milieu basique.
- L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée semble être négligeable.
- La cinétique du processus montre qu'elle est régie par une loi du pseudo second ordre.
- L'isotherme d'adsorption semble être correctement décrit par les modèles étudiés.
- L'étude thermodynamique indique que le processus de rétention de BM sur le KT3 est spontané, endothermique, de nature physique et accompagné d'une augmentation du désordre à l'interface adsorbant-adsorbat.

A la lumière de ces résultats on peut affirmer que le KT3 constitue une solution efficace pour le traitement des eaux usées chargées en BM.

Références bibliographiques

- [1] Christelle Bich, Thèse de doctorat en génie civile (2005), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thème: « Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique ».
- [2] A.Boukhemkhem, K.Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption science and technology* 35 9-10 (2017) 753-773.
- [3] C.Volzone, J.Ortiga, Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition, *Applied Clay Science* 32 (2006) 87–93.
- [4] H.Hassan, B.H. Hameed, Fe-clay as effective heterogeneous catalyst for the decolorization of Reactive blue 4, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 912–918.
- [5] A.Benchabane, Thèse de doctorat en mécanique des fluides (2006), Université Louis Pasteur de Strasbourg, Thème: « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères».
- [6] T.Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, Capillary condensation of adsorbates in porous materials, *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 40–58.
- [7] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, , Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 387–395.
- [8]] F.Hussin, M.K.Aroua, W.M.Ashri W.Daud, , Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 90–106.
- [9] C.A. Ríos, C.D. Williams, M.A. Fullen, Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods, *Applied Clay Science* 42 (2009) 446–454.
- [10] S.Chandrasekhar , P.N. Pramada, Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin, *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 152–161.
- [11] M.L.Mignoni , D.I. Petkowicz , N.R.C. F.Machado b , S.B.C. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, *Applied Clay Science* 41 (2008) 99–104.
- [12] A.G. San Cristóbal, R. Castelló , M.A. M.Luengo, C. Vizcayno, Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study, *Applied Clay Science* 49 (2010) 239–246.
- [13] C.Belver, M.A.B.Munoz , M.A.Vicente, Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 2033–2043.
- [14] C.Volzone, J.Ortiga , SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2590-2595.
- [15] C.O.Ijagbemi, M-H.Baek, D-S.Kim, 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 (2010) 746–755.

- [16] J.R. Ugal, K.H. Hassan, I.H.Ali, Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 9 (2010) 2–5.
- [17] Database of Zeolite Structures, 2002. <www.zeolitesethz.ch/zeolites/StdAtlas.htm>.
- [18] K.L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J.-P. Bonnet, S. Rossignol, S. Oyetola, , Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009) 103–109.
- [19] A.R. Loiola, J.C.R.A. Andrade, J.M. Sasaki, L.R.D. da Silva, Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 34–39.
- [20] A.G.S. Cristobal, R.M.Castello,A.M.Luengo, C.Vizcayno, Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 2103–2111.
- [21] Z.Xu, J.Cai, B.Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 14(3) (2013) 155-176.
- [22] A.K.Kushwaha, N.Gupta, M.C. Chattopadhyaya , Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18-3 (2014) 200-207.
- [23] R.Saadi, Z.Saadi, R.Fazaeli, N.E.Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32 (2015), 787-799.
- [24] O.Hamdaouia, E.Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381–394.
- [25] H.Zhenga, D.Liua, Y.Zhenga, S.Liang, Z.Liua, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 141–147.
- [26] N.Ouis, N.Benharrats, M.Belbachir, Synthèses de polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert, *Comptes Rendus Chimie* 7(8-9) (2004) 955-962.
- [27] M.R. Wang, D.C. Jia , P.G. He, Y. Zhou, Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer, *Materials Letters* 64 (2010) 2551–2554.
- [28] K.G.Bhattacharyya, S.S.Gupta Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 277 (2006) 191–200.
- [29] M.Lenarda., L.Storaro, A.Talon, E.Moretti, P.Riello. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 537–543.
- [30] H.Noyan, M.Onal, Y.Sarikaye, The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chemistry* 105 (2007) 156–163.

- [31] M.Karaoglu, M.Dogan, Removal of cationic dye by kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 20–27.
- [32] S.Ismadji, F.E.Soetaredjo, A.Ayucitra, *Clay Materials for Environmental Remediation*, Springer, London, (2015).
- [33] M.Al-Harashsheh, M.Shawabkeh, A.Al-Harashsheh K.Tarawneh, M.M.Batiha, Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 255 (2009) 8098–8103.
- [34] G.Kakalia, T.Perrakib, S.Tsivilisa, E.Badogiannisa, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science* 20 (2001) 73–80.
- [35] N.K. Daud, B.H. Hameed, , Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 938–944.
- [36] A.Elimbi, H.K.Tchakoute, D.Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2805–2812.
- [37] A.K.Panda, B.G.Mishra, D.K.Mishra, R.K.Singh Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 363 (2010) 98–104 .
- [38] N.Kannan, M.M. Sundram Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25–40.
- [39] V.Vimonses, S.L.B.Jin, C.W.K.Chow, C.Saint, Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *Applied Clay Science* 43 (2009) 465–472.
- [40] Md.T.Uddin, Md.A.Islam, S.Mahmud, Md.Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [41] R.K.Prasad, S.N. Srivastava, Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 90–97.
- [42] A.R. Tehrani-Bagha, H. Nikkar, N.M. Mahmoodi, M. Markazi, F.M. Menger, The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Desalination* 266 (2011) 274–280.
- [43] K.Rida, S.Bouraoui, S.Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 99–105.
- [44] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J.Downs, L.Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 46–53.
- [45] M.Al-Ghouti, M.A.M.Khraisheh, M.N.M.Ahmad, S.Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 6–13.
- [46] V.Vimonses, S.Lei Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science* 43 (2009) 465–472.

- [47] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
- [48] E.Errais, Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement (2011), Université de Strasbourg, Thème: « Réactivité des surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques».
- [49] N.Barka, Thèse de doctorat en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués (2008), Université Ibn Zohr d'Agadir, Thème « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté».
- [50] M.H.Karaoglu, M.Dogan, M.Alkan, Removal of cationic dyes by kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 20–27.
- [51] A.Taledi, Thèse de doctorat en Electrochimie et Chimie analytique (2006), Université Mohammed V Agdal, Thème: « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ».
- [52] D.Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science* 20 (2002) 295–300.
- [53] H.Chen, J.Zhao, A.Zhong, Y.Jin, Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 143–150.
- [54] A. Gurses, C.Dogar, M.Yalcin, M.A Acikyildiz, R.Bayrak, S.Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials B* 131 (2006) 217–228.
- [55] C.A.P.Almeida, N.A.Debacher, A.J.Downs, L.Cottet, C.A.D.Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 46–53.
- [56] B.S.Kadu, R.C.Chikate, Improved adsorptive mineralization capacity of Fe–Ni sandwiched montmorillonite nanocomposites towards magenta dye, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 308–317.
- [57] M.Auta, B.H.Hameed, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 219–227.
- [58] N.Nasuha, B.H.Hameed, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 783–786.
- [59] C.H.Weng, Y.T.Lin, T.W.Tzang, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 417–424.
- [60] Y.Bao, G.Zhang, Study of Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Activated Carbon Made by *Salix Psammophila*, *Energy Procedia* 16 (2012) 1141 – 1146.
- [61] S.K.Theydan, J.A.Muthanna Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 116–122.

- [62] R.Han, J.Zhang, P.Han, P.Han, Y.Wang, Z.Zhao, M.Tang. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 496–504.
- [63] C. Valderrama, X. Gamisans, X. de las Heras, A.Farran, J.L.Cortina, Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 386–396.
- [64] A.Ozturk, E.Malcoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science* 299 (2014) 105-115.
- [65] Zhang J, Cai D, Zhang J, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiparous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength. *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 137–143.
- [66] A.K.Kushwaha, N.Gupta, M.C.Chattopadhaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 3 (2014) 200-207
- [67] J.C.Husband,. Adsorption and rheological studies of sodium carboxymethyl cellulose onto kaolin: effect of degree of substitution. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 134 (1998), 349–358.
- [68] R.Rusmin, B.Sarkar, Y.Liu, S.McClure, R.Naidu, Structural evolution of chitosan–palygorskite composites and removal of aqueous lead by composite beads, *Applied Surface Science* 353 (2015) 363–375.

Chapitre IV

Etude de l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur le kaolin de Tamazert modifié par un tensioactif et des biopolymères

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur le kaolin de Tamazert modifié par un tensioactif et des biopolymères.

Dans ce chapitre nous avons essayé d'améliorer les propriétés d'adsorption des deux supports KT et du KT2, par des traitements supplémentaires. La première idée se base sur l'immobilisation de certains biopolymères ; cas du Carboxyméthylcellulose sodique (Na-CMC) et du chitosane sur le KT2 afin d'attribuer à ce dernier plus de groupements ($-OH$) et (COO^-), capables d'établir plus de liaisons hydrogène avec les cations (BM^+).

La deuxième idée consiste à réaliser une modification des deux supports à savoir : le KT et le KT2, en utilisant le bromure de cétrimonium (CTAB) comme tensioactif cationique. Dans ce cas les deux supports pourront être de bons adsorbants pour les colorants anioniques comme le MO. Une fois l'amélioration des capacités d'adsorption sera confirmée, une étude du processus d'adsorption des deux colorants sur les adsorbants préparés sera réalisée.

Section A : Préparation et caractérisation des adsorbants.

I. Préparation des adsorbants

-KT2-CMC: l'adsorbant est préparé par imprégnation du support KT2 dans une solution contenant de la Na-CMC avec un rapport KT2/NaCMC égale à 2. La suspension est mise sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après, le solide obtenu est séparé lavé et enfin séché à 80°C pendant 24h [1].

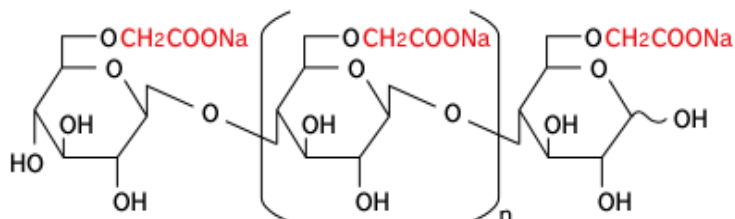


Fig IV. 1 Structure chimique de la CMC sodique.

-KT2-Chitosane : Tout d'abord il faut dissoudre le polymère dans de l'eau distillée, en agitant vigoureusement et en ajoutant des gouttes d'HCl jusqu'à la dissolution totale du polymère. A cette solution on ajoute la quantité requise de KT2 afin d'obtenir un rapport KT2/Chitosane égale à 2 et en faisant agiter le mélange pendant 24h à température ambiante. Après, avoir séparé et lavé. Enfin, le solide obtenu est séché dans une étuve à une température de 80°C pendant 24h [2].

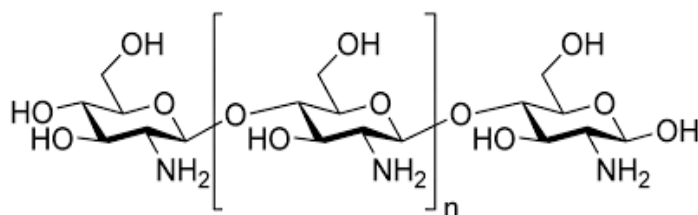


Fig IV. 2 Structure chimique du chitosane.

-KT2-CTAB et KT-CTAB: le CTAB est dissout progressivement dans de l'eau distillée en agitant vigoureusement. Puis on ajoute le support (KT ou KT2) pour obtenir un rapport Support/CTAB égale à 2. Ensuite, le mélange est agité pendant 24h à la température ambiante, séparé, lavé et enfin séché dans une étuve à 80°C pendant 24h [3].

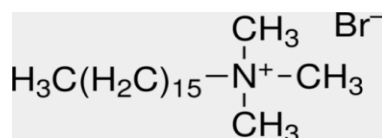


Fig IV. 3 Structure chimique du CTAB.

II. Caractérisation des adsorbants

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour détecter les éventuelles phases cristallines présentes après les différents traitements du KT. Les diffractogrammes des quatre adsorbants préparés sont représentés dans la Figure IV.4. Les résultats obtenus, révèlent clairement, l'absence de nouvelles phases après modification avec les trois polymères. Le diffractogramme du KT-CTAB est identique à celui du KT, les phases présentes sont : la kaolinite comme phase principale, la muscovite, le quartz et l'anatase [4]. On constate aussi que la réflexion basale (001) pour la kaolinite se situe à $2\theta=12.4^\circ$, ceci indique que les molécules de la CTAB ne sont pas intercalées entre les feuillets de la kaolinite. Ce résultat montre également avec l'analyse FTIR que le tensioactif est seulement adsorbé à la surface du kaolin. Cependant dans le cas du KT2-CTAB, KT2-CMC et KT2-Chitosane on observe que les diffractogrammes sont semblables à celui du KT2 [5].

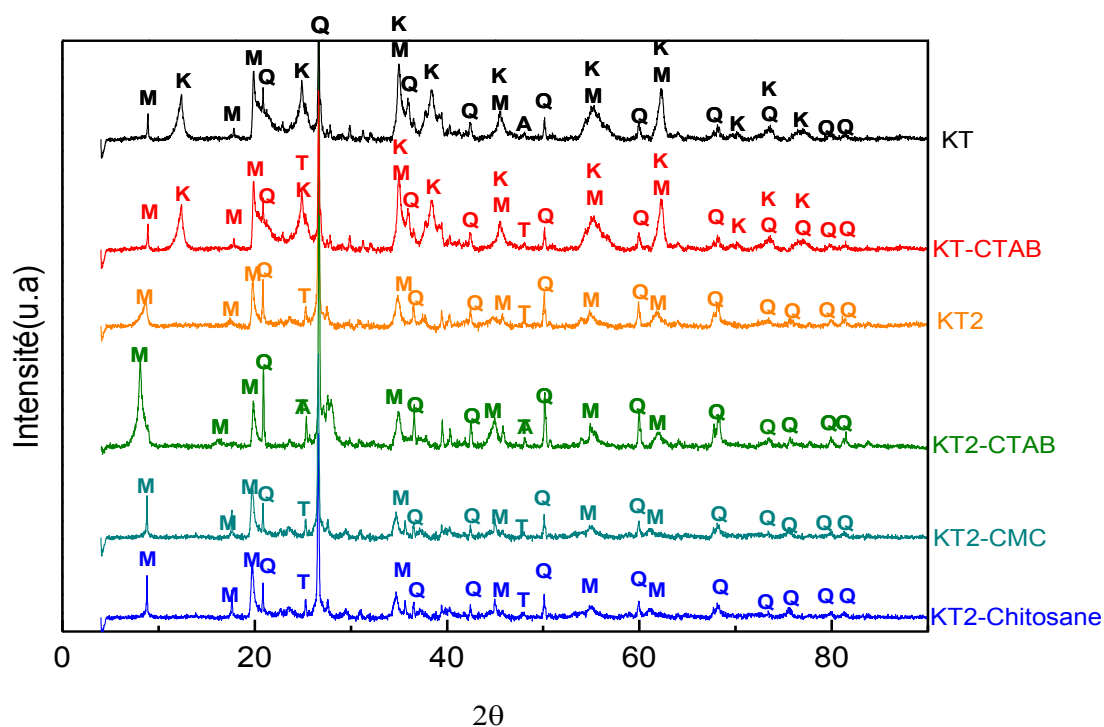


Fig IV. 4 Diffractogrammes des adsorbants préparés (M : Muscovite, K : Kaolinite, Q : Quartz, T : Anatase).

II.2. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC)

Les valeurs des surfaces spécifiques ainsi que des capacités d'échange cationique sont consignées dans le Tableau IV.1. D'après ces résultats, on observe qu'il y a une amélioration de la surface spécifique des adsorbants KT2-CMC et KT-CTAB, cela peut être le résultat de l'intrusion de ces macromolécules entre les agrégats du KT2 et du KT donnant une structure de plus en plus désordonnée [6]. Ce même résultat est rapporté par M.Valaskova et al, qui ont étudié la modification d'une kaolinite par l'urée. Ils rapportent qu'il avait une exfoliation de gros agrégats constituant une kaolinite en particules de petites tailles. Ce phénomène est accompagné d'une légère amélioration de la surface spécifique [61]. Par contre, dans le cas où le KT2 est traité avec le CTAB et le chitosane on observe que la surface spécifique diminue. Ceci est une indication relative à l'insertion de ces deux macromolécules dans les pores du KT2, bloquant l'accessibilité des molécules d'azote. En ce qui concerne la capacité d'échange cationique, on remarque que ses valeurs restent comprises entre 7 et 17 meq/100g, ceci indique que cette dernière n'a pas été affectée, quel que soit le traitement effectué [7].

Tableau IV. 1 Propriétés de surfaces des adsorbants préparés.

Adsorbant	$S_{BET}(m^2/g)$	CEC (meq/100g)	Acidité (mmol/g)	Basicité (mmol/g)	pH_{zpc}
KT	14	12	1.70	0.02	3.1
KT-CTAB	17	12	0.26	0.15	7.4
KT2	191	16	1.14	0.025	3.5
KT2-CMC	204	12	1.36	0.5	6.5
KT2-Chitosane	117	17	1.425	0.1	4.1
KT2-CTAB	11	7	1.3	0.1	4.1

II.3. Propriétés de surface

Le pH de la charge nulle des adsorbants est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Il représente le pH auquel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [8]. Les valeurs obtenues sont représentées dans le Tableau IV.1. On constate que les valeurs

du pH_{zpc} des adsorbants sont différentes de ceux du KT et du KT2, ceci indique qu'il avait une modification au niveau des groupements fonctionnels en surface du KT et KT2.

Afin d'estimer les propriétés acido-basique des adsorbants, nous avons effectué le titrage de Boehm, dont les résultats sont représentés dans le Tableau.V.2. On constate que le KT2-CMC et le KT2-Chitosane, possèdent une acidité relativement élevée (supérieur à 1.3 mmol/g), ce qui indique la présence de plus de groupements oxygénés. Cependant, le KT perte son acidité après le traitement avec le CTAB, ceci est dû principalement à une fixation des molécules du tensioactif chargés positivement sur les groupements $-OH$ [9]. Par contre on observe que le KT2 conserve son acidité même après le traitement par le CTAB.

II.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse des adsorbants préparés par FTIR a été menée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Les spectres d'analyse par FTIR sont représentés dans la Figure IV.5. On peut déduire les points suivants :

-Le Na-CMC et le chitosane sont immobilisés sur le KT2, puisque on observe l'apparition de leurs pics caractéristiques. Ces derniers se localisent à 600 et à 670 cm^{-1} pour le Na-CMC et à 533 cm^{-1} pour le chitosane [10,11].

-L'apparition des deux pics de faible intensité, situés respectivement à 2930 et à 2850 cm^{-1} , caractérisant les vibrations d'élongations des groupements éthyle et méthyle, de la chaîne aliphatique du CTAB, indique que ce dernier est immobilisé sur les deux supports KT et KT2 [12,13].

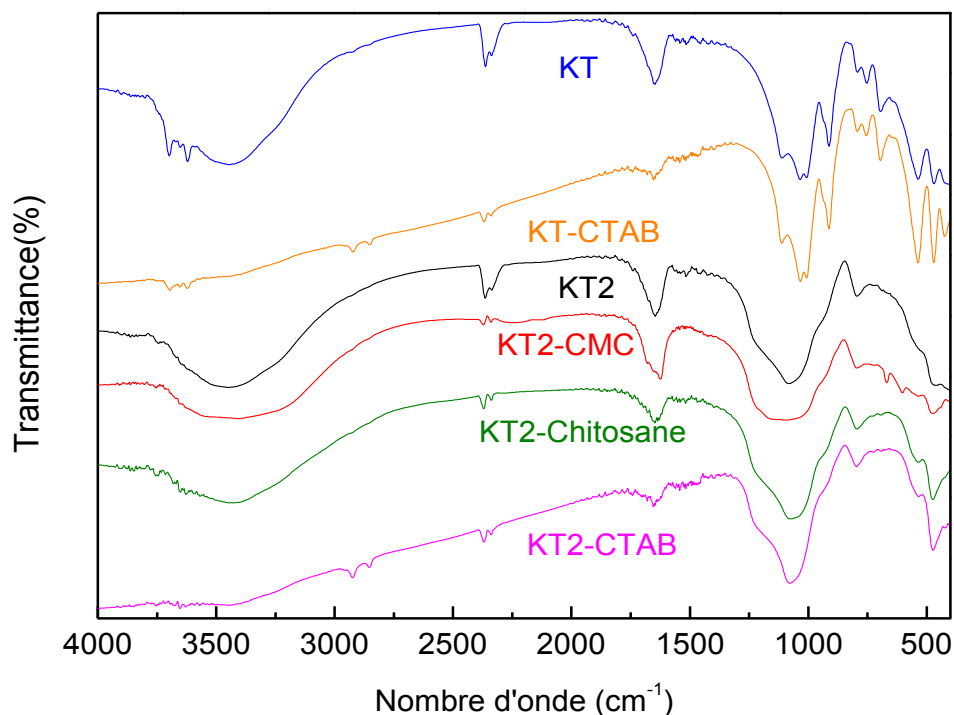


Fig IV. 5 Spectres FTIR des adsorbants préparés.

II.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des deux supports à savoir le KT et le KT2, après imprégnation avec les trois polymères. Les images transmises par les électrons secondaires, obtenues pour différents adsorbants préparés sont présentées dans la Figure IV.6.

Les images obtenues révèlent que les adsorbants KT2-CMC, KT2-Chitosane et KT2-CTAB, possèdent des morphologies irrégulières, désordonnées sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cette structure est semblable à celle de l'échantillon KT2 [14]. En revanche le KT-CTAB possède une morphologie assez régulière constituée de plaquettes, empilées les uns sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Ceci est peut être due à une exfoliation de gros agrégats, sous l'effet du tensioactif [5,15].

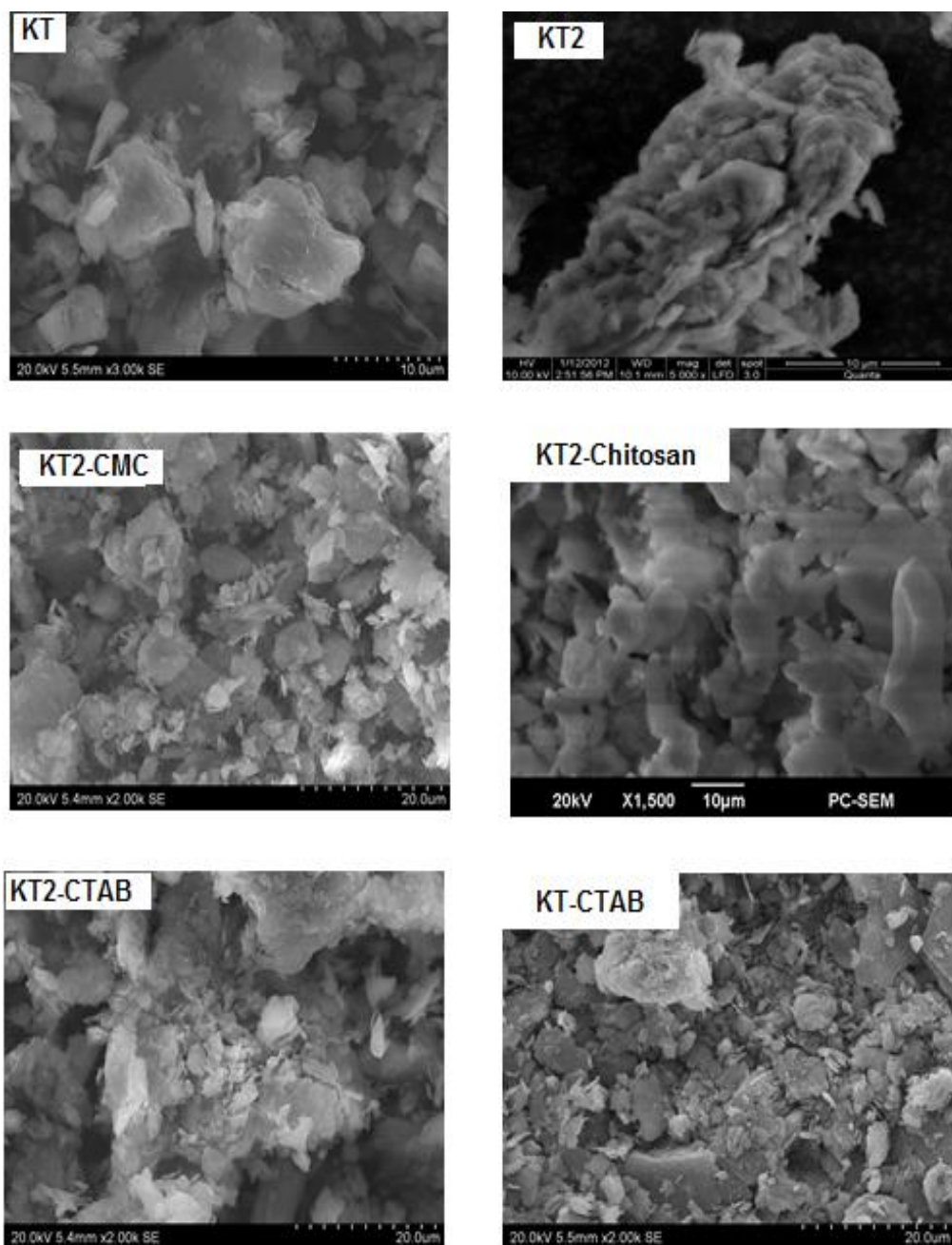


Fig IV. 6 Images MEB du KT après modifications.

Section B : Etude du processus d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur le kaolin de Tamazert modifié.

I. Etude du processus d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange

Vu leurs caractéristiques, les adsorbants préparés peuvent présenter un potentiel de rétention appréciable du BM et du MO. Pour cela, on procède à une étude détaillée du processus de rétention de ces deux colorants sur les quatre adsorbants préparés.

I.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

En se reflétant toujours à la Figure IV.7, il est clair que les adsorbants préparés sont plus performants que le KT et le KT2, du fait que les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les quatre adsorbants appartiennent à la classe H. Dans ce type d'isotherme on observe que la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, ce qui indique que les interactions sont très fortes entre les molécules adsorbées et la surface du solide. Ceci traduit l'amélioration de l'affinité des quatre adsorbants préparés ; en effet on observe une amélioration appréciable de la capacité d'adsorption du KT2-CMC et du KT2-Chitosane. Toutefois, le traitement par le CTAB a attribué au KT et au KT2 une affinité notable pour le MO, avec des capacités d'adsorption qui atteignent respectivement 30 et 80 mg/g pour le KT-CTAB et le KT2-CTAB. Ceci représente un résultat très encourageant pour l'adsorption des colorants anioniques.

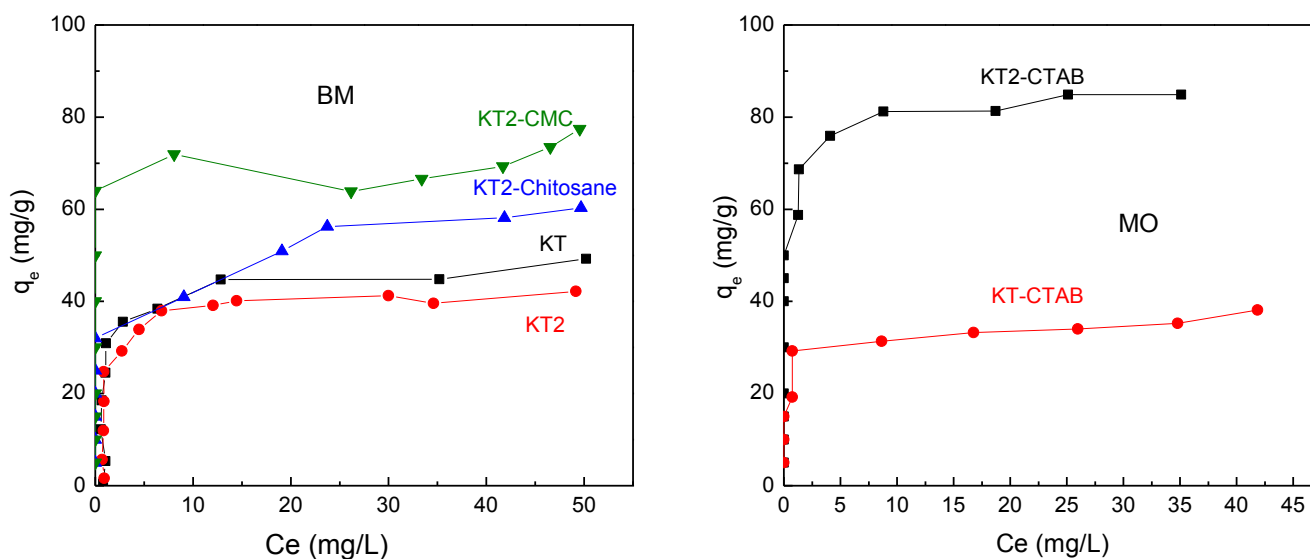


Fig IV. 7 Isothermes d'adsorption du BM et du MO (m=1 g/L, pH non ajusté, T=20°C, V=50mL, Vit=400 tr/min).

I.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour identifier le modèle qui représente mieux l'isotherme d'adsorption des deux colorants sur les quatre adsorbants, les données expérimentales ont été calées sur les modèles de : Langmuir, Freundlich, Elovich et Dubinin-Radushkevich (voir Chapitre I). Les paramètres associés à chacun de ces modèles sont consignés dans les Tableaux IV.2. et IV.3.

Tableau IV. 2 Paramètres des différents modèles étudiés.

Modèle	KT2-CMC	KT2-Chitosane	KT2-CTAB	KT-CTAB
Langmuir				
$q_m(\text{mg/g})$	97	66.48	86.05	37.86
$K_L(\text{mg/L})$	0.07074	0.1761	1.7041	1.4967
R^2	0.9030	0.9975	0.9917	0.9733
Freundlich				
$1/n_F$	0.2268	0.2218	0.0638	0.1609
n_F	4.40	4.50	15.67	6.21
$K_F (\text{mg}^{1/(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1})$	29.95	25.52	68.00	20.72
R^2	0.9097	0.9734	0.9294	0.9663
Elovich				
$q_m(\text{mg/g})$	22	14.45	5.54	5.30
$K_E (\text{L/mg})$	0.30	0.51	$2.61 \cdot 10^5$	10.29
R^2	0.8305	0.9767	0.9277	0.9620
D-R				
$q_{DR}(\text{mg/g})$	72.2	62.15	89.97	39.38
$B_{DR}(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	$-3.38 \cdot 10^{-7}$	$-6.03 \cdot 10^{-7}$	$-2.72 \cdot 10^{-8}$	$-2.15 \cdot 10^{-8}$
$E(\text{kJ/mol})$	0.91	1.21	4.28	4.82
R^2	0.9741	0.8579	0.9847	0.9321

➤ **Modèle de Langmuir**

L'application du modèle de Langmuir aux données expérimentales de l'adsorption des deux colorants sur les quatre adsorbants nous a permis de déterminer les paramètres liés à ce modèle. Les résultats montrent que le modèle semble être le mieux conforme aux données de l'équilibre quel que soit le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les valeurs des coefficients de corrélation sont respectivement 0.9917, 0.9975 et 0.9733 respectivement pour le KT2-

Chitosane, KT2-CTAB et le KT-CTAB. Les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption maximales des supports sont proches à celles obtenues à partir du modèle. Cette affirmation implique que les sites actifs sont homogènes, répartis de manière uniforme sur la surface des adsorbants [16]. Les valeurs de la constante K_L révèlent que pour les différents couples adsorbat-adsorbant les trois adsorbants ne possèdent pas la même affinité [20].

Toutefois il est bien évident que les valeurs de R_L (voir Tableau IV.3) étant toutes comprises entre 0 et 1, ceci confirme que l'adsorption des deux colorants sur les différents adsorbants est favorable. On observe aussi que les valeurs de R_L tendent vers 0 avec l'augmentation des concentrations initiales des colorants, ceci signifie que l'adsorption du BM et du MO est moins favorable aux fortes concentrations [20].

Tableau IV. 3 Valeurs du paramètre de Hall à différentes concentrations initiales.

Adsorbant	Colorant	C_0 (mg/L)	R_L
KT2-CMC	BM	30mg/L	0.3203
		65mg/L	0.2356
		80mg/L	0.1767
		110mg/L	0.1285
KT2-Chitosane	BM	30mg/L	0.1887
		60mg/L	0.0946
		80mg/L	0.0710
KT-CTAB	MO	20mg/L	0.0312
		40mg/L	0.0156
		60mg/L	0.0104
KT2-CTAB	MO	20mg/L	0.0284
		60mg/L	0.0096
		80mg/L	0.0072
		120mg/L	0.0048

➤ **Modèle de Freundlich**

Les résultats obtenus montrent que la modélisation des données est en bonne concordance avec ce modèle, puisque les valeurs des coefficients de corrélation sont relativement élevées. De ce fait les données expérimentales peuvent être également alignées sur le modèle de Freundlich. Par ailleurs, les valeurs du facteur d'hétérogénéité n_F sont trouvées comprises entre 2 et 10, ce qui signifie que tous les couples adsorbat-adsorbant sont favorables [21]. Cependant, dans le cas de l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB on observe que n est supérieur à 10 ce qui signifie que l'adsorption est irréversible [22].

➤ **Modèle d'Elovich**

Les paramètres relatifs à ce modèle indiquent, que malgré les valeurs élevées des coefficients de corrélation, les écarts entre les valeurs numériques des quantités adsorbées obtenues expérimentalement et celles obtenus à partir du modèle sont grands. Par exemple dans le cas de l'adsorption du BM sur le KT2-Chitosane, la valeur expérimentale est 4 fois plus grande que celle obtenue par ce modèle. En se fondant sur ces écarts il apparaît clairement que le modèle d'Elovich ne permet pas une description adéquate des données expérimentales. Ces résultats confirment la nature physique de l'adsorption dans tous les cas étudiés [23]. Cette conclusion sera aussi approuvée par l'étude du modèle de Dubinin-Radushkevich et par l'étude thermodynamique du processus.

➤ **Modèle de Dubinin-Radushkevich**

Dans ce modèle l'ampleur de E est utile pour estimer le type d'adsorption. L'adsorption est chimique pour des valeurs de E comprises entre 8 et 16 kJ/mol, alors qu'on parle de physisorption dans le cas où la valeur de E est inférieure à 8 kJ/mol [22]. D'après le Tableau IV.2 les valeurs de E retrouvées pour tous les couples adsorbant-adsorbat sont inférieures à 8 kJ/mol, on peut conclure que l'adsorption physique joue un rôle prépondérant, dans le processus d'adsorption du BM et de MO. Ceci confirme les résultats obtenus par le modèle d'Elovich

I.2. Etude paramétrique du processus d'adsorption

Tout dépend de la nature de l'adsorbant et celle de l'adsorbat, l'adsorption peut être gérée par de nombreux paramètres, les plus courants sont : le temps de contact, la concentration initiale, le pH, la température, la vitesse d'agitation et la quantité d'adsorbant. Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de tous ces paramètres sur le processus de rétention des deux colorants sur les quatre adsorbants préparés.

I.2.1. Etude de l'effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact décrit la cinétique du processus d'adsorption. Son étude permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption dans les conditions opératoires données. Après l'obtention de ces courbes il est possible de les modéliser avec différents modèles cinétiques qui permettent d'estimer les constantes de vitesses, les quantités adsorbées à l'équilibre, l'ordre cinétique du processus ainsi que d'évaluer les étapes qui contrôlent la vitesse du processus. Cette étude est réalisée à une température de 20°C et en choisissant les concentrations initiales suivantes :

-30, 65, 80 et 110 mg/L pour l'adsorption du BM sur le KT2-CMC.

-30, 60 et 80 mg/L pour l'adsorption du BM sur le KT2-Chitosane.

-20, 60,80 et 120 mg/L pour l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB.

-20, 40 et 60 mg/L pour l'adsorption de MO sur le KT-CTAB.

De la mise en contact d'une suspension de l'un des quatre adsorbants en contact avec la solution du colorant à adsorber, une interaction s'est produite. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la quantité retenue augmente.

L'évolution de cette quantité adsorbée sur les différents adsorbants en fonction du temps de contact est représentée par les résultats de la Figure IV.8. On constate que les courbes obtenues ont la même allure, et révèlent que la vitesse d'adsorption évolue rapidement pendant les premières minutes de contact, puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponible à la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important. Alors qu'après 5min d'adsorption, les sites vacants sont beaucoup moins nombreux et deviennent vraisemblablement difficilement accessible, du fait de leurs localisation ou de la compétition entre les molécules, et également à l'existence d'éventuelle forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbé et celles restantes en solution [22].

Les courbes montrent également que les capacités de rétention du BM et du MO dans les intervalles de concentrations étudiés croissent avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps de contact. Cela est dû à la présence d'un gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [24, 25].

On constate également que le processus d'adsorption est considéré comme rapide, puisque la quasi-totalité des quantités initialement présentes dans la solution a été retenue au bout des premières 5 minutes [22].

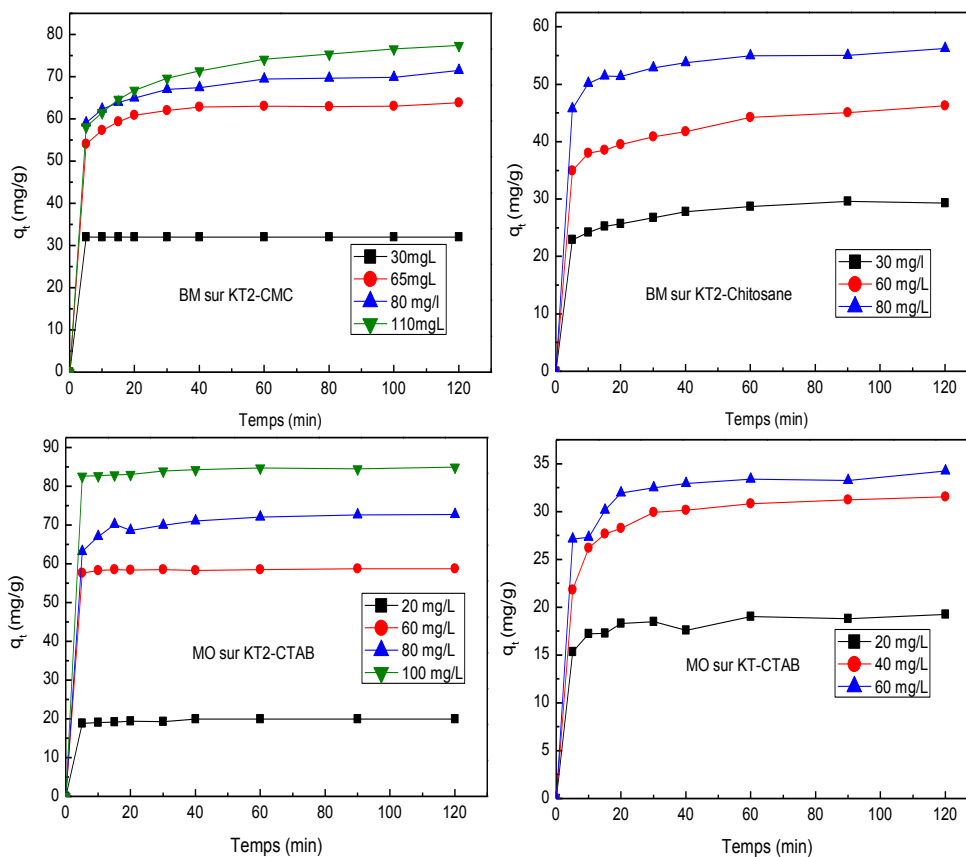


Fig IV. 8 Effet du temps de contact et de la concentration initiale
($m=1$ g/L, $T=20^\circ\text{C}$, $V=500\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min).

En ce qui concerne le temps d'équilibre, on remarque qu'il augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ; pour le cas de l'adsorption du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane, et celui du MO sur le KT-CTAB. En revanche pour l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB, l'équilibre est atteint seulement après 5 minutes pour les quatre concentrations examinées

Cette étude démontre également d'une part que le BM s'adsorbe mieux sur KT2-CMC que le KT2-Chitosane, cela peut être dû à la nature des groupements apportés par le Na-CMC (-OH et COO⁻), possédant des doublets électroniques capables d'établir plus de liaisons hydrogènes avec les cations BM⁺ et d'autre part elle révèle que le KT-CTAB et le KT2-CTAB possèdent des propriétés absorbantes appréciables pour le MO, ceci est le résultats d'une modification de la charge globale des supports KT et KT2 après la fixation du CATB.

Ces résultats permettent d'adopter les concentrations adéquates des deux colorants pour achever l'étude de l'effet des autres paramètres. Pour cela nous avons choisi les concentrations suivantes : 80 et 60 mg/L pour l'adsorption du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane , et les concentrations de 40 et 80 mg/L pour l'étude de l'adsorption du MO sur le KT-CTAB et le KT2-CTAB.

I.2.2. Etude de l'effet de la température

Le processus d'adsorption peut être exothermique, endothermique ou indépendant de la température. De ce fait la température est souvent un paramètre prépondérant qui influence la quantité adsorbée. L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe, et aussi à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant à cause d'une diminution de la viscosité de la solution [26].

La Figure IV.9 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène et du méthyle orange sur les différents adsorbants préparés. La figure montre un que ce paramètre possède un certain effet sur la quantité retenue du BM. On constate que l'augmentation de la température induit une augmentation de la capacité d'adsorption du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane. La capacité d'adsorption du KT2-CMC passe de 66 à 74 mg/g lorsque la température augmente de 20°C à 50°C, tandis que pour le KT-Chitosane elle passe de 45 à 53 mg/g lorsqu'on augmente la température de 20°C à 40°C. On a également observé que l'augmentation de la température, provoque une augmentation de la vitesse d'adsorption du colorant sur les deux matériaux. Ces résultats indiquent la nature endothermique du processus d'adsorption du BM ce qui corrobore avec d'autres recherches qui ont étudié l'adsorption du BM [24, 27-33]. Par contre dans le cas de l'adsorption du MO sur le KT-CTAB, l'augmentation de la température induit une diminution de la capacité d'adsorption, ce qui reflète la nature exothermique du processus. Dans ce cas-là l'augmentation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques

prises en jeu. Le même résultat a été trouvé par D.Chen et al lorsqu'ils ont étudié l'adsorption du MO sur la montmorillonite modifiée par deux tensioactifs, l'un cationique et l'autre anionique pour l'adsorption du MO sur des argiles [34]. Alors dans les deux cas précédents, l'étude thermodynamique est utile pour la détermination des paramètres thermodynamique. Cependant les résultats montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité adsorbée du MO sur le KT2-CTAB.

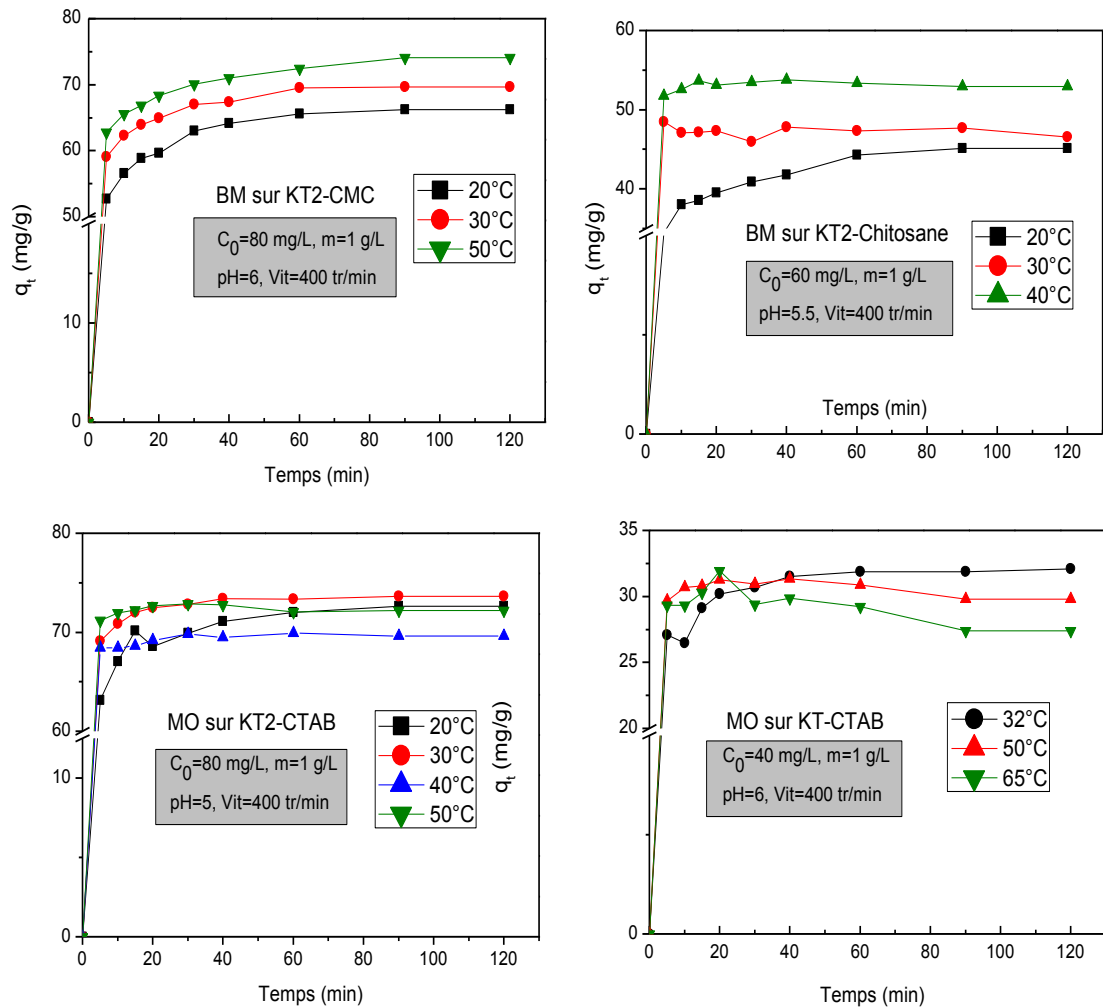


Fig IV. 9 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du MO.

I.2.3. Etude de l'effet de la masse

Dans le but d'évaluer l'influence de la masse des adsorbants à utiliser pour le traitement des effluents aqueux contenant du BM ou du MO, on a étudié l'évolution du taux d'abattement des deux colorants en fonction de la masse de l'adsorbant, en faisant varier cette dernière de 0.2 jusqu'à 5 g/L. Les résultats présentés dans la Figure IV.10 montrent que pour

les quatre adsorbants, le taux de décoloration augmente avec l'accroissement de la masse utilisée. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface de transfert disponible avec des rapports élevés du rapport solide / liquide. En effet, si la masse des adsorbants dans la solution augmente, les sites deviennent de plus en plus nombreux et par conséquent, la probabilité de rencontre des molécules des colorants, avec un site devient plus importante [35,36]. En utilisant une dose de 2g/L pour les quatre adsorbants, on atteint des taux de décoloration supérieure à 90%.

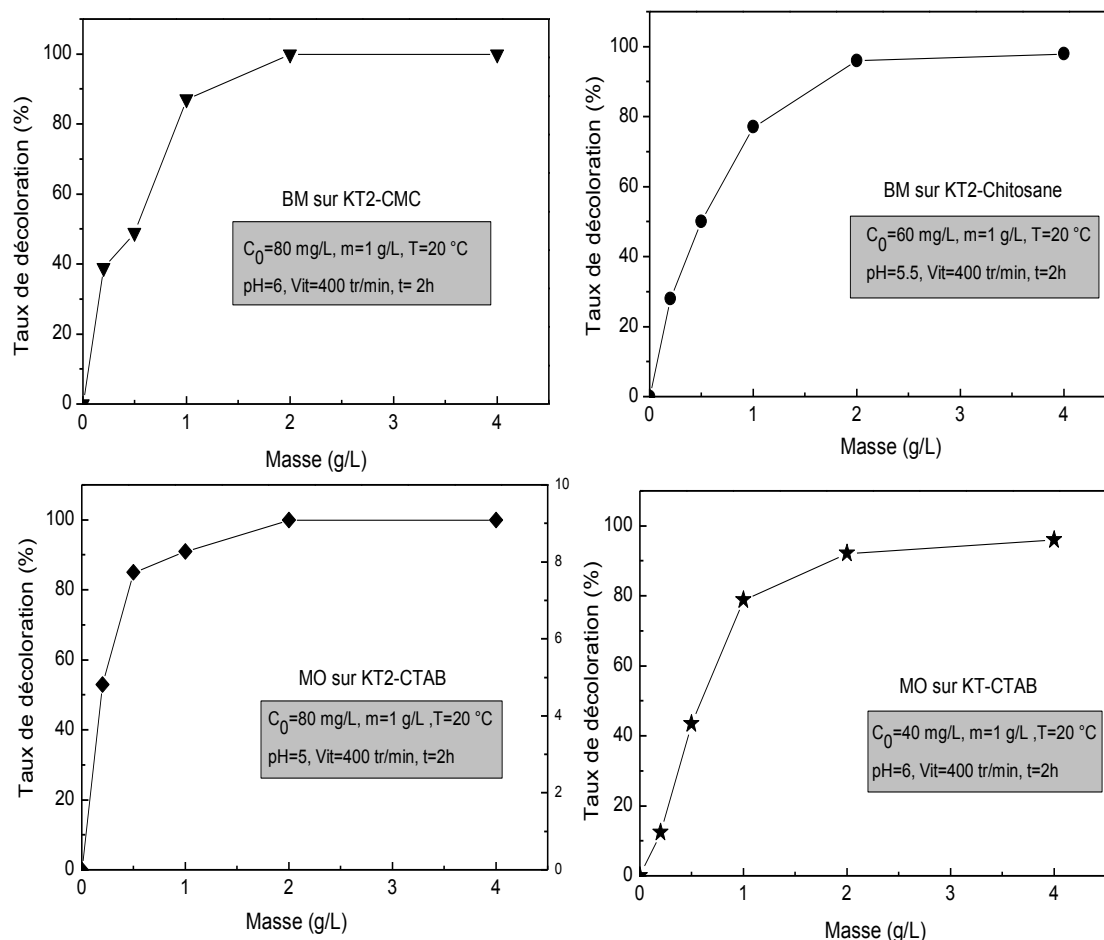


Fig IV. 10 Effet de la masse des adsorbants sur le taux de décoloration.

I.2.4. Effet de la vitesse d'agitation

Généralement l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain. Dans le cas où le transfert se fait à travers un film d'épaisseur δ , cette épaisseur de diffusion diminue quand la vitesse d'agitation augmente [19].

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la quantité adsorbée des deux colorants, quatre vitesses d'agitation ont été testées : 50, 200, 400 et 600 tr/min. Les résultats de cette étude sont représentés dans le Tableau IV.4.

Ces résultats permettent de constater que la vitesse d'agitation ne présente aucun effet sur la quantité adsorbée à l'équilibre pour les adsorbants : KT2-CMC, KT2-Chitosane et KT2-CTAB. Dans ce cas-là il est probablement qu'elle a seulement influencé le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre [37].

Par ailleurs dans le cas de l'adsorption du MO sur le KT-CTAB, on observe une certaine influence sur la quantité retenue à l'équilibre, puisque elle passe de 23 mg/L à une vitesse de 50 tr/min à une valeur de 31 mg/g pour 600 tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation induit une homogénéisation de la solution et une diminution de la couche limite entourant la particule de l'adsorbant. Cela a par conséquent une amélioration du taux de transfert de masse externe des molécules du MO. Ce qui traduit une meilleure capacité de rétention [38].

Tableau IV. 4 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM et du MO.

Adsorbant	Colorant	Vitesse d'agitation \equiv Vit (tr/min)			
		50	200	400	600
KT2-CMC	BM	65.44	65.41	65.33	65.88
KT2-Chitosane		42.71	43.33	43.34	43.35
KT2-CTAB	MO	76.08	76.08	75.9	76.34
KT-CTAB		23.62	24.28	26.6	30.95

Par contre la quantité adsorbée pour les vitesses de 50, 200 et 400 est plus faible ceci, est dû à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant et des molécules du colorant, ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant, et donc une diminution de la surface de contact, induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur de l'interface liquide-solide [19].

I.2.5. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre prépondérant dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la charge globale de l'adsorbant et de l'adsorbat et par conséquent agir sur le mécanisme d'adsorption [39]. Il est connu que dans un milieu aqueux la surface des argiles peut être chargée soit négativement soit positivement, tous dépend du pH de la solution et du pH de la charge nulle du solide [40]. Pour cela on a donc trouvé judicieux d'étudier l'effet de ce paramètre sur la capacité de rétention des deux colorants par les quatre matériaux. Les courbes représentant de la cinétique d'adsorption du BM et du MO à différentes valeurs du pH, sont données par la Figure V.11.

D'après la Figure IV.11, les résultats obtenus pour l'adsorption du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane mettent en évidence, que l'adsorption est améliorée à chaque fois que le pH du milieu croit. En effet lorsque le pH augmente de 3 à 9, la quantité adsorbée passe respectivement de 54 jusqu'à 79mg/g et de 42 jusqu'à 60 mg/g pour le KT2-CMC et le KT2-Chitosane. Ces résultats peuvent être expliqués par le type de charge dominante la surface de l'adsorbant, cette dernière est chargée négativement aux valeurs de pH basique, ce qui favorise les attractions électrostatiques entre les cations BM^+ et la surface des deux adsorbants. Par contre l'adsorption du BM^+ est défavorisée dans les milieux acides, d'une part par les forces électrostatiques répulsives entre les groupements de surface chargée positivement et les molécules du colorant chargés positivement et d'autre part par l'existence d'éventuelle compétition entre les protons H^+ et les cations du BM^+ [31,41]. Ces résultats sont en bonne concordance avec des travaux antérieurs qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption du BM sur différents types d'argiles est compris entre 9 et 12. [24, 31, 42-44].

En ce qui concerne le MO, on constate que sa rétention sur le KT-CTAB et le KT2-CTAB est favorisée à un pH égal à 3. Ceci est expliqué par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant. Cependant on constate une diminution de la quantité retenue par les deux matériaux à un pH basique, ceci est éventuellement dû à une diminution des charges positives accompagnée d'une augmentation des charges négatives en surface des deux solides [8,34,41], ce qui défavorise la rétention des colorants anioniques due aux forces de répulsion électrostatiques [8,34,40]. En outre, dans un milieu basique, il existe une compétition entre les OH^- et les molécules du colorant portant une charge négative.

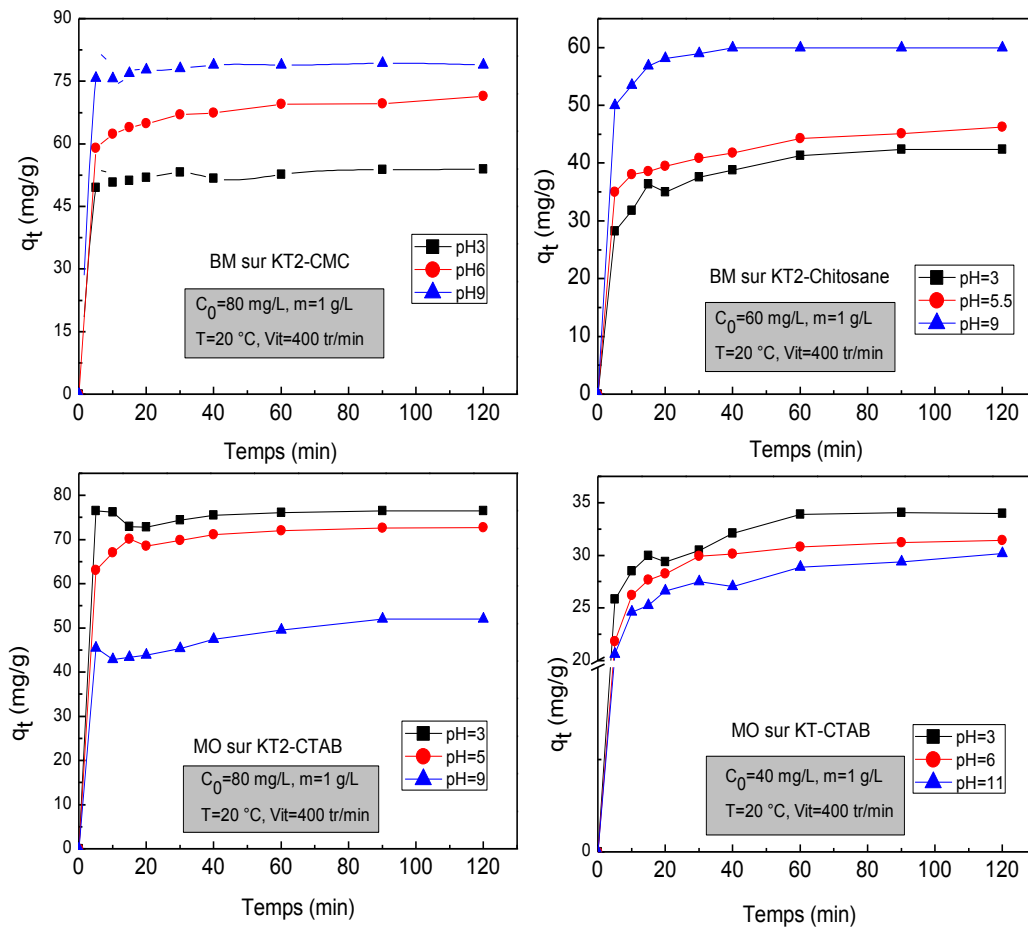


Fig IV. 11 Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM et du MO.

Peu d'études antérieures ont été menées sur l'adsorption des colorants anioniques sur le kaolin, cependant nous pouvons citer l'étude réalisée par D.Chen et al et qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption du MO sur une montmorillonite intercalée par le CTAB est égal à 3 [34]. J.Tang et al ont également constaté que l'adsorption du MO est sur une vermiculite non traitée est favorisée à la même valeur du pH dans l'étude précédente [45]. De même ; H.Chen et J.Zhao prouvent dans leurs étude que l'adsorption du rouge du congo sur une attapulgite brut et modifié avec un tensio-actif cationique est fortement favorisée à un pH égale à 4 [46].

I.3. Etude cinétique du processus d'adsorption

L'utilisation des modèles cinétique permet d'une de décrire les relations quantité intensité entre les supports et les adsorbats. Le but de cette étape de travail est de déterminer quelques caractéristiques de l'adsorption du BM et du MO sur les quatre supports. Il s'agit de préciser l'étape déterminante la vitesse des réactions ainsi que de préciser les constantes apparentes des vitesses. Pour cela, l'étude réalisée dans cette partie examine les modèles du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et celui de diffusion intraparticulaire.

I.3.1. Modèle du pseudo premier ordre

La Figure IV.12 nous montre l'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à l'adsorption du BM et du MO sur les quatre matériaux préparés. Les quantités adsorbées q_{e1} , les constantes de vitesse du modèle k_1 ainsi que les coefficients de corrélations R^2 sont regroupés dans le Tableau IV.7. On constate que dans tous les cas étudiés les valeurs de R^2 comprises entre 0.52 et 0.87 sont relativement faibles. Le calcul de q_{e1} suivant l'hypothèse d'un pseudo premier ordre est plutôt faible par rapport aux quantités expérimentales. Autrement dit, le transfert des deux colorants ne peut être décrit par ce modèle.[47].

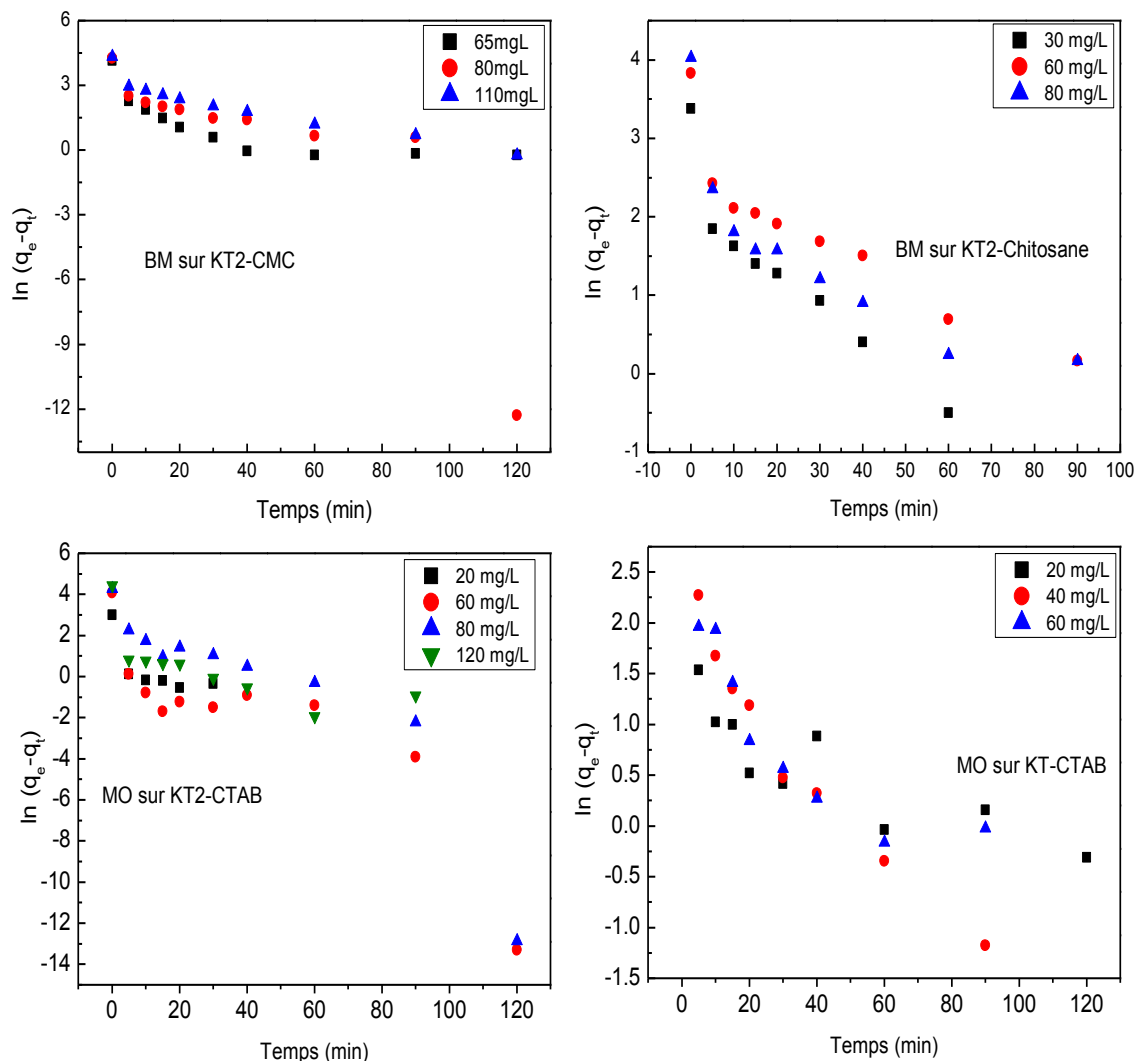


Fig IV. 12 Cinétique du pseudo premier ordre en fonction des concentrations initiales ($m=1$ g/L, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=500\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min)..

I.3.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre a été testé sur les données expérimentales issues de l'adsorption du BM et du MO sur le KT2-CMC, KT2-Chitosane, KT2-CTAB et le KT-CTAB. Les résultats sont présentés en Figure IV.13, et les différents indices inhérents au modèle sont présentés dans le Tableau IV.5. Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre (q_{e2}) calculées à partir du modèle sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement (q_{exp}). Par ailleurs les valeurs des coefficients de corrélation sont proches de l'unité, montrant ainsi la conformité des données théoriques avec celles obtenues lors des tests en batch.

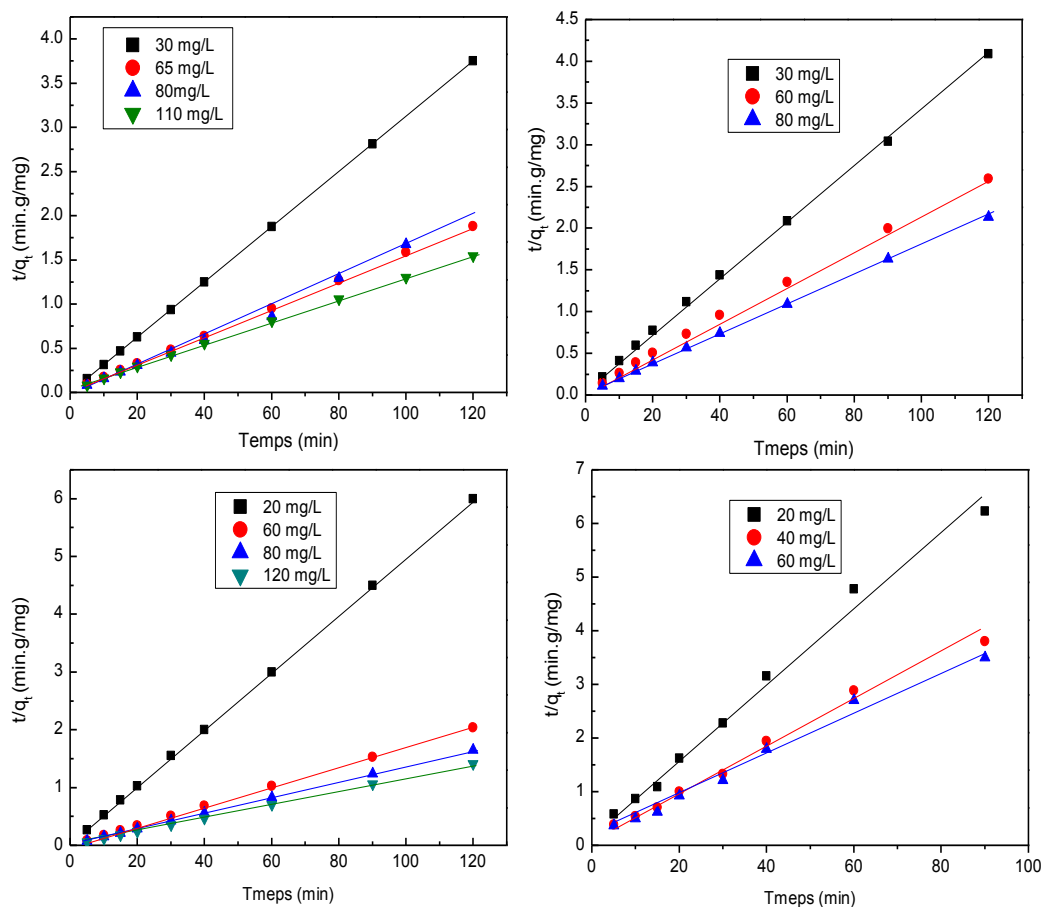


Fig IV. 13 Cinétique du pseudo second ordre en fonction des concentrations initiales ($m=1$ g/L, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=500\text{mL}$, $Vit=400$ tr/min)..

Le tracé des courbes d'adsorption (Figure IV.13) à partir des paramètres obtenus à l'aide du modèle montre bien la conformité entre la simulation et l'expérimentation. On peut dire que l'adsorption des deux colorants sur les quatre supports suit parfaitement le modèle cinétique du pseudo second ordre. Ces résultats corroborent à plusieurs études, qui ont montré que la cinétique d'adsorption de ces deux colorants, sur des matériaux argileux obéit au modèle pseudo second ordre [24, 30, 34, 43, 44, 48].

Tableau IV. 5 Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et second ordre.

Adsorbants	q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	q_{e1} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	q_{e2} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
KT2-CMC							
30 mg/L	30	-	-	-	0.0576	29.94	1
65 mg/L	63.84	0.027	8.41	0.5223	0.01875	63.9	0.9998
80 mg/L	71.48	0.09	68.68	0.6576	0.0092	71.42	0.9990
110 mg/L	77.45	0.03	25.27	0.8798	0.0049	78.36	0.9995
KT2-Chitosane							
30 mg/L	29.33	0.052	11.81	0.8434	0.012	30.11	0.9995
60 mg/L	45.11	0.032	16.27	0.8079	0.0062	47.10	0.9990
80 mg/L	56.27	0.033	12.67	0.6534	0.010	56.65	0.9997
KT2-CTAB							
20 mg/L	20	0.086	4.30	0.3511	0.0827	20.11	0.9999
60 mg/L	58.73	0.095	5.58	0.7232	0.1270	58.75	1
80 mg/L	72.77	0.107	47.44	0.7865	0.0127	73.36	0.9999
120 mg/L	84.90	0.044	5.86	0.4723	0.0358	85.05	0.9999
KT-CTAB							
20 mg/L	19.26	0.0127	3.10	0.6986	0.0293	19.39	0.9992
40 mg/L	31.44	0.038	7.40	0.9389	0.0127	32.13	0.9999
60 mg/L	34.26	0.025	5.47	0.7013	0.0143	34.55	0.9996

I.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

La possibilité de résistance de diffusion intraparticulaire, affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de Weber et Morris déjà décrit précédemment au chapitre I. Selon la Figure V.14, l'ensemble des droits tracés issus de la fonction $q_t = (t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, et présentent également des multi linéarités suggérant plusieurs étapes dans le processus de rétention des deux colorants, dont le nombre diffère selon le cas.

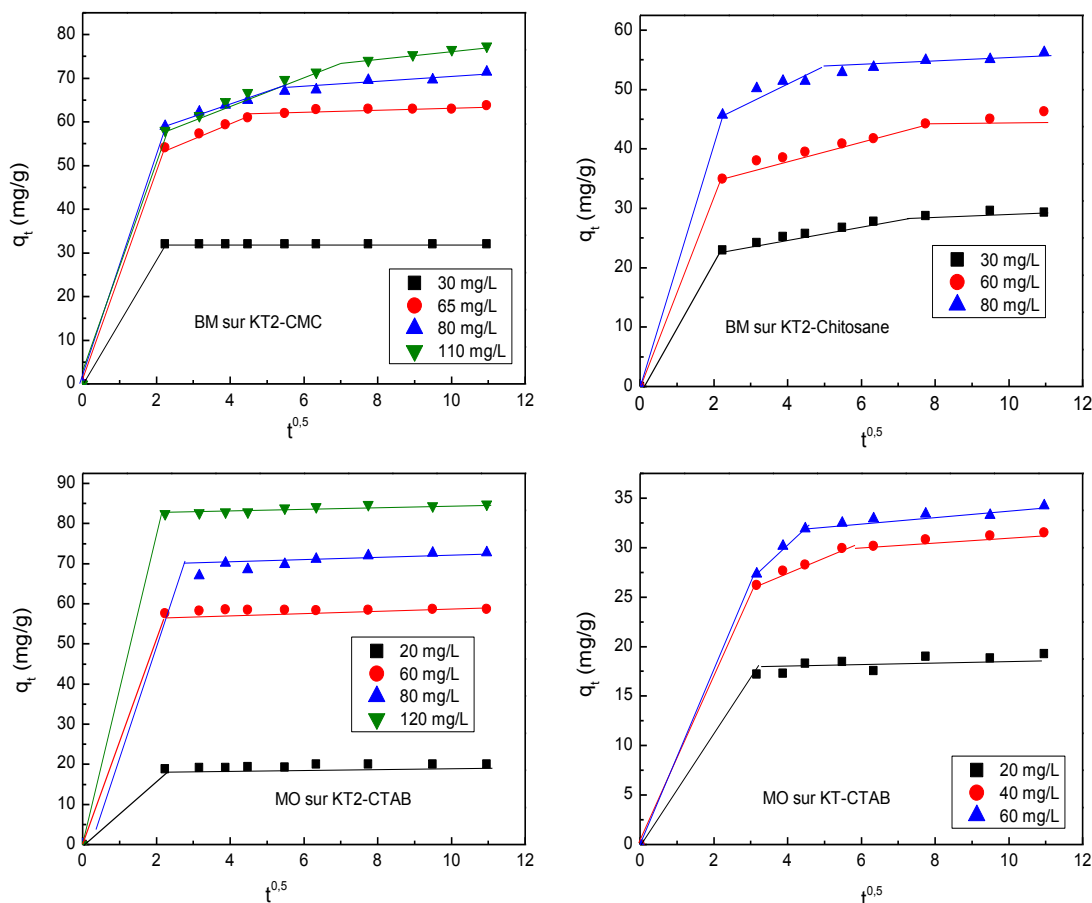


Fig IV. 14 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire en fonction des concentrations initiales ($m=1$ g/L, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=500\text{mL}$, $V_{it}=400$ tr/min).

Dans le cas de l'adsorption du BM sur le KT2-Chitosane, trois étapes sont observées, pour toute la gamme des concentrations étudiées, alors que pour les courbes représentant l'adsorption du BM sur le KT2-CMC et celles du MO sur le KT-CTAB, les trois étapes sont seulement observées pour des hautes concentrations. Dans ces cas-là, la première étape, plus rapide peut être considérée comme la fixation des molécules du colorant à savoir le BM ou le MO, sur les sites réactifs à la surface des adsorbants. La deuxième étape représente la diffusion des molécules à l'intérieur des pores (étape graduelle). Alors que la troisième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction [49]. Par ailleurs, si l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption, les droites obtenues devrait passer par l'origine, mais ce n'est pas le cas observé, ce qui suggère que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape déterminante la vitesse du processus de rétention des deux colorants sur les trois adsorbants, cependant elle se fait en même temps

que les autres mécanismes de diffusion. On observe par ailleurs une augmentation des valeurs des coefficients de diffusion avec l'augmentation de la concentration initiale. Ceci permet d'imaginer le scénario suivant pour les trois adsorbants précités : pour les faibles concentrations les sites de surfaces sont rapidement occupés par les molécules des colorants, puis l'équilibre est atteint. Par contre pour les fortes concentrations une fois les sites en surface sont occupés, l'adsorption se poursuit et les molécules migrent vers les pores moins facilement accessibles. Ces résultats coïncident à ceux trouvés dans la littérature [30, 50-52]

En revanche le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ dans le cas de l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB pour des différentes concentrations initiales, ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle du temps considéré. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire, est corroboré l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites présents à la surface du solide.

Tableau IV. 6 Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.

Adsorbants	Concentrations (mg/L)	Intervalle du temps (min)	k_{int} (mg/L.min)	C (mg/g)	R^2
KT2-CMC	30	-	-	-	-
	65	[5-20]	3.0736	47.40	0.9926
	80	[5-30]	3.0071	52.48	0.9695
	110	[5-40]	3.3140	51.28	0.9810
KT2-Chitosane	30	[5-40]	1.1565	20.55	0.9923
	60	[5-40]	1.5624	32.31	0.9352
	80	[5-40]	3.5492	38.15	0.9586
KT2-CTAB	20	-	-	-	-
	60	-	-	-	-
	80	-	-	-	-
	120	-	-	-	-
KT-CTAB	20	-	-	-	-
	40	[10-30]	1.5600	21.40	0.9820
	60	[10-20]	3.5313	16.26	0.9875

I.4 Etude thermodynamique de l'adsorption du BM et du MO

Cette étude est effectuée afin d'approfondir notre recherche de point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques relatifs au processus d'adsorption tel que l'enthalpie standard (ΔH^0), l'enthalpie libre (ΔG^0) et l'entropie standard (ΔS^0).

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour les trois adsorbants est présenté dans la Figure IV.15. Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du MO sur les différents kaolins traités sont présentées dans le Tableau IV.7.

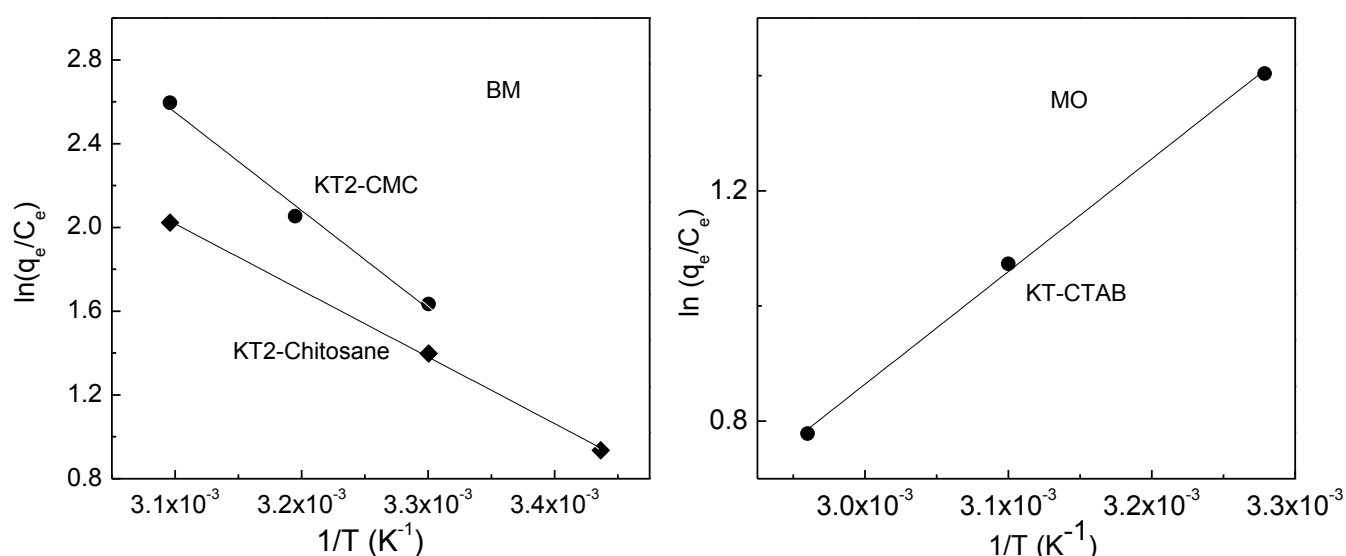


Fig IV. 15 Détermination des paramètres thermodynamiques.

En ce qui concerne les valeurs des enthalpies standard d'adsorption (ΔH^0) ces dernières indiquent que l'adsorption du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane est de nature endothermique ($\Delta H^0 > 0$), par contre la rétention du MO sur le KT-CTAB est exothermique ($\Delta H^0 < 0$) [54,55]. Les valeurs positives de ΔS^0 dans le cas de l'adsorption du BM, suggèrent que l'adsorption du BM est accompagnée par une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide. Le cas contraire est observé avec le MO, où il y a lieu à une diminution du degré du désordre du fait que la valeur de l'entropie standard est trouvée inférieure à 0 [54,56]. On constate également, quel que soit la température les valeurs de l'enthalpie libre standard sont négatives, ceci indique que le processus est spontané. Dans le cas de l'adsorption du BM on observe une augmentation de ΔG^0 avec l'augmentation de la température, ceci montre que l'adsorption du BM est plus favorable à haute température. Le cas contraire est observé avec l'adsorption du MO, où il y avait une diminution de ΔG^0 avec

l'augmentation de la température, ce qui indique que l'adsorption du MO est favorisée aux basses températures [57].

L'adsorption des deux colorants est considérée comme physique, du fait que les valeurs des ΔH^0 sont inférieures à 50 kJ/mol, alors que celles des ΔG^0 sont comprises entre 0 et -20 kJ/mol [58].

Tableau IV. 7 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du MO.

Adsorbants	Température (°C)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)
KT2-CMC	30	39	0.142	-4.026
	40			-5.446
	50			-6.866
KT2-Chitosane	20	26.42	0.098	-2.098
	30			-3.274
	40			-5.234
KT-CTAB	32	-16.26	-0.041	-3.755
	50			-3.017
	65			-2.402

II. Evaluation des adsorbants préparés

La capacité d'adsorption maximale(q_m) déduite à partir du modèle de Langmuir est couramment utilisée comme un paramètre pour l'évaluation des performances d'un adsorbant. Les valeurs de q_m de certains adsorbants trouvées dans la littérature sont regroupées dans le Tableau IV.8. En comparant les résultats obtenus lors de cette étude avec ceux des travaux précédemment rapportés, il paraît que les adsorbants préparés possèdent une capacité d'adsorption appréciable pour le BM et le MO. De ce fait, le KT pourrait être une matière première prometteuse pour la préparation des adsorbants à cause de sa disponibilité et de son faible coût.

Tableau IV. 8 Comparaison des capacités d'adsorption maximales du BM et du MO de quelques adsorbants.

Adsorbant	Température (°C)	pH	q _m (mg/g)	Reference
	Bleu de méthylène			
Kaolin de Tamazert	25	6.5	45	[33]
Kaolin de Tamazert modifié	18.5	9.2	102	[59]
Kaolin modifié par plasma	30	8	23	[60]
γ-Fe ₂ O ₃ /Kaolin	25	Non ajusté	50	[61]
Kaolin traité par H ₂ SO ₄	25	Non ajusté	101.5	[32]
Nontronite et montmorillonite	20	5.65	58	[30]
Playgorskite	30	7	111	[62]
Argile modifiée	30	12	100	[33]
Perlite	30	11	0.7	[63]
Montmorillonite	35	11	292	[17]
Zeolite de type 4A	30	7	64.8	[64]
Zeolite de type X	20	-	360	[65]
KT2-CMC	20	Non ajusté	77.5	Etude présente
KT2-Chitosane	20	Non ajusté	60.3	Etude présente
Montmorillonite / CTAB-SST	30	3	160	[34]
Vermiculite	25	3	45	[45]
Adsorbant	Méthyle orange			
Bentonite-Twin 80	30	2.5	177	[48]
Boue volcanique calcinée		3	333	[66]
Charbon actif (marc du café)	30	3	400	[67]
ZnMgAl hydrotalcite	15	-	99	[68]
MnCo ₂ O ₄	-	2	80	[69]
Grains de banane	30	5.7	21	[70]
γ-Fe ₂ O ₃ /charbon actif	25	4.8	72	[71]
Chitosane	25	2.6	0.36	[72]
KT-CTAB	20	Non ajusté	35	Présente étude
KT2-CTAB	20	Non ajusté	85	Présente étude

III. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif l'application du kaolin après modification par le Na-CMC le Chitosane et le CTAB, pour l'élimination du BM et du MO. Au terme de cette étude il ressort de façon claire que les quatre adsorbants préparés ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption.

L'analyse par les différentes méthodes d'analyse, indique que les polymères sont immobilisés sur les deux supports sans avoir altéré leurs structures de base.

L'étude de l'adsorption des deux colorants sur les quatre matériaux a montré les points suivant :

- Pour tous les couples adsorbat-adsorbant étudiés, on constate que la quantité retenue augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps de contact.
- Le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant utilisé.
- La rétention du BM est favorisée dans un milieu basique, par contre l'adsorption du MO est favorisée en milieu acide.
- L'élévation de la température induit une augmentation de la capacité de rétention du BM, par contre elle diminue celle du MO.
- L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation démontre que cette dernière possède un effet négligeable sur la quantité adsorbée à l'équilibre.
- Dans tous les cas étudiés, la cinétique d'adsorption est régie par une la loi du pseudo second ordre.
- La diffusion intraparticulaire semble ne pas être la seule étape qui contrôle la vitesse de la rétention du BM sur le KT2-CMC et le KT2-Chitosane et celle du MO sur le KT-CTAB. Par contre l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB est seulement gérée par la diffusion externe.
- Dans la plupart des cas les isothermes d'adsorption sont correctement modélisées par les équations de de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R).
- La rétention du BM est de nature endothermique alors que l'adsorption du MO sur le KT-CTAB est exothermique.
- Dans tous les cas étudiés le processus d'adsorption est spontané et de nature physique.

Au terme de cette partie nous pouvons conclure que les matériaux que nous avons utilisés sont efficaces dans l'élimination des deux colorants en phase aqueuse.

Références bibliographiques

- [1] J.C.Husband. Adsorption and rheological studies of sodium carboxymethyl cellulose onto kaolin: effect of degree of substitution. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 134 (1998), 349–358.
- [2] R.Rusmin, B.Sarkar, Y.Liu, S.McClure, R.Naidu, Structural evolution of chitosan–palygorskite composites and removal of aqueous lead by composite beads, *Applied Surface Science* 353 (2015) 363–375.
- [3] F.Kooli, Effect of C16TMA contents on the thermal stability of organo-bentonites: In situ X-ray diffraction analysis, *Thermochimica Acta* 551 (2013) 7–13.
- [4] C.Volzone, J.Ortiga, Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition, *Applied Clay Science* 32 (2006) 87–93.
- [5] C.Bich, Thèse de doctorat en génie civile (2005), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thème: « Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique ».
- [6] M.Valaskova, M.Rieder, V.Matejka, P.Kapkova, A.Silva, Exfoliation delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea intercalates, *Applied Clay Science* 35 (2007) 108-118.
- [7] J.Matusik, Z.klapyta, Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis, *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 433–440.
- [8] A.Reffas, Thèse de doctorat en génie de l'environnement (2010), Université Mentouri Constantine, Thème : « Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge nylosan et Bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café »
- [9] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. of Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029-1039.
- [10] A. Hebeish, A. Higazy, A. El-Shafei, S. Sharaf, Synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) and starch-based hybrids and their applications in flocculation and sizing, *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 60–69.
- [11] J.Ma, C.Xin, C.Tan, Preparation, physicochemical and pharmaceutical characterization of chitosan from *Catharsius molossus* residue, *International Journal of Biological Macromolecules* 80 (2015) 547–556.
- [12] J.Guo, S.Chen, L.Liu, B.Li, P.Yang, L.Zhang, Y.Feng, Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites, *Journal of Colloid and Interface Science* 382 (2012) 61–66.
- [13] W.Xue, H.He, J.Zhu, P.Yuan, FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes, *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 1030–1036.
- [14] A.G.S. Cristobal, R.M.Castello, A.M.Luengo, C.Vizcayno, Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 2103–2111.

- [15] G.L.N.K. Lecompte, Thèse de doctorat Matériaux Céramiques et Traitements de Surface (2004), Université de Limoges, Thème: « Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite».
- [16] C.Meziti, Thèse de doctorat en génie des procédés (2016), Université de Bejaia, Thème : « Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire ».
- [17] P.Lou, Y.Zhao, B.Zhang, J.Liu, Y.Yang, J.Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.
- [18] H. QiuHong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) 308 191-199.
- [19] Z.Xu, J.Cai, B.Pan, Mathematically modeling fixed bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang university science A*, 14 (3) (2013) 155-176.
- [20] H.Zheng, D.Liu, Y.Zheng, S.Liang, Z.Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 141-147.
- [21] O.Hamdaouia, E.Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.
- [22] R.Saadi, Z.Saadi, R.Fazaeli, N.E.Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32 (2015), 787-799.
- [23] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G.Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 398-414.
- [24] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J.Downs, L.Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 46-53.
- [25] A.K.Kushwaha, N.Gupta, M.C.Chattopdhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* 18-3 (2011) 200-207.
- [26] Y.Kismir, A.Z.Aroguz, Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 199-206.
- [27] G.F.Malash, M.I.El-Khaiary, Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (2010) 537-545.
- [28] N.Nasuha, B.H.Hameed, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 783-786.
- [29] C.H.Weng, Y.F.Pan, Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 355-362.

- [30] A. Gurses, C.Dogar, M.Yalcin, M.A Acikyıldız, R.Bayrak, S.Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials B131* (2006) 217–228.
- [31] D.Ghosh, K.G.Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science* 20 (2002) 295– 300.
- [32] Z. Gao, X.Li, H.Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*, 126 (2016) 98–106.
- [33] K.Rida, S. Bouraoui, S.Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, *Applied Clay Science*, 83–84 (2013) 99-105.
- [34] D.Chen, J.Chen, X.Luan, H.Ji, Z.Xia, Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical Engineering Journal*,171 (2011) 1150-1158.
- [35] M.Toor, B.Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal*, 187 (2012) 79-88.
- [36] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, *Alternanthera bettzichiana* plant powder as low cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution, *Int. J. Chemtech Res.* 2 (2010) 842-850.
- [37] F.Belaib, Thèse de doctorat en génie des procédés (2006), Université Mentouri de Constantine, Thème : « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels ».
- [38] T.W.Tsai, C.W.Lai, K.J.Hsien, Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth, *Chemosphere* 55 (2004) 829 – 837.
- [39] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
- [40] E.Errais, Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement (2011), Université de Strasbourg, Thème: « Réactivité des surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques».
- [41] A.Talidi, Thèse de doctorat en électrochimie et chimie analytique (2006), Université Mohammed V d'Agdal, Thème : « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ».
- [42] H.Chen, J.Zhao, A.Zhong, Y.Jin, Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 143-150.
- [43] M.Auta, B.H.Hameed, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 219–227.
- [44] J.Sheng, Y.Xie, Y.Zhou, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite, *Applied Clay Science* 46 (2009) 422–424.
- [45] J.Tang, Z.F. Yang, Y.J. Yi, Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB), *Procedia Environmental Sciences* 13 (2012) 2179 – 2187.

- [46] H.Chen, J.Zhao, Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite, *Adsorption* 15 (2009) 381-389.
- [47] S.L.Coulibaly, Thèse de doctorat en ingénierie environnementale et assainissement (2014), L'université de Lorraine, Thème : « Abatement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers ».
- [48] C.Wang, X.Jiang, L.Zhou, G.Xia, Z.Chen, M.Duan, X.Jiang, The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: a comparative study, *Chemical Engineering* 219 (2013) 469-477
- [49] B.C.Melo, F.A.A.Paulino, V.A.Cardoso, A.G.B.Pereira, A.R.Fajardo, F.H.A.Rodrigues, Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel, *Carbohydrate Polymers* 181 (2018) 358–367
- [50] C.H.Weng, Y.T.Lin, T.W.Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 417-424.
- [51] B.H.Hameed , Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 939-944.
- [52] B.H.Hameed, A.T.M.Din, A.L.Ahmed , Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* (2007) 141 819-825.
- [53] A.Sowmya, S.Meenakshi, An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 906-915
- [54] V.S.Mane, I.D.Mall, V.C.Srivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management* 84 (2007) 390-400.
- [55] A.Ozturk, E.Malcoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science* 299 (2014) 105-115.
- [56] J.Zhang, D.Cai and al, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiparous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength, *Applied Clay Science* 83-84 (2013) 137-143.
- [57] C.H.Weng, Y.T.Lin, T.W.Tzang, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 417–424.
- [58] A.Ozturk, E.Malkoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science* 299 (2014) 105–115.
- [59] A.Boukhemkhem, K.Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption science and technology*, 35 9-10 (2017) 753-773.

- [60] O.Yavuz, C.Saka Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science* 85 (2013) 96–102.
- [61] Z.Gao, X.Li, H.Wu, S.Zhao, W.Deligeer, S.Asuha, Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 202 (2015) 1-7.
- [62] Y.Liu, W.Wang, A. Wang Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue. *Powder Technology* 225 (2012) 124–129.
- [63] B.Acemioglu Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 73–81.
- [64] N.Sapawe, A.A.Jalil, S.Triwahyono, M.I.A.Shah, R.Jusoh, N.F.M.Salleh, A.H.Karim B.H.Hameed, Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 388-398.
- [65] C.Yan, C.Wang, J.Yao, L.Zhang, X.Liu, Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 333 (2009) 115–119.
- [66] A.A.Jalil, S.Triwahyono, S.H.Adam, N.D.Rahim, M.A.A.Aziz, N.H.H.Hairom, N.A.M.Razali, M.A.Z.Abidin, M.K.A.Mohamadiah, Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud, *Journal of Hazardous Materials* 181 1-3 (2010) 755-762.
- [67] S.Rattanapan, J.Srikram, P.Kongsune, Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon, *Energy procedia* 138 (2017) 949-954.
- [68] D.Yuan, L.Zhou, D.Fou, Adsorption of methyl orange from aqueous solutions by calcined ZnMgAl hydrotalcite, *Applied Physics A* 123 (2) 146 (2017).
- [69] K.Wang, X.Wu, W.Wu, W.Chen, L.Qin, X.Cui, Synthesis of rambutan-like MnCo₂O₄ and its adsorption performance for methyl orange, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (2015) 653-663.
- [70] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 263–274.
- [71] R.Istratie, M.Stoeia, C. Pacurariu, C. Locovei, Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites, *Arabian Journal of Chemistry* (2016) In Press.
- [72] Allouche, H., Yassa, N., Lounici, H., 2015. Sorption of methyl from aqueous solution on chitosan biomass . *Procedia Earth and Planetary Science* 15 (2015) 596 – 601

Chapitre V

Préparation, caractérisation des catalyseurs à partir d'argiles locales: application dans des réactions d'oxydation.

Chapitre V

Préparation et caractérisation des catalyseurs à partir d'argiles locales : application dans des réactions d'oxydation

Le but visé de ce chapitre est d'étudier la possibilité de préparer des catalyseurs à base de la Bentonite de Maghnia (MG) et du kaolin de Tamazert (KT) et leurs applications dans deux types de réactions d'oxydation à savoir :

- La réaction d'oxydation catalytique par voie humide (OCVH) du phénol et celle du 4 chlorophénol.
- La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par les différentes méthodes d'analyse, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique S_{BET} et l'analyse élémentaire.

Les réactions d'OCVH du phénol et du 4-CP ont été suivies à différents intervalles de temps, par une mesure du taux de conversion, du taux d'abattement du carbone organique total (COT), de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), et de la concentration des acides carboxyliques produits.

Afin de voir de près la stabilité des catalyseurs pendant les réactions d'OCVH, l'évolution de la concentration du fer dissout dans le milieu réactionnel a été également estimée.

La quantité de CO_2 produite au cours de la réaction d'oxydation du CO en CO_2 est déterminée in situ. Le flux du gaz sortant du réacteur est analysé dans un premier temps par détection infrarouge.

Section A : Etude de la réaction d'oxydation catalytique par voie humide du phénol et du 4-CP.

I. Oxydation catalytique par voie humide du phénol par la MG pontée

I.1. Préparation des catalyseurs

Les quatre catalyseurs utilisés dans cette étude sont préparés par un pontage de la MG par les différents éléments à savoir l'aluminium, le fer et le cérium. Le protocole opératoire illustré dans la Figure V.1, se déroule comme suit : tout d'abord, la solution pontante d'aluminium, est préparée en effectuant un titrage d'une solution 0.4 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par une solution 0.4 M de NaOH, jusqu'à un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ égale à 2.4. Ce titrage est réalisé lentement, sous forte agitation et sous contrôle du pH, afin d'éviter une suralcalinité, et par conséquence une précipitation des cations Al^{+3} sous forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

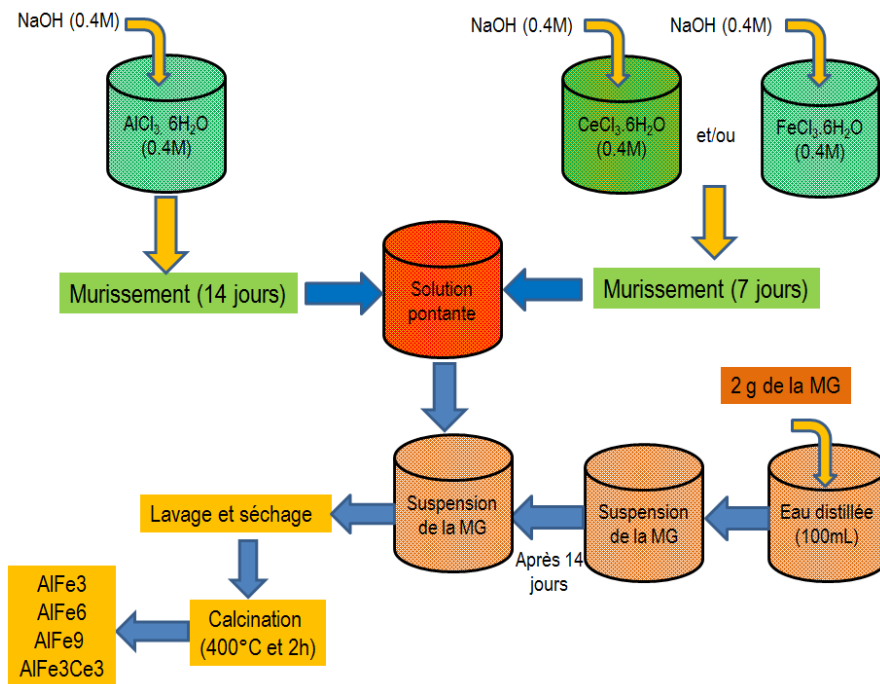


Fig V. 1 Etapes de préparation des catalyseurs par pontage de la MG

Le temps de murissement de cette solution est de 14 jours. Après, on prépare les solutions pontantes du Fer et du cérium suivant la même procédure. Le temps de murissement pour ces deux solutions est de 7 jours. Après, on prépare les solutions pontantes mixtes en prenant des différents volumes des solutions précédemment préparés afin d'avoir les pourcentages désirés de chacun des éléments dans la MG. Les solutions mixtes sont laissées pour achever un murissement pendant 7 jours [1,2].

La suspension de la bentonite est préparée, par dissolution de 2g de la MG dans 200 mL d'eau distillée, sous forte agitation. Ensuite homogénéisation on la laisse pendant 14 jours afin de maximiser le gonflement. À la suite de cette étape, on ajoute à cette suspension les solutions pontantes, et on laisse le mélange sous agitation pendant 12h. Le solide est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination des chlorures (conductivité inférieure à $10\mu\text{S}$) [1,2], ensuite séché et calciné à une température de 400°C pendant 2h.

I.2. Caractérisation des catalyseurs

I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la MG et ceux des catalyseurs préparés sont présentés dans la figure ci-dessous.

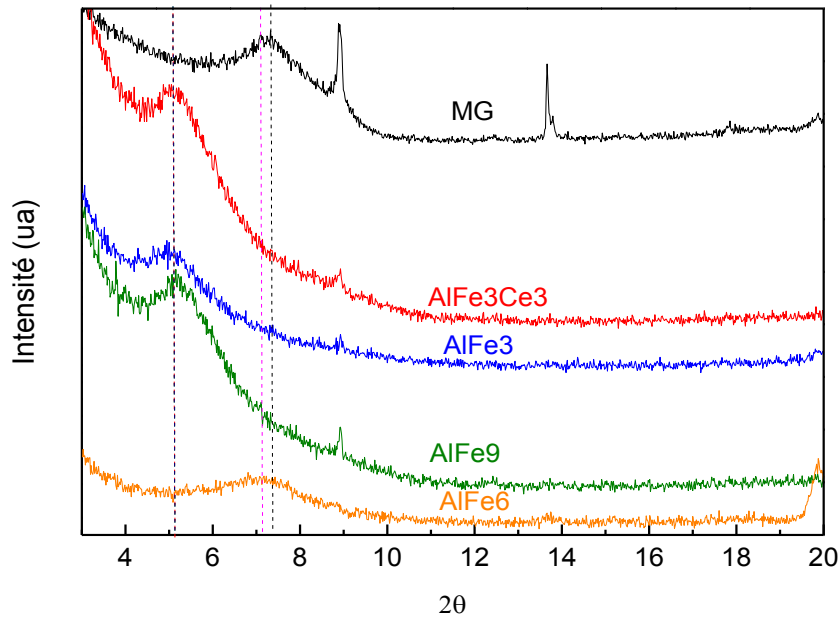


Fig V. 2 Diffractogrammes des catalyseurs préparés et de la MG.

Les résultats de la DRX montrent que dans tous les cas, il y avait une insertion des polycations d'aluminium et du fer au sein de l'espace interfoliaire de la MG. Ceci est évident, puisqu'on observe un déplacement du pic caractéristique du d_{001} autour de 7.33 à des valeurs inférieures de 2θ , ce qui représente une augmentation très claire des distances basales d_{001} des catalyseurs préparés.

Tableau V. 1 Distances basales et surfaces spécifiques des catalyseurs préparés.

Echantillon	2 θ	d ₀₀₁ (Å)	Surface spécifique (m ² /g)
MG	7.33	12.12	45
AlFe3	4.97	17.75	109
AlFe3Ce3	5.16	17.10	96
AlFe6	7.17	12.31	60
AlFe9	5.06	17.44	90

I.2.2. Surface spécifique

D'après les résultats du Tableau V.1, nous observons que les surfaces BET des catalyseurs préparés varient dans l'ordre décroissant suivant :

AlFe3 (109 m²/g) > AlFe3Ce3 (96 m²/g) > AlFe9 (90 m²/g) > AlFe6 (60 m²/g) > MG (45m²/g). En effet nous constatons que les surfaces spécifiques des catalyseurs AlFe3, AlFe3Ce3 et AlFe9 sont à peu près deux fois meilleur que celle de la MG. Ceci démontre que le pontage de la MG par l'aluminium, le fer et le cérium a été réalisé.

I.2.3. Analyse de la composition chimique par (FX)

L'analyse chimique des catalyseurs préparés est compilée dans le Tableau V.2. On peut dire qu'après le pontage il y a lieu à une modification de la composition chimique de la MG. On remarque que la tendance observée consiste à une augmentation du pourcentage du fer dans les catalyseurs, lorsque sa concentration augmente dans la solution pontante, cette augmentation est accompagnée d'une diminution du pourcentage du silicium. Cependant le catalyseur AlFe3Ce3 contient un pourcentage inférieur en cérium par rapport à celle initialement présente dans la solution pontante [3]. Selon Molina et al, cette différence de pourcentage entre le fer et le cérium peut être attribuée à la différence entre le comportement des cations Fe⁺³ et Ce⁺³ au sein du polycation correspondant. En effet, les atomes de fer se trouvent logés à l'intérieur de la structure de Keggin alors que les atomes de cérium restent à l'extérieur du polycation [3-5].

Tableau V. 2 Composition élémentaire massique avant et après pontage de la MG.

	Si	Al	Fe	Ce
MG	27.5	7.78	1.20	-
AlFe3	15.6	7.85	4.01	-
AlFe6	17.3	6.5	8.27	-
AlFe9	15.1	5.7	14.84	-
AlFe3Ce3	14.7	6.73	4.47	0.17

I.3. Etude de l'activité catalytique

L'étude de l'activité des différents catalyseurs préparés, est réalisée dans un système batch. Le mélange réactionnel constitué du catalyseur en suspension, dans la solution phénolique (200 mL, 100 ppm , $pH_0=3.3$ et $T=25^\circ C$) est mis en agitation. Une homogénéisation pendant 15 min est effectuée.

La réaction d'OCVH du phénol, est suivie au moyen des différents paramètres : taux de conversion, taux d'abattement du carbone organique totale (COT), degré de lixiviation du fer et consommation du peroxyde d'hydrogène. L'évolution de tous ces paramètres au cours du temps de la réaction est illustrée dans la Figure V.3.

Les résultats obtenus pour ces catalyseurs suggèrent que ces derniers possèdent une bonne activité, ils atteignent un taux de conversion presque de 100% après 3h. On note aussi qu'une dégradation très rapide est observée au cours des premières minutes de réaction avec les catalyseurs AlFe6 et AlFe3Ce3, or que pour le catalyseur AlFe9 la dégradation est effectuée d'une manière moins rapide. Cependant le catalyseur AlFe3 se démarque des autres, par sa faible activité. En effet ; en utilisant ce catalyseur, le taux de conversion est de 10%.

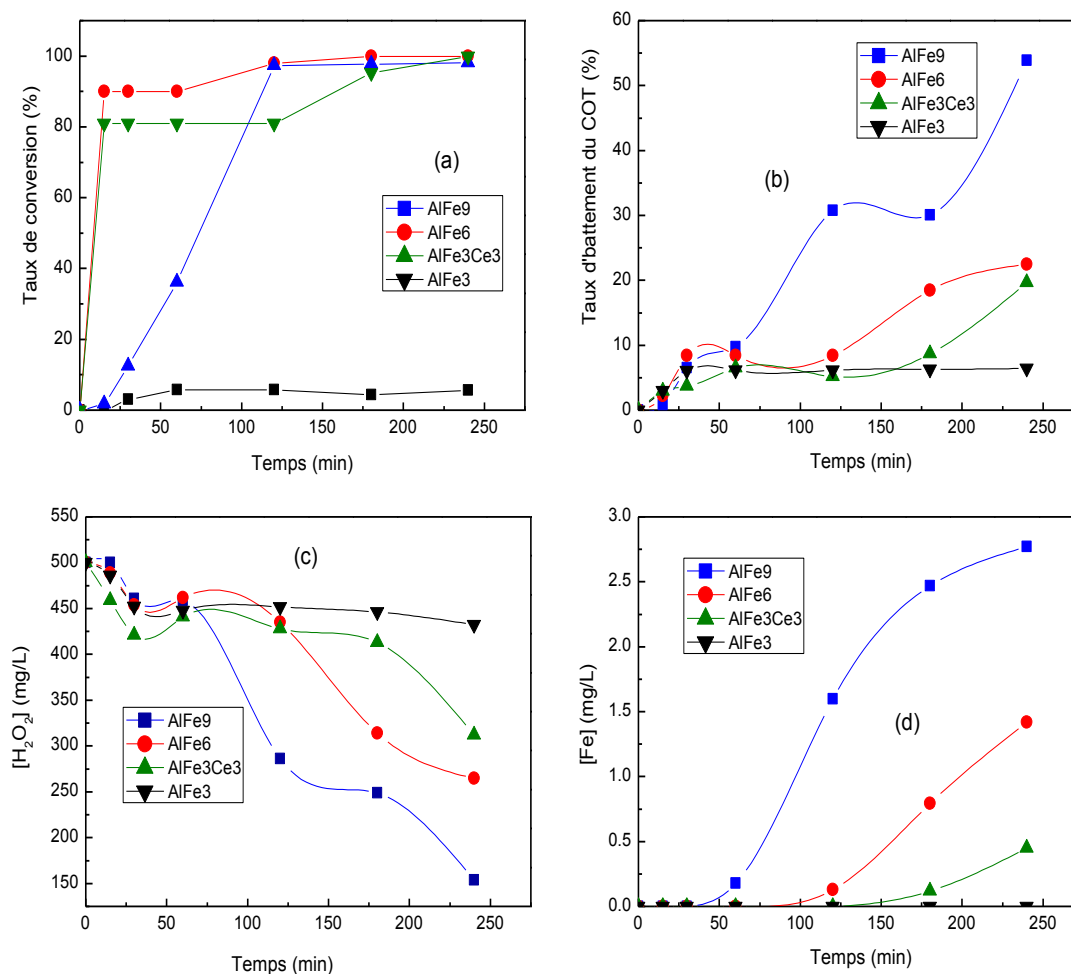


Fig V. 3 Evaluation de l'activité catalytique de la MG pontée.

En ce qui concerne le taux d'abattement du COT (Fig V.3-b-), on constate qu'après 4 h de réaction, il atteint les valeurs de 22.5, 19 et 54% respectivement pour les catalyseurs AlFe3Ce3, AlFe6 et AlFe9. Ceci indique que l'augmentation du pourcentage du fer induit une augmentation significative de l'activité catalytique. Le cas contraire est observé avec le catalyseur AlFe3, où on obtient un taux d'abattement du COT aux alentours de 6%. En revanche le catalyseur AlFe3Ce3 présente une activité semblable à celle du catalyseur AlFe6.

Il est à noter, que dans tous les cas, le taux d'abattement du COT reste inférieur à celui du taux de conversion, ceci peut être expliqué par la formation de différents intermédiaires pendant l'oxydation sans avoir une minéralisation complète en CO₂ [2].

En ce qui concerne l'évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène (Fig V.3-c-), on constate que sa décomposition est significative pour tous les catalyseurs. Une seule exception est observée avec le catalyseur AlFe3, puisque à la fin de la réaction, on

observe la présence d'une quantité importante en H_2O_2 (432 mg/L), ceci indique une lente et faible décomposition. Par contre, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est plus importante en utilisant le catalyseur $AlFe_9$, car après 4 h de réaction la concentration résiduaire en H_2O_2 est seulement de 150 mg/L, ce qui correspond à un taux de décomposition de 70%. Ceci reflète la grande capacité de ce catalyseur à décomposer le peroxyde d'oxygène en radicaux $OH\cdot$.

Afin d'estimer la stabilité des catalyseurs étudiés, l'évolution de la concentration du fer dans le milieu réactionnel est représentée dans la Figure V.3-d- . On note que l'apparition du fer n'est observée qu'après 60, 120 et 180 min respectivement pour les catalyseurs $AlFe_9$, $AlFe_6$ et $AlFe_3Ce_3$. Après 4h, la concentration du fer dans le milieu réactionnel est de 2.77, 1.42 et 0.45 mg/L respectivement pour $AlFe_9$, $AlFe_6$ et $AlFe_3Ce_3$. Ces quantités correspondent à 1.4%, 0.7% et 0.2% pour les trois catalyseurs. Ce phénomène est dû principalement à une dissolution de la phase active du catalyseur sous l'influence des différents intermédiaires formés lors de la réaction. Il s'agit principalement de l'acide oxalique, qui représente un comportement réfractaire vis-à-vis la réaction d'oxydation [6-9]. Dans le cas du catalyseur $AlFe_3$ on note une absence totale du fer dans le milieu réactionnel sur tout l'intervalle du temps, ceci montre que le $AlFe_3$ présente une activité catalytique négligeable. De ce fait nous pouvons dire que les catalyseurs étudiés présentent une bonne stabilité, ce qui favorise l'utilisation de ces catalyseurs dans la réaction d'OCVH du phénol. Il semble même que l'intrusion du cérium dans le support limite ce phénomène.

II. Oxydation par voie humide du phénol par le KT modifié

II.1. Préparation des catalyseurs

En se basant sur les résultats obtenus dans les chapitres III et IV, les deux supports KT_2 et KT_3 ont été soumis à une imprégnation en mettant en agitation 2g du (KT_2 ou KT_3) dans une solution aqueuse contenant 1g du $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ afin d'obtenir un pourcentage de fer égale de 10% en masse dans les deux catalyseurs. La suspension est mise en agitation pendant 24h. Le solide obtenu est lavé, séparé et séché à 110°C pendant 24h, puis calciné à 400°C pendant 2h. Les catalyseurs sont nommés $Fe-KT_2$ et $Fe-KT_3$ (Figure V.4).

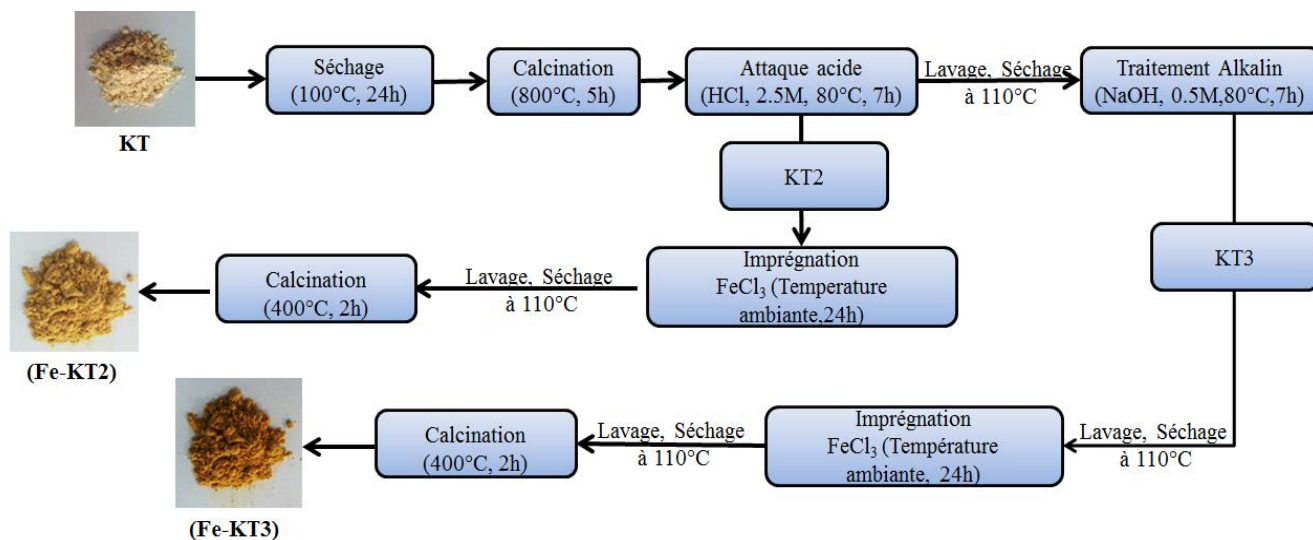


Fig V. 4 Etapes de préparation des catalyseurs Fe-KT3 et Fe-KT2 à partir du KT.

II.2. Caractérisation des catalyseurs

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure V.5 illustre les spectres de diffractions des rayons X des deux supports, KT2, KT3 ainsi que des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3.

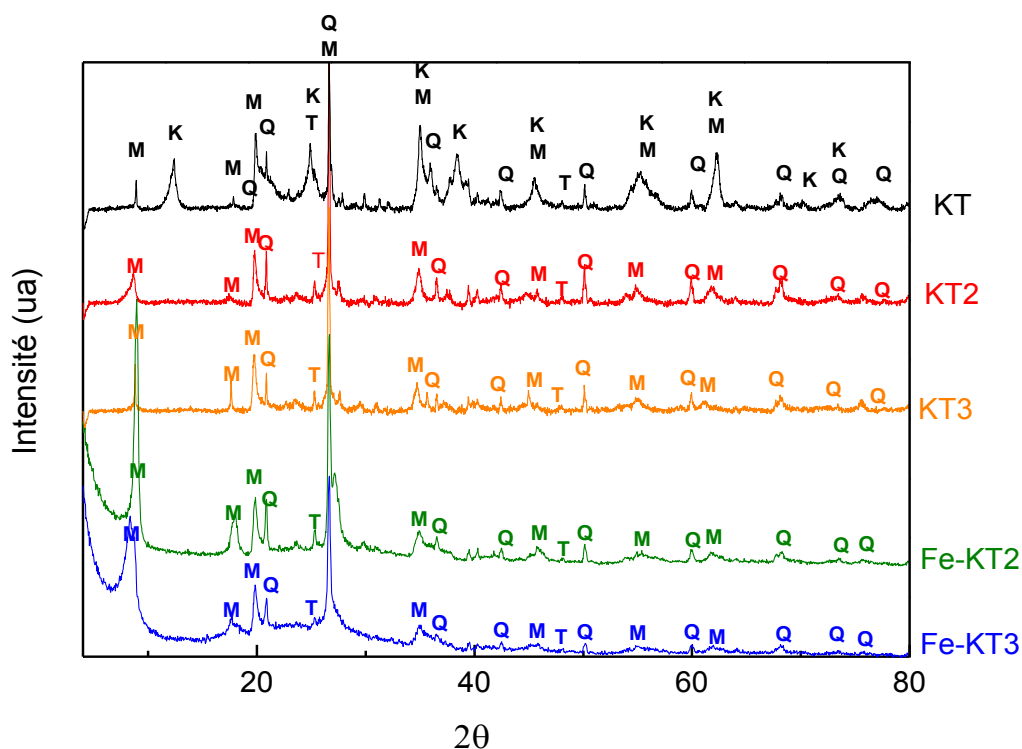


Fig V. 5 Diffractogrammes des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3 (M : Muscovite, K : Kaolinite, Q : Quartz, T : Anatase).

D'après les résultats obtenus, on remarque que les catalyseurs possèdent une structure cristalline, mais les oxydes de fer qui se forment ne peuvent être observés, ceci peut être dû au faible pourcentage du fer présente au sein des deux supports.

II.2.2. Analyse par fluorescence des rayons X (FX)

Les résultats de l'analyse élémentaire sont compilés dans le Tableau V.3. Nous remarquons une diminution du pourcentage d'aluminium après l'attaque acide, ceci peut être dû essentiellement à une desalumination des sites octaédriques [11]. Après l'imprégnation, le pourcentage du fer a augmenté considérablement dans les deux catalyseurs. Il est clair que le pourcentage du fer dans le catalyseur Fe-KT3 est plus important que celui présent au sein du catalyseur Fe-KT2, ce résultat est en bonne concordance avec ceux obtenus dans le chapitre III, puisque nous avons observé que le KT3 possède une meilleure capacité d'adsorption pour le BM.

Tableau V. 3 Composition élémentaire massique et surfaces spécifique avant et après modification du KT

Echantillon	Composition élémentaire en % massique			S _{BET} (m ² /g)
	Si	Al	Fe	
KT	23.5	17.2	0.8	14
KT2	30.5	14.2	1.1	192
KT3	25.1	8.43	0.7	45
Fe-KT2	30.6	11.2	7	106
Fe-KT3	25.7	12.6	9.5	188

II.2.3. Surface spécifique

Comme nous avons déjà cité dans le chapitre III, le traitement acide du métakaolin a développé considérablement sa surface spécifique. Après l'imprégnation du KT2 avec une solution du FeCl₃, la surface spécifique a légèrement diminué de 192 à 188 m²/g, ceci est dû à une intrusion des cations Fe⁺³ à l'intérieur des pores. On observe également que dans le cas du KT3, il y avait une augmentation de sa surface spécifique, elle passe de 45 m²/g jusqu'à 106 m²/g. ceci peut être expliqué par un échange des cations Na⁺ (monovalents) avec ceux du Fe⁺³ (trivalents) pendant l'imprégnation [10].

II.3. Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3

La réaction d'OCVH du phénol sur les deux catalyseurs est réalisée en système batch. Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur en suspension dans la solution phénolique (200mL, 100ppm, $pH_0=3.3$ et $T=25^\circ C$). Une homogénéisation pendant 15 min est effectuée.

Les courbes de conversion du phénol, d'abattement du carbone organique total (COT), de consommation du peroxyde d'hydrogène et de lixiviation du fer, pour les deux catalyseurs étudiés sont indiquées sur la Figure V.6. On constate que lorsqu'on utilise le catalyseur Fe-KT3, la conversion du phénol est achevée après 2h de réaction. En revanche, en utilisant le Fe-KT2, le taux de conversion est seulement 55% après 4h. Toutefois la minéralisation totale du phénol en CO_2 et en H_2O , n'est pas atteinte en utilisant les deux catalyseurs, puisque le taux d'abattement du COT à la fin de la réaction est de 27% et 37% respectivement pour le Fe-KT2 et le Fe-KT3. Ceci est dû à la formation de certains intermédiaires présentant un comportement réfractaire à l'oxydation. En ce qui concerne, la décomposition du H_2O_2 , nous constatons qu'en fin de réaction sa concentration est de 417 et 224 mg/L respectivement pour le Fe-KT2 et le Fe-KT3. La concentration du fer dans le milieu réactionnel est négligeable pendant les premières 60 min, mais après 120 min de réaction, on observe une augmentation significative de sa concentration (1.4mg/L), puis elle atteint un maximum après 240min (2mg/L). Cette lixiviation de la phase active est due principalement à l'effet de l'acide oxalique, qui se forme pendant la réaction et persistant à une concentration élevée en fin de la réaction [6-9,12]. D'après ces résultats, on peut conclure que le Fe-KT3 présente de meilleures performances catalytiques par rapport à celles du Fe-KT2. Pour cette raison le catalyseur Fe-KT3 sera objet d'une étude plus détaillée.

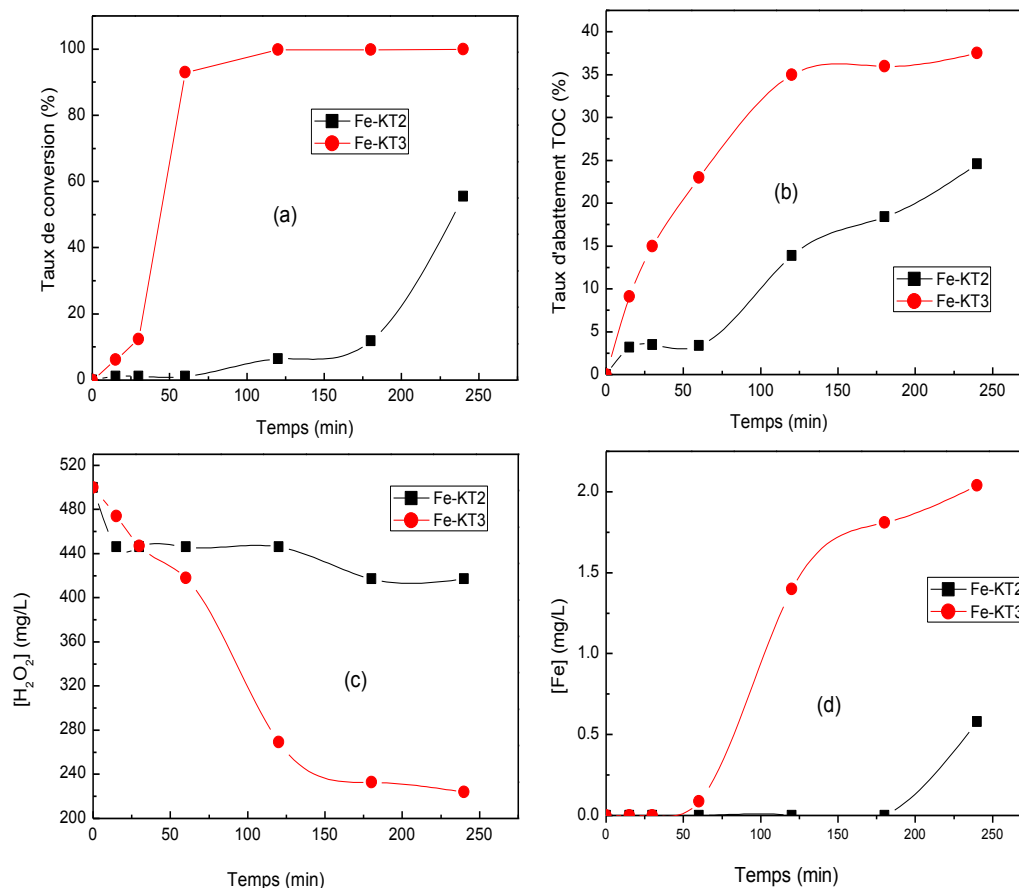


Fig V. 6 Evaluation de l'activité catalytique des catalyseurs Fe-KT2 et Fe-KT3.

II.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'activité catalytique du catalyseur Fe-KT3

II.4.1. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'activité catalytique du catalyseur Fe-KT3 est réalisée en système batch, en mettant en contact 0.2g du catalyseur avec une solution aqueuse contenant 100 ppm de phénol à une température de 25°C. Trois valeurs du pH_0 ont été considérées 3.3, 6 et 9.

En examinant les résultats relatifs à l'effet du pH initial (pH_0) sur l'activité catalytique, présentés sur la Fig V.7, on observe que le catalyseur est actif seulement à $pH_0=3.3$. Néanmoins on remarque, une diminution remarquable de son activité aux valeurs 6 et 9 du pH_0 , étant donné que les taux de conversion du phénol et d'abattement du COT sont négligeables. Quant à la dissolution du fer dans le milieu réactionnel, ce phénomène est

observé seulement à $\text{pH}_0=3.3$. Ceci est dû principalement à la formation de certains intermédiaires pendant la réaction. Ces derniers sont capables de réagir avec la phase active du catalyseur [8,13]. On observe aussi que la décomposition de l' H_2O_2 est plus importante à $\text{pH}_0=3.3$, or malgré qu'il y avait une certaine consommation de l' H_2O_2 aux $\text{pH}_0=6$ et 9, mais cette décomposition n'a aucun effet sur l'activité catalytique, ceci est expliqué par la décomposition de l' H_2O_2 en O_2 et H_2O sans se transformer en radicaux hydroxyles actifs, ce qui engendre une perte de son pouvoir d'oxydation. Hameed et al ont également rapporté que l'inhibition de l'activité catalytique des catalyseurs à base du fer supportés sur le kaolin dans un milieu alcalin, est due principalement à la formation d'oxohydroxyde de fer [14]. Cependant on trouve que la majorité des travaux ont mené cette réaction à des valeurs du pH_0 comprises entre 3 et 3.3 [15-19].

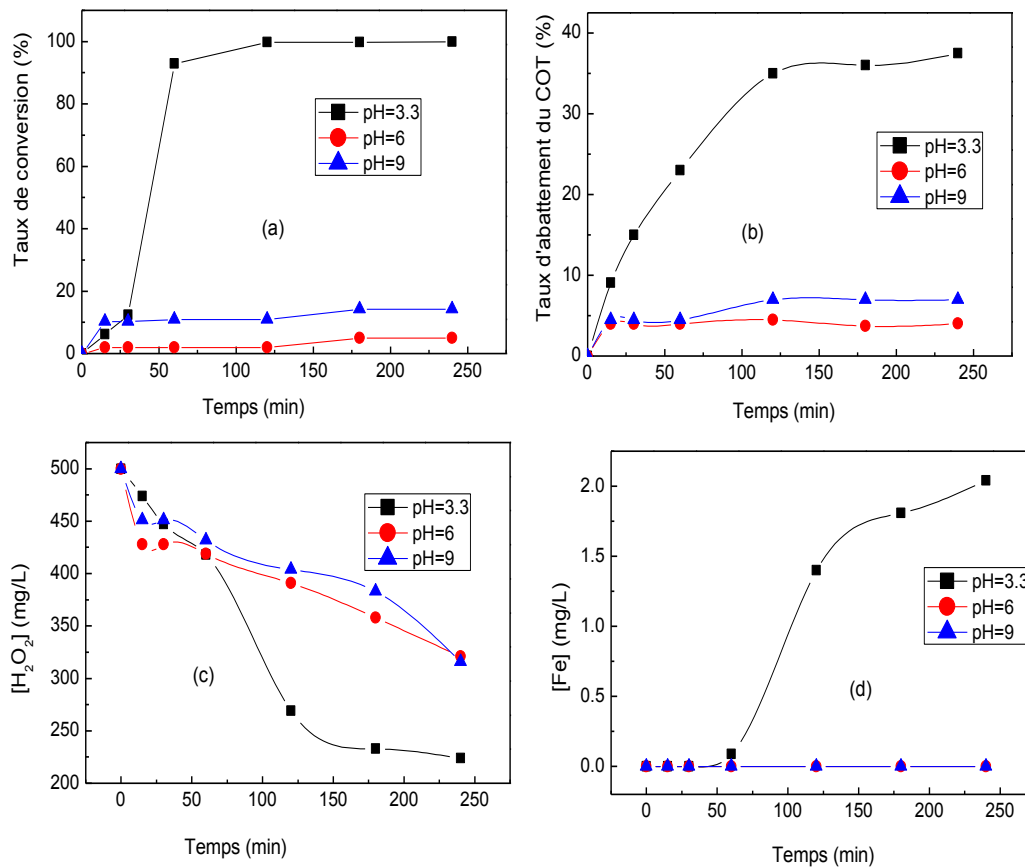


Fig V. 7 Effet du pH sur l'activité catalytique du catalyseur Fe-KT3.

II.4.2. Effet de la température

La température est un paramètre clé dans les réactions d'oxydation du phénol et de ses dérivés chlorés. Elle influe profondément sur le taux de conversion, le taux d'abattement du COT, la décomposition de l' H_2O_2 et aussi sur le degré de lixiviation du fer [12,17,20-23]. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, la réaction a été menée à 3 différentes températures : 25, 40 et 55°C, en fixant le pH_0 à une valeur de 3.3. D'après la Figure V.8-a-, on observe qu'à la température de 25°C le taux de conversion est de 100% après 120 min de réaction. Cependant lorsque la réaction est opérée à 40°C et à 55°C la conversion totale du phénol est atteinte seulement à 60 min.

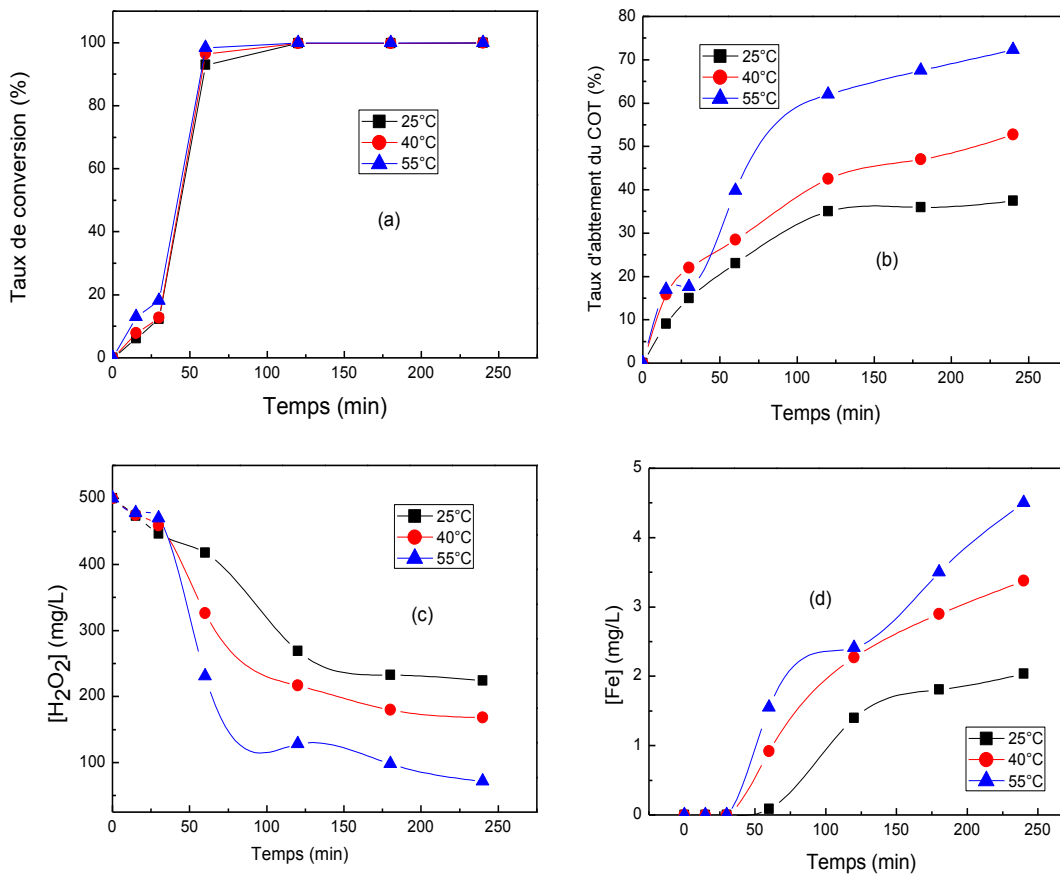


Fig V. 8 Effet de la température sur la dégradation du phénol sur le Fe-KT3.

Les courbes qui représentent l'évolution du taux d'abattement du COT (Figure V.8-b-) pour les trois températures en fonction du temps, présentant deux phases. La première phase comprise entre 0 et 120 min montre un accroissement exponentiel en fonction du temps jusqu'à une valeur maximale. Ces valeurs correspondent à 35, 42.5 et 62% pour les températures de 25, 40 et 55°C respectivement. Au cours de la seconde phase un quasi-

plateau est observé pour les trois températures de telle sorte qu'on observe une très faible variation du taux d'abattement. Il est également à noter que le taux d'abattement du COT a été fortement influencé par l'augmentation de la température, car il passe de 37% à 72% en augmentant la température de 25 à 55°C. Néanmoins il reste toujours inférieur à celui du taux de conversion du phénol même à 55°C, ce qui indique que la dégradation du phénol s'effectue en plusieurs étapes, avec la formation de plusieurs intermédiaires qui sont plus résistants à l'oxydation. [2]. Par ailleurs nous observons également que l'augmentation de la température provoque une accélération de la décomposition du H₂O₂, puisque à 55°C, la concentration restante à la fin de la réaction est seulement de 71 mg/L. Cette valeur correspond à un taux de décomposition de 86%. Par contre à 25°C on constate la présence de 224 mg/L du H₂O₂ en fin de réaction, une quantité trois fois plus grande que celle observée à 55°C. En ce qui concerne les courbes représentant la consommation de l'H₂O₂ (Figure V.8-c-), ces dernières peuvent être divisées en deux parties pour les trois températures étudiées. La première partie de la courbe s'étale dès les premières minutes de la réaction jusqu'à 120 min. Dans cette partie on observe une diminution rapide de la concentration en H₂O₂ dans le milieu réactionnel, ceci peut être expliqué par une consommation significative des radicaux OH[•]. Après 120 min de réaction la concentration en H₂O₂ est de 269, 217 et 128 mg/L respectivement pour les températures de 25, 40 et 55°C. Par contre, au cours de la deuxième étape on constate que la consommation de l'H₂O₂ est lente, cela peut être dû au fait que la consommation des radicaux OH[•] est devenue de plus en plus faible à cause de la formation de l'acide oxalique comme produit principale. A la fin de cette deuxième étape la quantité résiduelle en H₂O₂ est de 224, 168 et 71 mg/L à 25, 40 et 55°C respectivement. Ces valeurs indiquent qu'au cours de cette étape le taux de décomposition est seulement aux alentours de 10% pour les trois températures. Cela nous a conduit de conclure que les radicaux OH[•] n'ont pas été piégés d'une manière efficace, à cause de la formation de l'acide oxalique et de l'acide acétique comme produits principales après 120 min de réaction. Ces deux derniers présentent un caractère réfractaire.

Concernant le degré de lixiviation du fer, on observe d'après la Fig.V.8-d-, que sa concentration trouvée dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction est égale à 2, 3.4 et 4 mg/L respectivement pour les températures de 25°C, 40°C et 55°C. Ces quantités sont considérées faibles par rapport à la quantité initialement présente dans le catalyseur. Plusieurs travaux indiquent que la cause principale de cette dissolution est la présence de l'acide oxalique dans le milieu réactionnel comme intermédiaire résistant à l'oxydation [17,18].

La Fig V.9 illustre l'effet de la température sur l'activité du catalyseur en terme de la concentration en acides carboxyliques. Il est clair que les principaux acides formés sont l'acide oxalique et l'acide formique. A 25°C la concentration en acide formique atteint un maximum de 15 mg/L après 120 min, puis sa concentration diminue légèrement à 13 mg/L en fin de réaction. Ceci n'est plus le cas de l'acide oxalique qui présente un comportement réfractaire. L'augmentation de la température provoque l'augmentation de l'activité catalytique car une quantité plus importante d'acide oxalique est formée avec une minéralisation plus poussée de l'acide formique, en effet à 55°C l'acide formique est absent en fin de réaction. D'une façon générale, nous pouvons conclure que l'activité du catalyseur a été considérablement améliorée en augmentant la température, mais cette amélioration est accompagnée d'une lixiviation du fer de plus en plus importante.

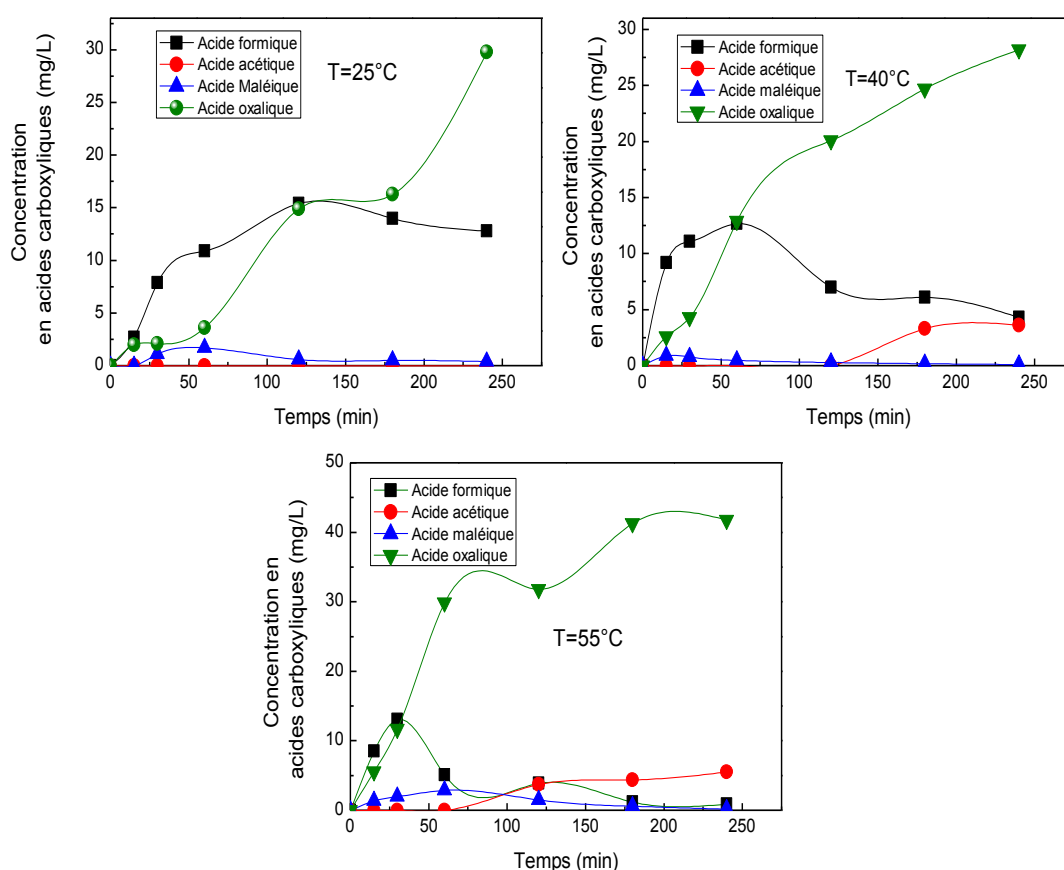


Fig V. 9 Effet de la température sur la formation des acides carboxyliques résultant de la dégradation du phénol.

II.4.3. Etude cinétique de la décomposition de l'H₂O₂

De nombreux travaux ont considéré que la réaction de décomposition de l'H₂O₂ suit une cinétique du premier ordre selon l'équation suivante [17,24,25] :

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Avec $r_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sont la vitesse et la constante de vitesse de décomposition de l'H₂O₂. Les différentes valeurs de $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sont obtenues par représentation de $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0)$ en fonction du temps.

L'énergie d'activation apparente de la décomposition d'H₂O₂ (E_a), est obtenue par la représentation de $\ln(k_{\text{H}_2\text{O}_2})$ en fonction de $1/T$.

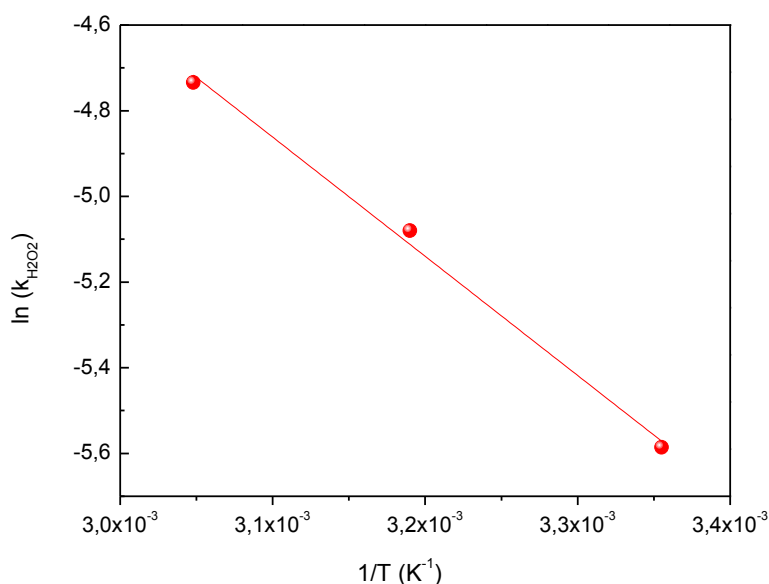


Fig V. 10 Estimation de l'énergie d'activation apparente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (phénol).

D'après la Figure V.10 et le Tableau V.4 on constate que la vitesse de décomposition d'H₂O₂ augmente avec l'augmentation de la température, vu que la valeur de la constante de vitesse est triplée en faisant augmenter la température de 25°C jusqu'à 55°C. La valeur obtenue de l'énergie d'activation est égale à 22.84 kJ/mol. Cette valeur est inférieure aux valeurs trouvées dans la littérature, ceci indique que la réaction de composition de l'H₂O₂ possède une barrière d'énergie inférieure en utilisant ce catalyseur, car des taux d'abattement du COT et de conversion de phénol sont obtenus avec d'autres catalyseurs mais à des températures supérieures à 55°C [6,12,26].

Tableau V. 4 Energie d'activation et constantes des vitesses de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Phénol)

T (K)	k (min ⁻¹)	E _a ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
298	0.00375	22.84
313	0.00506	
328	0.00879	

II.5. Evaluation de l'activité catalytique du Fe-KT3 dans la réaction d'OCVH du 4-CP

Le catalyseur Fe-KT3 a montré une très bonne activité vis-à-vis la dégradation du phénol. Dans ce contexte son efficacité a été aussi testée dans la dégradation d'un autre polluant qui est le 4-CP. L'étude de l'activité catalytique a été accomplie dans les mêmes conditions que celle du phénol

II.5.1. Effet de la température

Les résultats obtenus de l'activité catalytique en fonction de la température, sont montrés sur la Fig V.11. La première observation qu'on peut tirer des résultats, c'est que la conversion du 4-CP est totale même dans le cas où la réaction est effectuée à 25°C. Alors que l'augmentation de la température de réaction favorise de plus en plus cette dégradation, étant donné que la conversion du 4-CP est plus rapide à 40°C et à 55°C. En ce qui concerne l'effet de la température sur le taux d'abattement du COT (FigV.11-b-), il est à noter que ce dernier a été fortement influencé par l'augmentation de la température, il passe de 33% à 25°C jusqu'à 69% à 55°C. Ce taux reste pour les trois températures inférieur au taux de conversion. Ceci nous a conduit à conclure que l'oxydation de 4-CP s'effectue en plusieurs étapes donnant naissance à des intermédiaires qui sont plus résistants à l'oxydation. Il s'agit principalement de l'acide oxalique. Tous comme dans le cas du phénol, les courbes représentant le taux d'abattement du COT montrent les mêmes allures (Fig V.11-b-). Ces courbes croissent suivant deux pentes. La première pente correspond à une étape très rapide qui se situe dans les premiers instants de la réaction jusqu'à 60 min. La deuxième étape est stationnaire très lente

dans laquelle les valeurs du taux d'abattement atteignent un maximum de 32, 52 et 68% respectivement pour les températures de 25, 40 et 55°C.

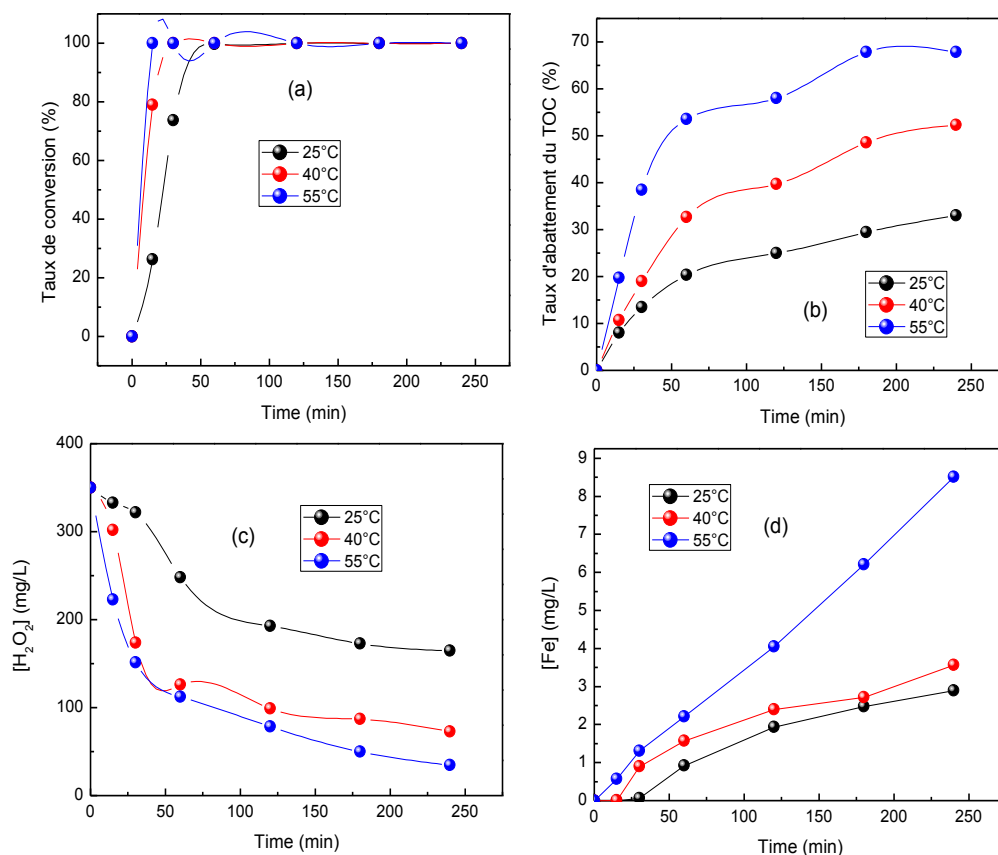


Fig V. 11 Effet de la température sur la dégradation du 4-CP sur le Fe-KT3.

En ce qui concerne l'évolution de la concentration du H₂O₂ illustrée sur la Fig V.11-c, il est évident que l'accroissement de la température engendre une augmentation significative de la décomposition d'H₂O₂. Cela est clair car à 25 °C la concentration résiduelle en H₂O₂ en fin de réaction est de 165 mg/L, alors qu'elle est seulement de 52 et 67.9 mg/L respectivement aux températures de 40 et 55°C. Quant aux courbes représentant l'évolution de la concentration du H₂O₂, il ressort une variation diphasique pour les trois températures. On distingue une première phase qui se prolonge du début de la réaction jusqu'à 60 min, correspondant à une diminution rapide de la concentration de l'H₂O₂. On observe ensuite une seconde phase matérialisée par une variation linéaire très lente.

L'application de catalyseurs hétérogènes dans la purification des eaux usées exige qu'ils soient stables vis-à-vis de l'échange d'ions métalliques entre le catalyseur et la phase

liquide dans les conditions de fonctionnement. Dans ce contexte, la stabilité du catalyseur a été également évaluée en terme de la dissolution du fer dans le milieu réactionnel. Comme il est illustré dans la Fig V.11-d-, nous observons l'absence du fer dans le milieu réactionnel au cours des 30 premières minutes de réaction, puis nous constatons une augmentation graduelle, qui dure jusqu'à la fin de la réaction, où la concentration du fer atteint un maximum de 2.9 mg / L, ce qui correspond à 2.9% de la quantité totale du fer initialement présente dans le catalyseur. À la température de 40 ° C, l'apparition du fer en milieu réactionnel est observé seulement après 30 minutes de réaction, ensuite elle atteint un maximum de 3.57 mg / L après 4 heures. L'augmentation de la température au-delà de 40°C accélère significativement la lixiviation du fer dans le milieu réactionnel ; c'est le cas lorsque la réaction est effectuée à 55 ° C. A cette température la lixiviation du fer est observée dès les premières 15 min de réaction puis elle continue à augmenter jusqu'à atteindre un maximum de 8.51 mg / L à la fin de réaction.

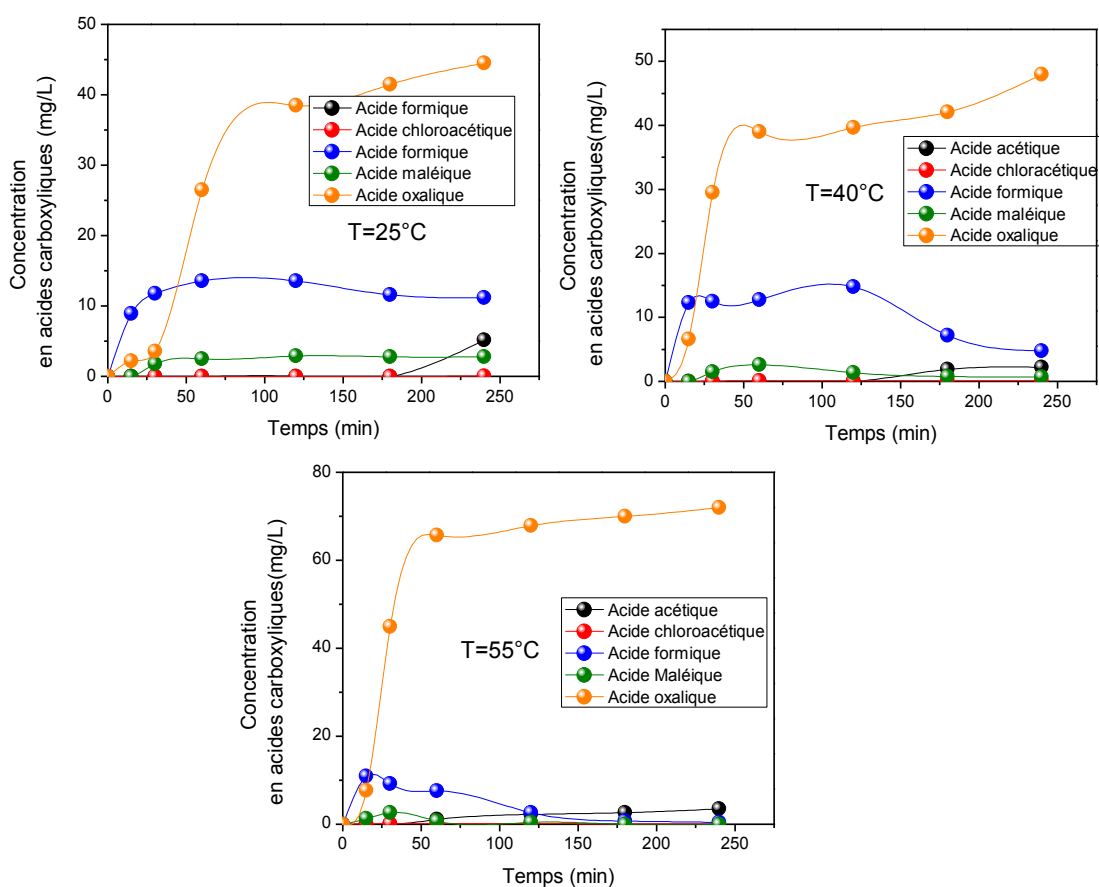


Fig V. 12 Effet de la température sur la formation des acides carboxyliques résultants de la dégradation du 4-CP.

Ce phénomène de lixiviation, est dû principalement à l'action de l'acide oxalique sur la phase active du catalyseur. Zazou et al, ont trouvé une corrélation linéaire entre la concentration du fer et la concentration d'acide oxalique, lorsqu'ils étudient la réaction d'OCVH du phénol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur un charbon actif [8].

La Fig V.12 montre comme dans le cas du phénol, que les principaux acides formés sont l'acide oxalique et l'acide formique. On constate qu'à 25 ° C, l'acide formique montre une concentration maximale de 13.5 mg/L après 120 minutes de réaction, puis on observe une légère diminution due à sa minéralisation. Cette diminution s'intensifie au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à son élimination complète à 55°C. La même tendance est observée avec l'acide maléique. En revanche, l'acide oxalique présente un comportement réfractaire avec une formation plus importante et plus rapide à température plus élevée (72 mg / L à 55 ° C), ceci explique une lixiviation plus importante du fer dans le milieu réactionnel à 40 et à 50°C.

II.5.2. Estimation de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation apparente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (E_a), peut être calculée par la représentation de $\ln(k_{H_2O_2})$ en fonction de $1/T$ [17,24,25].

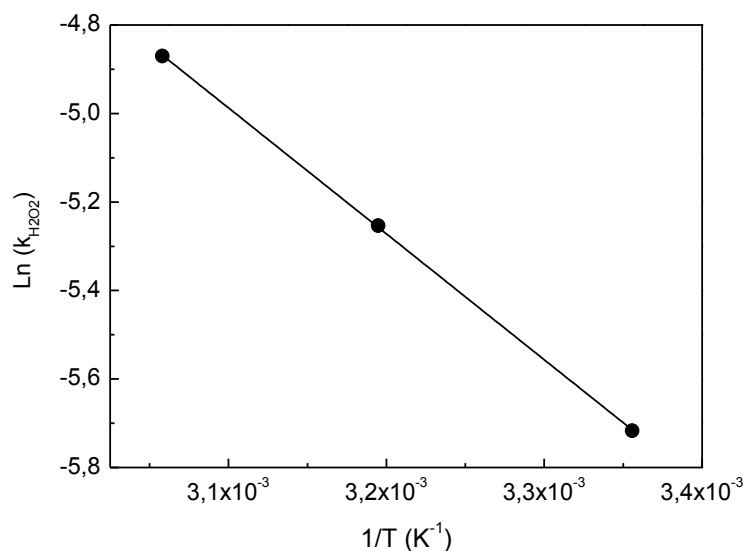


Fig V. 13 Estimation de l'énergie d'activation apparente de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (4-CP).

D'après le Tableau V.5, on observe que la vitesse de décomposition d' H_2O_2 augmente avec l'augmentation de la température. La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue est de 23.64 kJ / mol. Cette valeur est inférieure par rapport à celles obtenues dans des travaux précédents [32,6,15].

Tableau V. 5 Energie d'activation et constantes des vitesses de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (4-CP)

T (K)	k (min⁻¹)	Ea (kJ/mol)
298	0.00329	23.64
313	0.00523	
328	0.00767	

Ceci indique que la décomposition de H_2O_2 nécessite moins d'énergie en utilisant ce catalyseur. Ceci est confirmé par son haute activité (conversion rapide du 4 CP et réduction élevée du COT) à 55 ° C. En effet plusieurs études obtiennent des niveaux similaires du taux d'abattement du COT mais à des températures plus élevées [6,14,36,38,39].

Section B : Etude de l'oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

I. Préparation des catalyseurs

Deux séries de catalyseurs ont été préparés selon les étapes illustrées sur la Fig V.14. La première série est préparée par pontage de la MG par l'aluminium, le chrome, le fer ou le cuivre avec un rapport ($[M]/[Al]+[M]$) égale à 0.05. La deuxième série est à base d'aluminium et de chrome avec un rapport ($[Cr]/[Al]$) égale à 0.33[1,2]

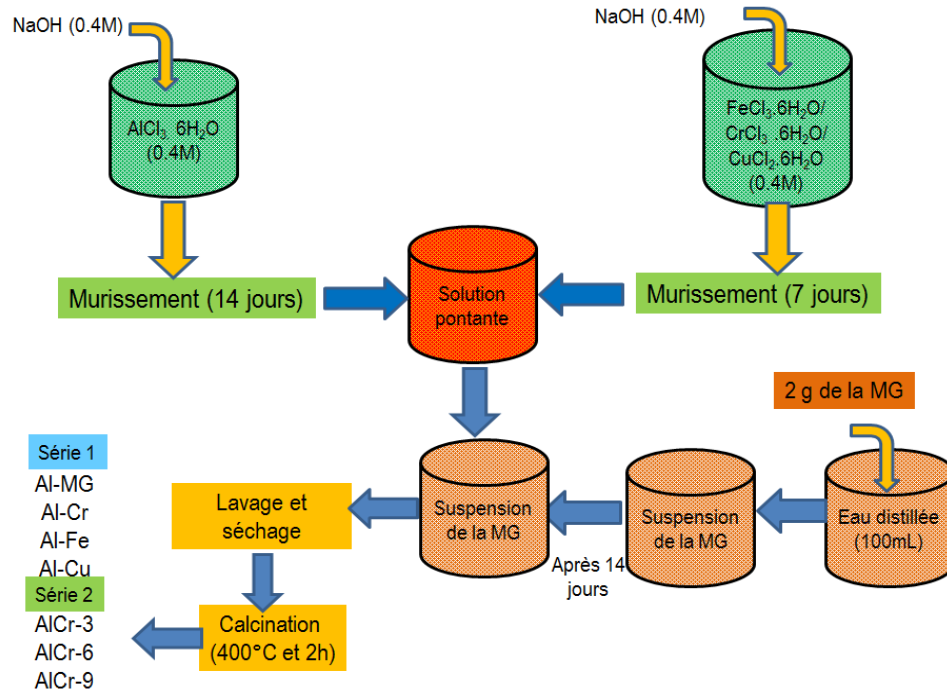


Fig V. 14 Etapes de préparation des catalyseurs par pontage de la MG

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la MG et des catalyseurs préparés sont illustrés dans la Figure V.15. D'après cette figure, on peut dire que les phases constituant la MG sont la montmorillonite comme phase principale, le quartz, l'illite, la cristobalite et la calcite. Dans le cas de la première série, après pontage on observe la disparition du pic de la calcite avec l'absence de pics caractéristiques des oxydes métalliques tels que le Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et CuO . En outre on remarque qu'il y avait un déplacement du pic caractéristique de la distance basale d_{001} à des valeurs inférieures à celles observées dans le cas de la MG. Ces valeurs passent de 7.33 pour la MG à 5.29, 5.12, 5.50 et à 6.23 respectivement pour les échantillons Al-MG, Al-Cr, Al-Fe et Al-Cu.

Dans le cas de la deuxième série les diffractogrammes représentés dans la Figure V.13, indiquent l'apparition de nouveaux pics caractéristiques de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et du Cr(O)OH aux $2\theta=33, 54$ et 66 [27,28]. Ces pics deviennent de plus en plus intenses avec l'augmentation du pourcentage en chrome. A l'exception de la disparition de la calcite, on remarque que les autres phases restent les mêmes observées dans le diffractogrammes de la MG.

Après le pontage on remarque que dans tous les cas il y a un déplacement du pic caractéristique de la distance basale d_{001} de la valeur de 7.33 à $5.48, 5.57$ et à 6.03 pour les échantillons AlCr-3, AlCr-6 et AlCr-9.

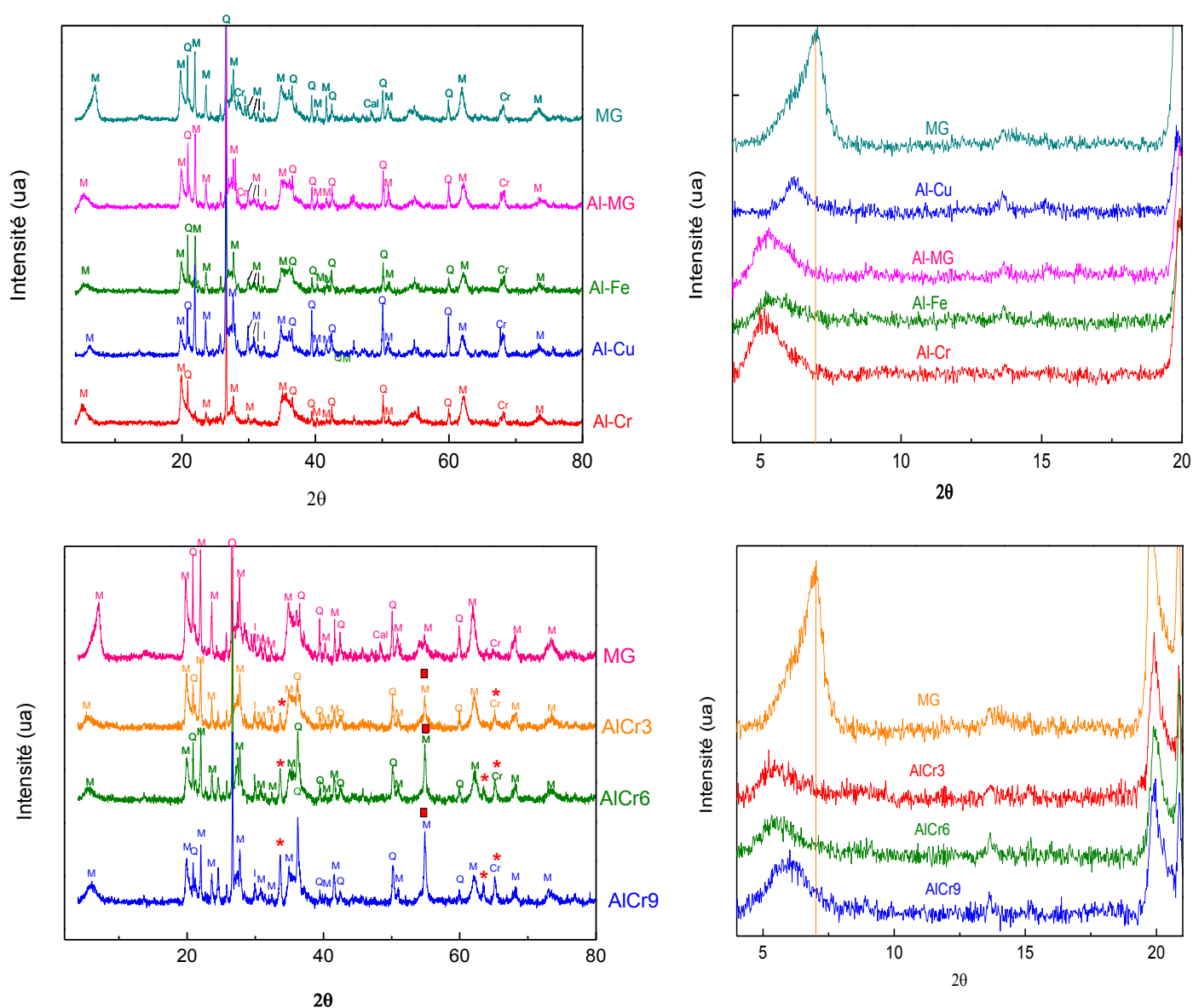


Fig V. 15 Diffractogrammes des catalyseurs préparés.

(M : montmorillonite, Q : quartz, I : illite, Cr : cristobalite, Cal : calcite, * : Cr_2O_3 , ■ : Cr(O)OH)

II.2. Surface spécifique et distance basale

Les valeurs des espaces basales d_{001} et des surfaces spécifiques sont illustrées dans le Tableau V.6. On peut dire que dans le cas des catalyseurs de la première série il y avait une amélioration considérable de la surface spécifique après pontage (Al-MG, Al-Cr et Al-Fe) , à l'exception de l'échantillon Al-Cu où on observe une chute de sa surface spécifique de 45 à 12 m^2/g .

La deuxième série des catalyseurs à base de chrome présente une augmentation des espaces interfoliaires après pontage, ils gardent toujours une surface spécifique meilleure que celle de la MG.

Tableau V. 6 Distances basales et surfaces spécifiques des argiles pontées préparées.

Echantillon	2 θ	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)
MG	7.33	12.12	45
Al-MG	5.29	16.68	127
Al-Cr	5.12	17.23	162
Al-Fe	5.50	16.04	134
Al-Cu	6.23	14.16	12
Al-Cr3	5.48	16.10	134
Al-Cr6	5.57	15.84	148
Al-Cr9	6.03	14.63	138

II.3. Analyse par fluorescence des rayons X (XRF)

D'après l'analyse élémentaire illustrée dans le Tableau V.7 on peut dire que la composition chimique de la MG a été bien modifiée après pontage.

Pour la deuxième série de catalyseurs, le pourcentage en chrome, augmente avec l'augmentation de sa concentration dans la solution pontante. Le pourcentage en chrome passe de 3.17% pour le catalyseur Al-Cr3, jusqu'à 7.29% pour le catalyseur Al-Cr6. Cette augmentation en pourcentage de chrome est accompagnée d'une diminution du pourcentage

en silicium de 27.5% jusqu'à 18.5%, 14.3%, 14.5% respectivement pour le AlCr-3, Al-Cr6 et Al-Cr9 [2].

Tableau V. 7 Composition élémentaire massique avant et après pontage de la MG.

	Si	Al	Cr	Fe	Cu
MG	27.5	7.78	-	1.3	-
Al-MG	23.3	10.7	-	1.4	-
Al-Fe	23.1	10.7	-	3.7	-
Al-Cr	22.7	11.97	0.8	1.3	-
Al-Cu	30.2	11.9	-	1.1	0.9
Al-Cr3	18.5	6.33	3.17	1.1	-
Al-Cr6	14.3	8.86	5.50	1.1	-
Al-Cr9	14.5	6.67	7.29	1.1	-

III.4. Evaluation de l'activité catalytique

D'après les résultats des tests catalytiques représentés sur la Fig V.16, on constate que le catalyseur Al-MG possède une faible activité, car le taux de conversion est seulement de 15%. Après l'ajout du deuxième métal (chrome ou fer), le cas des catalyseurs Al-Fe et Al-Cr, on observe une amélioration, qui est plus significative avec le chrome. Le pontage de la MG avec l'aluminium et le chrome avec différents pourcentages conduit à une augmentation considérable de l'activité catalytique, en effet elle atteint un maximum de 60% avec le catalyseur Al-Cr9.

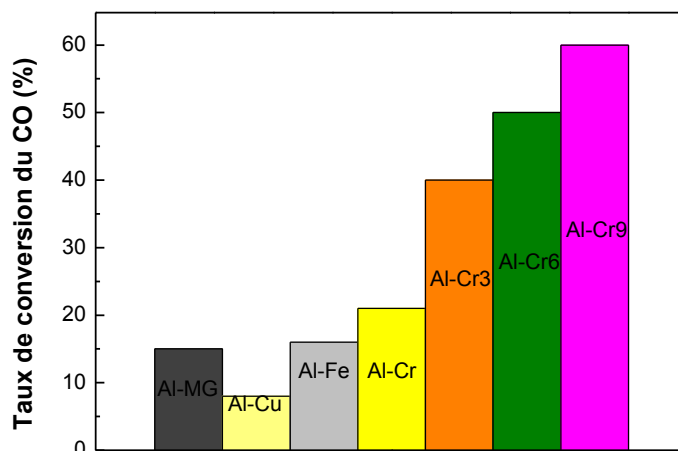


Fig V. 16 Taux de conversion du CO en CO₂.

IV. Conclusion

La réaction d'OCVH du phénol et du 4-CP et celle de l'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse en présence des catalyseurs supportés sur le kaolin de Tamazert et la bentonite de Maghnia ont été entamées dans cette partie.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses : DRX, FX et BET

Le pontage de la bentonite de Maghnia a été réalisé avec succès, en utilisant l'aluminium, le fer et le cérium. Ces catalyseurs présentent des propriétés catalytiques intéressantes pour la réaction d'OCVH du phénol. L'activité est fortement dépendante du pourcentage du fer présent dans l'argile après pontage. Un taux de conversion de 100%, avec un taux d'abattement du COT de 38% sont atteints à 25°C.

L'étude montre également que le kaolin de Tamazert peut être utilisé comme matière première prometteuse pour la préparation des catalyseurs dans la réaction d'OCVH. Le catalyseur Fe-KT3 représente des propriétés catalytiques remarquables, car à 55°C, on obtient une conversion totale du phénol et du 4-CP, avec un taux d'abattement du COT égale à 72 et 69 % respectivement pour le phénol et le 4-CP.

Les catalyseurs obtenus par pontage de la MG par différents pourcentage d'aluminium et de chrome, présentent une bonne activité catalytique dans la réaction d'oxydation du CO en CO₂, car un taux de conversion de 60% est obtenu avec le catalyseur AlCr-9.

De ce fait la bentonite de Maghnia et le kaolin de Tamazert, semblent être deux matières premières prometteuses pour la préparation des catalyseurs destinés à ce type de réactions.

Références bibliographiques

- [1] F.Tomul, S.Balci, Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation, *Applied Clay Science* 43 (2009) 13–20.
- [2] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.
- [3] A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 56–65.
- [4] J. Carriazo, E. Gueloub, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe, *Water Research* 39 (2005) 3891–3899.
- [5] J. Carriazo, E. Gueloub, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 126–132.
- [6] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Improved wet peroxide oxidation strategies for the treatment of chlorophenols, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 646–654.
- [7] J.A. Zazo, J. Bedia, C.M. Fierro, G. Pliego, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors, *Catalysis Today* 187 (2012) 115–121.
- [8] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 261–268.
- [9] A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas, J.A. Zazo, A. Bahamonde, J.J. Rodriguez, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface, *Appl. Catal. B* 86 (2009) 69–77.
- [10] A.Boukhemkhem, K.Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption science and technology*, 35 9-10 (2017) 753-773.
- [11] A.G.S.Cristobal, R.M.Castello, A.M.Luengo, C.Vizcayno, Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 2103–2111.
- [12] N.S. Inchaurredo, P. Massa, R. Fenoglio, J. Font, P. Haure, Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 426–434.
- [13] J.Barrault, J.M.Tatiboue, N.Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry* 3 (2000) 777–783.
- [14] N.K. Daud, B.H. Hameed, Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst, *Desalination* 269 (2011) 291–293.

- [15] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Combining efficiently catalytic hydrodechlorination and wet peroxide oxidation (HDC–CWPO) for the abatement of organochlorinated water pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151 (2014) 197–203.
- [16] M.Munoz, P.Domínguez, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 166–173.
- [17] I.F. Mena, E.Diaz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano, CWPO of bisphenol A with iron catalysts supported on microporous carbons from grape seeds activation, *Chemical Engineering Journal* 318(2017) 153–160.
- [18] M.Munoz, Z.M. de Pedro, N.Menendez, J.A. Casasa, J.J. Rodriguez, A ferromagnetic Gamma-alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols, *Applied Catalysis B: Environmental* 136–137 (2013) 218–224.
- [19] J.M. Tatibouet, E.Guelou, J.Fournier, Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect, *Topics in Catalysis* 133 (2005) 225–231.
- [20] P.Massa, F.Ivorra, P.Haure, R.Fenoglio, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 1068–1073.
- [21] N.Khanikar, K.G. Bhattacharyya, Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol, *Chemical Engineering Journal* 233 (2013) 88–97.
- [22] V.G.Molina, M.L.Arias, M. Florczyk, E. Chamarro, S. Esplugas, Wet peroxide oxidation of chlorophenols, *Water Research* 39 (2005) 795–802.
- [23] S.Zhou, C.Gu, Z.Qian, J.Xu, C.Xia, The activity and selectivity of catalytic peroxide oxidation of chlorophenols over Cu–Al hydrotalcite/clay composite, *Journal of Colloid and Interface Science* 357 (2011) 447–452.
- [24] A.Bach, H.Shemer, R.Semiat, Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation, *Desalination* 264 (2010) 188–192.
- [25] X.Zhong, J.Barbier Jr, D.Duprez, H.Zhang, S.Royer, Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (2012) 123–134.
- [26] C.M. Domínguez, A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Kinetics of wet peroxide oxidation of phenol with a gold/activated carbon catalyst, *Chemical Engineering Journal* 253 (2014) 486–492.
- [27] F.Tomul, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites, *Chemical Engineering Journal* 185–186 (2012) 380–390.
- [28] Q.Huang, S.Zuo, R.Zhou, Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 327–334.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse qui s'inscrit dans le cadre de la valorisation de deux matières premières qui sont le kaolin de Tamazert (KT) et la bentonite de Maghnia (MG), a porté sur l'élimination de certains polluants organiques par adsorption et par catalyse.

Pour cela notre investigation comporte deux volets principaux : Le premier s'est axé sur l'étude de l'influence des traitements thermiques et chimiques sur ses propriétés texturales et structurales du KT, dans le but d'améliorer les propriétés adsorbantes pour ces deux colorants : le bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO).

Le deuxième volet a été orienté vers l'application de la MG et du KT en catalyse. Pour ce faire, l'amélioration apportée aux propriétés adsorbantes du KT a été exploitée pour la préparation des catalyseurs à base de fer utilisés dans la réaction d'OCVH du phénol et du 4-CP. Parallèlement la MG est soumise à un pontage par les différents éléments de transition, dans le but d'introduire la phase active au sein de sa structure tout en améliorant ses propriétés texturales. Les deux réactions choisies sont l'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse et celle de la réaction d'OCVH du phénol.

D'après les résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

-L'étude de l'effet des traitements thermiques et chimiques sur les propriétés texturales et structurales du KT, ainsi que leur influence sur sa capacité de rétention du BM, indiquent que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui régit la rétention du BM, puisque il existe un facteur assez important, en fait c'est la disponibilité des groupements fonctionnels appropriés qui gère le processus d'adsorption.

-Les résultats de l'analyse par DRX ont prouvé que la structure de base des deux supports à savoir le KT et le KT2, n'a pas été modifiée quel que soit le type de traitement effectué.

-La spectroscopie FTIR confirme que le traitement basique a conduit à certaines modifications au niveau des groupements de surface du support KT2. Cette technique a également confirmé l'immobilisation des trois polymères sur les deux supports.

-La caractérisation par le titrage de Boehm, indique que les adsorbants possèdent de meilleures propriétés acido-basiques par rapport aux supports.

Les tests d'adsorption en batch ont prouvé l'affinité des quatre matériaux pour les deux colorants étudiés.

-Pour tous les couples adsorbat-adsorbant étudiés on constate que, la quantité retenue augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

-Le taux de décoloration augmente, en faisant croître la dose de l'adsorbant utilisé.

-L'étude du pH initiale indique que la quantité adsorbée dépend de ce paramètre, car la rétention du BM est favorisée en milieu basique tandis que l'adsorption du MO est favorisée dans un milieu acide.

-Nous avons constaté que l'élévation de la température favorise la rétention du BM, par contre elle diminue celle du MO.

-L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation prouve que cette dernière possède un effet négligeable sur quantité retenue à l'équilibre

-Dans tous les cas étudiés, la cinétique de la réaction d'adsorption est décrite par le modèle du pseudo second ordre.

-L'élaboration du modèle de diffusion intraparticulaire prouve que la diffusion intraparticulaire participe avec la diffusion externe au contrôle de la vitesse du processus d'adsorption du BM et du MO méthyle orange sur le KT3, KT2-CMC, KT2-Chitosane et le KT-CTAB. Par contre dans le cas de l'adsorption du MO sur le KT2-CTAB, la vitesse est seulement gérée par la diffusion externe.

-Dans la plupart des cas les isothermes d'adsorption sont correctement modélisées par les équations de de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R). Les deux premiers modèles montrent que l'adsorption du BM et de MO est favorable, tandis que les modèles D-R nous a permis de confirmer la nature physique du processus.

-L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du BM est endothermique accompagnée d'une augmentation du désordre ($\Delta S^0 > 0$), et celle du MO est de nature exothermique et induisant une diminution du désordre ($\Delta S^0 < 0$). En outre la spontanéité et la faisabilité du processus ont été confirmées par le calcul des enthalpies libres.

La réaction d'OCVH du phénol et du 4-CP ainsi que l'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse ont été entamées, en présence des catalyseurs supportés sur le kaolin de Tamazert ou la bentonite de Maghnia.

-L'analyse par diffraction des rayons X, montre que pour tous les catalyseurs préparés par pontage de la MG, la distance d_{001} subit une augmentation, cela dépend de la nature et du pourcentage du métal incorporé.

-L'analyse par fluorescence X, indique que le pourcentage du fer augmente dans le solide avec l'augmentation de sa concentration dans la solution pontante.

-L'activité catalytique est fortement dépendant du pourcentage du fer après pontage, puisque AlFe9 montre de meilleures performances catalytiques.

-Les catalyseurs présentent une bonne stabilité du faite que la lixiviation du fer, cette dernière est considérée négligeable.

-Les catalyseurs préparés par pontage de la MG par l'aluminium et le chrome montrent une bonne activité pour l'oxydation du CO en CO₂.

-La caractérisation par fluorescence X indique que le pourcentage du fer dans le support KT3 est supérieur à celui observé dans le support KT2. Ceci traduit les meilleures performances catalytiques du Fe-KT3 par rapport à celles du Fe-KT2.

-L'étude de l'effet de pH montre que la dégradation du phénol sur le Fe-KT3 est favorisée en milieu acide (pH₀=3.3).

Pour toutes les températures étudiées la conversion du phénol et du 4-CP sur le Fe-KT3 est totale.

-Le taux d'abattement du COT, la décomposition du peroxyde d'hydrogène et la lixiviation du fer sont fortement influencés par l'augmentation de la température.

-L'identification des acides carboxyliques en fin de réaction, montre que les produits principaux sont l'acide oxalique et l'acide formique.

Perspectives de l'étude

L'ensemble de ces résultats montre que l'utilisation du kaolin et de la bentonite offre un grand potentiel pour l'élimination des polluants organiques (bleu de méthylène, méthyle orange, phénol et 4-CP). L'abondance naturelle de ces deux matériaux et les faibles coûts des investissements pourraient offrir une bonne alternative des autres adsorbants et catalyseurs. Plusieurs données de caractérisation et applications ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie à une poursuite de travaux. De ce fait il paraît important de poursuivre l'application des matériaux préparés dans l'élimination des autres colorants cationiques et anioniques, des métaux lourds, et des autres polluants organiques par adsorption.

Alors que pour les catalyseurs à base de fer utilisés dans la réaction d'OCVH, ces derniers semblent être prometteurs dans ce type de réactions, pour cela la suite de ce travail sera d'évaluer leurs performances avec d'autres polluants organiques. De même on recommande de tester ces catalyseurs pour la réaction d'oxydation du CO en phase gazeuse.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux adsorbants et catalyseurs préparés à partir du kaolin de Tamazert (KT) et de la bentonite de Maghnia (MG), deux matières premières disponibles localement. Pour cela le manuscrit se compose de deux parties, dont la première a été consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (MB) et du méthyl orange (MO) sur le kaolin de Tamazert modifié. Cependant, la seconde partie a été dédiée à l'étude de l'élimination de quelques polluants, par oxydation catalytiques par voie humide (OCVH) ou par oxydation en phase gazeuse, sur des catalyseurs à base de la bentonite de Maghnia pontée, ou par un catalyseur à base fer supporté sur le kaolin de Tamazert. Dans ce contexte et en vue d'améliorer ses propriétés absorbantes, le KT a été calciné à une température de 800°C puis traité avec de l'acide chlorhydrique à 2.5M. Les résultats obtenus montrent que ces traitements ont considérablement induit une augmentation de la surface spécifique qui atteint 192 m²/g. En revanche ces propriétés adsorbantes restent médiocres. Pour cela la capacité de rétention a été améliorée par traitement basique après activation acide, ou bien par immobilisation du carboxyméthylcellulose sodique (Na-CMC), du chitosane et du bromure de cétrimonium (CTAB). L'étude de l'adsorption montre que les adsorbants préparés possèdent des capacités d'adsorption appréciables pour le BM et le MO. Néanmoins il a été observé que le processus d'adsorption a été considérablement affecté par le temps, la concentration initiale du colorant, le pH, la masse de l'adsorbant et la température. Les cinétiques d'adsorption suivent le modèle du pseudo second ordre contrôlée par la diffusion intraparticulaire. Les données des isothermes indiquent que ces dernières sont mieux décrites par le modèle de Langmuir, alors que l'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption est spontané et de nature physique. Dans la deuxième partie de la thèse, des catalyseurs sont préparés par pontage de la MG par différents éléments (Al-Fe, Al-Fe-Ce ou Al-Cr). La caractérisation des catalyseurs indique que le pontage a été bien réalisé. Testés dans la réaction d'OCVH du phénol ou d'oxydation du CO en CO₂ en phase gazeuse, les résultats indiquent qu'en présence de ces catalyseurs le polluant modèle est fortement converti. Dans le même cadre un catalyseur à base de fer supporté sur le KT modifié est testé dans la réaction d'OCVH de deux polluants à savoir le phénol et le 4-Chlorophénol. Le catalyseur préparé possède des performances catalytiques remarquables, vu qu'une conversion totale est atteinte au bout des premières 30 min avec un taux de minéralisation élevé pour les deux contaminants.

Mots clés : Kaolin, Bentonite, Adsorption, Bleu de méthylène, Méthyl orange, Oxydation, Phénol, 4-chlorophénol

Abstract

The aim of this work is to elaborate, characterize and evaluate the performance of new adsorbents and catalysts prepared from Tamazert kaolin (KT) and Maghnia bentonite (MG), two locally available raw materials. The manuscript contains two parts; the first is devoted to the study of adsorption of methylene blue (BM) and methyl orange (MO) on the modified Tamazert kaolin. Where in the second part, we studied the elimination of some pollutants by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) or by gas phase oxidation, on catalysts based on pillared Maghnia bentonite, or by a catalyst based on iron supported on the modified Tamazert kaolin. In this context and in order to improve its adsorption properties, the Tamazert kaolin has been subjected to a calcination at 800 ° C, follow by an acid treatment. These treatments have considerably influenced the textural and structural properties of the tamazert kaolin. This is clearly observed with an increase in its surface area, which reached 192 m² / g. In spite of these transformations, the adsorption properties remain low. For this purpose, the adsorption capacity has been improved by further treatments such basic treatment after acid activation, or by immobilization of sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), chitosan or Cetrimonium bromide (CTAB). The study of adsorption showed that the prepared adsorbents have appreciable adsorption capacities for MB and MO dyes. Nevertheless, it has been observed that the process is considerably affected by the time, the initial concentration of the dye, the pH, the mass of the adsorbent and the temperature. The kinetics of adsorption follow the pseudo-second order model controlled by intraparticle diffusion. However, the isotherm data are better described with the Langmuir model. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is spontaneous and physical in nature. In the second part of the thesis, catalysts are prepared by pillaring the MG with different elements (Al-Fe, Al-Fe-Ce or Al-Cr). The characterization of the catalysts indicates that the pillaring was successful. Tested in the catalytic wet oxidation reaction of phenol or oxidation of CO to CO₂ in the gas phase, the results indicated that in the presence of these catalysts the model pollutant is strongly converted. In the same context, an iron catalyst supported on the treated KT is tested in the CWPO for of phenol and 4-chlorophenol. The prepared catalysts have a good activity since a total conversion was achieved, after the first 30 min, with a high mineralization rate for both contaminants.

Key words : Kaolin, Bentonite, Adsorption, Methylene blue, methyl orange, Oxydation, Phenol, 4-Chlorophenol