

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

THÈSE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT en SCIENCE en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

THEME

***ÉLABORATION D'ADSORBANTS DE MÉTAUX À BASE DE MATÉRIAUX
ALUMINOSILICATÉS POREUX FONCTIONNALISÉS ET LEUR APPLICATION
À LA POTABILISATION DES EAUX***

Par

Smail TERCHI

Devant le jury :

Président	: A. MENNOUR,	Professeur	Université frères Mentouri Constantine
Rapporteur	: B. KEBABI,	Professeur	Université frères Mentouri Constantine
Examineur	: A. MERROUCHE,	Professeur	Université de M'Sila
Examineur	: L. TELLI,	Professeur	Université de M'Sila
Examineur	: M. CHIKHI, Maitre de conférences (A) Université de Constantine.3.		

SOUTENUE, LE 13/07/2017

Je dédie ce travail :

À mes parents

À ma femme et mon petit enfant ; Oubey

À toute ma famille

Et à tous mes amis

Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail.

Cette étude a été réalisée au laboratoire pollution et traitement des eaux de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction de professeur Brahim KEBABI. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Université de Savoie Mont Blanc sous la direction du professeur Laurent DUCLAUX.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Brahim KEBABI Professeur à l'Université frères Mentouri-Constantine pour son soutien, son implication entière dans le travail, pour la confiance qu'il m'a toujours accordé, ses conseils et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse.

Je remercie également Monsieur Laurent Duclaux, Professeur à l'Université de Savoie, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour son aide, son disponibilité et ses conseils.

Je remercie aussi M^{me}. Laurence Reinert, Maître de Conférence à l'Université de Savoie et Mr. Jean-Marc Levêque, Maître de Conférence à l'Université de Savoie pour leur aide.

Je remercie Mr. Ammar MENNOUR Professeur à l'université frères Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens aussi à remercier Mr. Abdallah MERROUCHE Professeur à l'université de M'Sila, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie vivement Mr : Mustapha CHIKHI Maître de conférence (A) à l'université de Constantine-2-, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Mr. Laid TELLI Professeur à l'université de M'Sila, d'avoir accepté d'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Mr. Debih Hadi et Mr. Hamrit Samir pour leur aide.

Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	V
Introduction générale	1
Chapitre (I) : Étude bibliographique	
I.1.principaux types de matériaux adsorbants	4
I.1.1. Le charbon actif	4
I.1.2. Les résines échangeuses d'ions	5
I.1.3.Les oxydes	6
I.1.4. Les aluminosilicates	8
I.1.4.1. Les argiles	8
I.1.4.2. Origine et applications des argiles	10
I.1.4.3. Classification des argiles	10
I.1.4.3.1. Argile 1:1	11
I.1.4.3.1.a. Kaolinite	11
I.1.4.3.1.b. Halloysite	11
I.1.4.3.2. Argile 2:1	11
I.1.4.3.2.a. Groupe des vermiculites	11
I.1.4.3.2.b. Groupe des smectites	13
I.1.4.3.2.c. Groupe des chlorites	14
I.1.4.3.2.d. Groupe du talc	14
I.1.4.4. Capacité d'échange cationique (CEC)	15
I.1.4.2. Les zéolites	16
I.2.préparation et /ou modification des matériaux adsorbants (sonochimie, greffage, intercalation,...)	16
I.2.1. Préparations et/ou modifications des oxydes (la silice et l'alumine)	16
I.2.2. Préparation et/ou modification des aluminosilicates	22
I.2.2.1. Préparation des aluminosilicates	22
I.2.2.2. Modification des aluminosilicates (les argiles)	23
I.2.2.2.1. Exfoliation thermique de vermiculite	24
I.2.2.2.2. Exfoliation chimique de la vermiculite	24

I.2.2.2.3. Minimisations de la taille des particules de la vermiculite	25
I.2.2.2.4. Greffage de vermiculite	28
I.2.2.2.5. Traitement de la vermiculite en milieu acide	29
I.2.2.2.6. Modifications du talc	30
I.2.3. Préparation des nanoparticules	31
I.3. Aperçu théorique sur le phénomène d'adsorption	33
I.3.1. Définition de phénomène d'adsorption	33
I.3.2. Les types d'adsorptions	33
I.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption)	33
I.3.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	33
I.3.3. Capacité d'adsorption	34
I.3.4. Isothermes d'adsorption	34
I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption	35
I.3.5.1. Isotherme de classe C	35
I.3.5.2. Isotherme de classe L	35
I.3.5.3. Isotherme de classe H	35
I.3.5.4. Isotherme de classe S	35
I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
I.3.6.1. Modèle de Langmuir	36
I.3.6.2. Modèle de Freundlich	37
I.3.6.3. Modèle de Langmuir- Freundlich	37
I.3.6.4. Modèle d'Elovitch	37
I.3.6.5. Modèle de Dubinin et Radushkevich	38
I.3.7. Caractérisation thermodynamique de l'adsorption	38
I.3.7.1. Modélisation pour évaluer ΔH , ΔS et ΔG d'adsorption	39
I.3.8. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	40
I.3.8.1. Surface spécifique	40
I.3.8.2. Porosité	40
I.3.8.3. Nature de l'adsorbat	41
I.3.8.4. Facteur pH	41
I.3.8.5. Facteur température	42
I.3.9. Adsorption à l'interface oxyde / liquide	42
I.3.9.1. Surface des oxydes	42

I.3.9.2. Adsorption des ions métalliques	43
I.3.9.3. Structure de l'interface oxyde- eau	44
I.3.10. Adsorption à l'interface argile / liquide	45
I.3.11. Dynamique de l'adsorption	47
I.4. Utilisation de matériaux adsorbants dans la dépollution des eaux polluées par le manganèse	47
I.4.1. Aperçu théorique sur le manganèse	47
I.4.2. Élimination du manganèse par adsorption sur les matériaux adsorbants	53

Chapitre (II) : Matériels et méthodes

II.1. Méthodes de caractérisations	57
II.1.1. Fluorescence-X	5
II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	58
II.1.3. Granulométrie Laser (GL)	59
II.1.4. Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)	59
II.1.5. Dosage acido-basique	60
II.1.5.1. Définition de la méthode	60
II.1.5.2. Les courbes de Gran (Calcul du nombre de sites actifs (Méthode de Gran))	60
II.1.6. pH des suspensions vermiculite - solvant	62
II.2. Méthodes de dosage des ions dans l'eau	62
II-2.1. Dosage des ions manganèses (Mn^{2+}) et nitrates (NO_3^-)	62
II.2.2. Dosage des ions potassium (K^+) et calcium (Ca^{2+})	64
II.3. Matériels	64
II.3.1. Méthodologie des expériences de modification de matériau adsorbant aluminosilicaté (la vermiculite)	64
II-3-1.1. Sonification de la vermiculite	64
II.3.1.1.1. Lavage de la vermiculite	64
II.3.1.1.2. Le broyage de la vermiculite	64
II.3.1.1.3. Composition chimique de la vermiculite CMMP	65
II.3.1.1.4. Traitement de vermiculite par ultrason en suspension (en présence ou en absence de peroxyde d'hydrogène)	66
II.3.1.2. Traitement de vermiculite par peroxyde d'hydrogène seulement	67

II.3.1.3. Détermination la puissance acoustique de système de sonification (méthode calorimétrique)	67
II.3.1.4. Greffage de la vermiculite	68
II.3.2. Méthodologie des expériences des essais d'adsorption	71
II.3.2.1. Conditions opératoires	71
II.3.2.2. Étude thermodynamique de l'adsorption	72

Chapitre (III) : Résultats et discussion

III.1. Résultats de caractérisation de la vermiculite modifiée et non modifiée	74
III.1.1. Caractérisations de la vermiculite broyée et ses produits sonifiées	74
III.1.1.1. Mesure des pH	74
III.1.1.2. Les courbes granulométriques	77
III.1.1.3. Quantification des –OH des bords de la vermiculite broyée et sonifiée	83
III.1.1.4. Étude infrarouge (IR)	85
III.1.1.5. Étude DRX	88
III.1.1.5.a. Spectres DRX de vermiculite broyée et traitées aux ultrasons dans l'eau distillée	88
III.1.1.5.b. Spectres DRX de vermiculite broyée et traitées aux ultrasons dans l'eau oxygénée	90
III.1.1.5.c. Spectres DRX de la vermiculite broyée et traitée aux ultrasons dans l'eau et l'eau oxygéné	92
III.1.1.6. Modélisation de la cinétique de réduction de la taille des particules de la vermiculite	93
III.1.1.6.1. Pseudo première ordre	93
III.1.1.6.2. Pseudo deuxième ordre	94
III.1.2. Caractérisation de la vermiculite traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason	96
III.1.3. Caractérisations de vermiculite greffée	96
III.1.3.1. Étude IR	96
III.1.3.2. Étude DRX	99
III.2. Résultats des essais d'adsorption et discussions	100

III.2.1. Adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée (brute)	101
III.2.1.1. Cinétique d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée à 25 °C	101
III.2.1.2. Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)	103
III.2.1.2.a. Modèle du pseudo-premier ordre	103
III.2.1.2.b. Modèle de pseudo-deuxième ordre	104
III.2.1.2.c. Modèle de diffusion intraparticulaire	105
III.2.1.2.e. Comparaison des modèles cinétiques	108
III.2.1.2.e. Comparaison des modèles cinétiques	108
III.2.1.3. Mécanisme d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite non broyée (adsorption sur les bords des feuillets vs échange cationique) à 25° C	108
III.2.2. Adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite Broyée	119
III.2.3. Effet de la température sur l'adsorption du manganèse sur la vermiculite broyée	120
III.2.4. Effet de la réduction de la taille des particules sur l'élimination du manganèse	122
III.2.5. Modélisation de la forme des particules de la vermiculite confirmant l'adsorption de manganèse sur les bords des feuillets	126
III.3. Conclusion	128
Conclusion générale	131
Références bibliographique	134
Résumé	150

Liste des Figures

Figure I.1. Schémas montrant les différents pores dans le charbon actif.	05
Figure I.2. Structure cristalline de la silice.	07
Figure I.3. Structure générale des phyllosilicates (White, 1999).	09
Figure I.4. Éléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger and Peaver, 1988).	09
Figure I.5. Éléments structuraux : les octaèdres (Eslinger and Peaver, 1988).	10
Figure I.6. Schémas illustrant le type 2 :1 d'empilement.	11
Figure I.7. Représentation d'une vermiculite (White, 1999).	13
Figure I.8. Structure cristalline d'une smectite (white, 1999).	13
Figure I.9. Représentation du chlorite (White, 1999).	14
Figures I.10. Représentation schématique d'un feuillet de talc.	15
Figure I.11. Greffage d'un groupement imidzolium sur la silice (SBA-15).	16
Figure I.12. Images des sphères de silice préparée (sans ultrason (a), En présence d'ultrason (b)).	18
Figure I.13. Taille des Sphères en fonction du temps; (Δ) avec ultrason (20 kHz 25,4 W/cm ²), (\bullet) sans ultrason.	18
Figure I.14. Mécanisme d'interaction entre les particules de silice.	19
Figure I.15. Micrographe de poudre nano alumine par MEB après traitement à 1200 °C.	20
Figure I.16. Courbes granulométriques d'alumine pure et sonifiée.	21
Figure I.17. Courbes illustrant l'influence de la puissance d'ultrason sur la taille des particules.	21
Figure I.18. Courbes granulométriques d'alumine pure et sonifiée à différents temps.	22
Figure I.19. Courbes illustrant l'influence de la concentration d'alumine sonifiée dans l'eau sur la taille des particules.	22
Figure I.20. Courbes granulométriques de vermiculite exfoliée a), et traitées aux US: dans l'eau (lignes non-continues), dans l'eau oxygénée (continues).	27
Figure I.21. Schéma illustrant le mécanisme de greffage. M ⁿ⁺ : le cation interfoliaire.	29
Figure I.22. Photos de (a) vermiculite et (b) silice nano-feuillets.	30
Figure I.23. Les quatre types d'isothermes (d'après Giles, 1974).	36
Figure I.24. Modélisation pour évaluer ΔG , ΔH et ΔS d'adsorption des cations Ag ⁺ sur Mn-Vermiculite.	40
Figure I.25. Isothermes d'adsorption de bore sur la vermiculite brute et ses produits traités.	41
Figure I.26. Ions de surface à faible coordination : acide de Lewis (a).	45
Figure I.26. En présence d'eau les ions superficiels adsorbent des molécules d'eau (b).	45
Figure I.26. La chimisorption dissociative aboutit à une surface hydroxylée d'après (Werner Stumm - John Wiley, 1987) (c).	45
Figure I.27. Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.	46
Figure II.1. Principe de fluorescence X.	58
Figure II.2. Courbe de Gran du blanc (NaCl 0,1M).	62
Figure II.3. Domaine spectral de la lumière.	63

Figure II.4. Un échantillon en solution de concentration C (mol. L^{-1}).	63
Figure II.5. Montage de sonification.	66
Figure II.6. Évolution de température de l'eau en fonction de la durée de sonification.	68
Figure II.7. Schémas illustre la procédure de la première étape de greffage.	69
Figure II.8. Schémas illustre la procédure de la deuxième étape de greffage.	70
Figure II.9. Schémas résume la procédure de greffage du CPTMS sur l'argile.	70
Figure III.1. Influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour le pourcentage massique (1%).	76
Figure III.2. Influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour le pourcentage massique (7%).	77
Figure III.3. Comparaison de l'influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour les pourcentages massiques 1 et 7%.	77
Figure III.4. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée (1%) en fonction du temps.	78
Figure III.5. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée et traitée aux ultrasons dans le peroxyde d'hydrogène (1%).	79
Figure III.6. Distribution granulométrique de vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée pendant 2 et 5h (7%).	80
Figure III.7. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée pendant 2 et 5h (7%).	80
Figure III.8. Courbes granulométriques de la vermiculite broyée (raw) et ses produits traités dans l'eau 7% et 1% pendant 2 et 5h.	81
Figure III.9. Influence de la durée de sonification sur la taille moyenne des particules de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée.	81
Figure III.10. Influence de la durée de sonification sur le pourcentage du volume de deuxième gamme (submicroniques $<1\mu m$) des particules de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée.	82
Figure III.11. Courbes de Gran du titrage basique de la vermiculite broyée acidifiée (1g de vermiculite dans 100 ml H_2O , $[NaOH] = 0,01M$).	83
Figure III.12. Courbes de Gran du titrage basique de la vermiculite traitée aux ultrasons 20 kHz, dans une solution aqueuse contenant peroxyde d'hydrogène 35% (5h) par la soude ($[NaOH] = 0.01M$)	84
Figure III.13. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée, 2h et 5h.	85
Figure III.14. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée, 2h et 5h.	86
Figure III.15. Spectres infrarouge de la vermiculite brute a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée, 2h et 5h, dans la région $1200-1600\text{ cm}^{-1}$.	87
Figure III.16. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée a) , et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau, 2h et 5h, dans la région $1200-1600\text{ cm}^{-1}$.	88
Figure III.17. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiées en solution aqueuse.	89
Figure III.18. Spectre DRX de la K-vermiculite.	89
Figure III.19. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse dans la région $5-10^\circ$.	90
Figure III.20. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution	91

aqueuse en présence de l'eau oxygénée dans la région 5-10°.	
Figure III.21. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse sans et en présence de l'eau oxygéné pendant 2h dans la région 5-10°.	92
Figure III.22. Spectres DRX de vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse sans et en présence de l'eau oxygéné pendant 5h dans la région 5-10°.	92
Figure III.23. Modélisation de réduction de la taille des particules (dans H ₂ O ou H ₂ O ₂), pseudo-première ordre.	94
Figure III.24. Modélisation de réduction de la taille des particules (dans H ₂ O ou H ₂ O ₂), pseudo-second ordre.	94
Figure III.25. Courbes granulométriques de la vermiculite broyée et traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason.	96
Figure III.26. Spectres FTIR de la vermiculite broyée et greffées:	97
a): vermiculite sonifiée dans H ₂ O ₂ durant 5h, b) : vermiculite-CPTMS, c) : vermiculite-CPTMS-Me.Im, d) : CPTMS sur pastille KBr, e) : méthyle imidazole sur pastille KBr.	
Figure III.27. Spectres FTIR de la vermiculite initiale et greffées dans la région 1200-1600 cm ⁻¹ .	98
Figure III.28. Spectres DRX de vermiculite sonifiée et greffée.	100
Figure III.29. Cinétique d'adsorption de Mn ²⁺ sur la vermiculite non broyée à 25C ⁰ .	102
Figure III.30. Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de manganèse sur la vermiculite non broyée.	103
Figure III.31. Cinétique d'adsorption de pseudo second -ordre du manganèse sur la vermiculite non broyée.	105
Figure III.32. Cinétiques d'adsorption de manganèse par la vermiculite non broyée : modèle de diffusion intraparticulaire.	106
Figure III.33. Cinétiques d'adsorption de manganèse par la vermiculite non broyée : modèle d'Elovitch.	106
Figure III.34. Isotherme d'adsorption des ions Mn ²⁺ sur la vermiculite non broyée à 25 °C.	109
Figure III.35. Échange des ions K ⁺ lors dd l'adsorption du Mn ²⁺ sur vermiculite non broyée.	110
Figure III.36. Échange des ions Ca ²⁺ lors de l'adsorption du Mn ²⁺ sur vermiculite non broyée.	110
Figure III.37. Adsorption des ions NO ₃ ⁻ lors d'adsorption du Mn ²⁺ sur la vermiculite non broyée.	111
Figure III.38. Échange ionique et adsorption lors d'adsorption du Mn ²⁺ sur la vermiculite non broyée.	112
Figure III.39. Zoom de la figure III-38.	112
Figure III.40. Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.	115
Figure III.41. Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.	116
Figure III.42. Linéarisation de l'équation d'Elovitch pour l'adsorption de Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.	117
Figure III.43. Linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.	117

Figure III.44. Courbe granulométrique de vermiculite broyée à 25 °C.	119
Figure III.45. Isotherme d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite broyée à 25 °C.	120
Figure III.46. Effet de la température sur les isothermes d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite broyée.	121
Figure III.47. Droite donnant $\ln K=f(1/T)$.	121
Figure III.48. Effet du traitement aux ultrasons sur la granulométrie de la vermiculite broyée, Vermiculite traitée par H_2O_2 pendant 5h et traitée par ultrasons dans H_2O ou H_2O_2 (pendant 2h et 5h) à 7% de concentration.	122
Figure III.49. Effet du traitement aux ultrasons en solution aqueuse sur l'adsorption des ions Mn^{2+} par la vermiculite.	123
Figure III.50. Effet du traitement aux ultrasons en présence peroxyde d'hydrogène sur l'adsorption des ions Mn^{2+} par la vermiculite.	123
Figure III.51. Effet du traitement au peroxyde d'hydrogène sur l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite broyée.	124
Figure III.52. Comparaison entre l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite traitée aux ultrasons en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène pendant 2h.	125
Figure III.53. Comparaison entre l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite traitée aux ultrasons en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène pendant 5h.	126
Figure III.54. La particule est de forme carrée et de dimension latérale L_0 a été divisée en petites particules carrées de dimension latérale L dans le cas (L_0 / L) est un nombre d'entier.	127
Figure III.55. La particule est de forme carrée et de dimension latérale L_0 a été divisée en petites particules carrées de dimension latérale L dans le cas (L_0 / L) n'est pas un nombre d'entier.	127
Figure III.56. Capacité maximale d'adsorption du manganèse en fonction de la somme du quart de périmètres des particules fragmentées $(L_0 \times \{ \{partie\ entier\} (L_0/L) \} + 1 \})$.	128

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Variation de surface spécifique de vermiculite en fonction du temps de sonification.	27
Tableau I.2 : Les normes standard pour le manganèse de l'eau potable pour différents pays.	49
Tableau I.3 : Différents matériaux adsorbants utilisés pour adsorber le manganèse.	56
Tableau II.1. Résultats de l'analyse fluorescence X de la vermiculite brute.	65
Tableau II.2. Différents échantillons traités aux ultrasons.	67
Tableau III.1. Variations du pH des suspensions en fonction du temps de sonification pour 1%.	75
Tableau III.2. Variations du pH des suspensions en fonction de temps de sonification pour le pourcentage 7%.	76
Tableau III.3. Récapitulatif des différents courbes granulométriques de vermiculites modifiées.	82
Tableau III.4. Les valeurs de V_{eb1} , V_{eb2} , CSSA et NSA pour le blanc, la vermiculite brute et V: H ₂ O, 5h.	85
Tableau III.5. Valeurs des tailles des cristallites de vermiculite brute et sonifiées.	91
Tableau III.6. Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre pour modéliser la cinétique de réduction des particules de vermiculite.	95
Tableau III.7. Bandes infrarouges observées dans les spectres FT-IR de vermiculites modifiées.	98
Tableau III.8. Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intraparticulaire de vermiculite utilisée dans l'adsorption de manganèse.	107
Tableau III.9. Paramètres de Langmuir, Freundlich, Elovitch et de Dubinin-Radushkevich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non-broyée.	118
Tableau III.10. Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich des isothermes d'adsorption de manganèse sur la vermiculite broyée à différentes températures.	120
Tableau III.11. Valeurs expérimentales relatives à la droite $\ln K = f(1/T)$.	121
Tableau III.12. Relation entre les paramètres structurels (taille des particules, le quart de la somme des périmètres) et la capacité d'adsorption du manganèse.	128

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'accumulation des métaux lourds dans les organismes aquatiques et dans le sol causent un risque environnemental et sanitaire humaine en raison de leur toxicité, de leur nature non biodégradable et de leur accumulation dans la chaîne alimentaire (Wang et al, 2012 ; Ozaki et al, 2003). Le manganèse est parmi des métaux lourds, c'est un contaminant des eaux usées et des eaux souterraines en raison de son utilisation comme une matière première industrielle. Une partie du manganèse issu des activités humaines, par exemple la production d'aciers au manganèse (Krauss, 2005), Les alliages ferro-manganèse (Olsen et a, 2007) ou le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (MMT) (Pfeifer et al, 2004) peuvent atteindre les ressources en eau. Les concentrations de manganèse dans le sol et dans les plantes en bordure des routes sont en hausse. L'O.M.S préconise une teneur maximale en manganèse dans les eaux potable de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (WHO, 2011). La plupart des pays européens ont une norme largement inférieure à la précédente, elle est de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour éliminer le manganèse dans les eaux comme la précipitation, la coagulation/floculation, l'échange d'ions, l'oxydation-filtration, les méthodes électrochimiques ou biologiques, l'adsorption et les procédés membranaires. Parmi ces méthodes, l'adsorption est une méthode peu coûteuse pour éliminer cet élément. Cette méthode utilise les matériaux adsorbants qui sont, soit de nature organiques ou inorganiques, ayants des affinités chimiques ou physiques via les composés chimiques ayants aussi des fonctions chimiques spécifiques à la surface superficielle. Les matériaux adsorbants ont des importances considérables dans la dépollution atmosphérique, traitements des effluents industrielles... .Durant les dernières années, ils sont plus utilisés pour la dépollution des eaux en raison de leurs capacités de piégeage des polluants en solutions aqueuses. Ils se trouvent dans la nature comme les argiles naturelles ou bien synthétiques à l'échelle industrielle. Les plus utilisés sont les charbons actifs à base de carbone, élaborés à température très élevés, adaptés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels, sans oublier son importance dans le traitement des eaux (Laguerie, 1993).

L'alumine (Al_2O_3) est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) (Popescu et al, 1998), Le tamis moléculaire (Laguerie, 1993), La silice... .Récemment, de nouveaux matériaux adsorbants ont été mis au point, et les argiles ont reçu une attention particulière en raison de leur affinité pour les ions de métaux lourds, ce qui en fait des matériaux adsorbants potentiels pour l'élimination des polluants (Jaber et al,

Introduction générale

2005). Les argiles sont également largement disponibles, peu coûteux, biocompatibles et respectueux de l'environnement.

Différents matériaux adsorbants ayant différentes capacités d'adsorption peuvent être utilisés pour l'élimination du manganèse: les charbons activés (Jusoh et al, 2005), les oxydes métalliques (Hua et al, 2012) et les argiles (Dawodu et Akpomie, 2014 ; Akpomie and Dawodu, 2014 ; Malandrino et al, 2006 ; Da Fonseca et al, 2006).

Dans ce travail, la vermiculite a été choisie pour sa forte capacité d'adsorption liée à la charge négative élevée de ses feuillets, ses propriétés d'échange cationique (120-150 meq / 100 g), son inertie chimique et sa sécurité environnementale (Valaškova et Simha Martynkova, 2012).

Cette thèse s'articule sur trois chapitres :

Le premier chapitre débute par une étude bibliographique sur les matériaux adsorbants largement utilisés pour l'adsorption, définitions, ses types, utilisations et différentes méthodes de leurs préparations et/ou modifications (la vermiculite de façon plus détaillée), ce chapitre contient aussi un aperçu théorique sur l'adsorption, définitions détaillées, les isothermes d'adsorption, les facteurs influençant sur l'adsorption et l'adsorption sur interface matériaux adsorbant-solution aqueuse. Ce chapitre termine par l'application des matériaux adsorbants (spécialement la vermiculite) dans le domaine de dépollution de l'eau polluée par le manganèse.

Le deuxième chapitre traite les techniques de caractérisation des matériaux adsorbants élaborés. Nous présentons aussi les techniques de dosage des ions (manganèse, nitrate, calcium et potassium) dans l'eau, en l'occurrence la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie à flamme. Nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des matériaux adsorbants et l'étude de l'adsorption du manganèse sur ces matériaux élaborés.

Dans le troisième chapitre, nous représentons les résultats concernant la caractérisation des échantillons élaborés, l'interprétation détaillée des résultats et l'application de ces matériaux élaborés pour piéger le manganèse en solution aqueuse et une discussion. On termine par une conclusion générale avec des propositions pour élargir cette étude au sein de la thématique du laboratoire pollution et traitement des eaux.

Cette étude débute par l'étude du mécanisme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite brute. Pour améliorer sa performance, la vermiculite a été modifiée en minimisant la taille des particules par broyage mécanique suivie par l'action d'ultrason pour diminuer encore la

Introduction générale

taille de ses particules. La caractérisation des échantillons préparés a été effectuée par différentes méthodes : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), granulométrie laser (GL), diffraction des rayons X (DRX), dosages acido-basiques et des mesure du pH de suspensions vermiculite-solvant pour leur adoption à l'adsorption du polluant (Mn^{2+}).

La suite de ce travail traite la modification de cette argile afin d'améliorer l'adsorption. Pour cela, des échantillons de faible granulométrie présentant de grands sites d'adsorption sont préparés. En effet, l'utilisation de petites particules permettra d'augmenter la quantité du polluant piégé et donc d'atteindre de meilleures performances. L'utilisation de méthode sonochimique est envisagée afin de jouer sur la taille des particules et modifier leur état de surface. L'ultrason à faible fréquence (20kHz) a été utilisé pour fragmenter des particules. Le temps de sonification, le solvant (H_2O ou H_2O_2) et le pourcentage de l'argile dans le solvant sont des paramètres qui ont été étudiés du fait de leur influence sur la taille des particules et sur l'aptitude à la fragmentation.

L'échantillon ayant moindre de taille a été greffée par butyle imidazolium sachant que les liquides ioniques ont des affinités via les métaux lourds. Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes telles que : dosage acido-basique où les fonctions de surface (groupement -OH) sont quantifiées par cette méthode. La répartition en taille des particules est caractérisée par granulométrie laser (GL), la cristallinité des matériaux, l'espace interfoliaire et la dimension des cristallites (taille des domaines de cohérence) sont analysés par diffraction des rayons X (DRX). La spectroscopie Infrarouge permettra de connaître les fonctions chimiques présentes sur la surface des matériaux (groupes OH, COOH, C-N). Les effets du temps de contact (cinétique d'adsorption), de la concentration (équilibre des expériences), de la température (isothermes d'adsorption) et de la taille des particules ont été étudiés.

Chapitre (I)

Étude bibliographique

Dans ce chapitre, on expose les principaux matériaux adsorbants les plus utilisés : définitions, les méthodes de préparation et leurs applications. Nous avons commencé par les charbons actifs, les résines échangeuses, les oxydes (l'alumine et la silice) et de façon détaillée les aluminosilicates notamment les argiles. Ce chapitre contient aussi les modifications de matériaux adsorbants effectuées par les chercheurs et termine par une mise en application de ces matériaux à l'élimination de manganèse dans les eaux.

I.1.principaux types de matériaux adsorbants

Les principaux matériaux adsorbants employés dans l'industrie et sont les charbons actifs, les oxydes (alumine, silice..), les résines et les aluminosilicates (les zéolites et notamment les argiles).

I.1.1.Le charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques, industrielles et environnementales (Bansal et al, 1988). Le charbon actif est un matériau adsorbant solide résistant aux hautes températures avec une grande capacité d'adsorption. Ceci est interprété par sa structure poreuse et aux groupes fonctionnels, qui est principalement oxygénées, qui se trouvent à sa surface (Elena Fernandez Ibañez, 2002). Il est utilisé dans la récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence, la dessiccation des gaz ou les liquides, en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux. Parmi leurs applications environnementales les traitements des eaux pollués par les composés organiques et les métaux lourds. Le charbon actif est le plus utilisé dans la dépollution. Il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface par une complexation ou interaction électrostatique. Une grande surface spécifique ainsi qu'un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant (Desjardins, 1988). Après différents traitements (physique ou chimique), le charbon actif dispose d'une surface spécifique grande par rapport aux autres matériaux adsorbants (les argiles par exemple). Elle se situe dans l'intervalle $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, elle atteint parfois à $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La surface spécifique dépend de l'activation physique ou chimique adapté. La taille des pores a un diamètre entre 10 \AA à 60 \AA . La structure d'un charbon activé dépend la méthode de préparation (carbonisation et activation). Le charbon devient un polymère de carbone sous forme de cycle aromatique avec l'augmentation de température à partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. La montée en température facilite la réorganisation de la matière organique et conduit à une structure poreuse. L'élévation successive de température entraîne une

structure poreuse. Lorsque la température dépasse 1000 °C la structure devient cristalline, elle est appelé « noir de carbone ». La structure d'un charbon activé comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels (Waggott, 1969). La capacité d'adsorption du charbon activé est liée à différents paramètres: les groupes fonctionnels superficiels, la surface spécifique qui est liée au volume (diamètre, rayon..) des pores et à la nature de l'adsorbat (le polluant). Les pores peuvent avoir différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC, ces pores sont classés de la manière suivante :

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieur à 50 nm.

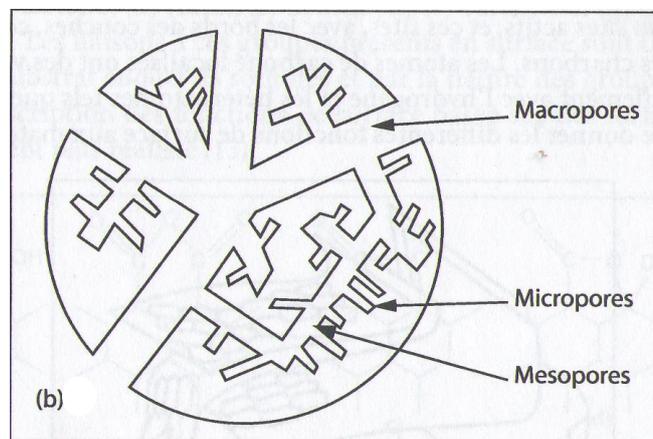


Figure I.1. Schémas montrant les différents pores dans le charbon actif. [Rodriguez-Reinoso and Linares-Solano, 1988].

I.1.2. Les résines échangeuses d'ions

Un matériau échangeur d'ions possède la capacité d'échanger des ions contenus en son sein avec les ions contenus dans la solution aqueuse qui est mise en contact avec lui.

Les résines échangeuses d'ions constituent généralement des chaînes polymères (nanocomposite d'argile par exemple) qui sont réticulées entre elles par des agents spécifiques. Par la suite, des groupements échangeurs sont greffés sur le squelette polymère afin de rendre le matériau échangeur d'ions. Ces groupements sont des acides ou des bases, faibles ou fortes. Les résines échangeuses d'ions utilisées actuellement pour l'épuration des fluides des différents circuits des centrales nucléaires sont constituées d'un squelette polystyrénique dont les chaînes de polymères sont réticulées par du divinylbenzène (DVB) et dans le traitement des eaux polluées. Les noyaux benzéniques sont fonctionnalisés par des acides sulfoniques dans le cas des résines échangeuses de cations ou bien par des ammoniums

quaternaires dans le cas des résines échangeuses d'anions. Il faut noter que seules les résines échangeuses de cations possèdent des groupements fonctionnels sur le DVB, l'encombrement stérique des ammoniums quaternaires étant trop important (Soldatov et al, 2003).

I.1.3. Les oxydes

Il y a différents types des oxydes. Nous parlerons dans cette étude de l'alumine et la silice. L'alumine est un oxyde d'aluminium Al_2O_3 qui existe sous différents types selon la méthode de sa préparation (α , β , γ ,...). L'alumine le plus utilisé est l'alumine γ . Ce matériau présente de bonnes propriétés d'adsorption. Selon sa préparation, il renferme un certain nombre de molécules d'eau liées, il s'hydrate très facilement au contact de l'air et de l'humidité, ce qui implique que son activation doit être ménagée (la meilleure température se situant autour de 200 °C). Il est préparé aussi par une méthode sol-gel (Shojaie-Bahaabad et al, 2008). Le produit obtenu présente une surface spécifique variant entre 150 à 300 m^2/g avec une porosité de 30 à 40% sous forme de mésopores de 3nm de diamètre. On distingue :

a- les alumines "basiques" qui adsorbent pratiquement toutes les molécules et ceci d'autant mieux que leur polarité est plus prononcée (à l'exception des hydrocarbures saturés aliphatiques).

b- les alumines " neutres et acides" dont les activités sont diminuées par lavage avec des solutions d'acides tels que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Elles permettent la fixation des substances à caractère acide, mais le traitement par certains de ces acides leur confère parfois des propriétés d'échangeuses d'anions (Mahuzier, 1986).

Les propriétés adsorbantes de l'alumine peuvent être reliées à la nature des hydroxyles superficiels. Il a été mis en évidence par spectroscopie infrarouge l'existence de plusieurs types de groupements hydroxyle. En générale, cinq bandes ν (OH) sont observées montrant ainsi la présence, sur une alumine activée à 300°C, d'au moins cinq types de groupements hydroxyle différents (Közinger, 1978). Leur différence résulterait selon Knözinger du nombre de coordination (1, 2 ou 3) de l'atome d'oxygène du groupement -OH et de la nature des aluminiums liés à cet oxygène (Al^{IV} ou Al^{VI}).

La silice pure est définie de façon générale comme un matériau solide, elle se présente sous forme d'un minéral dur de formule chimique SiO_2 . La silice existe en formes variées dans la nature. Elle se présente sous forme de cristaux non-moléculaires formés de motifs tétraédriques SiO_4 liés entre eux par des atomes d'oxygène de façon régulière. Il y a plusieurs méthodes de préparation de la silice telles que la sonohydrolyse des alchoxydes de silicium (tels que le tétraéthoxysilane ou TEOS) à pH fortement acide (entre 0 et 2). Le mélange est

soumis à l'action des ultrasons pour accélérer l'hydrolyse (Donatti, 1996 ; Donatti and Vollet, 2000).

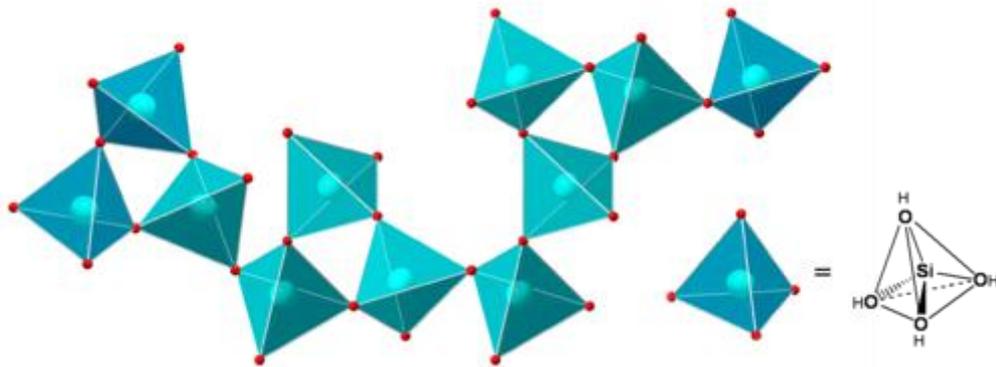


Figure I.2. Structure cristalline de la silice.

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ou tétra ethoxy silane TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux préparés par sol-gel. L'hydrolyse est réalisée selon cette réaction :



Et la condensation est réalisée selon cette réaction :



Cette réaction forme un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de la condensation de deux groupements silanols et libère une molécule d'eau (Brincker, 1990). Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol. Ce gel est séché et calciné à haute température pour l'obtention de SiO_2 . L'interaction entre les particules de silice empêche la formation des nano particules (Suslick, 1990).

Les deux formes de silice les plus utilisés sont la silice colloïdale, les gels et les poudres de silice. La silice colloïdale a plusieurs applications essentiellement dans l'industrie comme la fabrication de catalyseurs, dans céramiques, dans les compositions de revêtements organiques, pour le renforcement des polymères, dans le traitement des eaux, il considère comme un adsorbant... etc. Les gels et poudres de silice ont adapté dans nombreuses

applications plus importantes comme le renforcement des matériaux organiques, utilisation comme tensioactifs, catalyseurs, phase stationnaire en chromatographie liquide et évidemment dans le traitement des eaux polluées en raison de sa porosité et affinité via les composés chimiques. La classification de la porosité de silice est basée sur la taille moyenne des pores D_p , comme décrit dans la littérature (Dubinin, 1967), comme suit:

$D_p > 500 \text{ \AA}$: macropores, $20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$: mésopores, $10 \text{ \AA} < D_p < 20 \text{ \AA}$: micropores, $D_p < 10 \text{ \AA}$: sous-micropores.

I.1.4. Les aluminosilicates

Les aluminosilicates sont des matériaux contenant les éléments Si et Al par des différents rapports Si/Al. Les principaux types de matériaux aluminosilicatés sont les argiles et les zéolites. Les argiles sont des matériaux aluminosilicatés lamellaires cristallins sauf les allophanes qui sont amorphes. Nous sommes basés dans cette étude sur les argiles et spécialement la vermiculite.

I.1.4.1. Les argiles

Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés (phyllosilicates), formés en feuillets lamellaires, ils sont appelés aluminosilicates lamellaires. Ces feuillets (lamelles) sont formés par d'empilements de couches tétraédriques d'oxygène liées avec le silicium ou magnésium qui est dans le centre de cavité et de couches octaédriques d'oxygène et d'hydroxyde liées avec l'aluminium ou magnésium qui est dans le centre de cavité, chaque tétraèdre est reliée avec l'autre par les sommets et la même chose avec les octaèdres. Ils sont formés par des couches tétraédriques(**T**) et octaédriques(**O**) constituant un feuillet. L'espace entre les deux feuillets s'appelle espace interfoliaire. Le feuillet généralement constitué par alternances de ces couches. Le nombre d'alternance détermine l'épaisseur du feuillet, donc la structure d'un phyllosilicate est cristalline (Boucard, 2004).

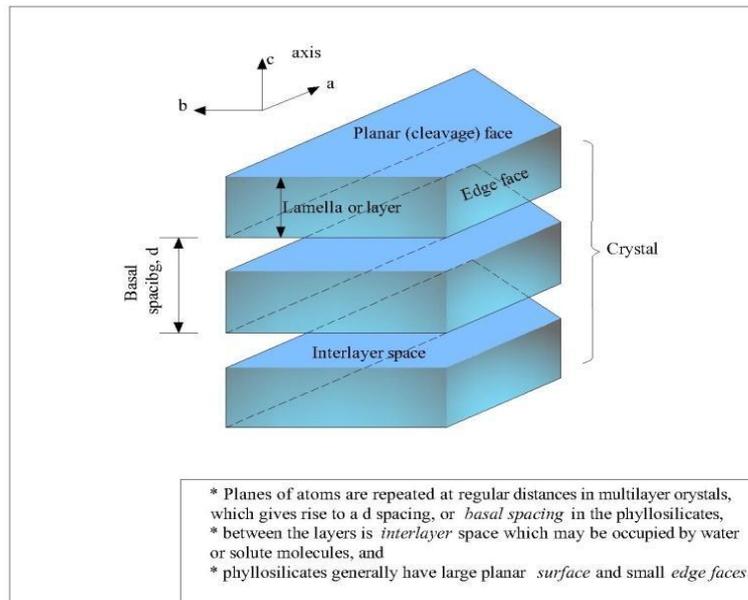


Figure I.3. Structure générale des phyllosilicates (White, 1999).

Si deux sur trois cavités sont occupés par un cation trivalent telle que Al^{3+} la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3}$, Fe^{+2}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}$, Fe^{+2} , ou $\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Li}^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

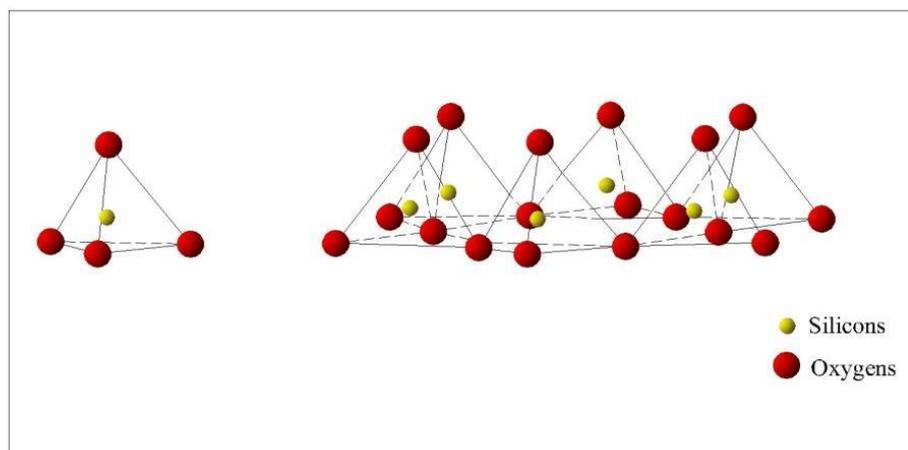


Figure I.4 : Éléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger and Peaver, 1988).

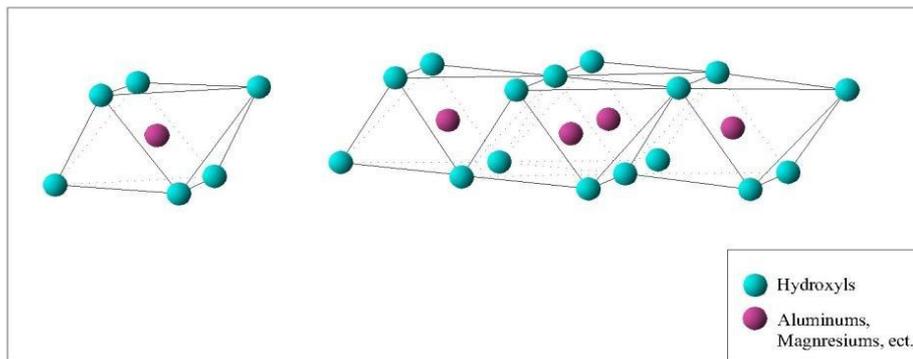


Figure I.5. Éléments structuraux : les octaèdres (Eslinger and Peaver, 1988).

I.1.4.2. Origine et applications des argiles

L'argile apparue généralement par altération des roches, puis est en évolution continue avec long temps, en passant d'un minéral argileux à un autre (de smectite à illite par exemple) et en changeant ses propriétés initiales en fonction d'environnement. L'argile abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites.

Les argiles ont différentes applications dans plusieurs domaines en raison de ses disponibilités dans la nature et même leurs extractions économique : la céramique, la cimenterie, les terres cuites, la fabrication des papiers, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, l'industrie électrique, l'industrie thermique. Dans les dernières années avec la pollution successive des eaux par des rejets organiques ou minérales donc il est impératif de les traiter. Il est considéré comme un adsorbant pour piéger ces polluants.

I.1.4.3. Classification des argiles

Il existe différents types des argiles selon l'alternance des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'un feuillet. On distingue ainsi 2 types principales:

Le premier type T:O ou 1:1 La feuillet est formé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Le deuxième type T:O:T ou 2:1 La feuillet est formée deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Aux bordures d'un feuillet, les liaisons du silicium et de l'oxygène dans la couche tétraédrique et de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent pour compenser l'insaturation, c'est pour ça aux bords de feuillets on trouve de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH). D'où en milieu acide la surface devient Si-OH_2^+ et Al-OH_2^+ et celle basique devient Si-O^- et Al-O^- (Jozja, 2003).

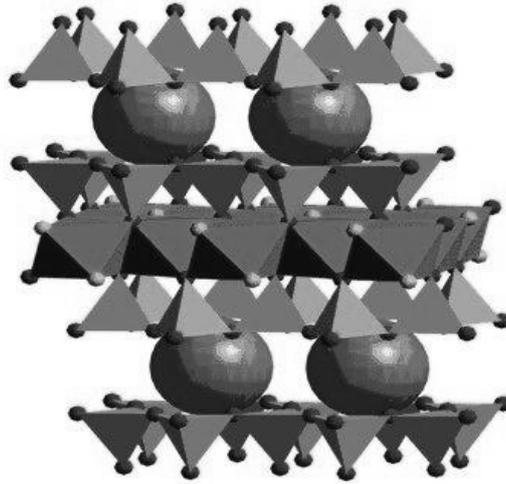


Figure I.6. Schémas illustrant le type 2 :1 d'empilement.

I.1.4.3. 1. Argile 1:1

Il y a quelques minéraux argileux de ce type comme :

I.1.4.3. 1.a. Kaolinite

La formule chimique de la Kaolinite est $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$, elle ne contient pas des cations échangeables puisque la charge du feuillet est neutre ($X=0$), dioctaédrique et alumineux, (Pedro et al, 1994). L'espace interfoliaire est soit vide ou on trouve des molécules de l'eau.

I.1.4.3.1.b. Halloysite

C'est des feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau. Cette halloysite déshydratée s'appelle la métahalloysite (Millot, 1964).

I.1.4.3. 2. Argile 2:1

La structure de ce type est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, il rassemble divers séries: micas dioctaédriques, vermiculites, pirophylite et talc, et smectites.

I.1.4.3.2.a. Groupe des vermiculites

La vermiculite est un phyllosilicate lamellaire, sa lamelle (feuillet) constitue une couche octaédrique (de type Mg, Al, et Fe) sandwiché par deux couches tétraédriques (de type Si et Al). La substitution isomorphique de Si^{4+} par Al^{3+} conduit à l'apparition d'une charge négative au feuillet qui compense par des cations échangeables hydratés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} ,

Na^+ , et H^+) (Bergaya and Lagaly, 2013). Les feuillets attenants sont rénitents par des combinaisons électrostatiques et des forces de van der Waals. Des molécules d'eau peuvent être adsorbées dans l'espace interfoliaire formant des couches avec les cations interfoliaires, conduisant à un gonflement de la vermiculite. Cette adsorption dépend de l'état d'hydratation des cations, ces derniers peuvent être déshydratés, monohydratés, ou bihydratés, correspondant à l'intercalation de 0, 1, ou 2 plans de molécules d'eau (Ferrage et al, 2010; Ferrage et al, 2011). Les feuillets de ce groupe ont une charge négative plus élevée (entre 0,6-0,9) que les smectites (entre 0,2-0,6) (Eslinger et peaver, 1988).

La vermiculite a des applications importantes comme organo-remplisseur dans des matières polymériques (Valášková et al, 2009), préparation de nanocomposites biopolymères (Valášková et al, 2013). Elle est un bon renfort pour la préparation des nano-composites (Zhang et al, 2009; Yang et al, 2010; Zhaobin et al, 2009). L'interaction de certaines molécules organiques avec la vermiculite peut se traduire par une adsorption, conséquence de sa grande surface spécifique ou par une intercalation conséquence du pouvoir de gonflement de son espace interfoliaire (Valášková et al 3; Wang et al, 2011; Ballard et al, 1983). Donc nous pouvons l'utilisé dans le domaine de la dépollution des eaux pollués par l'adsorption, elle est considéré aussi comme un bon adsorbant pour des métaux lourds (Das et al, 1992; Abollino et al, 2008). Elle est aussi considérée comme catalyseurs (Qiuqiang et al, 2010), elle peut être utilisée dans le domaine de la photochimie (Ling et al, 2012) et dans les céramiques (Valášková et al, 2009 (2)), La vermiculite a une formule chimique générale :

$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{3-y}\text{Fe}^{3+y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$, (CE = cations échangeables) se caractérisent par la présence de cations hydratés (généralement le magnésium Mg^{+2} ou calcium Ca^{+2}) se trouvent dans l'espace interfoliaire (voir la Figure I.7). Sa charge (X) admise dans l'intervalle 0,6 et 0,9, est plus faible par rapport aux micas ($X = 1$) et plus élevée par rapport aux smectites ($x = 0.2-0.6$).

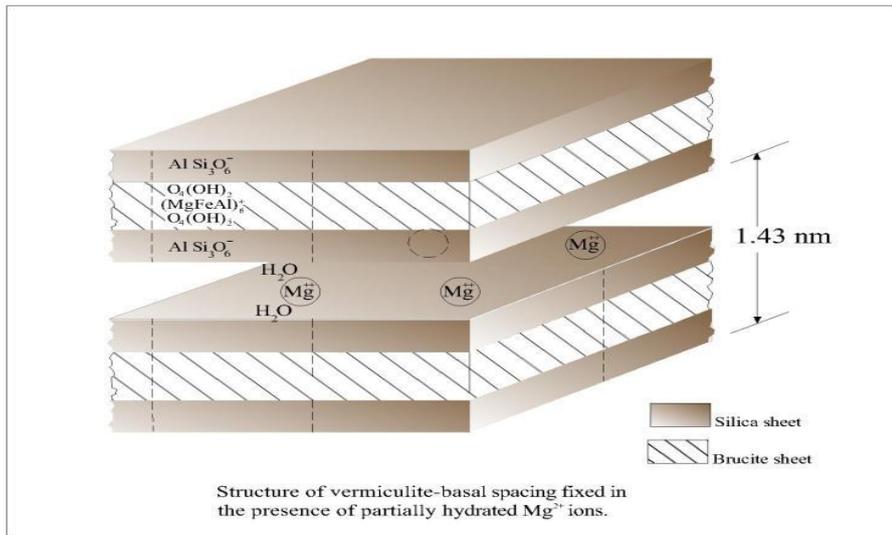


Figure I.7. Représentation d'une vermiculite (White, 1999).

I.1.4.3.2.b. Groupe des smectites

Il y a beaucoup de minéraux dans ce groupe. Exp: la saponite, l'hectorite, la montmorillonite, la beidellite,... Les feuillets de ce groupe ont une charge négative élevée (entre 0.2-0.6) en raison de la nature des substitutions isomorphiques. Pour neutraliser le déficit de charge on trouve des cations échangeables (Na^+ ou Ca^{2+}). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». Il existe 2 sous-groupes: les smectites trioctaédriques (saponite, stevensite) et les smectites dioctaédriques (beidellite, montmorillonite, nontronite).

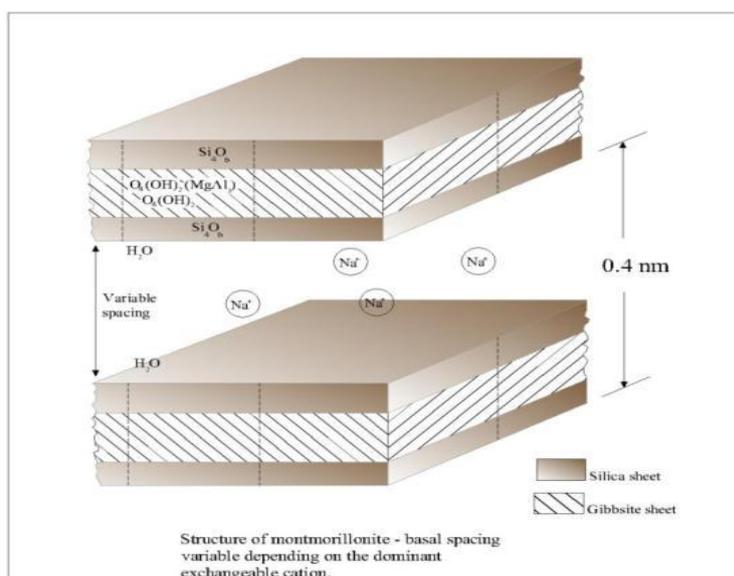


Figure I.8. Structure cristalline d'une smectite (white, 1999).

I.1.4.3. 2. c. Groupe des chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles. Ce groupe contient aussi :Chlinochlore, Chamosite...

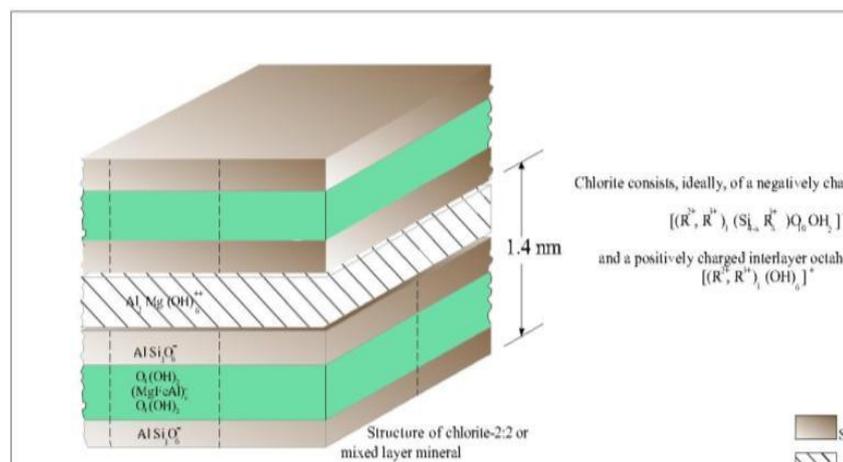
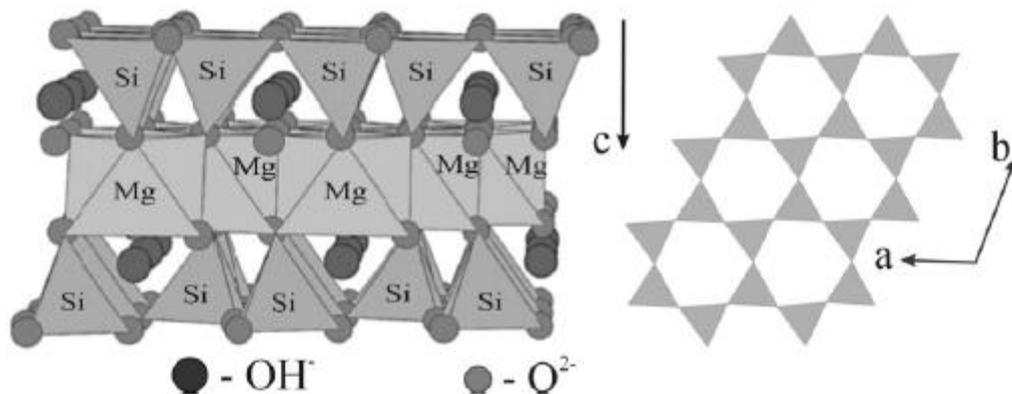


Figure I.9. Représentation du chlorite (White, 1999).

I.1.4.3.2. d. Groupe du talc

Le talc est le minéral le plus tendre au monde. Bien que tous les minerais de talc soient doux, feuilletés (de type 2:1), hydrophobes et chimiquement inertes, la charge de ses feuillets est nulle. Il n'existe pas deux talcs totalement identiques. Le talc est un élément vital de notre vie quotidienne. Les magazines que nous lisons, les polymères présents dans nos voitures et nos maisons, les peintures que nous utilisons et le carrelage sur lequel nous marchons sont quelques-uns des produits que le talc améliore. Le talc est un silicate de magnésium hydraté (en feuillets) de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'octaèdres de magnésium-oxygène/hydroxyle, prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres de silicium -oxygène. Le talc est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les acides et les bases faibles. Il n'est ni explosif, ni inflammable. Malgré sa très faible réactivité chimique, le talc possède une affinité marquée pour certaines substances chimiques organiques, il est en fait organophile. Au-dessus de 900°C , le talc perd progressivement ses groupes hydroxyles, et au-dessus de 1050°C , il se recristallise sous différentes formes d'enstatite (silicate anhydre de magnésium). Le point de fusion du talc est de 1500°C .



Figures I.10. Représentation schématique d'un feuillet de talc.

N'oubliez pas que le talc a des propriétés physiques importantes comme la grande conductivité thermique, celle électrique faible et des propriétés d'adsorption.

Il a d'autres applications comme : les papiers, cosmétiques, céramiques, pharmaceutiques, Céramiques, réfractaires (Perez-Maqueda et al, 2005b ; Perez-Rodriguez et al, 2006).

Ce groupe contient aussi le pirophylite.

I.1.4.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile (CEC) est la quantité de cations qui peut être fixée à sa surface pour annuler sa charge structurale négative. Elle s'exprime en mole d'équivalents (m_{eq}) pour 100 grammes de matière sèche. Chaque type d'argile a un intervalle de valeur de la CEC (en $m_{eq}/100g$), exemple: Kaolinite : 3 à 10 ; Illite : 10 à 40 ; Smectite 80 à 120, vermiculite 120 à 200 (Eslinger et Peaver, 1988)...

Les minéraux argileux comme la vermiculite ont une grande capacité d'échange cationique (la vermiculite de notre étude est de 148 $m_{eq}/100g$). Ces matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants pour éliminer certains polluants essentiellement les métaux lourds comme le manganèse, le chrome, le cuivre....

La mesure de la CEC se fait par l'introduction de l'argile dans une solution contenant un cation avec une concentration connue. La différence entre la concentration initiale et finale du cation permet de déterminer la CEC. (Thomas et al, 1999) ont utilisé cette méthode en utilisant le cobaltihexamine comme cation échangeable pour la détermination de la CEC d'une montmorillonite.

(Malandrino et al, 2006) ont utilisé les cations : Ba^{+2} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ ... pour la détermination la CEC d'une argile naturelle.

I.1.4.2. Les zéolites

Une zéolite est un minéral aluminosilicatés hydratés. Il existe deux sortes de zéolites ; les zéolites naturelles et synthétiques. Les zéolites sont des matériaux cristallins et poreux, résultants de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent (Breck and Donald, 1974). Il existe plusieurs structures de zéolites qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- . En 2007 l'association internationale des zéolites référence 176 structures cristallines, la majorité de ces structures sont synthétisées. Les applications les plus usuelles des zéolites dans l'industrie sont : le séchage des gaz, les procédés de séparation, dans les procédés d'échange ionique tel que l'adoucissement de l'eau, dans les procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique et dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques ou minérales notamment les métaux lourds [Ates, 2014].

I.2. préparation et /ou modification des matériaux adsorbants (sonochimie, greffage, intercalation,.....)

I.2.1. Préparations et/ou modifications des oxydes (la silice et l'alumine)

Beaucoup des travaux ont été effectués sur la préparation ou modification de la silice. Li et al ont modifié une silice synthétique (SBA-15 préparé selon (Zhao et al, 1998)) par greffage d'un groupement imidazolium (Li et al, 2007). Le greffage a été réalisé sur deux étapes. Dans une première étape, le solvant (toluène) est d'abord chauffé à reflux avec la silice et 3-chloropropyltriéthoxysilane (CPTES) à 120 °C pendant 6 h. Cette étape a permis le greffage du CPTES sur la silice. Dans une deuxième étape la réaction réalisée est la substitution nucléophile entre le chlorure du groupement CPTES et le groupe imidazole. Cette étape a été réalisée dans l'acétonitrile à 72 °C pendant 48 h. Elle a permis d'obtenir le produit final (Imi-SBA-15) (figure I.10).

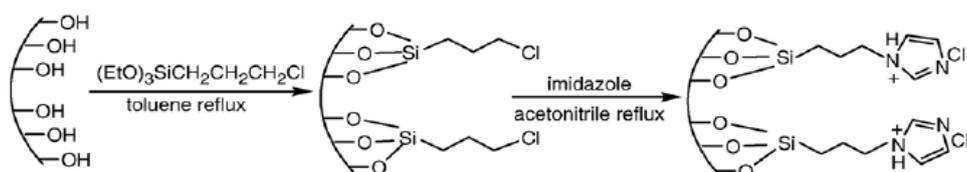


Figure I.11. Greffage d'un groupement imidazolium sur la silice (SBA-15) (Li et al, 2007).

L'étude par DRX, RMNC¹³, FT-IR, BET a confirmé le greffage.

Une autre silice a été préparée par la méthode sol-gel (Donatti et al, 2000). La taille, la formule et la porosité des particules obtenues dépendent des additifs ajoutés dans le milieu réactionnel. Le travail effectué par (Wang et al, 2000), repose sur l'effet d'addition du dimethyldiethoxysilane (DDS) à tetraethylorthosilicate (TEOS) pour obtenir la silice par la méthode sol-gel par variation du temps d'addition du DDS à des solutions de (TEOS + eau) avec différents rapports molaires H₂O/ TEOS. Les résultats obtenus montrent qu'à des rapports faibles, le produit obtenu est transparent et devient un gel, mais à des rapports élevés, il ya une précipitation des particules hydrophobiques. Les méthodes de caractérisation ont montrés différents morphologies et comportements thermique des silices obtenus. Le temps d'addition et surtout le retardement d'addition de DDS dans TEOS catalysé par un acide (par exemple acide chlorhydrique) (méthode de sol – gel) a différents effets avec différents rapports de TEOS dans l'eau. L'addition de DDS ne fait pas seulement l'hydrolyse de TEOS, qui résulté des gels, mais aussi une phase de séparation, des particules hydrophobique avec différent morphologies (analogues et sphériques), particulièrement avec des rapports élevés (le rapport =2). Avec de rapport moyen le résultant est gel. Mais l'addition de DDS plus tard résulte une phase de séparation (précipitation des particules hydrophobique). L'addition de DDS à la fin de méthode sol-gel, le gélification est rapide (dans le cas de rapport H₂O/Si-OR= 0.5). Cette étude est importante pour investigation de silice modifiée par silane organique.

La silice sphérique a été synthétisée avec l'ultrason (Enomoto et al, 1996). Des particules sphériques de silice ont été préparés en présence d'ultrason à différentes fréquences (20, 1740 et 4000kHz) et puissances (<25.4 W/cm²). Il est remarqué que la taille des sphères augmente avec l'augmentation de puissance d'ultrason, aussi à 20 kHz de sonification, les agglomérations entre les sphères ont été remarquées. Cette agglomération peut intervenir par les interactions entre les groupes silanols (-OH) à la surface des silices sphériques. Les sphères de silice sont préparées par la méthode StÖber (StÖber et al, 1968). Deux types de sphère ont été observés, type -a : la taille des particules (sphères) est environ 300 nm d'où le mélange précédent est soumis à l'action d'ultrason. Mais le type - b semble des particules moins de taille celle à type -a), n'oubliez pas que le mélange réactionnelle est faite en absence d'ultrason, environ 100 nm. Il est remarqué que la présence d'ultrason nous permet des agglomérations entre les sphères (voir la figure I.11. b).

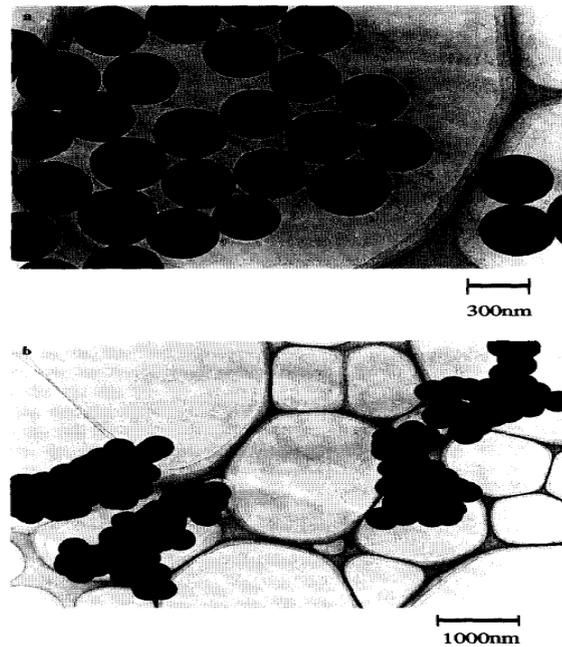


Figure I.12. Images des sphères de silice préparée (sans ultrason (a),
En présence d'ultrason (b)) (Enomoto et al, 1996).

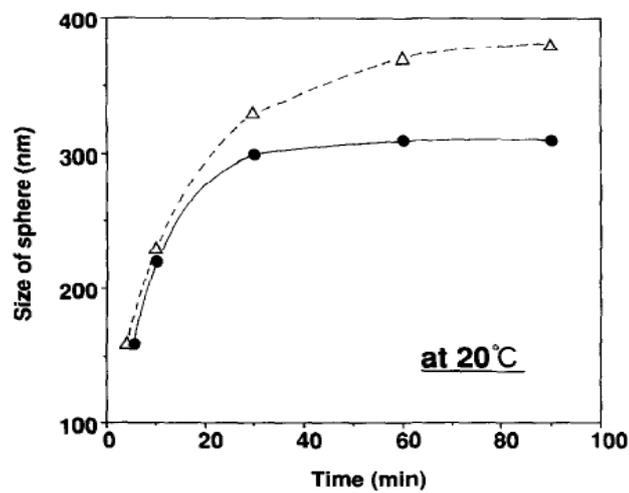


Figure I.13. Taille des Sphères en fonction du temps; (Δ) avec ultrason (20 kHz 25,4
W/cm²), (\bullet) sans ultrason (Enomoto et al, 1996)

L'agglomération est interprétée par les interactions entre les groupes silanols Si-OH des sphères de silice résultants des chaînes Si-O-Si.

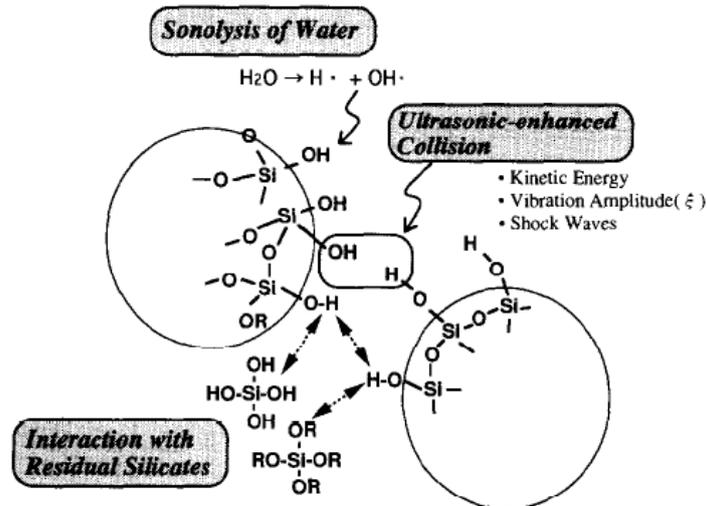


Figure I.14. Mécanisme d'interaction entre les particules de silice(Enomoto et al, 1996).

La technique de séchage a un effet important sur la morphologie de nanoparticules de silice préparée par méthode sol-gel (Rahman et al, 2008). L'effet des techniques de séchage sur la dispersion et l'agglomération des nanoparticules de silice préparées par méthode sol-gel (méthode de stÖber: les réactifs: TEOS + Et-OH + H₂O + NH₃) a été étudié en utilisant alcool-déshydratation (extraction chimique, AD), lyophiliser (méthode non-thermique, FD) et techniques à four de séchage (méthode thermique, OD). Les observations avec microscope optique ont montré que la dispersion avec la technique OD conduit à des agrégations des particules très denses (islands), mais avec AD les particules sont bien dispersées (pas d'agrégation). Les analyses avec MET (microscope électronique à transmission) ont montré que la plus part des nanoparticules de silice sont homogènes et bien dispersées dans la nature. La surface spécifique et la porosité ont été mesurées avec adsorption-désorption de nitrogène (BET à 77 K). La comparaison entre la surface spécifique expérimentale (S_{BET}) et théorique ($S_{\text{sphérique}}$) indique que l'agglomération des nanoparticules augmente comme suit : $\text{AD} < \text{FD} < \text{OD}$, d'où $S_{\text{sphérique}} = 6/\rho D$. La diminution du nombre de groupement de silanol est $\text{AD} > \text{FD} > \text{OD}$ et l'augmentation de la taille des pores (D_p) et le volume de pore (V_p) est la suivante : $\text{AD} < \text{FD} < \text{OD}$. Les résultats ont montré que l'eau est le responsable du phénomène d'agglomération. La nouvelle technique du séchage (AD) est simple et efficace, elle nous permet de produire des nanoparticules de silice avec une bonne dispersion et moins d'agglomérations.

Des travaux ont été effectués sur la préparation et /ou modification d'alumine. (Shojaie-Bahaabad et al, 2008) ont élaboré des nanoparticules d'alumine par une méthode sol-gel. Les

nano-poudre d'alumine peuvent être utilisés dans le domaine électronique, catalyseur et des applications à haute température, le nano-poudre de Al_2O_3 a été préparé par une méthode simple et moins chère (sol-gel) en utilisant une solution de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et la poudre d'aluminium (Al). Le rapport molaire optimal Al/ AlCl_3 de préparation nano alumine est 0,18 (à pH=3.2). Après hydrolyse le produit obtenu est un gel, qui a été séché et calciné avec différentes températures.

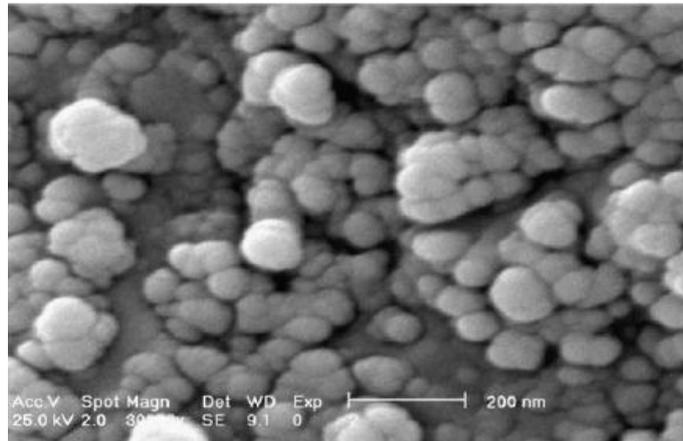


Figure I.15. Micrographie de poudre nano alumine par MEB après traitement à 1200 °C (Shojaie-Bahaabad et al, 2008).

La morphologie des particules a été analysée par MEB, et a montré que le gel calciné à 1100 °C résulte d'une formation de cristaux de poudre de nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, et a une distribution des tailles de particules entre 32 à 100 nm après un traitement à 1200 °C. La nature de nano alumine (α , β , γ) obtenue dépend des degrés de calcination.

L'irradiation ultrasonique peut influencer sur les particules d'alumine, comme l'étude réalisée par (Michael, 2000), où les particules d'alumine à haute pureté sont soumises à l'action d'ultrason dans l'eau distillée à 20 kHz. La fragmentation des particules d'alumine produit des particules fines (moins 1 μm de taille). Ces particules deviennent plus fines avec l'augmentation du temps de sonification et la puissance de l'ultrason utilisé.

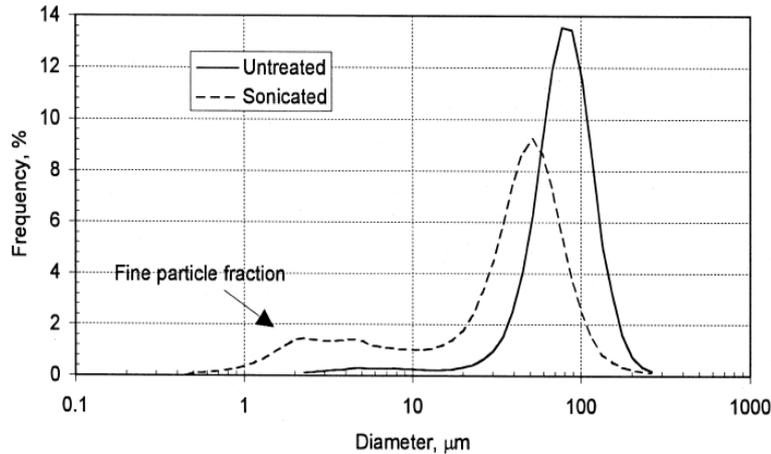


Figure I.16. Courbes granulométriques d'alumine pure et sonifiée (Michael, 2000).

Il est à remarquer que la couleur de la poudre d'alumine devient grise. La distribution de taille des particules est montrée dans la figure I.15. La taille des particules diminue avec l'augmentation de la puissance d'ultrason (figure I.16).

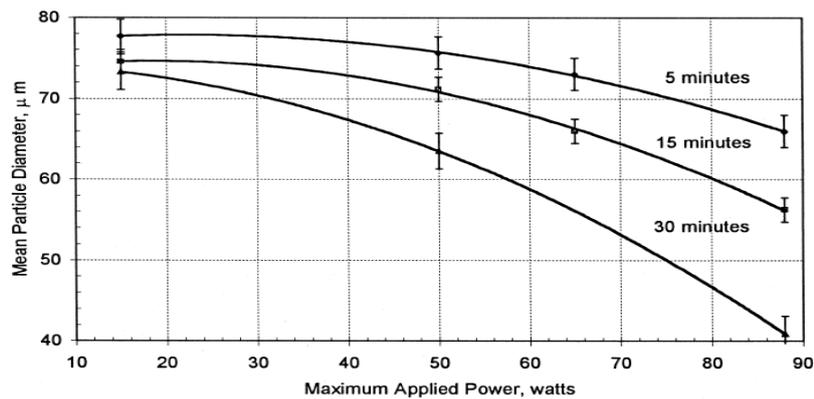


Figure I.17. Courbes illustrant l'influence de la puissance d'ultrason sur la taille des particules (Michael, 2000).

L'effet du temps de sonification est montré dans la figure I.17 avec une puissance de 88 W. On constate que la fraction des particules d'alumine augmente avec le temps de sonification. Les particules les plus fines ont une taille d'environ 2,050 à 4,1 μm.

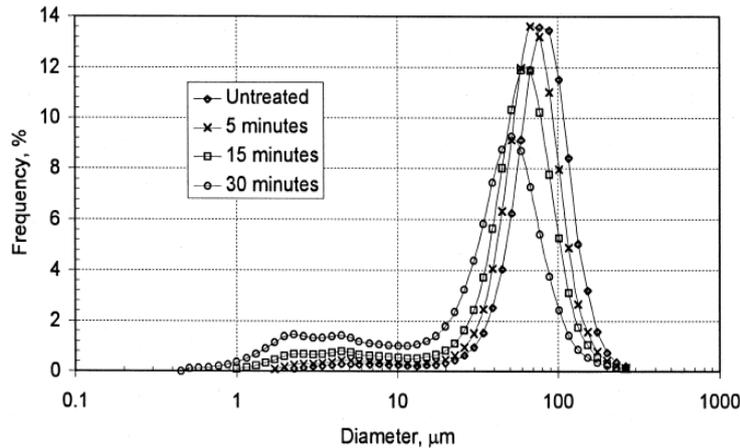


Figure I.18. Courbes granulométriques d'alumine pure et sonifiée à différents temps (Michael, 2000).

L'effet des différents rapports de poudre/eau en masse sur la fraction des particules a été étudié. Les rapports utilisés sont 0,0025, 0,025 et 0,25. Il est à remarquer, d'après la figure I.18 que le rapport qui permet d'avoir des particules plus fines est 0,25, donc on peut dire que l'effet de l'ultrason sur la taille des particules est plus efficace avec l'augmentation du rapport p/e, ceci est dû à la probabilité des chocs entre les particules, peu efficace dans les cas des rapports élevés, qui donne des particules plus fines.

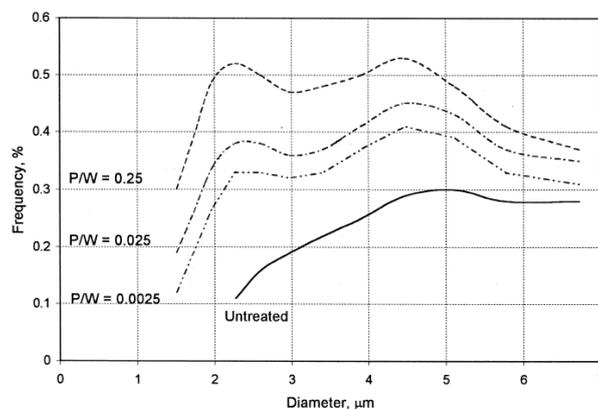


Figure I.19. Courbes illustrant l'influence de la concentration d'alumine sonifiée dans l'eau sur la taille des particules (Michael, 2000).

I.2.2. Préparation et/ou modification des aluminosilicates

I.2.2.1. Préparation des aluminosilicates

La méthode de préparation des aluminosilicates à partir des précurseurs de tetraethoxysilane (TEOS) et Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou triisopropylate d'aluminium ou

le tri-sec-butylate d'aluminium sont largement adaptés. Il s'agit d'utiliser comme source de (Si) et de (Al) pour différent rapport Si/Al (Ohashi et al, 2002). Plusieurs chercheurs ont travaillé sur la préparation et/ou modification des aluminosilicates, nous citons une étude sur ce domaine :

(Yanqiu Jiang et al, 2004) ont travaillé pour préparer des sphères creuses des composés aluminosilicatés (Si/Al). Ces sphères ont été préparés par la méthode sol-gel dans le microémulsion h/e/h (huile/eau/ huile) avec PEG (polyéthylène glycol) comme additive. les réactifs sont : nitrate d'aluminium , TEOS(tétra ethoxy silane), acide nitrique, éthanol, PEG, kérozene, monooléate de sorbitan et l'eau distillé , le rapport molaire optimale de réaction Al/Si/EtOH/HNO₃/H₂O a été 1:5:7:4:20. Les résultats de caractérisation montrent que les sphères obtenus après calcinations à 650 °C sont consistés une structure creuse avec une taille des sphères uniformes (environ 10µm) et une coque épaisse (environ 3µm). De plus, il est à observer beaucoup pores semblables dans les coques de sphères. Il est trouvé que la taille des pores aux coques des sphères est contrôlée par la longue de chaîne de PEG (la masse moléculaire de PEG dans le milieu de réaction) d'où la taille des pores à été augmentée avec l'augmentation de la masse moléculaire, ce phénomène à été illustré par les isothermes d'adsorption d'azote N₂ avec différentes masses moléculaires de PEG. Les sphères creuses exposées ont une meilleure stabilité thermique et ils gardent leur structure uniforme après les calcinations sous 650 °C pendant 8 h.

I.2.2.2. Modification des aluminosilictes (les argiles)

Plusieurs méthodes de traitement peuvent être utilisées pour modifier les argiles, dans le but d'augmenter la capacité d'adsorption du matériau adsorbant brut. Une argile brute a été modifiée par la cellulose pour obtenir une composite bio-polymérique [Kumar et al, 2012]. Une argile japonaise a été fonctionnalisée par des sels métalliques (FeCl₃, AlCl₃, CaCl₂, MgCl₂, and MnCl₂) [Ji et al, 2015]. Hexadecyl trimethyl ammonium est intercalé dans une argile rouge [Gładysz-Płaska et al, 2012], ces modifications donnent une amélioration importante de la capacité d'adsorption du chrome. Une argile a été activée par un traitement acide [Bhattacharyya and Gupta, 2006], cette modification donne une amélioration remarquable de la capacité d'adsorption du fer III. Dans un travail récent, une argile a été modifiée par le titane et imprégnée avec d'iode de potassium [Shen et al, 2015], cette modification donne une amélioration importante de la capacité d'adsorption du mercure. Dans cette étude bibliographique concernant les modifications des argiles nous nous sommes basés essentiellement sur la modification de la vermiculite.

I.2.2.2.1.Exfoliation thermique de vermiculite

Des chercheurs ont travaillé sur l'exfoliation thermique de la vermiculite, comme l'étude réalisée par (Kehal et al, 2010), si la vermiculite est soumise à un choc thermique (à 600 °C quelques minutes dans le four) les molécules d'eaux interfoliaires se trouvent évaporer et les feuillets sont écartés. Ce traitement conduit à des propriétés intéressantes comme: la diminution de la densité apparente, de la conductivité thermique et une augmentation du point de fusion (entre 1240–1430 °C), aussi une augmentation de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique ont été remarquées. Sans oublier que la vermiculite exfoliée ne semble pas d'un risque environnemental.

Elle a plusieurs applications dans divers domaines comme le traitement des eaux polluées par le bore, c'est une étude effectuée par (Kehal et al, 2010).

Elle a été utilisée dans la fabrication de matériaux nano-composite (Du et al, 2003), fabrication des joints de fermeture (Hoyes et al, 2007), fabrication des films minces inorganique (Ballard et al, 1983). La vermiculite commerciale à été exfoliée plus de huit fois en volume une fois chauffée rapidement aux températures élevées (Walker, 1961; Wada, 1973 a et b ; Friedman et al, 1994; Tomanec et al, 1997). Ceci produit des feuillets séparés en raison d'un dégagement explosif des molécules d'eaux interfoliaires, les feuillets se trouvent ainsi séparés, à cause de la pression. (Baumeister et Hahn, 1976; Obut et Girgin, 2002; Pérez-Maqueda et al, 2003 ; Hindman et al, 1994 ; Valaškova et al 3 ; Kehal et al, 2008) ont travaillé aussi sur l'exfoliation thermique de la vermiculite.

I.2.2.2.2.Exfoliation chimique de la vermiculite

Des études sur exfoliation chimiques de la vermiculite ont été effectuées. L'étude réalisé par (Walker et al, 1967), ou la vermiculite échangée par l'ion Li^+ a été exfoliée par intercalation d'ion alkyl ammonium dans un milieu aqueux. Cette intercalation et réhydratation ont conduit à minimiser les interactions électrostatiques et augmenter la distance entre les feuillets.

L'eau oxygénée a été adapté aussi pour exfoliation chimique de la vermiculite (Muromtsev et al, 1990). L'eau oxygénée est intercalée dans l'espace interfoliaire, sa décomposition génère du gaz d'oxygène et de l'eau à l'état vapeur ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}=\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}+\text{O}_{2(\text{g})}$) conduisant à la séparation des feuillets. La séparation des feuillets perturbe l'équilibre électrique existant entre les couches chargées négativement et aussi les cations interfoliaires.

Suite à la mise en solution de ces cations, des groupes hydroxyles sont émis pour assurer la neutralité électrique de la solution qui voit son pH augmenter (Obut et al, 2002).

I.2.2.2.3. Minimisations de la taille des particules de la vermiculite

L'obtention des matériaux adsorbants de moindre de taille est importante et intéressante en raison de ses applications diverses essentiellement l'industrie. Différentes méthodes ont été adaptés pour la préparation comme par méthodes mécaniques (ex: broyage, mouillage...) (Ballard et al, 1983 ; Pérez-Rodriguez et al, 2004; Teruhisa Hongo et al, 2012) et le traitement aux ultrasons.

Depuis quelques années, une activité de recherche a été développée dans le domaine de la sonochimie. La sonochimie peut être définie comme étant l'utilisation d'ultrasons dans le domaine de la chimie pour promouvoir des processus chimiques, physiques et mécaniques. L'introduction d'ultrasons dans un milieu liquide peut faire apparaître les phénomènes de cavitation acoustique avec création, croissance et implosion de bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique (Van Iersel, 2008; Mason, 1992; Santos et al, 2009). Quand un matériau solide a été soumis à une irradiation ultrasonique, il a été remarqué un effet d'ultrason soit physique ou bien chimique (Doktycz et Suslick.; Entezari et al, 1997). Ces effets de la cavitation dépendent également fortement de la nature des gaz dissous durant la sonification (Entezari et al, 1997 ; Rooze et al, 2013; Ogawa et al ,2002). Les propriétés de liquide semblent un facteur important sur les effets de cavitation comme : la pression de vapeur, la viscosité, la température de liquide sonifié et la puissance (intensité) ultrasonique (Van Iersel, 2008; Mason, 1992; Santos et al, 2009; Niemczewski, 2007). Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées (des milliers de degré de Kelvin et de centaines d'atmosphère respectivement), au stade final de leur implosion, c'est pour ça qu'il faut mettre en place un système de refroidissement dans les réacteurs à ultrasons. Si durant leur évolution, les bulles de cavitation rencontrent une surface solide, elles implosent sur cette surface en formant des microjets de liquide très violents (100 m/s) qui décapent la surface solide. Les ultrasons produisent les effets suivants : création de radicaux libres, destruction de micro organismes, pyrolyse des molécules vaporisées.

Beaucoup de chercheurs ont travaillé sur la sonification de vermiculite comme (Pérez-Maqueda et al, 2004; Nguyen et al, 2013; Pérez-Maqueda et al, 2001; Wiewiora et al, 2003; Jimenez de Haro et al, 2004; Poyato et al, 2009; Perez-Rodriguez et al, 2002; Pérez-Maqueda et al, 2005; Reinholdt et al, 2013).

Généralement l'utilisation d'ultrason est meilleure que le broyage comme trouvé par (Pérez-Rodriguez et al, 2007), l'ultrason permet d'avoir des nano-particules de pyrophyllite plus fines que le broyage, aussi ce dernier dégrade la structure du matériau primaire. (Teruhisa Hongo et al, 2012) ont travaillé sur la minimisation des particules de la vermiculite par broyage moderne (vibration milling) (HEIKO, TI-100) pendant des temps variables. Les échantillons traités ont été caractérisés par: DRX, FE-SEM (Field émission scanning electron microscopy), N₂-adsorption, FT-IR et ²⁹Si-MAS NMR. Ce traitement a conduit à une réduction de taille des particules, augmentation importante de la surface spécifique et une amélioration considérable de l'adsorption des ions pb²⁺ en solution aqueuse.

Pour la vermiculite la réduction de la taille des particules par traitement mécanique reste parmi les méthodes les plus simples (Pérez-Maqueda et al, 2004), il a été trouvé qu'après 2 minutes de broyage la taille des particules de vermiculite (Santa Olalla, Spain 2.5 cm de taille) devient 40 µm, mais le broyage agressif et progressif permet de dégrader la structure de vermiculite. (Pérez-Maqueda et al, 2001) ont observé la réduction des plaquettes (lamelles) de vermiculite centimétriques aux particules micrométriques ayant 15,5 µm de taille moyenne, après 10 h de sonification dans H₂O₂ ,15%.

Des particules submicroniques ont été obtenues (0,7µm de taille moyenne) après 80 heures de sonification (Perez-Rodriguez et al, 2002). Mais l'augmentation de temps de sonification résulte des agrégations (Wiewiora et al, 2003; Poyato et al, 2009; Nguyen et al, 2013).

La méthode appropriée pour obtention des nanoparticules sans dénaturation des propriétés physiques ou chimiques du matériau est l'irradiation ultrasonique (traitement aux ultrasons).

La diffusion des ondes acoustiques dans la suspension des matériaux adsorbants (argile, oxyde..) dans des liquides (eau distillée, eau oxygénée, alcool.....), jusqu'à l'implosion des bulles formés, génère des effets physiques conduisant à la fragmentation des particules et produisant des particules plus fines (Doktycz et al, 1990). Généralement à basse fréquence l'ultrason (20–100 kHz) a un effet physique sur les matériaux adsorbants sans modification des structures chimiques (voir la troisième chapitre de la thèse), par contre des fréquences élevées (>100kHz) conduisent uniquement à des effets chimiques.

(Hinds et al, 1996) sont parmi les chercheurs qui ont étudié l'irradiation ultrasonique de suspension vermiculite –eau, il a été trouvé que la taille des particules atteint 1,7 µm après 25minutes de traitement à 50Watt de puissance.

En 2001 (Pérez-Maqueda et al, 2001), la vermiculite étudiée est Mg-vermiculite (Santa Olalla, Spain, la longueur de lamelle est 2.5cm et l'épaisseur est de 0.5cm), après traitement ultrasonique dans l'eau oxygénée diluée (15%) pendant 10h à 20kHz, la taille moyenne de

lamelle devient $15.5\mu\text{m}$. (Nguyen et al, 2013) ont travaillé sur la préparation de K-vermiculite micrométrique et submicronique par traitement de vermiculite exfoliée thermiquement aux ultrasons pendant des durées inférieure à 12 heures en suspension aqueuse ou l'eau oxygénée. Les résultats de caractérisation montrent que l'ultrason à 20Khz conduit à des minimisations de tailles des particules, aussi la suspension dans l'eau oxygénée donne des particules plus fines que la suspension aqueuse. Ce résultat a été trouvé aussi par (Kehal et al, 2010).

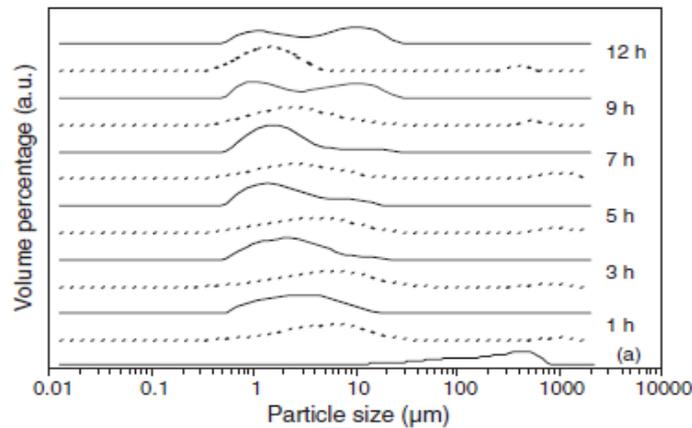


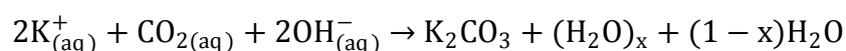
Figure I.20. Courbes granulométriques de vermiculite exfoliée a), et traitées aux US: dans l'eau (lignes non-continues), dans l'eau oxygénée (continues) (Nguyen et al, 2013).

D'après ces courbes granulométriques, il a été remarqué qu'après 7h de traitement l'apparition des agrégations entre les particules. Cette réduction conduit à une augmentation de la surface spécifique mais les agrégations la diminuent.

Tableau I.1 : Variation de surface spécifique de vermiculite en fonction du temps de sonification (Nguyen et al, 2013).

Sonication time (h)	Solution	0	1	3	5	7	9	12
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	H_2O_2	7.1	19.2	18.1	30.2	28.4	27.5	20.0

Les spectres infrarouge sont très similaires sauf l'apparition un pic vers 1380 cm^{-1} lié à la présence des anions carbonates CO_3^{2-} qui apparaissent lors de la dissolution du gaz CO_2 durant le traitement dans l'eau oxygénée comme elle a été interprété par (Nguyen et al, 2013).



Le gaz CO_2 peut interagir avec le cation interfoliaire (K^+) en milieu basique, puisque durant l'ultrason il a été remarqué que le pH de suspension augmenté due à la présence des OH^- formés durant les traitements (Kehal et al, 2010; Muromtsev et al, 1990; Obut et al, 2002).

I.2.2.2.4. Greffage de vermiculite

Des travaux ont été effectués sur le greffage de vermiculite par différents groupements chimiques et différentes méthodes ont été utilisées, comme le travail réalisé par (Sari et al, 2013) pour préparer la vermiculite greffée par l'oxyde de manganèse en utilisant MnCl_2 et NaOH comme réactifs selon la méthode de Moore (Moore et al, 1973). Le produit a été caractérisé par différentes méthodes comme BET, la surface spécifique de vermiculite brute (RV) passe de $0,82 \text{ m}^2/\text{g}$ à $8,42 \text{ m}^2/\text{g}$ après sa modification (Mn-V) (un multiple de 10 fois), ce résultat est très intéressant dans le domaine d'adsorption qui est interprété par le changement de la porosité durant la modification. Aussi les spectres infrarouges confirment cette modification, des shifts des bandes H-O-H, Si-OH and Al-OH apparaissent après la modification. Ainsi, deux nouvelles bandes de vibration d'élongation sont apparues à 1455 et 991 cm^{-1} attribués au Mn-O et Mn-O-Mn. Ces résultats montrent que les particules de MnO_2 ont été greffées à la surface de vermiculite. Les mêmes résultats trouvés dans la modification de diatomite (Sari et al, 2012; Khraisheh et al, 2004) et la modification de bentonite par MnO_2 (Eren et al, 2009).

N-méthyl-D-glucamine peut être greffé sur la surface de vermiculite comme le travail réalisé par (Mohamed kehal, thèse d'Etat, 2008), l'objectif était de greffer la N-méthyl-D-glucamine sur les groupements -OH des bords des feuillets et d'augmenter le nombre d' -OH. La vermiculite utilisée est exfoliée thermiquement puis chlorée à l'aide de SOCl_2 dans un système reflux à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h sous atmosphère d'Argon. L'argile chlorée, réagit ensuite avec la N-méthyl-D-glucamine. Le matériau obtenu a été lavé avec le tétrahydrofurane (THF) pendant une nuit puis filtré et séché sous vide. La vermiculite chlorée a été ensuite traitée avec une solution aqueuse de N-méthyl-D-glucamine à reflux ($T=70 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 24 h. À la fin, le matériau est lavé quatre fois avec l'eau UHQ. Pour caractériser le greffage de cette molécule, l'infrarouge à réflectance diffuse (DRIFT) a été utilisé qui confirme la présence des pics liés aux fonctions de NMDG.

Le groupement silane peut être greffé sur la vermiculite (silane grafting) comme l'étude réalisée par (Fernández et al, 2013), le composé greffé est le glycidoxypropyl triméthoxysilane pour préparer les nanocomposites de vermiculite. Donc généralement le greffage des argiles est effectué sur les groupements -OH situés aux bords des feuillets. En utilisant cette approche, une liaison covalente peut être réalisée par réaction entre les groupes d'hydroxyle et la molécule proportionnée, l'organoalkoxysilane peut être greffé aussi à la surface de vermiculite. L'hydrolyse des groupes alkoxy rapporte dans les groupes de silanol

qui réagissent avec les groupes extérieurs de l'argile. Les molécules de silane peuvent se greffer aux bords externes cassés des feuillets cristallins d'argile, restant l'espacement basal (d_{spacing}) sans changement.

La vermiculite modifiée par éthylamine avec une grande surface spécifique et excellente structure poreux a été préparé par Long et al (Long et al, 2014).

Une étude récente réalisée par (Santos et al, 2016) sur la vermiculite après silylation. Elle a été greffée par un liquide ionique (imidazolium) avec une substitution nucléophile du liquide ionique avec le chlore (Figure I-20).

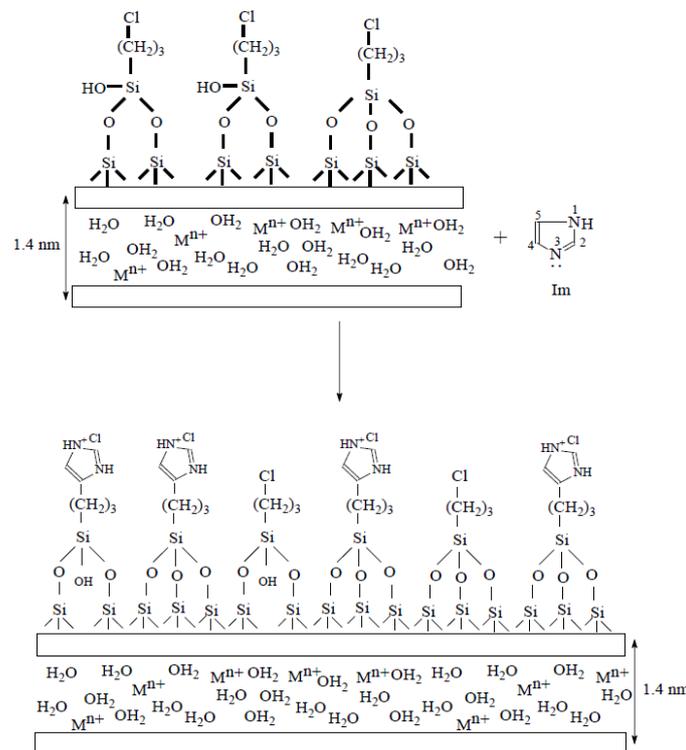


Figure I.21. Schéma illustrant le mécanisme de greffage.

M^{n+} : le cation interfoliaire (Santos et al, 2016).

I.2.2.2.5. Traitement de la vermiculite en milieu acide

Le traitement de la vermiculite par l'acide chlorhydrique donne des particules de silice nano-feuillets. La vermiculite a été traitée préalablement avec de l'acide chlorhydrique selon un brevet cité par (Rittler et al, 1990). Dans un bécher de polypropylène (1L) contenant 800mL d'une solution de HCl (2M), 25 g de la vermiculite brute a été ajoutée à température ambiante. Le résultat (boue) est mis sous agitation magnétique pendant 12 h. Le produit a été séparé par filtration puis lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du filtrat ait eu une valeur 7,0. Après lavage, les nano-feuillets de silices obtenues ont été stockés

comme suspension aqueuse pour usage supplémentaire. Une partie de la suspension aqueuse a été séchée et la poudre blanche obtenue a été employée pour l'analyse et la caractérisation. Les résultats DRX montrent que le traitement acide de vermiculite endommage la structure cristalline.

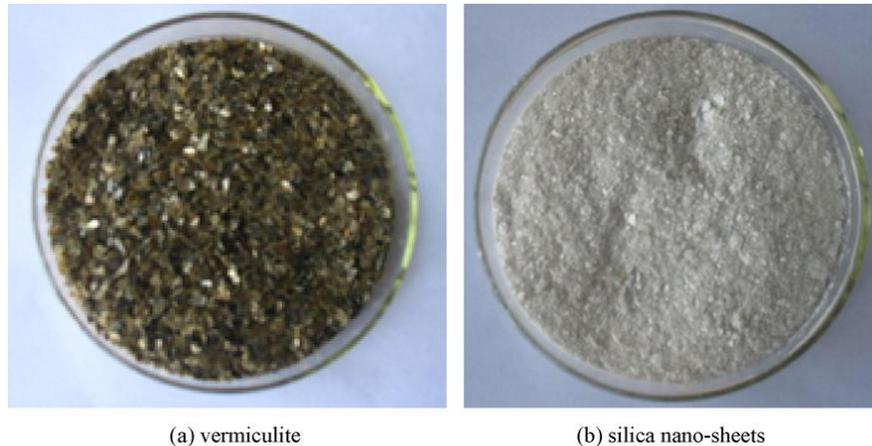


Figure I.22. Photos de (a) vermiculite et (b) silice nano-feuillets.

Dans une étude récente réalisée par (Santos et al, 2016) et mentionnée précédemment, concerne la vermiculite avant le greffage, elle a été traitée par l'acide nitrique pour augmenter les sites silanol (Si-OH) situés aux bords des feuillets mais endommage la structure cristalline de la vermiculite (Komadel et Madejová, 2013).

I.2.2.2.6. Modifications du talc

On s'intéresse à la minimisation de la taille des particules du talc. Des travaux ont été réalisés pour obtenir des particules de talc ultra fine, par des traitements mécaniques et chimiques, comme l'étude de (Yang et al, 2006) qui ont préparé du talc poreux avec un diamètre des pores environ 1,2-5,5 nm par un traitement mécano-chimique suivi par lavage avec un acide à 80 °C. (Sanchez-Soto et al, 1997) ont travaillé sur la minimisation des particules du talc par broyage mais cette méthode conduit à la dégradation de la structure cristalline et modification de la surface du talc.

Dernièrement, l'irradiation ultrasonique semble une méthode alternative pour obtenir des particules ultra fines. Comme le travail réalisé par (Pérez-Maqueda et al, 2005), des particules submicroniques de talc ont été préparées par traitement aux ultrasons. Les résultats de caractérisation illustrent une diminution de la taille des particules et la conservation de la structure cristalline des matériaux originaux. Aussi la surface spécifique a augmenté pour les matériaux traités.

(Jamil et al, 2011) ont travaillé sur traitement de talc aux ultrasons (30Khz) dans l'eau (milieu neutre) et en milieu acide pendant plus de 100h et 40h respectivement, ce traitement conduit à délamination et réduction de taille des particules. La densité apparente des matériaux traités en milieux acide a été réduite à 1.64g/cm^3 . Les spectres infrarouges de matériaux traité ont montrés que l'intensité des bandes de vibrations d'élongation de Mg-OH et -OH est réduit en raison de perte de magnésium dans la solution, même résultat a été trouvé par (Jamil et al, 2010) qui ont trouvé que le magnésium dissous en milieu acide sous ultrason selon cette équation:



I.2.3.préparation des nanoparticules

Une nanoparticule est un montage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une de ses dimensions est de taille nanométrique. D'un point de vue dimensionnel, les nanoparticules se situent entre la matière dite macroscopique et l'échelle atomique ou moléculaire (Couchman, 1979).

Les propriétés de la matière changent lorsque la taille de ses particules se rapproche du nanomètre. Ceci est dû en partie au fait que la surface d'un matériau joue un rôle de plus en plus grand dans ses propriétés physiques lorsque sa taille décroît; alors que le nombre d'atomes appartenant à la surface est négligeable dans le cas d'un matériau macroscopique, pour un objet nanométrique, la fraction des atomes appartenant à la surface est loin d'être négligeable.

Entre autres, on peut noter que :

- 1- la température de fusion d'un corps pur de taille macroscopique est identique à sa température de solidification (0°C pour l'eau par exemple). Pour une nanoparticule, ceci plus vrai et le matériau présente une hystérésis centrée autour de la température de transition de phase du corps pur macroscopique, cette hystérésis dépend de la taille de la nanoparticule (Miao, 2005).
- 2- la dureté d'un matériau macroscopique n'est pas la même que celle du même matériau nanométrique.
- 3- la dynamique de l'interaction entre les électrons d'une nanoparticule et les modes de vibration de son réseau cristallin (phonons) dépend drastiquement de la taille de la nanoparticule (Arbouet, 2003).
- 4- la densité apparente d'une nanoparticule est moins des corps de taille macroscopique.

Les nanoparticules sont principalement synthétisées selon quatre grandes approches :

- En phase gazeuse.
- Par déposition de vapeurs.
- Par sonochimie des solutions.
- Par broyage spécifique (puisque le broyage manuel ne donne pas les nanoparticules).

On cite un travail réalisé par (Pérez-Rodriguez et al, 2007) pour préparer de nanoparticules d'aluminosilicate (pyrophyllite) par deux méthodes : la première méthode repose sur l'utilisation des traitements aux ultrasons pour préparation de nanoparticules pyrophyllite ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). L'effet de temps de sonification sur la taille des particules obtenues a été étudié. Les échantillons étudiés sont caractérisés pour connaître la surface spécifique, la distribution des tailles des particules, la morphologie des particules, les épaisseurs des particules et la modification des structures. Ils ont obtenues une surface spécifique maximale des particules ($80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) après 20 h de sonification. Les analyses de taille des particules montrent que la taille des particules diminue avec l'augmentation de temps de sonification. Les particules de pyrophyllite ont gardé leur structure cristalline après les traitements aux ultrasons. Les résultats de traitement aux ultrasons nous permettent une étude comparative avec le broyage mécanique, c'est la deuxième méthode. Cette étude comparative montre que le traitement aux ultrasons produit des particules plus fines et une grande surface spécifique que le broyage mécanique. En plus, le broyage produit une structure dégradée et une morphologie déformée. Les mesures de surface spécifique montrent la variation de surface spécifique (s.s) de pyrophyllite traitée aux ultrasons et broyée, l'ultrason produit une augmentation considérable de surface spécifique avec des temps de traitements entre 0 et 20 h. Le broyage longtemps ne produit pas une augmentation considérable de s.s, il produit une augmentation maximale de s.s environ $52,8\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ après 2 min de broyage, après ce temps la s.s diminue. La granulométrie laser nous permet la distribution de taille de particules, nous pouvons dire que le traitement de pyrophyllite aux ultrasons permet des particules les plus fines que le broyage (tous les échantillons ont une distribution bimodal).

Le traitement de pyrophyllite aux ultrasons donne des particules sous forme de feuillets, en plus la taille des particules est plus faible que les échantillons broyés et non traités aux ultrasons, mais l'agrégation des particules est la raison de diminution de la surface spécifique. Le broyage permet une structure amorphe et ce fait par pénétration des déchets dans le cristal de pyrophyllite pendant le broyage, puisque dans le début de broyage permet des feuillets et des particules fines qui autorisent la pénétration des déchets qui résultent une augmentation de s.s. après ça le phénomène de l'agglomération est le responsable de diminution de s.s. Le traitement aux ultrasons permet une structure cristalline. En fin, on peut

dire que pour obtenir de nano-pyrophyllite. C'est mieux que nous adoptions le traitement aux ultrasons que le broyage mécanique.

I.3.Aperçu théorique sur le phénomène d'adsorption

I.3.1.Définition de phénomène d'adsorption

L'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libre (l'adsorbat) avec une surface de matériau (l'adsorbant) d'une manière plus ou moins réversible (Simonot-Grmge, 2001).

I.3.2.Les types d'adsorptions

Si l'adsorbat est adsorbé sur l'adsorbant, la nature de ce phénomène lié à la nature des interactions entre elles. On distingue les types d'adsorption suivants:

I.3.2.1.L'adsorption physique (physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont des forces électrostatiques appelant des forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par:

- l'énergie de cette force est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas de formation de liaison chimique.
- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide (cinétique d'adsorption rapide).
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- la diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.

I.3.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption qui résulte des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc création et de rupture de liaisons chimiques (covalent,..) entre les fonctions chimiques d'adsorbat et les sites d'adsorption de l'adsorbant (acides, bases,...).

Ce type d'adsorption se caractérise généralement par une cinétique d'adsorption lente comparaison à l'adsorption physique, la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température (effet positif), la non réversibilité (la rupture des liaisons chimiques est difficile), l'énergie d'interaction est forte (40 à 400 KJ), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, puisqu'il y a une formation de liaisons chimiques.

I.3.3.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est la quantité maximale (généralement en masse) d'adsorbat (si l'adsorption atteint à l'équilibre) adsorbée par unité de masse d'adsorbant dans les conditions thermodynamiques de l'expérience (température, pression).

Généralement, plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption. Pour l'adsorbat c'est la concentration initiale, volume des molécules, solubilité dans l'eau..., et pour l'adsorbant c'est la surface spécifique, structure et type des particules constitutives...).

La relation de la capacité d'adsorption est:

$Q = \frac{x}{m}$. Où: x: quantité (masse) de l'adsorbat adsorbée à la surface de l'adsorbant (mg), m: masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

I.3.4.Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration résiduelle d'adsorbat dans la solution aqueuse, jusqu'à équilibre d'adsorption, s'appelle isotherme d'adsorption. Point à point on obtient une courbe à partir des résultats d'essais obtenue à température constante (T= constante). Si Q est la capacité d'adsorption de l'adsorbant, on a : $Q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$ (mg/g), avec C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et résiduelle (à l'équilibre) du soluté e, m: la masse d'adsorbant utilisé, V: le volume de suspension et $C_0 - C_e = C_{ads}$ étant la concentration adsorbée sur l'adsorbant.

On obtient plusieurs modèles des isothermes d'adsorption selon la nature d'adsorption (physique, chimique, monocouche, multicouche...), chaque modèle peut se modéliser par une relation et sont définies ci-après (Slejko et Dekker, 1985).

Elles permettent essentiellement :

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

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

I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, comme (Giles et al, 1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de (Hinz, 2001) et plus récemment de (Limousin et al, 2007) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes des isothermes, ces auteurs distinguent quatre types principales qui sont représentées sur la (figure I.22):

I.3.5.1. Isotherme de classe C

La forme « C », dite de « partition constante », juste est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant (Limousin et al, 2007). Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption des colorants sur les argiles.

I.3.5.2. Isotherme de classe L

La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente (Limousin et al, 2007). L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante et est maximale. Le type L, montre l'affinité relativement élevé entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est le type L le plus commun et est identifié par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

I.3.5.3. Isotherme de classe H

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et est très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

I.3.5.4. Isotherme de classe S

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches

supplémentaires devient favorisée; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) (Yaacoubi et al, 1991). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

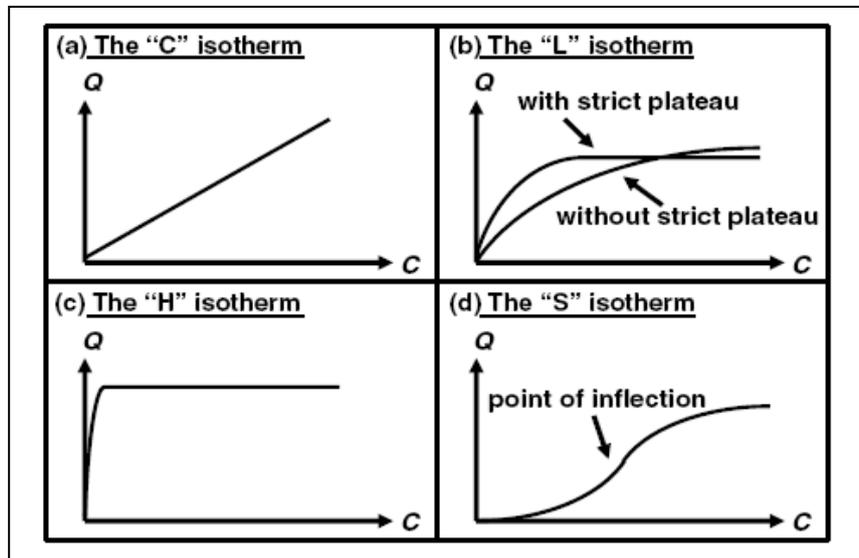


Figure I.23. Les quatre types d'isothermes (d'après Giles, 1974).

I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isotherme d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre Q_e et C_e (Volesky, 2003) ceux largement utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.3.6.1. Modèle de Langmuir

Pour dire qu'une isotherme suit le modèle de Langmuir il faut que (Weber et al, 1991):

- l'adsorption est une monocouche (une seule couche).
- chaque site d'adsorption prend une seule molécule de soluté.
- la nature d'adsorption (chimique, physique, échange.....) de chaque site est identique et il n'y a pas d'interactions entre particules adsorbées sur ces sites.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;

La relation de Langmuir est décrite comme suivant:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_L \cdot C_e)}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où:

Q_{\max} : la quantité maximale adsorbée sur le matériau (mg/g), c'est la capacité maximale d'adsorption, K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption.

La linéarisation de cette fonction donne: $\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \times K_L}\right) \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$.

Donc la fonction $1/Q_e=f(1/C_e)$ est une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max} \times K_L}$ et d'ordonnée à l'origine: $\frac{1}{Q_{\max}}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre Q_{\max} et K_L .

I.3.6.2. Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich est décrite par:

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support (capacité d'adsorption relative), $\frac{1}{n}$:

L'affinité du soluté pour l'adsorbant. La linéarisation conduit à l'équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

La fonction $\ln Q_e=f(\ln C_e)$ est linéaire de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine

$\ln K_f$. D'après cette relation, on peut dire qu'il n'y a pas de limite supérieure pour l'adsorption, c'est une adsorption en multicouche, mais elle n'est pas pratique dans les solutions riches en polluants.

I.3.6.3. Modèle de Langmuir- Freundlich

Le modèle de Langmuir- Freundlich est une combinaison des équations de Langmuir et Freundlich qui est utilisé pour les surfaces hétérogènes (Yao, 2000).

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{(K_{lf} \cdot C_e)^n}{1 + (K_{lf} \cdot C_e)^n}$$

Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹), K_{lf} est la constante de Langmuir-Freundlich (L⁻¹.mg), Q_{\max} est la quantité maximale adsorbée en mg.g⁻¹, qui correspond à la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant) et n est l'exposant de Langmuir-Freundlich.

Si $n=1$, ce modèle devient celui de Langmuir.

I.3.6.4. Modèle d'Elovitch

Cette relation d'Elovitch n'est pas comme celle de Langmuir puisque l'adsorption s'effectue dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des

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

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = K \times C_e \times e^{-\frac{Q_e}{Q_{\max}}}$$

La linéarisation de cette équation donne:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \ln(K \times Q_{\max}) - Q_e \times \left(\frac{1}{Q_{\max}}\right).$$

La fonction $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f(Q_e)$ est linéaire avec une droite de pente $-\frac{1}{Q_{\max}}$ et ordonnée à l'origine $\ln(K \times Q_{\max})$.

I.3.6.5. Modèle de Dubinin et Radushkevich

Les isothermes d'adsorption de type D.R (Dubinin et al, 1947) ont pour équation générale :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - k\varepsilon^2$$

- ε : potentiel de Polanyi = $RT \ln\left[1 + \left(\frac{1}{C_e}\right)\right]$
- C_e : Concentration d'équilibre d'adsorbant dans la solution (mg.L^{-1}).
- Q_e : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}).
- Q_{\max} : Capacité d'adsorption (mg. g^{-1}).
- R : Constante des gaz parfaits ($8,314.10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1}\text{K}^{-1}$).
- T : Température (K).

L'équation $\ln Q_e = f(\varepsilon^2)$ est linéaire, de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln X_m$. La constante k est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption: $E = -2k^{-0.5}$.

La valeur d'énergie d'adsorption (E) nous permet de connaître le type d'adsorption: entre 8 kJ.mole^{-1} et 16 kJ.mole^{-1} , l'adsorption est expliquée par l'échange d'ions (Mahramanlioğlu et al, 2002), comme trouvé par (Sarı et al, 2013) sur l'adsorption d'argent par Mn-vermiculite où l'énergie d'adsorption trouvée $E=9.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il est admis que pour $E < 8 \text{ kJ.mole}^{-1}$ l'adsorption correspond à une physisorption (Singh, 2005).

I.3.7. Caractérisation thermodynamique de l'adsorption

En thermodynamique, d'une façon générale une variation ou transformation d'état d'un système (physique ou chimique) conduit à une variation de l'énergie libre de Gibbs (G).

$\Delta G = G_f - G_i$, (G_f , G_i sont l'enthalpie libre de l'état final et enthalpie libre de l'état initial respectivement).

D'après la troisième loi de la thermodynamique il y a une relation entre ΔG et ΔH (variation enthalpique), ΔS (variation entropique) et la température dans un système s'il subit une transformation ou réaction soit physique ou chimique : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

À pression constante le système thermodynamique se transforme toujours, spontanément, vers un niveau énergétique plus bas pour sa stabilité. Donc ΔG sera négatif.

Dans le domaine d'adsorption il y a une réaction d'adsorbat sur une surface d'adsorbant, l'énergie de Gibbs est composée de deux variations des fonctions enthalpique (ΔH) et entropique (ΔS). La détermination de ΔH et ΔS d'adsorption, surtout ΔH est importante surtout qu'elle peut être soit $\Delta H < 0$ (exothermique) ou $\Delta H > 0$ (endothermique) (Ramesh et al, 2005).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$$

ΔH (kJ.mol⁻¹) : variation d'enthalpie.

ΔS (J .K⁻¹.mol⁻¹) : variation d'entropie.

La valeur de la chaleur d'adsorption ΔH est l'épreuve qui permet de distinguer le type d'adsorption (soit de type physique ou chimique).

I.3.7.1. Modélisation pour évaluer ΔH , ΔS et ΔG d'adsorption

D'après Vant'Hoff, ΔG s'écrit comme suit:

$\Delta G = -RT \ln K$ (Khan et al, 1995), nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (Laidler et al, 1999):

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\text{Donc : } \Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

Où: K: constante de distribution de sorption, R : constante des gaz parfaits 8, 31447 J. mol⁻¹.K⁻¹, T: température (K).

Le coefficient de distribution de sorption (taux de couverture), $K = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e}$ est défini comme étant le rapport de la concentration de polluant adsorbé Q_{ads} (mg.g⁻¹) sur la concentration du polluant résiduelle à l'équilibre en solution C_e (mg.L⁻¹) (Khan et al, 1995).

Le tracé de la droite $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine).

(Sari et al, 2013) ont étudiés la thermodynamique d'adsorption de l'argent sur Mn-Vermiculite, ils ont trouvé que $\Delta G < 0$, ce qui indique la spontanéité d'adsorption, aussi: $\Delta H = -35.9 \text{ kJ/mol} < 0$ et que cette adsorption est exothermique.

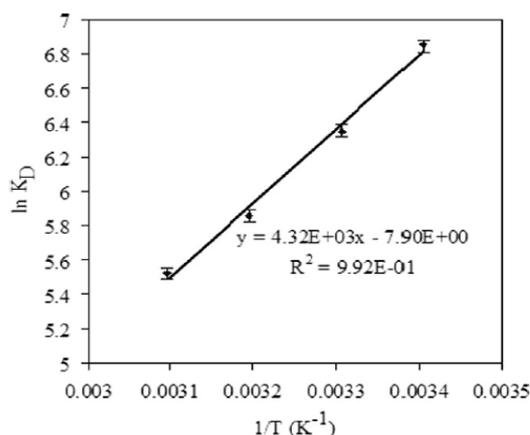


Figure I.24. Modélisation pour évaluer ΔG , ΔH et ΔS d'adsorption des cations Ag^+ sur Mn-Vermiculite (Sarı et al, 2013).

I.3.8.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

D'une façon générale l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs liés à l'adsorbant ou à l'adsorbat telle que décrits ci-après :

I.3.8.1. Surface spécifique

L'adsorption est toujours proportionnelle à la surface spécifique d'un matériau adsorbant (Edeline, 1998). L'adsorption est liée aussi à la surface externe et la taille des particules puisque l'adsorbant est en contact avec la surface externe. D'autre part, les particules plus petites présentent une grande surface spécifique. Plusieurs chercheurs ont montré cette règle. Comme elle a été trouvée par (Kehal et al, 2010), ou la vermiculite brute a été traitée aux ultrasons dans l'eau et l'eau oxygénée, les particules deviennent plus petites ce qui signifie que la surface spécifique augmente, même le nombre de site actif (groupements $-\text{OH}$) augmente en utilisant la méthode de Gran (Duc et al, 2005). Pour la vermiculite brute le nombre était de $0,038 \text{ mmol.g}^{-1}$, il devient $0,117 \text{ mmol.g}^{-1}$ après 10h de traitement dans l'eau et $0,112 \text{ mmol.g}^{-1}$ après 1h dans l'eau oxygénée. D'après les isothermes d'adsorption la quantité de bore adsorbé sur les matériaux traités est plus grande que pour la brute.

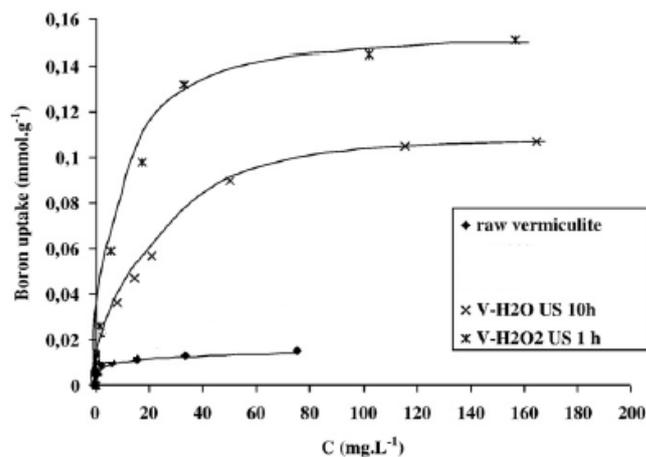


Figure I.25. Isothermes d'adsorption de bore sur la vermiculite brute et ses produits traités (Kehal et al, 2010).

(Belaib, 2006), a travaillé sur deux types de gel de silice adaptés pour éliminer le cuivre en solution aqueuse. Afin d'évaluer cette influence, ces types ont des diamètres moyens maximaux de 230 et 150 μm , respectivement. Même pour une petite différence dans les diamètres, des différences appréciables ont été notées pour les capacités respectives. La rétention augmente quand le diamètre diminue, puisque la surface spécifique de l'adsorbant augmente, quand la taille des particules est plus petite. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide et fait augmenter sa porosité totale (Masschelein, 1996), par exfoliation chimique, thermique, ou irradiation ultrasonique.....

I.3.8.2. Porosité

Pour les matériaux adsorbants poreux, généralement de nature oxydes, charbons activés et argiles. La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. (Ubago-Perez et al, 2006). La taille des pores a un effet direct sur la surface spécifique, si la taille des pores des matériaux adsorbants augmente la surface spécifique augmente.

I.3.8.3. Nature de l'adsorbat

L'adsorbat a aussi des influences considérables sur le rendement (pourcentage) d'adsorption et surtout l'affinité des groupements chimiques vis-à-vis de l'adsorbant, la solubilité dans le solvant, s'il est plus soluble, il peut être un bon adsorbat, ceci d'après la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et al, 2002): "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée".

I.3.8.4. Facteur pH

Le pH est un facteur très important qui a un effet sur les caractéristiques de l'adsorption.

Généralement, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles mais à condition que l'adsorbat soit acide (Masschelein, 1996). Comme il est trouvé par (Delphin et al, 2012), où à pH faibles <3, donnent de meilleures retentions de chrome(VI) par vermiculite exfoliée. Mais des fois le meilleur milieu pour l'adsorption c'est basique comme il est constaté dans le cas de bore à pH=9, travaille effectué par (Karhan et al, 2005).

Le manganèse adsorbe bien en milieu légèrement acide ou basique sur la vermiculite et montmorillonite (Abollino et al, 2008).

I.3.8.5.Facteur température

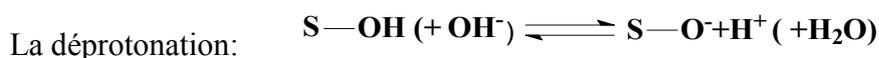
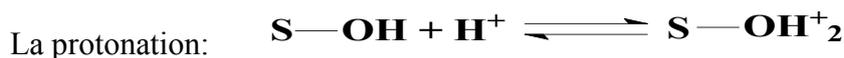
L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique selon le couple matériau adsorbant/l'adsorbat.

Les valeurs d'enthalpie d'adsorption présentées dans la littérature attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par (Ramesh et al, 2005) pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers. Aussi connaître l'effet de température nous permet de connaître la nature d'adsorption (physique, chimique,...). L'adsorption est généralement endothermique pour les cations divalents et trivalents, avec une augmentation de l'adsorption lorsque la température augmente. D'un autre côté, la rétention de cations monovalents est généralement diminuée par une élévation de température et est donc de nature exothermique.

I.3.9.Adsorption à l'interface oxyde / liquide

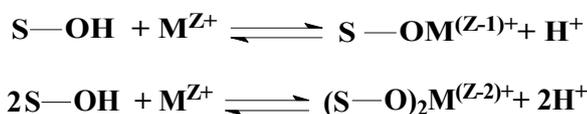
I.3.9.1.Surface des oxydes

En général, la surface des oxydes est principalement oxygénée et sa charge est négative, mais dans un entourage humide, elle peut compenser cette charge fixant les H^+ et formant des groupements -OH, elle devient $S-OH$. L'existence de paires électroniques libres dans l'oxygène et d'un hydrogène qui peut se dissocier en solution aqueuse fait que ces groupes sont amphotères. L'adsorption de H^+ et d' OH^- est donc basée sur la protonation et la déprotonation des hydroxyles superficiels.

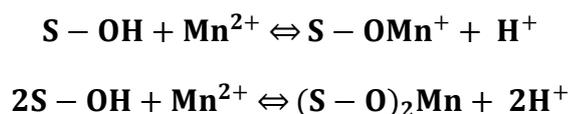


I.3.9.2. Adsorption des ions métalliques

Dans cette thèse on a étudié l'adsorption d'un métal lourd (Mn^{2+}) sur différents matériaux adsorbants. L'adsorption des ions métalliques peut conduire à une formation compétitive de complexe impliquant un ou deux hydroxyles superficiels.



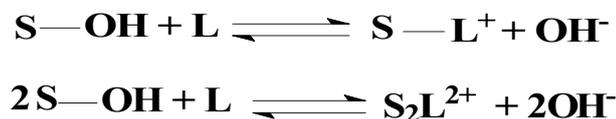
Si: $M^{Z+}=Mn^{2+}$, les deux réactions peut s'écrire:



La sphère de coordination des ions métalliques adsorbés n'est donc que partiellement occupée par les ligands de surface.



Les espèces formées lors de cette réaction sont dites "complexe de surface ternaire de type A" (métal entre la surface et le ligand). Cette réaction illustre aussi l'adsorption des anions, même si le mécanisme essentiel dans l'adsorption des anions est l'échange de ligand impliquant un ou deux hydroxyles de surface:



Dans le cas où L est un ligand «polydenté», l'espèce formée est dite "complexe ternaire de surface de type B".



Des études sur la cinétique d'adsorption d'ions métalliques sur $\gamma-Al_2O_3$, ont montré que la constante de vitesse d'adsorption corrèle sensiblement avec la constante de vitesse de déshydratation des ions métalliques hydratés (Werner Stumm John Wiley, 1987).

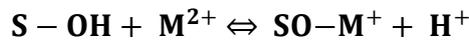
Toutes ces observations vont dans le sens de la formation de complexes de sphère interne.

On s'intéresse dans cette thèse à l'adsorption des métaux lourds (cations bivalents comme : Mn^{2+}) sur la surface des oxydes.

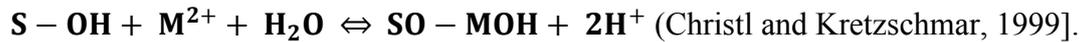
Après adsorption il se forme des complexes de sphère interne, où aucune molécule d'eau interposée n'est entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les liaisons sont dures et stables.



Quant aux complexes de sphère externe, les liaisons sont faibles de type électrostatique.



Si les molécules d'eau s'interposent entre l'adsorbant et l'adsorbat, on obtient des complexes de sphère externe monohydratés:



Certains oxydes sont amorphes, ils peuvent former les deux types de complexes avec différents cations métalliques (Kim et al, 2004). Les métaux lourds comme les éléments de transition (chrome, manganèse,...) ont des affinités importantes pour les surfaces des oxydes. L'énergie d'adsorption est plus forte que les forces répulsives électrostatiques surtout à des $\text{pH} < \text{PCN}$ (point de charge nulle) d'où la surface des oxydes est protonée (S-OH_2^+) (Jolivet, 1994). La nature d'adsorption est une interaction entre le cation et la surface d'oxyde qui est principalement oxygénée (Stumm, 1992). Le pH semble un paramètre important sur l'adsorption des métaux lourds par les oxydes. Elle augmente avec l'augmentation du pH (Cornell and Schwertmann, 1996; Dzombak and Morel, 1990).

I.3.9.3. Structure de l'interface oxyde- eau

La surface des oxydes secs est caractérisée par la présence d'ions métalliques superficiels à basse coordinance donnant lieu à une acidité de Lewis, fait est bien établi. L'addition d'eau a pour résultat dans un premier temps la coordination des molécules d'eau à des centres métalliques à coordinance insaturée. La chimisorption dissociative, qui semble énergétiquement favorisée, conduit à la formation de groupements hydroxyles superficiels. Des considérations de géométrie moléculaire ainsi que des observations chimiques (réaction avec D_2O , CH_2N_2 , CH_3Mg ,) donnent une densité moyenne de surface de 5 hydroxyles par nm^2 (Werner Stumm John Wiley, 1987). L'origine des hydroxyles de surface est schématiquement décrite dans la figure ci-après.

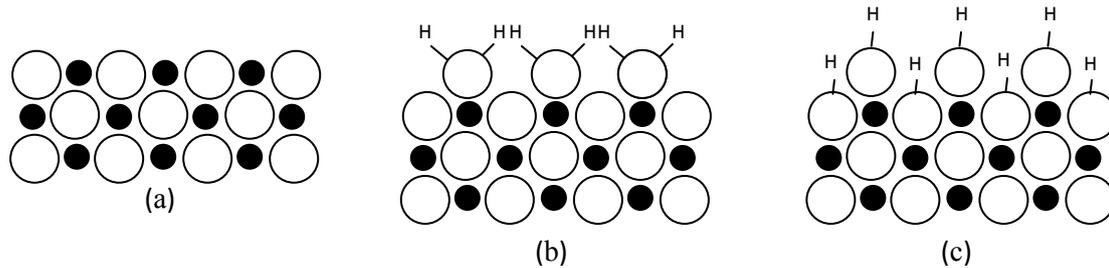


Figure I.26. Ions de surface à faible coordination : acide de Lewis (a).

Figure I.26. En présence d'eau les ions superficiels adsorbent des molécules d'eau (b).

Figure I.26. La chimisorption dissociative aboutit à une surface hydroxylée d'après (Werner Stumm - John Wiley, 1987) (c).



La question déterminante qu'on peut se poser concerne l'équivalence chimique des différents hydroxyles. Pour beaucoup de surfaces, des études par infrarouge notamment, distinguent plusieurs types de groupement S-OH. Ainsi les deux bandes observées dans le spectre de la silice (SiO_2) sont attribuées au OH libres et aux OH liés par liaison hydrogène (Kisely, 1971). De même, cinq groupes OH différents correspondant à cinq bandes IR, ont été observés à la surface de l'alumine de type γ . Leur différence réside dans le nombre d'ions oxygène qui leur sont adjacents (Peri, 1965). Il a été suggéré différentes possibilités pour les surfaces hydratées d'oxyde de métaux. Il est clair que la différence dans l'environnement des groupements hydroxyles va se répercuter sur leurs caractéristiques acido-basiques. Ainsi des calculs de chimie quantique, portant sur l'acidité de Brönsted de ces groupements, ont montré que les hydroxyles pontés de type 1 sont de plus forte acidité que ceux terminaux de type 2 (Kakami, 1985). Il est donc admis qu'un même échantillon d'oxyde puisse supporter différents types de groupes hydroxyles montrant différentes propriétés acido-basiques.

I.3.10. Adsorption à l'interface argile / liquide

Les argiles, d'une façon générale présentent deux types de sites pouvant probablement interagir avec les ions présents en solution aqueuse agissant séparément ou simultanément :

- Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, qui correspond en fait à un échange entre le cation interfoliaire (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ ) et le cation de solution. Ce mécanisme est non spécifique, efficace à faible pH et force ionique faible ($< 0,1$

M). Les cations monovalents (telle que: Cs^+ , K^+ , Na^+ ,...) adsorbent sur les argiles par ce mécanisme seulement.

-Le second type des sites est situé sur les bordures des cristaux (feuillet), il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) et aluminol ($\equiv\text{Al-OH}$).

L'adsorption par ce mécanisme est fortement dépendante du pH ce qui correspond à une adsorption spécifique aux bordures des feuillets. La plupart des cations bi (Mn^{2+} , Ca^{2+} ,...) et trivalent (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ,...) ont été adsorbés sur les argiles par les deux mécanismes simultanément.

La capacité d'échange cationique et la densité des sites d'adsorption varient selon chaque type d'argile. La figure I-26 présente les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate ayant une charge structurale négative permanente.

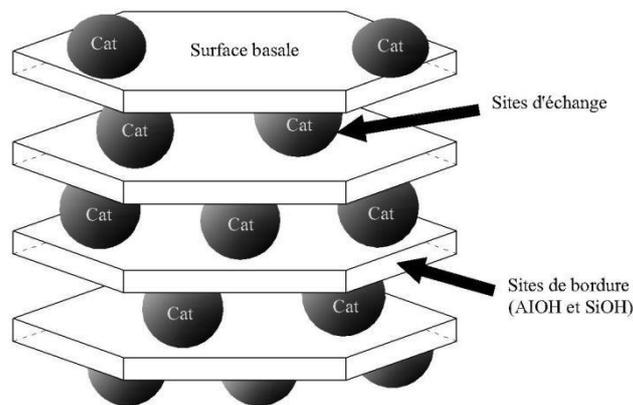


Figure I.27. Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échange d'ions). Quelle que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il y a intervention à la fois des surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses.

I.3.11. Dynamique de l'adsorption

La dynamique d'adsorption, d'une façon générale, peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'une étude cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus.

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données.

a) diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.

b) diffusion interne: cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.

c) réaction de surface: elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide.

d) migration en surface : elle traduit une diffusion des molécules adsorbées à la surface du solide.

I.4.Utilisation de matériaux adsorbants dans la dépollution des eaux polluées par le manganèse

I.4.1.Aperçu théorique sur le manganèse

Le manganèse (Mn) est un métal gris-rougeâtre et est le douzième élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration de 0,095%. Le nom de cet élément est dérivé du mot latin (magnes), par référence à ses propriétés magnétiques (Patnaik, 2002). Le manganèse est un élément naturel présent dans l'environnement particulièrement dans les eaux de surface. C'est un micronutrient essentiel pour la croissance des plantes et la santé des êtres vivants (Sheri Zidenberg-Cherr et al, 1985; Aschner and Aschner, 2005).

Le manganèse est principalement utilisé dans la sidérurgie en dehors des applications chimiques, électrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques. Les alliages ferro-manganèse sont utilisés dans la fabrication de l'acier. Le Manganèse sert comme désoxydant de l'acier fondu et contrôle sa teneur en soufre. Il améliore également la résistance et la dureté de l'alliage et de sa résistance à la corrosion. Il est utilisé dans les aciers à haute température, en acier inoxydable, dans les alliages nickel-chrome et manganèse-aluminium. Il est également utilisé comme catalyseur. Ses sels ont diverses applications dans l'oxydation, la catalyse et de la médecine. Il est un élément essentiel pour les plantes et les animaux. Sa carence peut

entraîner une déformation des os chez les animaux (Patnaik, 2002). Le tricarbonylméthylcyclopentadiényl manganèse (MMT) est actuellement ajouté à l'essence sans plomb pour améliorer son indice d'octane au Canada, aux États-Unis, en Amérique du Sud, en Europe, en Asie et en Afrique. Il est ajouté avec une concentration allant de 5 à 20 ppm. La combustion du MMT dans la chambre de combustion produit des particules inorganiques de manganèse, d'un diamètre moyen de 0,5-1,0 μm (JW Roos et al, 2000).

L'utilisation excessive de manganèse contenant des produits, des eaux de mines, les industries de fabrication de l'acier conduit à la pollution environnementale. Bien qu'il soit essentiel pour la vie humaine, à des niveaux supérieurs à 0,1 mg.L^{-1} , le manganèse dans L'approvisionnement en eau provoque un goût indésirable dans les boissons et les taches sanitaires et buanderie. Certaines industries émettent aussi le manganèse tel que la production de ferro-alliages et les fonderies de fer et d'acier. La combustion dans les centrales électriques et les fours à coke en produit aussi. Une partie de ce manganèse passe dans les ressources en eaux. Une étude sur deux mollusques (*Scrobicularia plana* et *Cardium edule*) prélevés le long de l'estuaire d'Oum Er Rbia (Azemmour, Maroc) a montré qu'ils contiennent du manganèse avec une concentration variant de 3,4 à 28,3 mg.Kg^{-1} de poids sec (Kaimoussi et al, 1997-1998). La présence de manganèse (II) dans l'eau potable peut conduire à la bioaccumulation (Patnaik, 2002). L'exposition à de fortes doses provoque l'apparition de symptômes multiples de neuro toxicité qui sont similaires à la maladie de Parkinson (Garrison et al, 1995 ; Cersosimo and Koller, 2006 ; Pfeifer et al, 2004 ; Gunter et al, 2006 ; Zwingmann et al, 2007 ; Guilarte et al, 2008), il peut provoquer l'infertilité chez les êtres humains.

Au Bangladesh, on a montré (Wasserman et al, 2006) une relation négative entre la fonction intellectuelle d'enfants de 10 ans et la consommation d'une eau de puits riche en manganèse (concentration variant de 0,004 à 3,91 mg.L^{-1}). Une étude au Québec sur des enfants a montré une relation entre leur hyperactivité et la consommation d'une eau riche en manganèse (Bouchard et al, 2007).

Des concentrations élevées en manganèse dans le sol peuvent rendre les produits des cultures impropres à la consommation humaine ou animale (Valtcho et al, 2008).

La principale cible de la toxicité du manganèse (II) est le système nerveux, et les symptômes courants de l'exposition toxique comprennent l'ataxie, la démence, l'anxiété, un visage «masque - like», et manganisme, un syndrome semblable à la maladie de Parkinson.

Ces effets, quand on les observe, sont généralement le résultat d'expositions très élevées par inhalation, qui pourrait se produire dans un milieu industriel, et ne sont pas visibles dans la population générale exposée à des niveaux de manganèse faible ou modérée (USEPA, 2003

; USEPA, 2004; Aschner et al, 2007; N'adask'a et al, 2015).

Même à une concentration de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, le manganèse forme souvent une couche sur les tuyaux, ce qui peut se détacher sous forme d'un précipité noir (WHO, 2011).

Selon les normes indiennes pour des spécifications de l'eau potable IS 10500-2012, il donne également un goût et forme une couleur brunâtre (IS, 2012).

Les concentrations de manganèse dans le sol et dans les plantes en bordure des routes sont en hausse. L'O.M.S préconise une teneur maximale en manganèse dans les eaux potable de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La plupart des pays européens ont une norme largement inférieure à la précédente, elle est de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ecosse par exemple. Dans ce dernier pays, la concentration du manganèse dans les eaux souterraines utilisées pour l'approvisionnement en eau potable à atteint dans certaines nappes $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (Sally et al, 2010). Au Ghana, 11 % des sources d'eau étudiées avaient une concentration en manganèse supérieure à la recommandation de l'O.M.S avec un maximum de $2,051 \text{ mg.L}^{-1}$ (Helfrid et al, 2010).

La valeur basée sur la santé ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$) pour le manganèse est supérieure à ce seuil d'acceptabilité ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Conformément à la directive communautaire (98/83 / CE Annex 1 Part C-indicator parameters), la valeur paramétrique pour le manganèse est de $50 \mu\text{g/L}$ (WHO, 2011). Environmental Protection Agency des États-Unis et la directive européenne ont établi $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ comme le niveau de concentration maximum de manganèse dans l'eau domestique (USEPA, 2004). La norme du code indienne IS 10500 a fixé la limite maximale admissible de manganèse dans les effluents à $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (General Standards For Discharge Of Environmental Pollutants, 1986).

Les normes de l'eau potable pour les différents pays sont données dans le tableau I.1 (Postwa and Hayes, 2013).

Tableau I.2 : Les normes standard pour le manganèse de l'eau potable pour différents pays.

Pays	Valeur standard (mg.L^{-1})
Canada	0,05
Australie	0,05
Japon	0,05
Afrique du sud	0,1
Taiwan	0,05
Inde	0,1
Brésil	0,1

En raison de la décharge naturelle du manganèse dans l'environnement par l'altération des roches et des sédiments riches en manganèse, le manganèse se produit universellement à de faibles niveaux dans le sol, l'eau, l'air et la nourriture. Recyclage de manganèse est une bonne alternative pour récupérer et réduire la pollution de l'environnement.

Divers articles ont présenté différentes techniques de traitements physico-chimiques pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées (Barakat, 2011 ; Fu and Wang, 2011; Kurniawan et al, 2006 ; Purkayastha et al, 2014 ; Coman et al, 2013 ; Mohan and Pittman, 2007 ; Molinari, 2004 ; Alslaibi, 2014; Alslaibi et al, 2015; Peters et al, 1985; Eckenfelder, 2000). Dans notre étude bibliographique nous citons quelques techniques utilisées pour l'élimination des ions manganèse des eaux usées et des déchets. Ces techniques sont : la précipitation, la coagulation/floculation, l'échange d'ions, l'oxydation-filtration, méthodes électrochimiques, les méthodes biologiques, d'adsorption et les membranes.

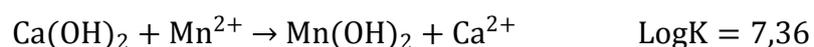
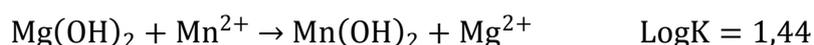
Une approche globale a été suivie pour discuter de tous les travaux importants réalisés dans ce domaine à ce jour et une évaluation finale a été faite pour conclure sur la technique la plus efficace et moins chère pour éliminer les ions de manganèse.

✓ Précipitation

La précipitation chimique est très efficace et largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux. Cette technique implique la conversion de l'ion manganéux soluble à un précipité insoluble et d'atteindre une réduction significative de manganèse par précipitation, le pH de réaction supérieur à 9,4 est nécessaire (Eckenfelder, 2000).

✓ Précipitation par l'hydroxyde :

La précipitation des métaux en solution sous forme d'hydroxydes métalliques est le moyen le plus courant pour éliminer les métaux à partir de solutions dans des procédés hydrométallurgiques. À la base des constantes d'équilibre (K), la sélectivité de Mn^{2+} vers Mg^{2+} et Ca^{2+} peut être exprimé par les deux réactions :



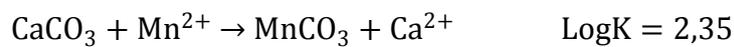
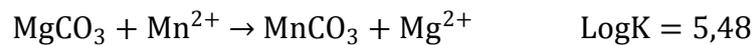
Les valeurs des constantes d'équilibre K indiquent que la sélectivité pour l'hydroxyde de manganèse est thermodynamiquement plus favorable par rapport au Ca^{2+} que Mg^{2+} (Zhang and Cheng, 2007). Autre étude montre que la précipitation par l'hydroxyde ne semble pas

une option favorable pour l'élimination du manganèse (II) dans les eaux à des faibles concentrations (≤ 5 mg / L) (Zhang et al, 2010).

✓ Précipitation par des carbonates :

La précipitation par les anions carbonates est un processus important, efficace et pratique pour élimination du manganèse (II) (Zhang and Cheng, 2007; Silva et al 2012).

La sélectivité pour le manganèse (II) est thermodynamiquement plus favorable par rapport à Mg^{2+} que Ca^{2+} (Zhang and Cheng, 2007). Ceci est indiqué dans les réactions



Il est réalisé par Na_2CO_3 et de calcaire (Zhang et al, 2010 ; Silva et al 2012).

En utilisant la solution de Na_2CO_3 à 60 °C, la précipitation du manganèse (II) s'est produite à $pH > 7,5$ et a atteint à 90% à pH 8 avec une co-précipitation d'environ 13% de Mg^{2+} et 43% de Ca^{2+} (Zhang et al, 2010).

Par comparaison, la sélectivité pour le carbonate de manganèse est thermodynamiquement plus favorable par rapport au Mg^{2+} que Ca^{2+} (Zhang and Cheng, 2007 ; Zhang et al, 2010).

Il a été montré que la précipitation du carbonate de manganèse est plus thermodynamiquement favorable que la précipitation du carbonate de calcium. On observe également que les mélanges calcaire-carbonate de sodium sont bénéfiques pour l'élimination du manganèse (II) des eaux de la mine (Silva et al 2012 ; Johnson et al, 2005).

Le carbonate de sodium fournissait des ions carbonate pour précipiter des teneurs élevées en manganèse (II) dans les eaux de la mine et les effluents industriels.

Cependant, le calcaire en poudre a induit une nucléation hétérogène du carbonate de manganèse et a été trouvé comme une alternative simple et rentable pour éliminer le manganèse (II) des eaux affectées par les mines (Silva et al 2012 ; Silva et al, 2010).

La précipitation par carbonate est donc une méthode rapide et efficace pour la récupération du manganèse (II) avec une qualité des solutions relativement bonne.

Le lessivage subséquent du carbonate métallique est également plus facile et consomme moins d'acide que l'hydroxyde ou le sulfure Précipités (Pakarinen and Paatero, 2011).

En outre, il offre une meilleure sélectivité pour le manganèse (II) sur le magnésium (II) pour la récupération partielle du manganèse (II). Toutefois, il n'est pas approprié pour l'élimination du manganèse (II) à des niveaux très bas en raison de co-précipitation étendue de l'impureté de magnésium (II) à un pH supérieur à 8 (Zhang et al, 2010 ; Silva et al, 2012)

✓ Précipitation oxydative :

Le précipitant oxydative utilisé est SO_2/air (O_2), Il ne peut valider son utilisation pour la récupération du manganèse (II) à partir d'une solution contenant une faible concentration de manganèse (II) (Zhang and Cheng, 2007).

✓ Précipitation par des sulfures :

La précipitation par des sulfures métalliques est un processus important dans le traitement hydrométallurgique des minerais et des effluents (Lewis, 2010).

Beaucoup de chercheurs ont travaillé sur cette méthode comme (Bryson and Bijsterveld, 1991 ; Mishra and Kumar, 1995). Cependant, les précipitations de sulfure ne sont pas considérées comme utiles pour la récupération du manganèse (II) à partir de solutions de déchets industriels en raison d'attributs défavorables comme le besoin de contrôle et de gestion de la pollution.

Les étapes supérieures à séparer des autres impuretés et du sulfure de manganèse n'est pas un produit favorable pour l'industrie du manganèse, nécessitant une conversion ultérieure (Zhang and Cheng, 2007).

Il a trouvé de larges applications pour la purification de solutions de lixiviation de nodules de manganèse polymétalliques, Zn-Mn portant boues (Zhang and Cheng, 2007).

Il existe certains avantages pour la précipitation par des sulfures, y compris la faible solubilité des précipités de sulfures métalliques, le potentiel d'élimination sélective des métaux, les vitesses de réaction rapides, de meilleures propriétés de sédimentation et le potentiel de réutilisation des précipités de sulfure par fusion.

✓ **Coagulation/floculation**

La coagulation /floculation est un moyen efficace de contrôler la pollution par les métaux lourds avec ou sans autres technologies de traitement de l'eau. La floculation est un processus physico-chimique qui rassure l'agrégation des matières en suspension coagulées, colloïdales et finement divisées par des mélanges physiques ou des adjuvants chimiques coagulants (Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India) 7–10; Fu-wang et al, 2009 ; Charemtanyarak, 1999) ont travaillé sur l'élimination du manganèse par cette méthode.

✓ **Échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé de traitement physique dans lequel les ions se dissolvent dans un échange liquide ou gazeux avec des ions sur un milieu solide. Ce procédé peut être utilisé dans les stations d'épuration pour échanger un ion par un autre à fin de déminéralisation.

(Kononova et al, 2015) ont travaillé sur l'élimination de manganèse par cette méthode D'où plus de 90% de manganèse (concentration initiale= 5000mg/l) ont été éliminées. Cette méthode a des inconvénients notés dans les publications (Rumsby et al, 2014 ; Fu and Wang, 2011 ; Eckenfelder, 2000)

✓ Adsorption

Le phénomène d'adsorption consiste à des interactions entre les matériaux adsorbants (dans notre étude est la vermiculite) et l'adsorbat (dans notre étude c'est le manganèse).

Parmi ces méthodes d'élimination, l'adsorption est une méthode peu coûteuse pour éliminer cet élément. Plusieurs travaux ont été réalisés pour éliminer le manganèse dans les eaux par différents matériaux adsorbants [charbons actif (Omri and Benzina, 2012 ; Anbia and Amirmahmoodi, 2011; Jusoh et al, 2005; Goher et al, 2015; Okoniewska et al, 2007 ; Alslaibi et al, 2014), oxydes (Hua et al, 2012 ; Khobragade and Pal, 2014-a et b- ; Taffarel and Rubio, 2010), argiles (Dawodu and Akpomie, 2014 ; Yavuza et al, 2003 ; da Fonseca et al, 2006 ; Akpomie and Dawodu, 2014)]. Nous avons détaillé les travaux réalisés pour éliminer le manganèse par la méthode de l'adsorption dans ce chapitre (I).

I.4.2.Élimination du manganèse par adsorption sur les matériaux adsorbants

Parmi les applications importantes de matériaux adsorbants, la dépollution des eaux en raison de ses capacités de piéger des composés organiques ou minérales. Nous nous intéressons dans cette étude à l'adsorption des métaux lourds notamment le manganèse. Plusieurs travaux ont été réalisés pour éliminer le manganèse dans les eaux par différents matériaux adsorbants [charbons actif (Omri and Benzina, 2012; Anbia and Amirmahmoodi, 2011; Jusoh et al, 2005; Goher et al, 2015; Okoniewska et al, 2007; Alslaibi et al, 2014), oxydes (Hua et al, 2012; Khobragade and Pal, 2014-a et b-; Taffarel and Rubio, 2010), argiles (Dawodu and Akpomie, 2014; Yavuza et al, 2003; Da Fonseca et al, 2006; Akpomie and Dawodu, 2014)].

(Omri and Benzina, 2012) ont travaillé sur l'adsorption des cations Mn^{2+} , en solution aqueuse, sur un charbon (grains de *Ziziphus spina-christi*) activé chimiquement par potasse KOH, le matériau a été préparé et caractérisé par différentes méthodes. Les paramètres

d'adsorption étudiée sont : la concentration initiale, pH de solution et l'effet de température. L'influence du pH a été étudiée, le pH optimal ou maximal (90%) d'adsorption est de 4. Nous constatons qu'à des $\text{pH} < 4$ l'adsorption diminue puisque la surface du charbon activé devient protoné, il apparaît des interactions électrostatiques entre les protons et Mn^{2+} . Aussi l'influence des concentrations initiales de Mn^{2+} sur le pourcentage d'adsorption a été étudié, on observe qu'à des concentrations inférieures à 40 mg/l , n'a pas influencé puisque le nombre des sites actifs du CA peut adsorber tous les ions Mn^{2+} . Mais à des concentrations élevées il n'est pas suffisant d'adsorber tous les ions et cela conduit à une minimisation du pourcentage d'adsorption. L'effet de la température a été aussi étudié, l'augmentation de 25 à 40 °C conduit à une réduction de la quantité adsorbée, ce qui peut être interprété par l'affinité du Mn^{2+} vis-à-vis de la surface de CA, qui diminue à températures élevées. Après modélisation des isothermes d'adsorption, elle est conforme au modèle de Freundlich.

La capacité maximale d'adsorption du Mn^{2+} atteint à $\sim 111 \text{ mg.g}^{-1}$ a été mesurée pour une Kaolinite (Dawodu et Akpomie, 2014) et pour une montmorillonite modifiée par traitement alcalin (Akpomie and Dawodu, 2014). Particulièrement, les smectites sont des matériaux intéressants car elles peuvent adsorber les cations Mn^{2+} à la fois par échange ionique ou formation de complexes de sphères internes aux bords des feuillets. Certains travaux réalisés ont été consacrés à l'élimination du manganèse par la vermiculite.

Malandrino et al. (2006) ont démontré que la vermiculite présente de bonnes potentialités pour le traitement des eaux usées polluées par ce contaminant (manganèse). Ils rapportent que la vermiculite a une capacité d'adsorption totale plus élevée pour Mn^{2+} ($97,5 \text{ meq/100g}$ correspondant à $26,8 \text{ mg.g}^{-1}$) en comparaison avec les autres métaux (Ni, Zn, Cd, Cu et Pb) et ont montré que l'affinité pour les ions métalliques diminue dans l'ordre suivant: $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Ils ont également indiqué que l'adsorption des ions métalliques sur la vermiculite diminue avec la diminution du pH et l'augmentation de la force ionique.

(Da Fonseca et al, 2006) ont évoqué l'utilisation de la vermiculite pour éliminer le manganèse en solution aqueuse (le précurseur est le nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) et ont obtenu une capacité maximale d'adsorption de 33 mg.g^{-1} à un pH supérieur à 6.4.

Les isothermes d'adsorption ont été modélisés par de type Langmuir. Cette étude confirme que le mécanisme d'adsorption est un échange cationique à des pH inférieur à 9. Mais ne mesureraient pas la concentration des cations échangeables libérés.

Ces auteurs proposent, à des pH supérieurs à 9, que l'élimination des cations Mn^{2+} pourrait se produire par deux mécanismes: l'adsorption des complexes hydroxo-cationiques et la précipitation de $Mn^{n+}(OH)_n$ à la surface de la vermiculite.

l'effet du pH a été étudié par (Abollino et al, 2008) et ont adopté la vermiculite et la montmorillonite pour éliminer des métaux lourds comme le cation Mn^{2+} en solution aqueuse,. Il a remarqué que l'adsorption diminue avec la diminution du pH. La vermiculite et la montmorillonite peuvent adsorber les métaux lourds selon deux mécanismes: échange cationique formant des complexes extérieurs sphériques, formation des complexes intérieurs sphériques avec les groupes $Si-O^-$ et $Al-O^-$ situés aux bords des feuillets (Mercier et al, 1995; Kraepiel et al, 1999; Sari et al, 2007-a-b-; Angove et al, 1997; Naseem and Tahir, 2001; Adebowale et al, 2005). Les deux mécanismes sont liés aux valeurs des pH, mais le dernier est particulièrement sensible aux modifications, surtout à $pH < 4$ où les groupes $Al-OH$ et $Si-OH$ sont protonés et deviennent $AlO-H_2^+$ et $Si-OH_2^+$ (Schindler et al, 1976). Pour les cations métalliques chargés positivement, il' est difficile de former des complexes.

Le tableau ci après résume certains travaux réalisés sur l'adsorption du manganèse sur différents matériaux adsorbants (charbons actif, argiles, résines, polymères, oxydes....).

Tableau I.3 : Différents matériaux adsorbants utilisés pour adsorber le manganèse (patil et al, 2016).

Matériau adsorbant	pH	[Mn ²⁺] ₀ (mg/l)	% d'adsorption ou Q _{max}	Conditions expérimentale	référence
Charbon imprégné avec CTABr	7	50	82.2%	T=70 °C, t=420 min	Anbia and Amirmahmoodi, 2011
Charbon actif granulé	--	--	2.54 mg/g	T(ambiante), t=6h	Jusoh et al, 2005
Alumine modifié par un surfactant	4-8	20-100	2.04 mg/g	T=303 K, t=30 min	Khobragade and Pal, 2014
Oxyde de manganèse modifié	6	25-600	1.1 meq/g	T=20 °C, t=120 min Dosage d'adsorbant=6g/l	Taffarel and Rubio, 2010
Kaolinite Nigérian	2-8	100-500	111.11 mg/g	T=300 K, t=180 min, Dosage d'adsorbant=0.1g/100ml	Dawodu and Akpomie, 2014
kaolinite	--	1029	0.446 mg/g	--	Yavuz et al, 2003
vermiculite	5.1-9.1	0.5	65-100%	T=25 °C	Inglezakis et al, 2010
vermiculite	--	0.01 mol/l	0.52 mmol/g	T=297-299 K, t=10-100min	Da Fonseca et al, 2006
Montmorillonite modifiée par traitement alcaline	2-8	100-500	111,95 mg/g	T=300 K, t=20-30min, Dosage d'adsorbant=0.1-0.5g/50ml.	Akpomie and Dawodu, 2014
Charbon actif	2-6	12-24	97%	T=21-25 ⁰ C, t=60min, Dosage d'adsorbant=5-15g/l	Esfandiar et al, 2014
Al-Zeolite	6	25-250	25.12 mg/g	T=25 ⁰ C, t=240min,	Ates, 2014
Chitosan modifié par glycine	6	5.10 ⁻³ M	1.3 mmol/g	T=25 ⁰ C, t=150min,	Al-Wakeel et al, 2015
Charbon actif	2.5-6.5	20-140	69.52-87.69 % 172.413 mg/g	T=25-40 ⁰ C, t=180min, Dosage d'adsorbant=5mg/100ml.	Omri and Benzina, 2012

Chapitre (II)

Matériels et méthodes

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les techniques d'analyse et les protocoles expérimentaux utilisés. En premier lieu, nous présenterons les techniques de caractérisation des matériaux adsorbants élaborés telles que la fluorescence-X, la diffraction des rayons X (DRX), La granulométrie Laser (GL), la spectrophotométrie Infrarouge (FTIR), le dosage acido-basique et le pH des suspensions de matériaux adsorbant-solvant. Nous présenterons aussi les techniques de dosage des ions (manganèse, nitrate, calcium et potassium) dans l'eau, en l'occurrence la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie à flamme.

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des matériaux adsorbants et l'étude de l'adsorption du manganèse sur ces matériaux élaborés.

II.1. Méthodes de caractérisations

II.1.1. Fluorescence-X

L'évaluation de la plupart des éléments présents dans les matériaux adsorbants a été effectuée par spectroscopie de fluorescence X. Cette technique permet d'analyser la liste de tous les éléments du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène, du lithium et du béryllium. L'analyse des éléments légers (bore, carbone, azote et oxygène) est délicate. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. L'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres: c'est la fluorescence.

Le principe de cette méthode est résumé dans la figure II.1.

L'analyse par fluorescence X a été réalisée par spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3.9 Watt de puissance. Epsilon 3 est un spectrophotomètre à fluorescence X à énergie dispersive pour la gamme d'analyse élémentaire de Na à Am et la plage de concentration de ppm à 100%. Le système est contrôlé par un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse OMNIAN. L'échantillon est ajusté sous flux d'hélium lors de l'analyse. Le tube à rayons X, fabriqué en métal-céramique assure une meilleure stabilité des rayons X que les tubes de verre traditionnels. Il permet de sélectionner des conditions d'excitation optimales. Nous avons enregistré le spectre de fluorescence des rayons X avec des conditions du courant, de la tension de 100 μ A et 5 KV respectivement. L'utilisation d'un filtre spécial avec un tube de tension ajouté à un tube particulier de courant permet une meilleure analyse. Les résultats d'analyse de la vermiculite brute sont représentés dans le tableau II.1.

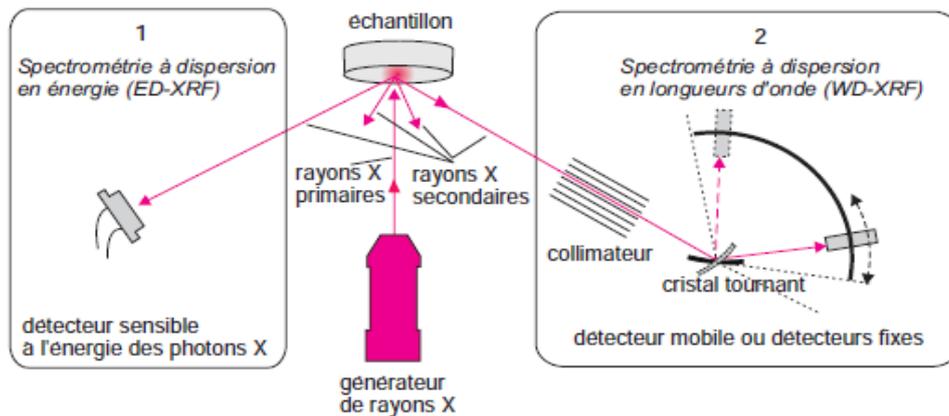


Figure II.1. Principe de fluorescence X.

II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau adsorbant élaboré par comparaison avec les fichiers de la banque de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) et analyser le degré de cristallinité du matériau. Elle est utilisée dans la caractérisation minéralogique des matériaux aluminosilicatés argileux depuis longtemps (Guinier, 1964).

Les rayons X sont diffusés par des particules de matériaux et principalement par les électrons. Dans les matériaux solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusée n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase, on dit alors qu'il y a diffraction.

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois leur longueur d'onde ($n =$ nombre entier) :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Où : λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, θ est l'angle de réflexion, d est la distance réticulaire entre deux plans atomiques et n est l'ordre de réflexion.

La taille moyenne des particules peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer :

$$a = \frac{0,9\lambda}{\omega \cdot \cos\theta}$$

Où : a est la taille moyenne des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée (nm), qui égale à 0,154 nm, ω est la largeur à mi-hauteur du pic (radians) et θ est l'angle de diffraction (degré).

L'appareillage utilisé est un diffractomètre D8-Advanced, de la société Bruker-Siemens, opérant en géométrie de Bragg –Brentano en utilisant la relation de diffraction de

Bragg. La source produit des rayons X par une anticathode de cuivre, alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous 40kv et 30mA, le faisceau à la sortie du tube diverge un angle d'émergence 6° , la radiation $\text{Cu}_{k\alpha}$ de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}_{k\alpha}} = 1,5406 \text{ \AA}$ est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium. L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre. Les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés dans un domaine angulaire compris entre 5 et 100° (2θ) avec un pas angulaire de $0,013^\circ$ par seconde.

II.1.3. Granulométrie Laser (GL)

La granulométrie laser nous permet de calculer la taille moyenne des particules et déterminer le pourcentage de spéciation de chaque taille. Elle est basée sur la diffraction de la lumière suivant la théorie de Fraunhofer. L'appareil utilisé est de marque MALVERN-INSTRUMENT, de type Mastersize et modèle 32734-60. Il permet de caractériser des particules dont le diamètre varie entre $0,02 \mu\text{m}$ et $2000 \mu\text{m}$. La concentration des particules en suspension doit dépasser 1 g.L^{-1} pour que le coefficient d'obscurité soit satisfaisant environ 9-10%. Avant la mesure, le matériau doit être dispersé dans l'eau distillée pour avoir une solution homogène. Si les particules restent agglomérées il est impératif d'utiliser un bac à ultrasons pour les désagglomérer. L'appareil mesure premièrement le bruit de fond (c'est la diffusion de faisceau lumineux par l'eau pour enregistrer). Puis l'échantillon est injecté dans la cellule de mesure. Chaque particule rencontrant le faisceau lumineux dévie la lumière qui est ensuite traitée par des détecteurs adaptés.

II.1.4. Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)

Les techniques FTIR de transmission et de réflexion sont utilisées essentiellement pour connaître les différentes fonctions chimiques à la surfaces des matériaux adsorbants élaborés (Si-O-Si, -OH, Al-O, C=C, C-N....) et nous donner des informations concernant les différentes modifications dues à des traitements chimiques ou physique des matériaux adsorbants. Les échantillons ont été conditionnés sous forme d'une pastille (dispersion de l'échantillon dans KBr) pressée sous un poids de 7 tonnes ($1,5 \text{ mg}$ d'échantillon pour 300 mg de KBr pour éviter les bruits dans les spectres). Les spectres infrarouges à réflectance diffuse (DRIFT) ont été réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} avec 64 scan à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (Thermo Electron Corporation - Nicolet 380 FTIR spectromètre).

II.1.5. Dosage acido-basique

II.1.5.1. Définition de la méthode

Cette méthode permet le dosage des fonctions acides des matériaux adsorbants élaborés. Il s'agit d'un titrage en retour réalisé à 20 °C sous atmosphère d'argon pour éviter la dissolution du gaz dioxyde de carbone. La suspension de la vermiculite (1g dans 100 ml d'eau UHQ) est d'abord acidifiée aux alentours de pH = 3 avec de l'acide chlorhydrique (0,01M) pour éliminer les carbonates précipités à la surface de l'argile. Le titrage en retour est réalisé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (0,01M) jusqu'à pH ≈ 10 [Liu W et al, 2001 ; Du Q et al, 1997]. La concentration en électrolyte (NaCl) est ajustée à 1 mole.L⁻¹ pour éliminer les effets d'échanges qui peuvent se produire entre les ions H⁺ et les cations interfoliaires. Les volumes des solutions titrants HCl ou NaOH sont ajoutés toutes les trois minutes [Duc et al, 2005]. La quantité des ions H⁺ est égale à la quantité des groupes –OH situé aux bords des feuillets de la vermiculite :



Connaissions ces fonctions qui sont actifs et ayant des affinités importantes d'adsorption via beaucoup polluants, donc il est important de quantifier le nombre de –OH dans une masse de matériau pour interpréter les résultats obtenus après les tests d'adsorption par une méthode claire est précise. Cette méthode nous permet de doser des fonctions acides des matériaux étudiés (la vermiculite brute et sonifiée).

II.1.5.2. Les courbes de Gran (Calcul du nombre de sites actifs (Méthode de Gran))

Un dosage acido-basique de la vermiculite brute et traitées aux ultrasons a été réalisé. Des difficultés ont été trouvées pour mesurer les volumes d'équivalences V_{eb1} et V_{eb2} . La méthode de Gran est souvent utilisée (Du et al, 1997; Liu et al, 2001).

Pour un volume de NaOH : $V_b < V_{eb1} = \frac{C_{at}V_{at}}{C_b}$ (V_{eb1} : volume à la première équivalence).

$$[H_3O^+] = \frac{C_{at}V_{at} - C_bV_b}{V_0 + V_{at} + V_b} = \frac{C_b(V_e - V_b)}{V_0 + V_{at} + V_b}$$

Ce qui peut s'écrire: $(V_{at} + V_0 + V_b)[H_3O^+] = C_b(V_e - V_b) = f(V_b)$

(V_0 est le volume de la suspension de l'argile, V_{at} le volume de l'acide ajouté pour atteindre un pH ~ 3, V_b le volume de la base ajouté et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$).

La fonction $(V_{at} + V_0 + V_b)10^{-pH} = f(V_b)$ est donc, en principe une fonction affine qui s'annule pour $V_b = V_{eb1}$, ce qui permet d'obtenir l'équivalence. En réalité, cette fonction ne s'annule pas

exactement à l'équivalence si on tient compte des H_3O^+ de l'autoprotolyse (négligé dans le calcul précédent); mais contrairement à la méthode "classique", la méthode de Gran n'utilise presque pas les points correspondant au saut du pH: l'équivalence est obtenue par extrapolation de l'ensemble des mesures qui précèdent l'équivalence (l'ensemble de ces points représentent sur le graphique le front acide).

Quand: $V_b > V_{eb2}$ après la deuxième équivalence,

$$[OH^-] = \frac{C_b V_b - C_{at} V_{at}}{V_0 + V_{at} + V_b} = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

Ce qui peut s'écrire: $F^*(V_b) = (V_{at} + V_0 + V_b)10^{+pH}$

(Ensemble des points composant le front basique).

Sachant que lors de ce dosage: les points pour lesquels $V_b < V_{eb1}$ sont équivalents aux OH^- qui neutralisent l'excès d'ions H^+ dans la suspension, pour $V_{eb2} < V_b < V_{eb1}$ sont les OH^- qui réagissent avec les sites accepteurs de l'argile et pour $V_b > V_{eb2}$ représentent les OH^- en excès dans la suspension.

La méthode de Gran est choisie dans ce travail pour pouvoir évaluer le nombre de sites actifs. En se basant sur la courbe de Gran à l'aide de la fonction $(V_0 + V_{at} + V_b)10^{+pH} = f(V_b)$ pour tracer le front acide et $(V_0 + V_{at} + V_b)10^{+pH} = f(V_b)$ pour le front basique, on a pu déduire les points équivalents (V_{eb1} et V_{eb2}) suite au titrage en retour basique à l'aide des extrapolations réalisés sur les deux branches de la courbe de Gran.

Dans cette étude, V_{eb1} représente le point de titrage zéro (PZT), car les ions OH^- relatifs à ce volume neutralisent seulement le surplus d'ions H^+ induit par le dosage acide. La concentration des sites de surface (CSSA) est calculée par la formule:

$$CSSA = \frac{(V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{échantillon}} \times C_b - (V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{blanc}} \times C_b}{V_0}$$

Le nombre de sites actifs (NSA) est déduit de la formule précédente en rapportant le nombre de moles des sites actifs de surface ($V_0 \times CSSA$) à la masse de l'argile dans la suspension où $(V_{eb2} - V_{eb1}) \times C_{NaOH}$ représente le nombre de site accepteurs de surface de l'argile. Donc le plus intéressant c'est le nombre de sites actifs: $NSA = [(V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{échantillon}} - (V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{blanc}}] \times C_b$

Les représentations de Gran (ci-dessous) sont faites en fonction de V_b , c'est donc la deuxième branche des dosages acido-basiques qui a été utilisé (passage de pH acide au pH basique).

On a fait le dosage acido-basique pour le blanc (100 ml de solution NaCl 1M).

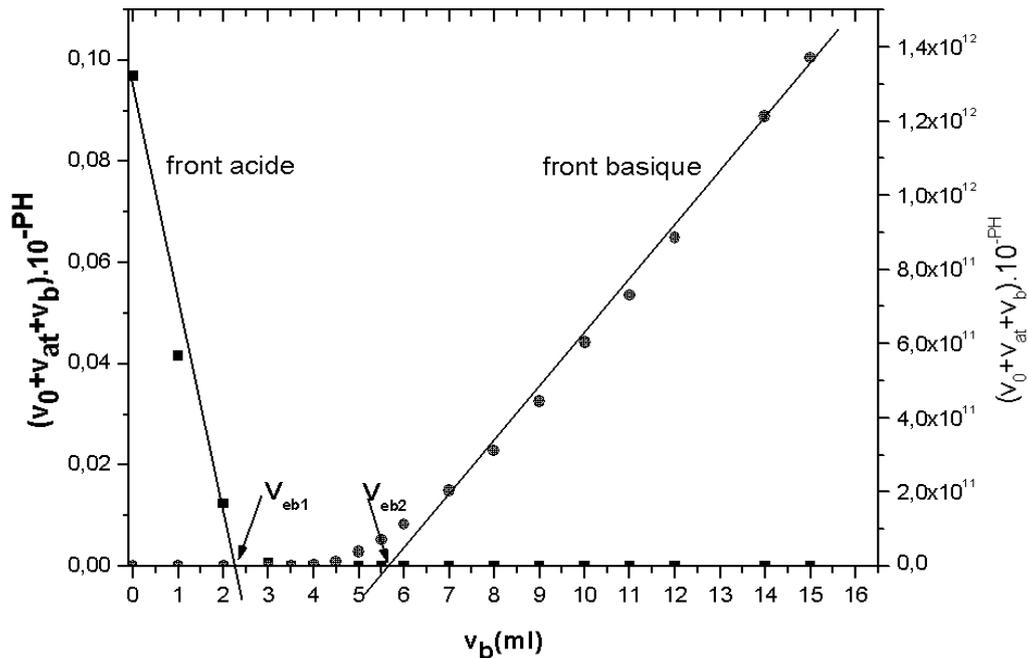


Figure II.2. Courbe de Gran du blanc (NaCl 0,1M), $V_{eb1 \text{ blanc}}=2,3$ ml et $V_{eb2 \text{ blanc}}=5,5$ ml.

II.1.6. pH des suspensions vermiculite - solvant

Le pH de vermiculite-solvant (H_2O_2 ou H_2O_2) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (NF ISO, 10390, 2005) avant et après l'irradiation ultrasonique. La mesure du pH est effectuée après mise en suspension de l'argile dans l'eau ou l'eau oxygénée dans un rapport 1/5 (V/V).

II.2. Méthodes de dosage des ions dans l'eau

II.2.1. Dosage des ions manganèses (Mn^{2+}) et nitrates (NO_3^-)

Les ions manganèse et nitrate ont été dosés par spectrophotomètre UV-Visible avec une méthode indirecte, c'est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative. Le domaine spectral UV-Vis est un domaine divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées: - proche UV (185-400 nm), - Visible (400-700 nm), - très proche infrarouge (700 -1100 nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

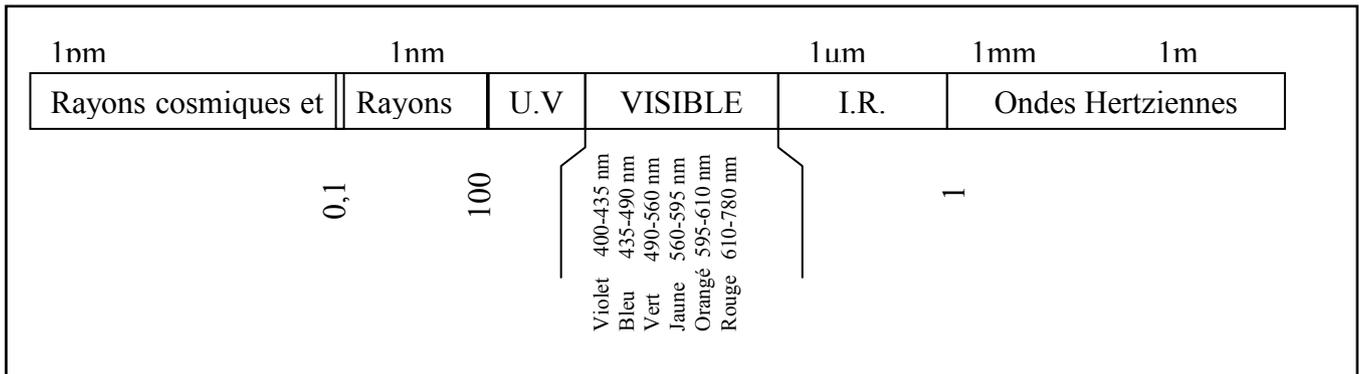


Figure II.3. Domaine spectral de la lumière.

La spectrophotométrie UV-Visible est une analyse quantitative reposant sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. La relation de cette loi s'écrit $A = \epsilon \cdot L \cdot C$

A désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension), ϵ est le coefficient d'absorption moléculaire ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), L est l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm) et C est la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \text{ et } T = \frac{I}{I_0}$$

Où I_0 est l'intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption), I est l'intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption), T la transmittance (sans dimension)

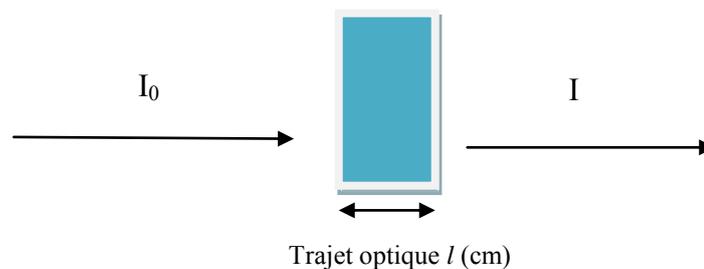
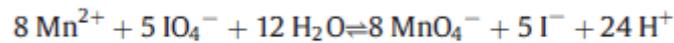


Figure II.4. Echantillon en solution de concentration C (mol. L⁻¹).

La lecture s'effectue directement à l'aide d'un spectrophotomètre lorsque ce polluant (substance) absorbe la lumière dans le domaine UV-visible, c'est une méthode de dosage directe mais notre polluant (manganèse) n'absorbe pas la lumière dans ce domaine, il faut faire une complexation ou une oxydation pour résulte une substance coloré (MnO_4^-) et puis on peut faire le dosage, c'est une méthode indirecte pour le cas du manganèse. Le manganèse est

oxydé en permanganate (couleur violet) à l'aide du périodate de potassium en milieu acide selon la réaction :



Le permanganate ainsi formé est dosé à 525 nm après établissement d'une courbe d'étalonnage. Les ions nitrate (NO_3^-) aussi n'absorbent pas la lumière dans le domaine UV-Visible, ils forment un complexe avec du salicylate de sodium pour donner du paranitrosalicylate de sodium. Ce dernier, de couleur jaune, est dosé à 415 nm après établissement d'une droite d'étalonnage.

La densité optique (l'absorbance A) a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible, Techomp 8500. Cet appareil nous permet de mesurer la concentration de chaque ion.

II.2.2. Dosage des ions potassium (K^+) et calcium (Ca^{2+})

Les ions interfoliars désorbés dans la solution (potassium et calcium) sont dosés par spectroscopie à flamme à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme Genway PFP7 après établissement d'une droite d'étalonnage.

II.3. Matériels

Le matériau adsorbant aluminosilicaté concernant cette étude est la vermiculite.

II.3.1. Méthodologie des expériences de modification de matériau adsorbant aluminosilicaté (la vermiculite)

II.3.1.1. Sonification de la vermiculite

La vermiculite que nous avons étudiée a été fournie par Comptoir de Minéraux et Matières Premières, Paris (CMMP), elle a comme origine Yuli (Chine).

II.3.1.1.1. Lavage de la vermiculite

La vermiculite initiale a été lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée dans un grand béccher, les impuretés non soluble telle que le sable sont précipités et la vermiculite exfoliée flotte à la surface de l'eau. Après ce lavage la vermiculite est séchée à l'étuve à 105°C pendant 12 heures.

II.3.1.1.2. Le broyage de la vermiculite

Après le séchage la vermiculite a été broyée avec une mole à café jusqu'à obtention d'une poudre fine.

II.3.1.1.3. Composition chimique de la vermiculite CMMP

La vermiculite a été caractérisée par Fluorescence X qui permet d'avoir les teneurs en masse de chaque élément métal composant le matériau selon le tableau II.1.

Tableau II.1. Résultats de l'analyse fluorescence X de la vermiculite brute.

élément	Teneur (% en masse)
Si	19,326
Mg	14,323
Al	6,064
Fe	4,121
Ca	1,321
K	6,018
Ti	1,051
Na	0,619
Cr	0,226
Mn	0,049
Ni	0,079
Cu	0,002
Zn	0,009
Ga	0,003
Rb	0,039
Sr	0,023
Ba	0,238

La formule générale de la vermiculite est $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_{3-y}Fe^{3+}_y)O_{10}(OH)_2CE_{x-y}$, (CE = cations échangeables).

$$\text{Après les calculs on a : } \frac{Si(\%)}{(4-x).M(Si)} = \frac{Al(\%)}{x.M(Al)} = \frac{Mg(\%)}{(3-y).M(Mg)} = \frac{Fe(\%)}{y.M(Fe)}$$

Où $M(Si)=28g.mol^{-1}$, $M(Al)= 27 g.mol^{-1}$, $M(Mg)= 24 g.mol^{-1}$, $M(Fe)= 56 g.mol^{-1}$.

On trouve : $x=1,y=0.32$, la formule de vermiculite utilisée est:



Sa une capacité d'échange cationique calculée à partir de sa formule est de 1,486 meq/g. Tous les échantillons ont été sonifiés dans un même réacteur (cylindrique).

II.3.1.1.4. Traitement de vermiculite par ultrason en suspension (en présence ou en absence de peroxyde d'hydrogène)

La vermiculite a été soumise à l'action d'ultrason en solution aqueuse pure ou contenant du peroxyde d'hydrogène avec une concentration de 35 %. Le réacteur utilisé pour l'irradiation est un réacteur en verre de volume 60 mL c'est un cylindre à double parois ce qui nous a permis de maintenir à 25°C la suspension durant la sonification. Les ultrasons sont générés par un générateur Sonics and Materials 500 W Ultrasonic Processor-VC505. La sonde utilisée en titane a un diamètre de 13 mm et est immergée à 1.5 cm dans la suspension. La fréquence de sonification est de 20 kHz et la puissance a été réglée à 70 % des 500 watts que peut produire le générateur. La concentration massique de la vermiculite en solution aqueuse et de peroxyde d'hydrogène a été fixée à 1 et 7 %. Les temps des traitements ont été fixés à 2 et 5 heures. Après traitement, la vermiculite est séchée à 80°C pendant 48 heures. Ces manipulations sont résumées dans le tableau II.2:

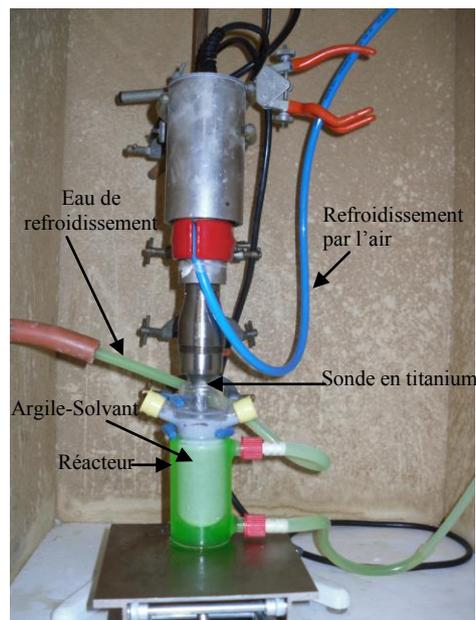


Figure II.5. Montage de sonification.

Tableau II.2. Différents échantillons traités aux ultrasons.

Support	Solvant	Teneur massique (%)	Temps de traitement (h)
Vermiculite broyée	H ₂ O	1	2
Vermiculite broyée	H ₂ O	1	5
vermiculite broyée	H ₂ O ₂	1	2
vermiculite broyée	H ₂ O	7	2
vermiculite broyée	H ₂ O	7	5
vermiculite broyée	H ₂ O ₂	7	2
vermiculite broyée	H ₂ O ₂	7	5

Le pH initiale des suspensions (avant le traitement) et pH finale (après le traitement) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (NF ISO, 10390, 2005) puis les suspensions sont séchées dans l'étuve à 105 °C pendant 12h. Après séchage de ces supports, ils sont caractérisés par DRX, GL, IR, dosage acido-basique et mesure du pH.

II.3.1.2. Traitement de vermiculite par peroxyde d'hydrogène seulement

Une quantité de 7 grammes de la vermiculite broyée a été mis dans 100 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 35%) avec une agitation lente pendant 5h (exfoliation chimique), puis la suspension a été filtrée et séchée dans le four pendant 48h.

II.3.1.3. Détermination la puissance acoustique de système de sonification (méthode calorimétrique)

La méthode calorimétrique a été appliquée pour déterminer la puissance acoustique du système de la sonification. Un thermocouple a été immergé dans l'eau distillée pour contrôler l'augmentation de la température durant la sonification (pendant quelques minutes, 3 min, sans refroidissement) dans le réacteur cylindrique. L'élévation de la température en fonction du temps est représentée sur la figure II-6. La puissance acoustique a été calculée en utilisant l'équation suivante (Contamine et al, 1995):

$$U_p = C_p \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}$$

Où C_p est la capacité calorifique de solvant à pression constante ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), m est la masse du solvant (kg). $\frac{dT}{dt}$ pratiquement c'est la vitesse d'augmentation de la température et

théoriquement la pente de droite de $T=f(t)$, ($K.S^{-1}$). Le solvant utilisé est l'eau distillée et le volume (masse) utilisé est 55 ml (55g). Donc on a: $M=0.055 \text{ Kg}$, $C_{p(eau)}=4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ on obtient la courbe $T=f(t)$.

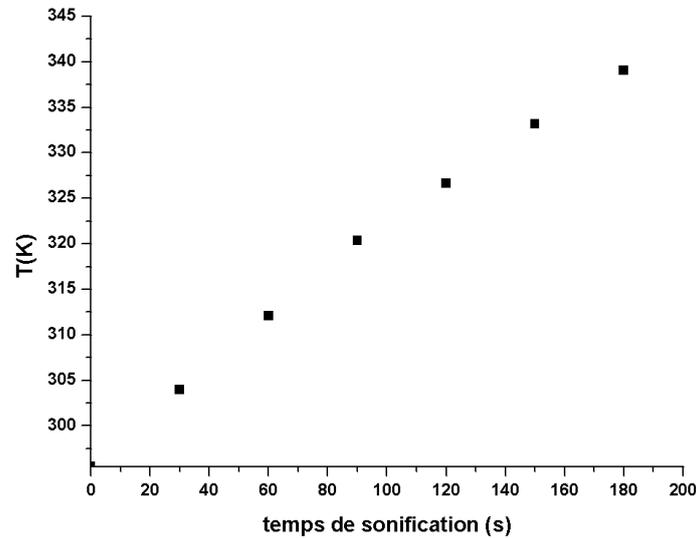


Figure II.6. Évolution de la température de l'eau en fonction de la durée de sonification.

$tg \alpha = \frac{\Delta T}{\Delta t} = 0,242 \text{ K} \cdot \text{S}^{-1}$, est pente. On peut calculer $U_p = 0,055 \times 4180 \times 0.242 = 55,6358 \text{ wat}$

II.3.1.4. Greffage de la vermiculite

Le traitement de la vermiculite aux ultrasons nous a permis de diminuer la taille de ses grains et ainsi multiplier le nombre de sites $-OH$ sur lesquelles va se faire le greffage. Nous avons diminué la taille moyenne des grains du millimètre jusqu'à dizaine de microns. Ce facteur de diminution est de l'ordre de 1000. Nous espérons avoir multiplié le nombre de site $-OH$ le plus que possible. Le greffage a été effectué sur l'échantillon de la vermiculite modifiée par traitement aux ultrasons en solution aqueuse en présence de peroxyde d'hydrogène durant 5 heures à 7% de concentration. La vermiculite obtenue dans ces conditions présente l'avantage d'avoir une fine granulométrie et donc un nombre important de groupement $-OH$. C'est ces groupements $-OH$ qui vont être substitués par le groupement imidazolium.

La vermiculite ainsi obtenue à été séchée avec de l'azote liquide durant trois heures et introduite, durant une nuit, dans un dessiccateur avant son utilisation. Le greffage a été réalisé en deux étapes. Lors de la première étape, nous avons greffé le 3-

chloropropyltriméthoxysilane (3-CPTMS) sur la surface de bord des feuillets de la vermiculite. Durant la deuxième étape, nous avons réalisé une substitution nucléophile avec du méthyle imidazole.

Les réactifs utilisés dans cette expérience (Méthyle-imidazole, acétonitrile, toluène, 3-chloropropyltriméthoxysilane 3-CPTMS) ont une pureté de 99% et ont pour origine Sigma Aldrich. D'après les courbes granulométriques de vermiculites sonifiées, l'adsorbant qui a la plus petite taille des particules c'est la vermiculite sonifiée dans l'eau oxygénée pendant 5h à 7% de concentration (V, 7%, H₂O₂, 5h).

Durant la première étape, une quantité de 10 g de vermiculite a été introduite dans 50 ml de toluène avec un excès de 3-CPTMS dans un ballon tricol. Le système a été maintenu sous reflux à 105°C sous atmosphère d'argon durant six heures. Le produit de la réaction a été filtré sous vide, lavé six fois avec un mélange eau-acétonitrile, séché avec de l'azote liquide et mis dans un dessiccateur. Cette étape nous a permis de faire la substitution des -OH des bords de la vermiculite par le 3-CPTMS (vermiculite-CPTMS), (figure II.7).

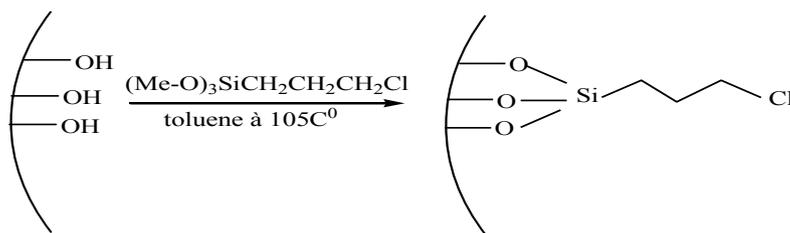


Figure II.7. Schéma illustrant la procédure de la première étape de greffage.

Pour la deuxième étape du greffage, nous avons introduit le produit de la réaction précédente (vermiculite-CPTMS) avec 40 ml d'acétonitrile et un excès de méthyle-imidazole (4 ml) dans un ballon tricol. Le système a été maintenu sous reflux à 70°C durant 48 heures. Le produit de la réaction a été filtré, lavé 6 fois avec de l'eau distillée et séché à 80°C durant 48 heures. Nous avons lavé énergiquement le produit de la réaction de greffage pour écarter tout risque de présence de méthyle imidazole intercalé dans la vermiculite et sa confusion avec celui greffé.

Cette étape a permis de réaliser la substitution nucléophile avec le méthyle imidazole (figure II.8). Le produit obtenu (vermiculite-CPTMS-Me.Im) a été placé dans un récipient fermé pour la caractérisation.

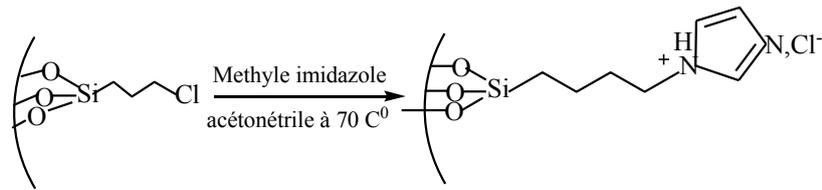


Figure II.8. Schéma illustrant la procédure de la deuxième étape de greffage.

La figure II.9 résume la procédure de greffage.

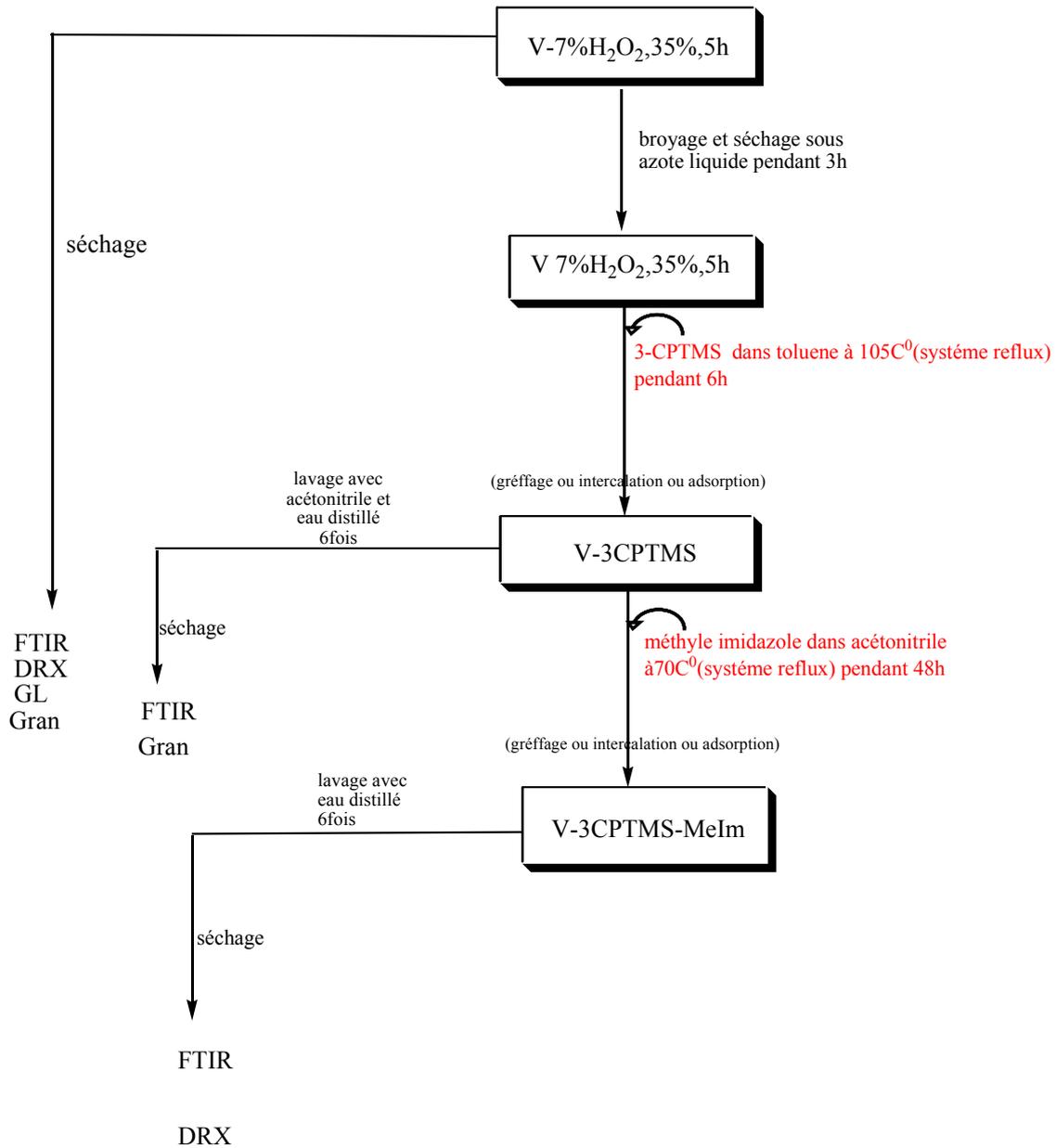


Figure II.9. Schéma résumant la procédure de greffage du CPTMS sur l'argile.

II.3.2. Méthodologie des expériences des essais d'adsorption

Dans cette étude, nous avons réalisé:

- En premier lieu, la cinétique d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée (brute) et la modélisation cinétique pour déterminer quel ordre,
- Pour déterminer le mécanisme d'adsorption du manganèse, nous avons réalisé l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée suivie par l'isotherme d'adsorption des ions nitrates lors d'adsorption du manganèse suivie aussi par les isothermes de désorption des ions calcium et potassium lors d'adsorption du manganèse et nitrate,
- Ensuite les isothermes d'adsorption du manganèse sur la vermiculite broyée exfoliée chimiquement par peroxyde d'hydrogène 35%, traitée aux ultrasons en solution aqueuse et en solution contenant du peroxyde d'hydrogène 35%,
- Ce travail traite aussi l'étude thermodynamique de l'adsorption du manganèse sur la vermiculite broyée,
- Enfin, on terminera ce travail par une modélisation confirmant que l'adsorption s'effectue sur les bords de feuillets.

II.3.2.1. Conditions opératoires

Les effets du temps de contact (cinétique d'adsorption), de la concentration (équilibre), de la température (isothermes d'adsorption) et de la taille des particules ont été étudiés. Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des bouteilles de 100 ml contenant 125 mg de vermiculite ajoutée à 25 ml d'une solution de $Mn(NO_3)_2$. Les bouteilles sont fermées hermétiquement durant l'expérience à l'aide de parafilm et placées à température constante dans un bain-marie sous une agitation de 300 tours/min durant un temps déterminé. Les expériences d'adsorption à l'équilibre (isothermes d'adsorption) ont été réalisées dans des bouteilles fermées contenant 125 mg de vermiculite et 25 ml de solution de nitrate de manganèse de concentration dans la gamme 5-300 $mg.L^{-1}$. La température quant à elle a été fixée entre 25 et 45°C. L'étude cinétique a été réalisée à 25 °C, plusieurs bouteilles contenant une solution de concentration 70 $mg.L^{-1}$ de manganèse ont été mis en contacts avec 125 mg de vermiculite au temps $t=0$. Chaque bécher a servi pour la détermination d'une concentration de manganèse après un certain temps. Le pH des suspensions a été mesuré et varié entre 6,8 et 6,9. La vermiculite a été séparée de la solution par centrifugation et les concentrations résiduelles de manganèse et de nitrates adsorbés, de potassium et de calcium désorbés ont été mesurées. L'effet de la taille des particules a été étudié en déterminant les isothermes

d'adsorption à température ambiante (25 °C) des différents types de vermiculite (brute, broyée, sonifiée et traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason).

La quantité (Q) de substance adsorbée par les vermiculites a été obtenue par la relation suivante :

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

Q: quantité adsorbée de substance par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹), C₀: concentration initiale de la substance (mg. L⁻¹), C_e: concentration résiduelle en substance à l'équilibre (mg. L⁻¹), V : volume de la solution (L), m: masse de l'adsorbant (g).

Le pourcentage d'adsorption décrit par $\frac{C_0 - C_e}{C_0}$

II.3.2.2. Étude thermodynamique de l'adsorption

Nous avons réalisé l'étude thermodynamique de l'adsorption sur la vermiculite broyée. La modélisation des isothermes d'adsorption est faite à l'aide de l'équation de Langmuir-Freundlich (Yao, 2000) semble être le meilleur modèle pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, ni le modèle de Langmuir, ni le Freundlich ni le Dubinin-Kaganer-Radushkevich et ni Elovich ne permettent un ajustement satisfaisant des isothermes d'adsorption (voir chapitre (III)). Ainsi, les isothermes à trois températures différentes (25 °C, 35 °C et 45 °C) ont été simulées par l'équation de Langmuir-Freundlich, en utilisant une procédure itérative basée sur un algorithme des moindres carrés non linéaires. L'équation de Langmuir-Freundlich est:

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \theta = \frac{(K_{lf} \cdot C_e)^n}{1 + (K_{lf} \cdot C_e)^n}$$

Où θ est le taux de couverture, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹), C_e est la concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹), K_{lf} est la constante de Langmuir-Freundlich (L⁻¹.mg),

Q_{max} est la quantité maximale adsorbée (mg.g⁻¹) et n est l'exposant de Langmuir-Freundlich.

L'énergie libre de Gibbs (ΔG°_T) a été calculée selon l'équation suivante:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln(K_d)$$

Où R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) est la constante du gaz parfait, T est la température de la solution (K) et K_d est la constante d'équilibre d'adsorption.

L'expression de K_d est: $K_d = \frac{C_a}{C_e}$, D'où C_a (mg.L⁻¹) est la concentration du soluté (polluant)

adsorbée à l'équilibre ($C_a = \frac{Q_e \cdot m}{V}$), m est la masse de l'adsorbant (g), V est le volume total (L)

et C_e est la concentration de soluté restant dans la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

Les paramètres du modèle Langmuir-Freundlich (Q_{\max} , n et K_{lf}) ont été utilisés pour calculer C_e à une valeur donnée du rapport de couverture θ ($C_e=f(\theta)$) de l'équation $\theta = \frac{(K_{lf} \cdot C_e)^n}{1+(K_{lf} \cdot C_e)^n}$.

Ainsi, la valeur du K_d et l'énergie libre (Gibbs) de l'adsorption isothermique (ΔG°_T) est calculée à une valeur donnée de θ avec l'utilisation des équations:

$\Delta G^\circ_T = -RT \ln(K_d)$ et $K_d = \frac{c_a}{c_e}$ respectivement.

Ainsi, en supposant que ΔH et ΔS sont des variables de la température-invariante:

$$\ln(K_d) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Selon la méthode de Van't Hoff, on calcule les valeurs isothermiques ΔH et ΔS à des valeurs données de la capacité d'adsorption pour une valeur connue de θ . La droite $\ln(K_d) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$) et de ΔS (ordonnée à l'origine).

Chapitre(III)

Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous représentons l'essentiel des résultats de caractérisations des échantillons élaborés, qui ont été testés pour éliminer le manganèse en solution aqueuse, avec interprétation.

III.1. Résultats de caractérisation de la vermiculite modifiée et non modifiée

La vermiculite brute après le lavage, a été broyée avec une mole à café qui réduit la taille des particules dans l'intervalle 2-800 μ m avec un maximum à 77 μ m, puis elle a été traitée aux ultrasons dans l'eau, à une fréquence de 20 KHz. Le temps de traitement et le rapport massique vermiculite-eau ont été variés, 2 ; 5h et 1 ; 7% respectivement. Le traitement ultrasonique a été effectué dans l'eau oxygénée 35% pour voir les différences entre les deux solvants. Pour voir l'effet de l'eau oxygénée seulement sur la taille des particules et la structure cristalline, nous avons traité la vermiculite avec l'eau oxygénée sans sonification sous agitation à température ambiante. Pour voir les modifications résultantes du traitement de la vermiculite, nous avons caractérisé les échantillons traités par: granulométrie laser, DRX, FTIR, mesures des pH et pour quantifier le nombre des groupes -OH situés aux bords des feuillets de la vermiculite la méthode de Gran a été adoptée pour cette dernière. Pour l'échantillon traité avec peroxyde d'hydrogène sans ultrason, il a été caractérisé par granulométrie laser seulement.

Nous avons aussi essayé de greffer le groupement imidazolium sur les bords de feuillets de la vermiculite pour le donner des caractères et des réactivités spécifiques. Elle a été greffée par une méthode qui est basée sur la chloration avec CPTMS puis la substitution nucléophile avec le groupement imidazole (voir le mode opératoire de greffage dans le chapitre II). Nous avons caractérisé les échantillons greffés par DRX et FTIR.

III.1.1. Caractérisations de la vermiculite broyée et ses produits sonifiées

III.1.1.1. Mesure des pH

Les mesures du pH des suspensions de la vermiculite dans l'eau pure et en présence du peroxyde d'hydrogène ont été effectuées avant et après traitement aux ultrasons. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1:

✓ **pourcentage massique 1% de vermiculite****Tableau III.1.** Variations du pH des suspensions en fonction du temps de sonification pour 1%.

Temps de traitement (heures)	0	2	5
pH de suspension H ₂ O-argile	9	9,5	9,6
pH de suspension H ₂ O ₂ -argile	3,4	5,36	-----

Ce tableau montre que le pH des dispersions aqueuses de la vermiculite exfoliée irradiée par ultrasons est augmenté en fonction du temps de traitement. Pour la suspension dans l'eau le pH était égale 9, après 2h de traitement il passe à 9,5 et atteint 9,6 après 5h. Pour la suspension dans l'eau oxygénée le pH était égale 3,4, après 2h il devient 5,36. Pour les deux suspensions, on remarque une augmentation du pH. L'irradiation de la vermiculite dans l'eau pure et dans l'eau contenant du peroxyde d'hydrogène a abouti à la dissolution des cations interfoliaires (Ca²⁺, K⁺) dans la solution (Nguyen et al, 2013).

Les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'argile se dissocient pour donner des ions OH⁻ et H⁺. Les ions OH⁻ ont été libérés dans la solution pour conserver l'équilibre électrique alors que les ions H⁺ sont soit captés par les groupes -OH, en surface d'argile, soit intercalés dans l'espace interfoliaire. L'excédent en OH⁻, en solution, entraîne une augmentation du pH (Üçgül et al, 2002) (figure III.1). (Muromtsev et al, 1990) ont remarqué l'expulsion par la vermiculite exfoliée en solution aqueuse des ions interfoliaires échangeables (Mg²⁺ et Ca²⁺) en plus de l'apparition d'ions OH⁻ pour conserver l'équilibre électrique. Ces ions réagissent avec le dioxyde de carbone dissous en solution durant l'irradiation pour former des anions carbonate CO₃²⁻. Ces ions compensent la charge positive dans la solution. Cette réaction est mise en évidence par caractérisation infrarouge de la vermiculite irradiée (figure III.14). Ainsi le pH des suspensions eau pure-vermiculite et eau en présence de peroxyde d'hydrogène-vermiculite augmente en fonction du temps, mais cette augmentation est plus importante en présence de peroxyde d'hydrogène (3,4 à 5,36 après 2h d'irradiation), mais le pH a également légèrement augmenté dans les suspensions sonifiées dans l'eau (de 9 à 9,6 après 5 h de sonication), ceci s'explique par la décomposition du peroxyde d'hydrogène, la concentration des anions OH⁻ augmente durant l'irradiation (en plus de celles libérés par l'argile).

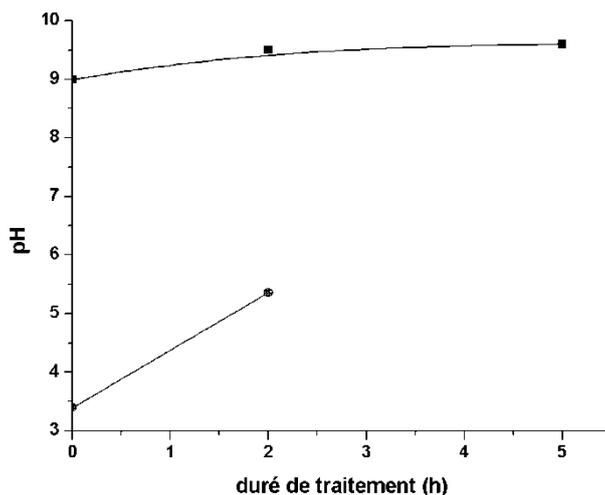


Figure III.1. Influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour le pourcentage massique (1%).

✓ **pourcentage massique 7% de vermiculite**

Tableau III.2. Variations du pH des suspensions en fonction de temps de sonification pour le pourcentage 7%.

Temps de traitement (heures)	0	2	5
pH de suspension H ₂ O-argile	9,4	9,7	9,84
pH de suspension H ₂ O ₂ -argile	5,7	6,27	6,34

L'augmentation de la concentration en vermiculite de 1% à 7% a diminué l'effet des ultrasons sur le pH d'où, pour la suspension dans l'eau le pH est égale à 9,4 après 2h de traitement il devient 9,7 et atteint 9,84 après 5h. Pour la suspension dans l'eau oxygénée le pH était égale 5,7, après 2h il devient 6,27 et atteint 6,34 après 5h. En effet, cette augmentation a entraîné une augmentation de la viscosité de la suspension, ce qui a pour effet de gêner les effets de cavitation.

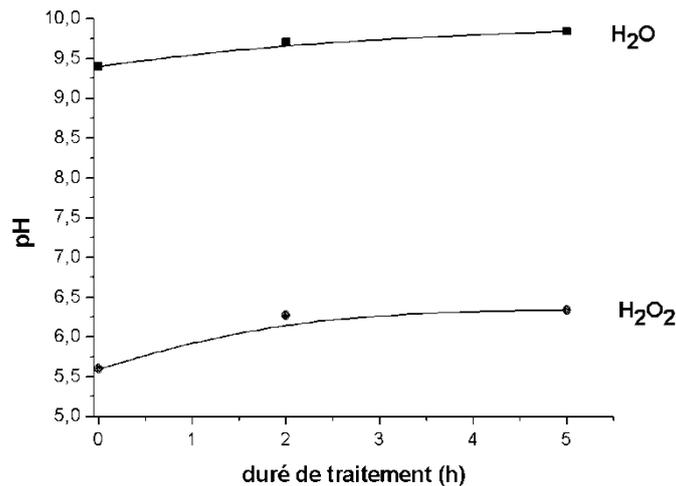


Figure III.2. Influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour le pourcentage massique (7%).

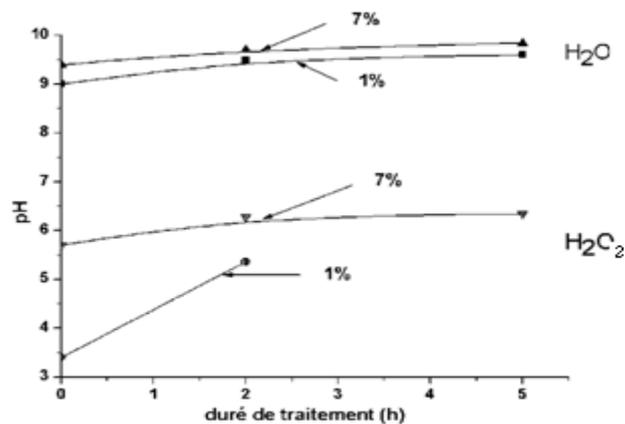


Figure III.3. Comparaison de l'influence de la durée de sonification sur le pH des suspensions de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée pour les pourcentages massiques 1 et 7%.

III.1.1.2. Les courbes granulométriques

Les échantillons sont traités dans un bain à ultrason afin de désagglomérer les particules avant de procéder à la mesure de la granulométrie.

✓ pourcentage massique 1% de vermiculite

La vermiculite traitée par l'ultrason durant 2h dans une solution 1% présente un pic à 16 μm avec une largeur de 35 μm et un pourcentage en volume de 11,3%, les particules se situent dans l'intervalle 1-110 μm . Nous avons aussi noté l'apparition d'un pic faible pour des particules submicroniques situées dans le domaine 0,5-1 μm , le pourcentage de cette gamme était de 0,8%. Après 5 heures de traitement nous avons obtenu un pic à 12,2 μm avec une

largeur de 20 μm et un pourcentage en volume de 11,6%, les particules se situent dans l'intervalle 1-44 μm . Le pourcentage de la gamme submicronique est de 1,6 % (figure III.4).

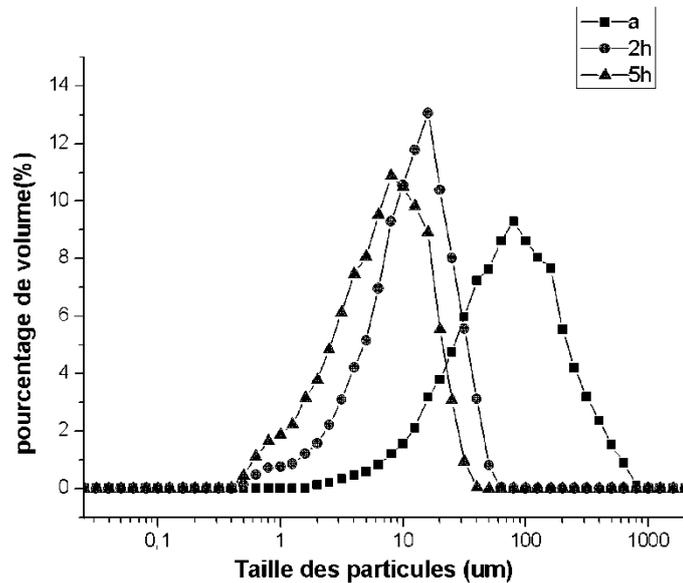


Figure III.4. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée (1%) en fonction du temps.

L'effet de sonification s'interprète par l'efficacité des effets physiques des ultrasons causés par le phénomène de cavitation acoustique conduisant à la fragmentation des particules de la vermiculite.

L'échantillon traité par l'ultrason en solution aqueuse, en présence de peroxyde d'hydrogène durant deux heures présente un pic à 15 μm avec une largeur de 25 μm et un pourcentage en volume de 12%, les particules se situent dans l'intervalle 1-80 μm et le pourcentage de la gamme submicronique est de 1% (figure III.5).

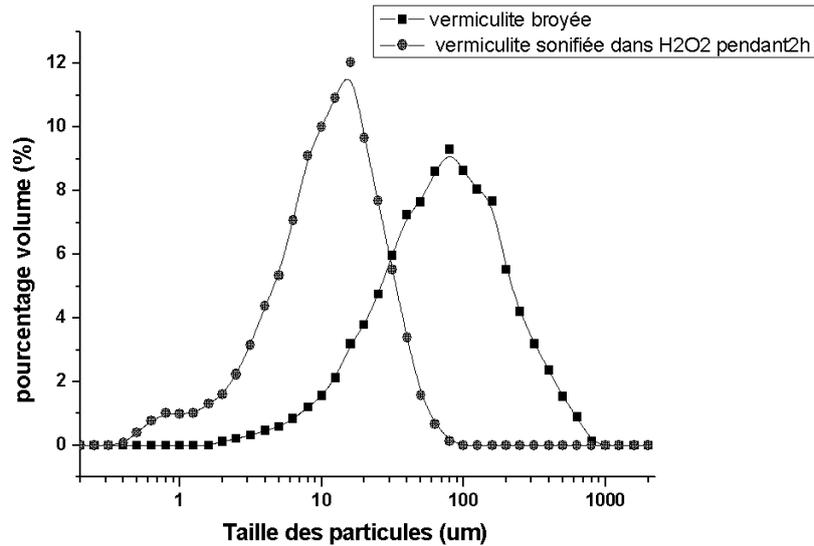


Figure III.5. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée et traitée aux ultrasons dans le peroxyde d'hydrogène (1%).

Le traitement aux ultrasons entraîne une réduction de la taille des grains. Cette diminution est accentuée par la présence du peroxyde d'hydrogène en solution durant le traitement. Ceci est le résultat de la décomposition du peroxyde d'hydrogène qui génère de l'oxygène produisant une pression entre les feuillets et éclate les particules de la vermiculite.

✓ pourcentage massique 7% de vermiculite:

Dans un deuxième temps nous avons augmenté la concentration de la vermiculite à 7% afin d'obtenir des particules plus fines. Dans ce cas, la vermiculite traitée par l'ultrason durant 2 heures, dans une solution aqueuse, présente un pic à 13,2 µm, les particules se situant dans l'intervalle 1,5-60 µm, le pourcentage en volume est 13 % et le pourcentage en volume des particules submicroniques est de 0,8%. Après 5h de traitement, le maximum du pic de la courbe granulométrique passe à 10,2 µm, les particules se situant dans l'intervalle 1-40 µm avec un pourcentage en volume de 11 % et le pourcentage en volume des particules submicroniques est de 2% (figure III.6).

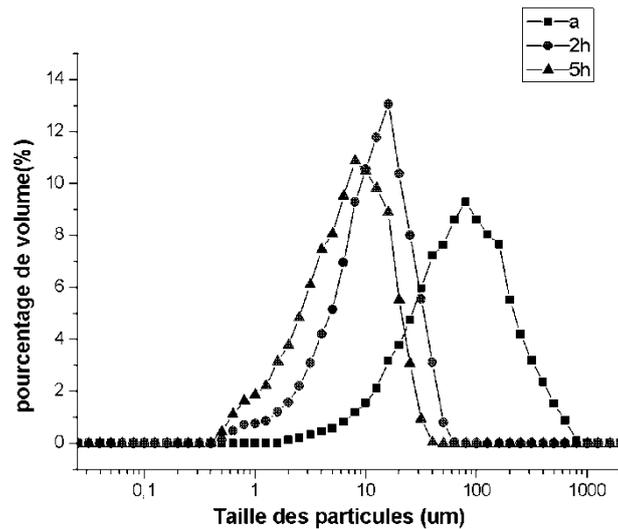


Figure III.6. Distribution granulométrique de vermiculite broyée a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée pendant 2 et 5h (7%).

La présence du peroxyde d'hydrogène ne semble pas améliorer l'efficacité du traitement aux ultrasons à cette concentration. En effet, le maximum du pic de la courbe granulométrique se situe à 12,7 µm après 2 heures de traitement et à 8,8 µm après 5 heures de traitement. Les particules se situent dans un intervalle entre 1 et 63 µm pour 2h et 1-40 µm pour 5h de traitement. Les particules submicroniques se situent dans le l'intervalle 0,5-1 µm et le pourcentage en volume de ces particules est de 0,8% et 2% pour 2h et 5h de traitement respectivement (figure III.7).

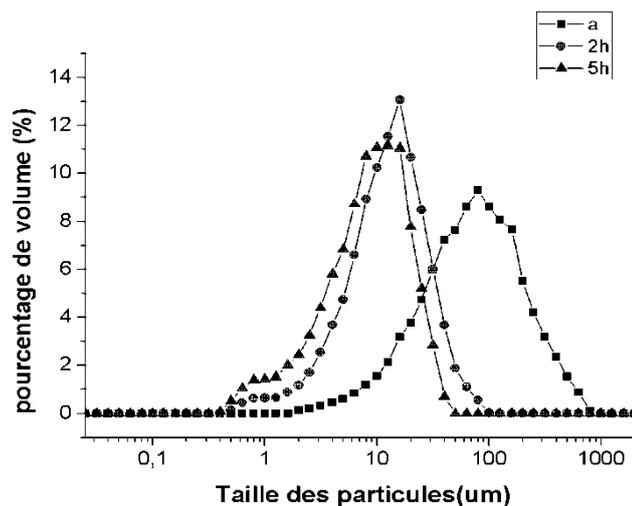


Figure III.7. Distribution granulométrique de la vermiculite broyée a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée pendant 2 et 5h (7%).

L'augmentation de la concentration en vermiculite renforce les effets des ultrasons sur la taille des particules. Ceci est dû à l'augmentation de la probabilité de choc entre les particules de

vermiculite. Ce résultat a été observé par (Kass, 2000), pour le traitement aux ultrasons de l'alumine en solution aqueuse. Cependant, (Farman et al, 2013) ont observé que la forte augmentation de la concentration en vermiculite inhibe cet effet. En effet, l'augmentation de la viscosité de la suspension gêne les effets de cavitation (figure III.8).

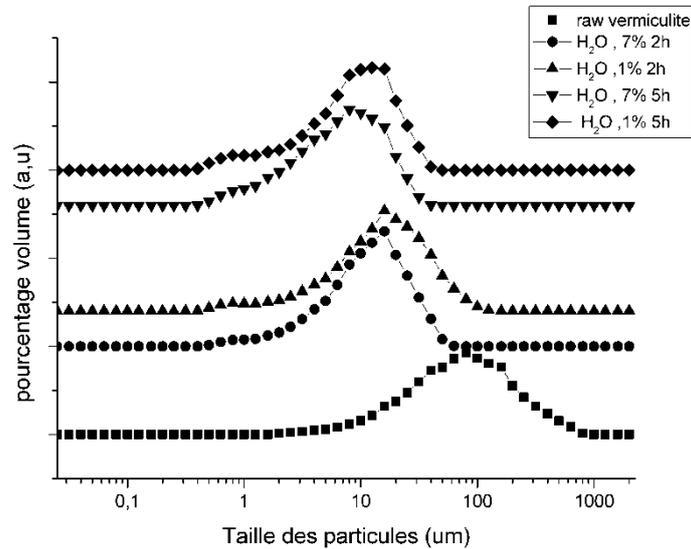


Figure III.8. Courbes granulométriques de la vermiculite broyée (raw) et ses produits traités dans l'eau 7% et 1% pendant 2 et 5h.

Les courbes granulométriques montrent que l'efficacité des ultrasons est importante au début du traitement et ceci en présence ou en absence de peroxyde d'hydrogène. Le temps de traitement est par contre important pour la quantité des particules submicroniques obtenues (Figure III.9 et III.10).

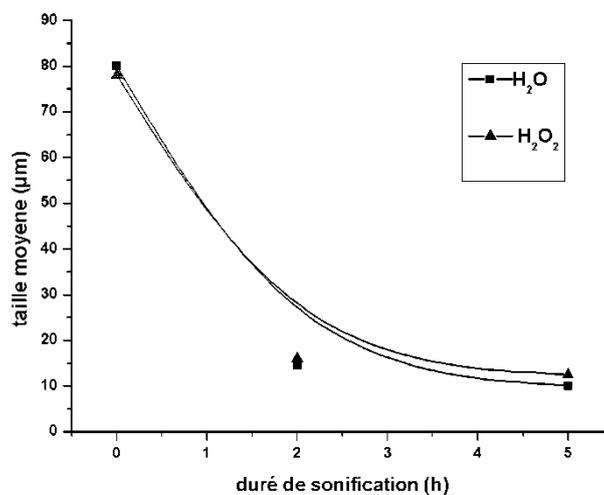


Figure III.9. Influence de la durée de sonification sur la taille moyenne des particules de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée.

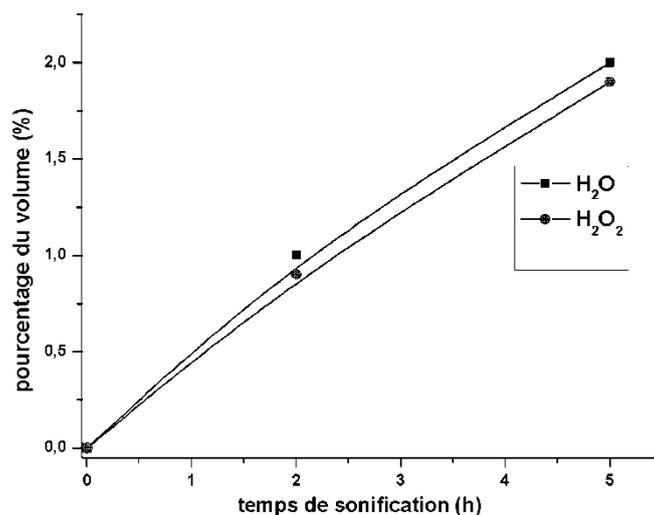


Figure III.10. Influence de la durée de sonification sur le pourcentage du volume de deuxième gamme (submicroniques $< 1 \mu\text{m}$) des particules de vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée.

Tableau III.3. Récapitulatif des différentes courbes granulométriques de vermiculites modifiées.

Pourcentage massique de vermiculite (%)	1					7			
	0	2		5		2		5	
Durée de sonification (h)	0	2		5		2		5	
solvant	----	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
Position du max du pic (μm)	77	16	15	12,2	----	13,2	12,7	10,2	8,7
Largeur à mi-hauteur (μm)	220	35	25	20	----	23	24	17	18,5
Pourcentage en volume (%)	9	11,3	12	11,6	----	13	13	11	11
Pourcentage en volume de la deuxième gamme (%)	0	0,8	1	1,6	----	0,8	0,8	2	2
Situation des particules micrométriques (μm)	2-800	1-110	1-80	1-44	----	1,5-60	1-63	1-40	1-40
Situation des particules submicroniques (μm)	----	0,5-1	0,5-1	0,5-1	----	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1

III.1.1.3. Quantification des –OH des bords de la vermiculite broyée et sonifiée

Le nombre des sites –OH situés sur les bords de la vermiculite est déterminé par dosage acido-basique en retour. Ce dosage est effectué par la méthode de Gran. Les courbes de Gran permettent de mesurer le nombre de sites –OH situés aux bords de la vermiculite. Nous avons réalisé cette mesure pour la vermiculite broyée et sonifiée dans l'eau en présence du peroxyde d'hydrogène pendant 5 h avec une concentration de 7% (figure III.11 et III.12).

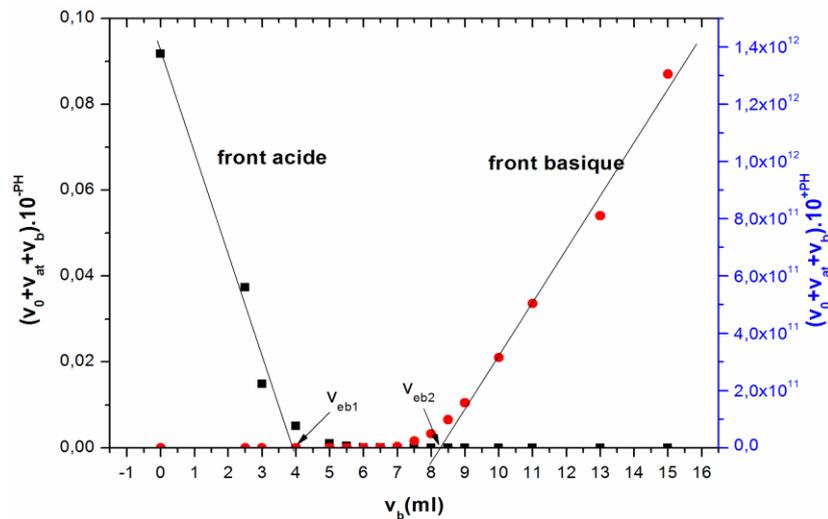


Figure III.11. Courbes de Gran du titrage basique de la vermiculite broyée acidifiée (1g de vermiculite dans 100 ml H₂O, [NaOH] = 0,01M).

On trouve, après les linéarisations, que $V_{eb1}=3,9$ ml, et $V_{eb2}=8,3$ ml, en appliquant la relation :

$$NSA = [(V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{échantillon}} - (V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{blanc}}] C_b$$

Où V_{eb2} et V_{eb1} de blanc ont été mesurés précédemment $v_{eb1 \text{ blanc}}=2,3$ ml et $v_{eb2 \text{ blanc}}=5,5$ ml,
 $NSA = (8,3-3,9)-3,2=0.012 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Figure III.11).

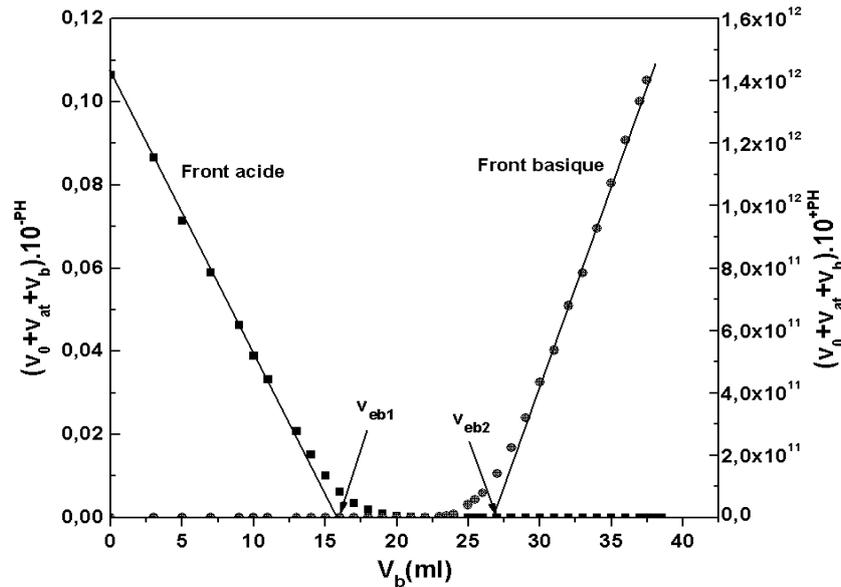


Figure III.12. Courbes de Gran du titrage basique de la vermiculite traitée aux ultrasons 20 kHz, dans une solution aqueuse contenant peroxyde d'hydrogène 35% (5h) par la soude ($[\text{NaOH}] = 0.01\text{M}$).

Après les linéarisations, on trouve que $V_{eb1} = 16$ ml, et $V_{eb2} = 27$ ml.

$\text{NSA} = [(V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{échantillon}} - (V_{eb2} - V_{eb1})_{\text{blanc}}]C_b = (27 - 16) \cdot 3,2 = 0,078 \text{ mmol.g}^{-1}$, (figure III.12). Le nombre de sites actifs (-OH) de la vermiculite broyée était environ $0,012 \text{ mmol g}^{-1}$. Après irradiation ultrasonique, la valeur de NSA a clairement augmentée, d'où après 5h de sonification dans H_2O_2 NSA atteint à $0,078 \text{ mmol.g}^{-1}$ il représente 6,5 fois d'argile non traitée. Cette augmentation était une conséquence de la rupture des particules perpendiculairement aux couches, produisant des groupes -OH aux bords des nouvelles plus petites particules. (Kehal et al, 2010) ont montré que le traitement ultrasonique de la vermiculite de Palabora (South Africa) conduit à l'augmentation de nombre de sites -OH d'environ 3 fois après 1 heure de sonification en solution aqueuse en présence du peroxyde d'hydrogène.

Tableau III.4. Les valeurs de V_{eb1} , V_{eb2} , CSSA et NSA pour le blanc, la vermiculite brute et V: H₂O₂, 5h.

	blanc	Vermiculite brute	V : H ₂ O ₂ , 5h
V_{eb1} (ml)	2,3	3,9	16
V_{eb2} (ml)	5,5	8,3	27
CSSA (mmol.L ⁻¹)	0	0,12	0,78
NSA (mmol.g ⁻¹)	0	0,012	0,078

III.1.1.4. Étude infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges de la vermiculite broyée et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau pure ou contenant du peroxyde d'hydrogène à 7% de concentration argile-solvant sont très similaires (figures III.13 et III.14). Ceci indique qu'aucun changement structural des feuillets pendant l'irradiation n'a eu lieu.

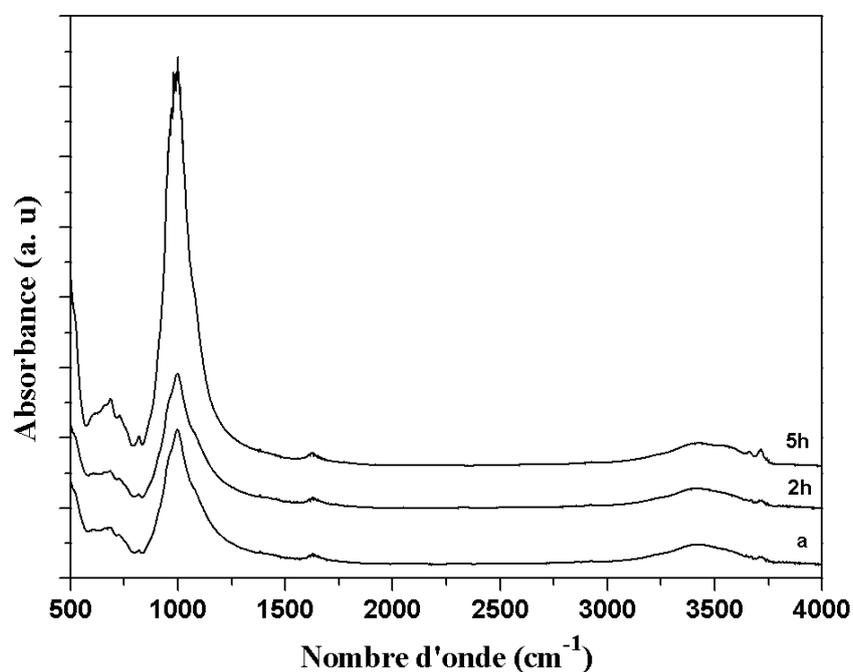


Figure III.13. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée (a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau distillée, 2h et 5h.

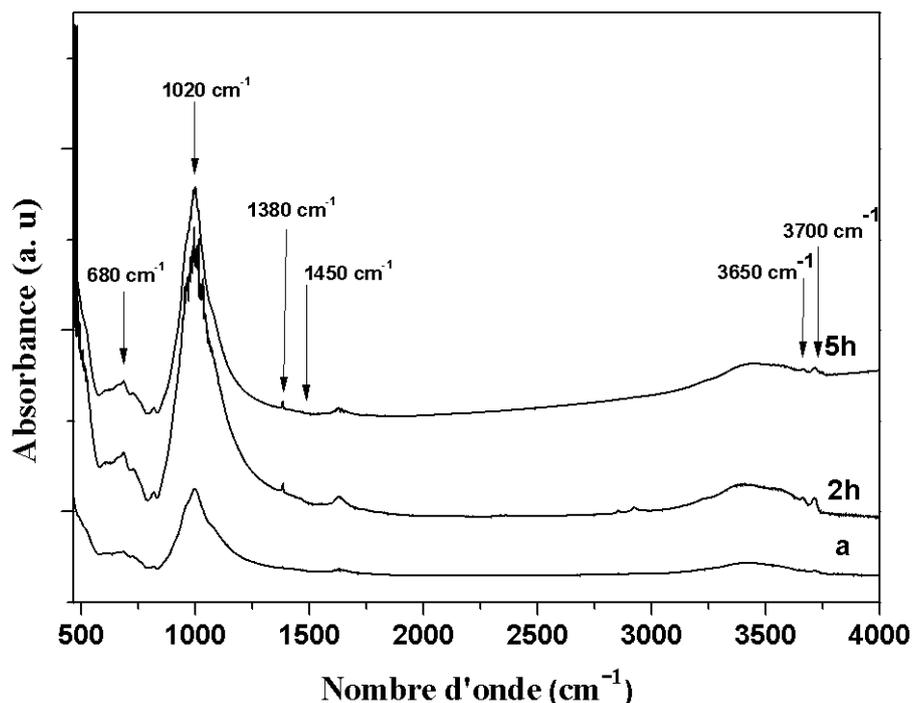
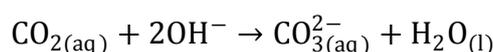


Figure III.14. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée (a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée, 2h et 5h.

Une bande large vers 1020 cm^{-1} est attribuée à la fonction Si–O (vibration d'élongation). Deux bandes larges à 450 cm^{-1} et 680 cm^{-1} sont attribuées à la fonction Al–O (vibration d'élongation) (Farmer, 1974). Une bande large vibrationnelle de l'eau vers 3430 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques de groupement –OH. Deux bandes ont été observées vers 3650 et 3700 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation des groupements –OH des feuillets. La fréquence à 3650 cm^{-1} est liée à vibrations d'élongations de groupement –OH dans tétraèdre $\text{Mg}(\text{OH})_3$ (Fernandez et al, 1970 ; Farmer, 1974). Pour les vermiculites traitées dans des solutions aqueuses contenant du peroxyde d'hydrogène (figure III.14), deux bandes ont été observées : la première intense et étroite vers 1380 cm^{-1} , la seconde large vers 1450 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la présence d'une quantité d'ion carbonate formée par la dissolution du dioxyde de carbone de l'air avec les ions hydroxyde (OH^-) libérés par l'argile (Jeevanandam et al, 2002) et celles générés durant la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Pour la vermiculite broyée (figure III.15), on observe une faible quantité de carbonates (pic moins intense par rapport aux échantillons traités pendant 2 et 5h), cette quantité augmente après sonification. Les ions carbonates (CO_3^{2-}) sont formés durant le traitement aux ultrasons, ils sont générés par la réaction du dioxyde de carbone présent dans l'air avec les ions

hydroxyde (OH^-). Les ultrasons induisent une décomposition aussi du peroxyde d'hydrogène ce qui conduit à une augmentation de la quantité des ions OH^- présents dans la solution. Les ions OH^- présents dans la solution sont donc la conséquence de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et de la libération des ions OH^- par la vermiculite. Ces deux sources d'ions OH^- dans la solution conduisent à l'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dissous dans la suspension selon cette réaction :



Les carbonates formés réagissent avec les ions interfoliaires pour former les sels: K_2CO_3 et CaCO_3 .

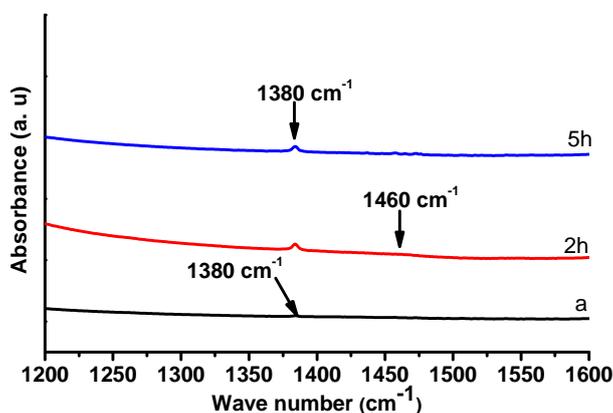
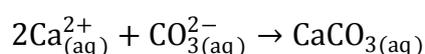
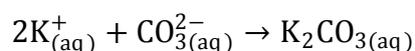


Figure III.15. Spectres infrarouge de la vermiculite brute (a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau oxygénée, 2h et 5h, dans la région $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$.

Concernant le traitement dans l'eau distillée, il y a une source unique c'est les OH^- libéré par l'argile, conduisant à la réduction de quantité de gaz CO_2 dissout durant l'irradiation ultrasonique, C'est pour cette raison que l'intensité du pic vers 1380cm^{-1} est plus faible que celle remarquée avec l'eau oxygénée (figure III.16).

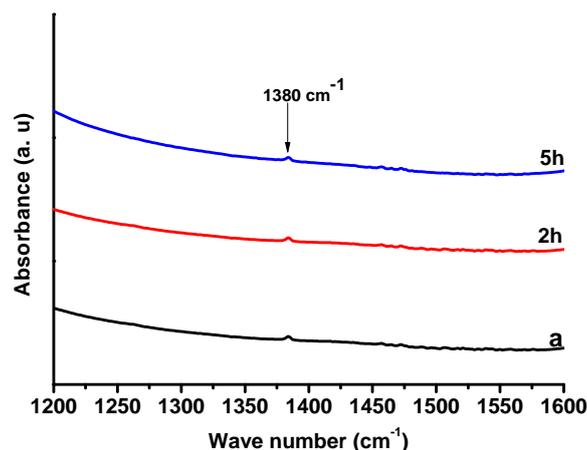


Figure III.16. Spectres infrarouge de la vermiculite broyée (a), et ses produits traités aux ultrasons dans l'eau, 2h et 5h, dans la région 1200-1600 cm^{-1} .

III.1.1.5. Étude DRX

III.1.1.5.a. Spectres DRX de vermiculite broyée et traitées aux ultrasons dans l'eau distillée

Nous avons effectué les spectres XRD de la vermiculite broyée et des échantillons sonifiées à la concentration de 7%, en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène. Ceci dans le but de déterminer l'effet de la sonification sur la structure des grains.

La figure III-17 représente les spectres DRX de la vermiculite broyée et traitée aux ultrasons dans l'eau. L'espace basal est modifié par la présence de molécules d'eau d'hydratation, ceci se traduit par une modification de la position des pics sur le spectre DRX. La vermiculite que nous avons étudiée contient deux ions dans l'espace interfoliaire: le potassium K^+ et le calcium Ca^{2+} . Le potassium étant non hydraté alors que le calcium est intercalé avec une monocouche d'eau (Ferrage et al, 2010 ; Ferrage, et al, 2011).

Pour la vermiculite broyée, Le pic le plus intense sur le spectre, 002(a), positionne à $2\theta = 6,04^\circ$ correspond à un espace basal $d=14,60 \text{ \AA}$ (espace interfoliaire) (Pérez-Maqueda et al, 2003; Muiambo et al, 2010; Mathieson, 1958). Un autre pic intense étroit, 002(e), qui se situe à $2\theta = 8.84^\circ$ correspond un espace basal $d = 10,0 \text{ \AA}$, cet espace contient l'ion K^+ non hydraté, c'est le seul qui est resté sur le spectre DRX lorsque la vermiculite a été échangée par les ions K^+ (figure III.18). Le pic 002(b) situé à $2\theta = 7,02^\circ$ correspond à un espace basal $d=12,57 \text{ \AA}$ contenant l'ion Ca^{2+} monohydraté. Les pics 002(c) et 002(d) situés à $2\theta = 7,40^\circ$ et $2\theta = 8^\circ$ correspondent, respectivement, à des espaces basal $d= 11,93 \text{ \AA}$ et $d= 11,04 \text{ \AA}$ et sont la conséquence de l'interstratification des couches contenant les ions K^+ et Ca^{2+} .

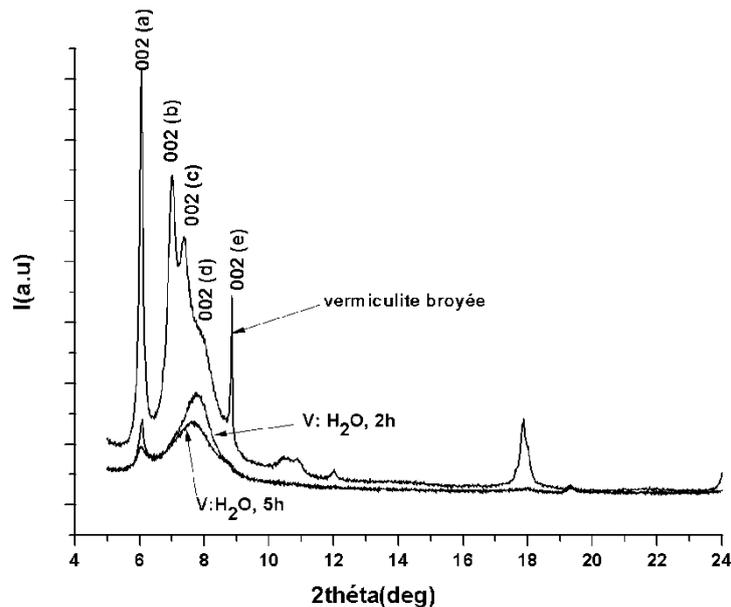


Figure III.17. Diffractogrames DRX de la vermiculite broyée et sonifiées en solution aqueuse.

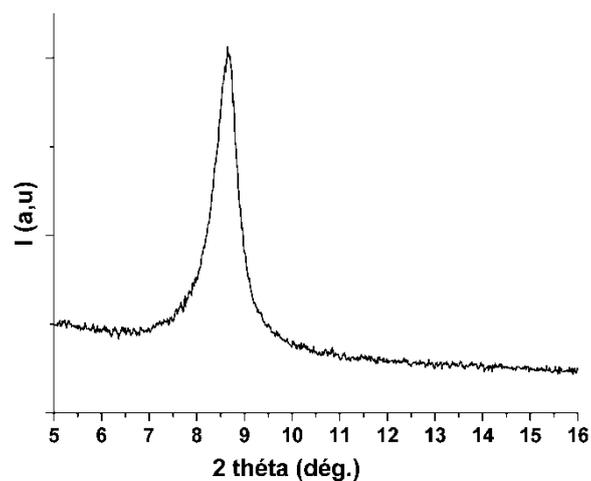


Figure III.18: Spectre DRX de la K-vermiculite.

Le traitement aux ultrasons de la vermiculite en solution aqueuse a entraîné une diminution de l'intensité et un élargissement du pic 002(a). Cet effet s'accroît avec le temps. Après la sonification de la vermiculite en solution aqueuse, pendant 2 heures, l'intensité du pic lié à (002a), réflexion, est fortement diminuée ce qui conduit à un élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic qui était $\omega = 0,12^\circ = 0,0021 \text{ rad}$, devient $0,18^\circ = 0,0031 \text{ rad}$. Après 5 heures de traitement, l'intensité du pic est encore diminuée et l'élargissement de ω devient $0,31^\circ = 0,0054 \text{ rad}$. Les autres pics associés aux réflexions (002b), (002c) et (002d) ont également diminué après deux heures de sonification. Après 5 heures de sonification,

l'intensité de ces pics est diminuée plus. L'intensité de la réflexion liée au pic (002e) est également plus diminuée avec le temps. Généralement aucune destruction de la structure cristalline n'a été remarquée.

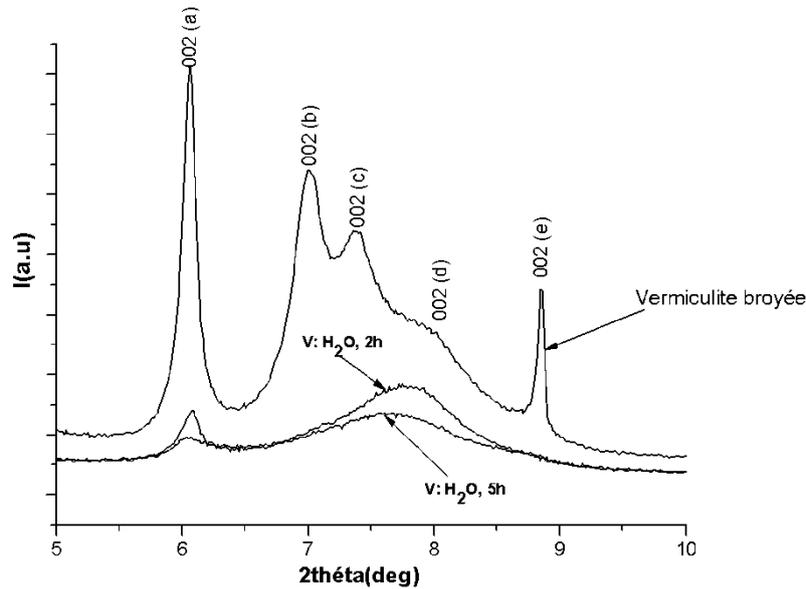


Figure III.19. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse dans la région 5-10°.

On peut calculer la taille moyenne des cristallites selon l'axe -c-, à l'aide de la relation du Debye-Scherrer: $a = \frac{0,9\lambda}{\omega \cdot \cos\theta}$, ((002a) réflexion à $2\theta=6,04^\circ$). a : la taille moyenne des cristallites (nm), λ : la longueur d'onde de la radiation sélectionnée (nm) égale à 0,154nm, ω : la largeur à mi-hauteur du pic (radians), θ = angle de diffraction (degrés). Nous avons trouvé après calcul que la taille des cristallites de la vermiculite non traité (broyée) égale à 67,5 nm, elle devient 45nm après 2heures de traitement et atteint 31,5 nm après 5 heures de traitement. Cette réduction est interprétée par la fragmentation des particules et désorption des cations interfoliaires dans la solution.

III.1.1.5.b. Spectres DRX de vermiculite broyée et traitées aux ultrasons dans l'eau oxygénée

Les mêmes remarques ont été observées concernant les échantillons modifiés en présence d'eau oxygénée. La taille des cristallites après 2heures de traitement est de 36 nm et atteint 27 nm après 5 heures de traitement.

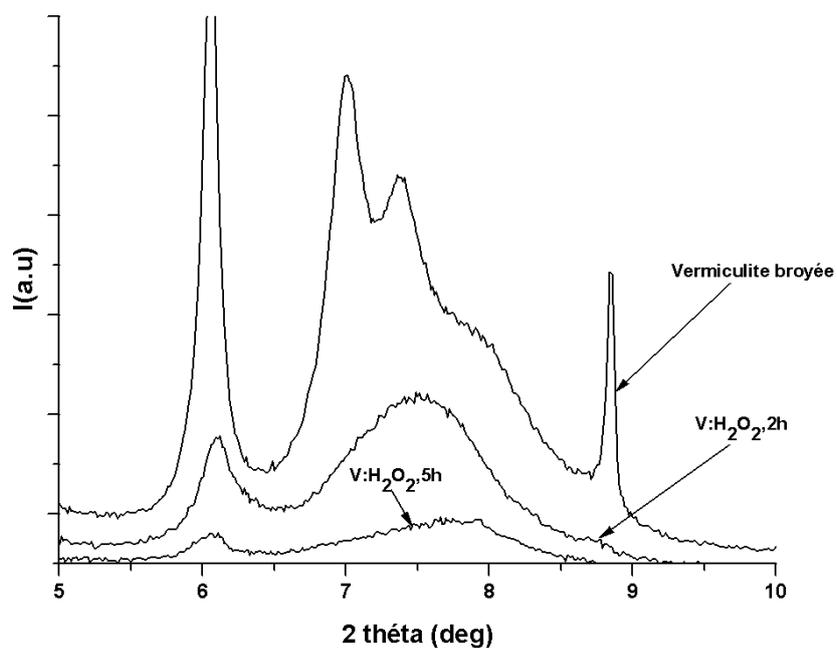


Figure III.20. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse en présence de l'eau oxygénée dans la région 5-10°.

Tableau III.5. Valeurs des tailles des cristallites de vermiculite brute et sonifiées.

solvant	H ₂ O			H ₂ O ₂		
	0	2	5	0	2	5
temps de traitement (h)						
taille moyenne des cristallites selon l'axe-c- (nm)	67,5	45	31,5	67,5	36	27

III.1.1.5.c. Spectres DRX de la vermiculite broyée et traitée aux ultrasons dans l'eau et l'eau oxygéné

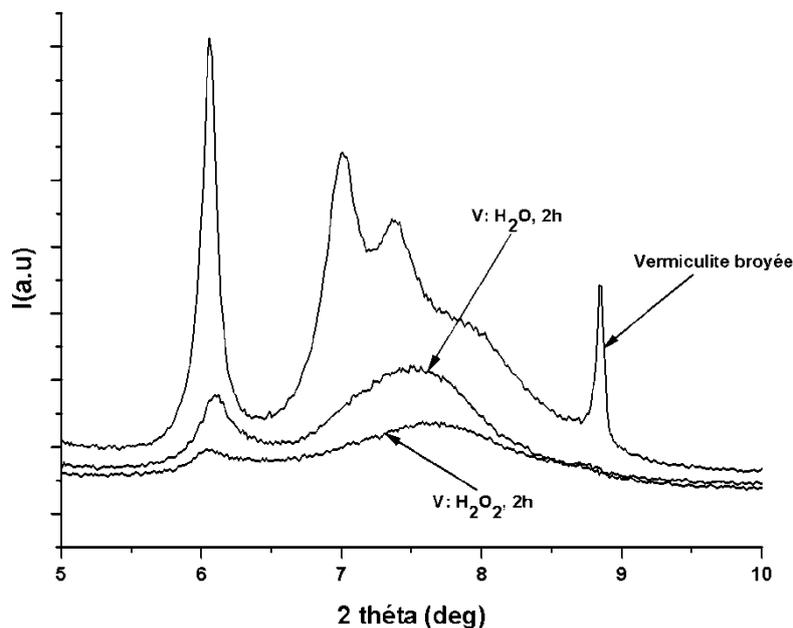


Figure III.21. Spectres DRX de la vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse sans et en présence de l'eau oxygéné pendant 2h dans la région 5-10°.

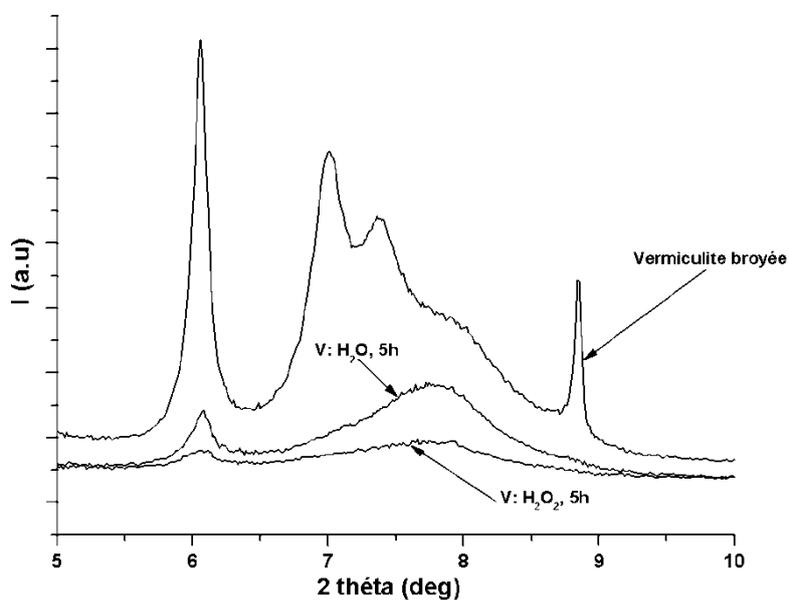
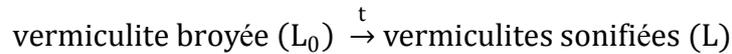


Figure III.22. Spectres DRX de vermiculite broyée et sonifiée en solution aqueuse sans et en présence de l'eau oxygéné pendant 5h dans la région 5-10°.

III.1.1.6. Modélisation de la cinétique de réduction de la taille des particules de la vermiculite

Sachant que $L_0=77\mu\text{m}$ et L sont les tailles moyennes des particules de la vermiculite broyée et fragmentées (sonifiées) respectivement :



La vitesse de réduction de la taille des particules s'écrit: $v = \frac{d(L_0-L)}{dt} = -\frac{dL}{dt} = kL^n$

Où : k est la constante de vitesse de réduction, n est l'ordre de réduction.

Lorsque $n=1$, la réduction est de pseudo première ordre : $L = L_0 e^{-k_1 t}$, la forme linéaire de ce modèle est : $\ln L = -k_1 t + \ln L_0$, donc $\ln L = f(t)$ est une droite de pente $-k$ et ordonnée à l'origine de $\ln L_0$.

Lorsque $n=2$, la réduction est de pseudo deuxième ordre : $\frac{1}{L} = k_2 t + \frac{1}{L_0}$, donc $\frac{1}{L} = f(t)$ est une droite de pente k_2 et ordonnée à l'origine de $\frac{1}{L_0}$.

Nous avons modélisé la cinétique de réduction de la taille des particules par les deux modèles. La cinétique de la réduction dépend de la nature de la sonde et du générateur d'ultrason utilisé et de la suspension (matériau-solvant). (Yifang Lu et al, 2002) ont trouvé que la sonification de la silice et de l'alumine avec différentes tailles initiales ont été simulées par du modèle première ordre avec une constante de vitesse de réduction k (en min^{-1}).

Nous avons essayé de modéliser la cinétique de réduction de la vermiculite dans l'eau et l'eau oxygénée par les modèles première et deuxième ordre.

III.1.1.6.1. Pseudo première ordre

Nous avons tracé la courbe $\ln L = f(t)$

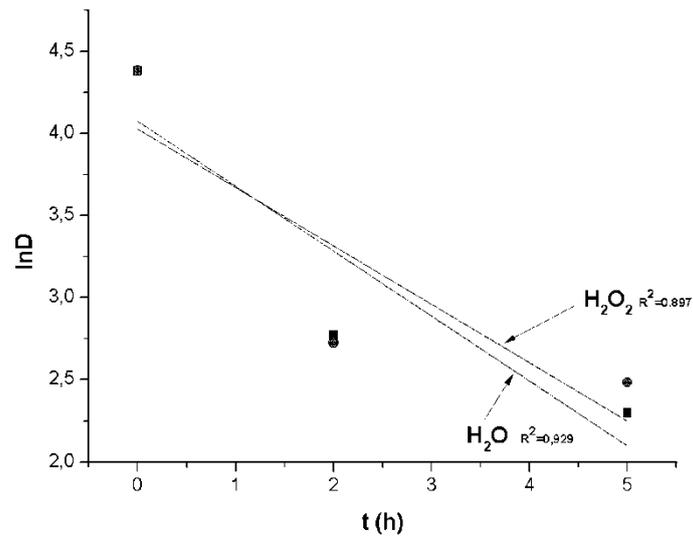


Figure III.23. Modélisation de réduction de la taille des particules (dans H₂O ou H₂O₂), pseudo-première ordre.

III.1.1.6.2. Pseudo deuxième ordre

Nous avons tracé la courbe $\frac{1}{D} = f(t)$.

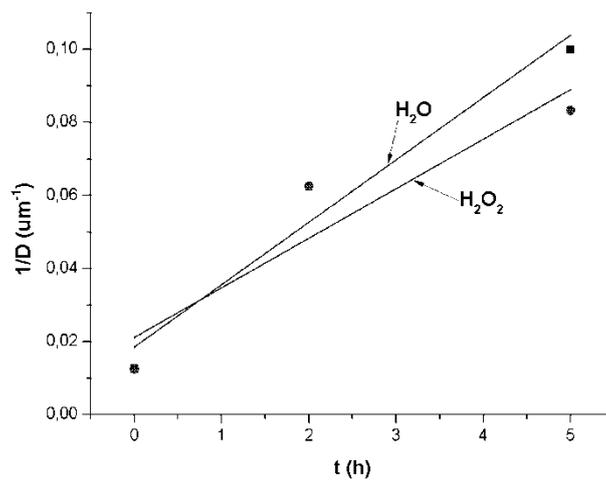


Figure III.24. Modélisation de réduction de la taille des particules (dans H₂O ou H₂O₂), pseudo-second ordre.

Tableau III.6. Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre pour modéliser la cinétique de réduction des particules de vermiculite.

Modèle	Pseudo second-ordre			
Paramètres cinétiques				
Vermiculite-solvant	$K_2 (\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$L_{0(\text{thé})} (\mu\text{m})$	$L_{0(\text{exp})} (\mu\text{m})$	R^2
Vermiculite-H ₂ O	0,02	63	77	0,9924
Vermiculite- H ₂ O ₂	0,015	53	77	0,96329
Modèle	Pseudo première-ordre			
Paramètres cinétiques				
Vermiculite-solvant	$K_1 (\text{h}^{-1})$	$L_{0(\text{thé})} (\mu\text{m})$	$L_{0(\text{exp})} (\mu\text{m})$	R^2
Vermiculite-H ₂ O	0,395	56,09	77	0,929
Vermiculite- H ₂ O ₂	0,355	56,1	77	0,897

D'après les valeurs du coefficient de régressions R^2 et la comparaison entre $L_{0(\text{thé})}$ et $L_{0(\text{exp})}$, le modèle approprié c'est deuxième ordre.

III.1.2. Caractérisation de la vermiculite traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason

La seule méthode utilisée pour caractériser cet échantillon est la granulométrie laser (figure III.25). Cette figure montre que le traitement de la vermiculite avec le peroxyde d'hydrogène entraîne la formation des particules de plus grosses tailles que celle non traitée (broyée). Ce résultat peut être interprété par l'exfoliation des feuillets de la vermiculite par le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier se décompose en libérant l'oxygène et l'eau ($H_2O_{2(aq)}=H_2O_{(l)}+O_{2(g)}$) conduisant au gonflement de la vermiculite ce qui entraîne l'augmentation de taille des particules.

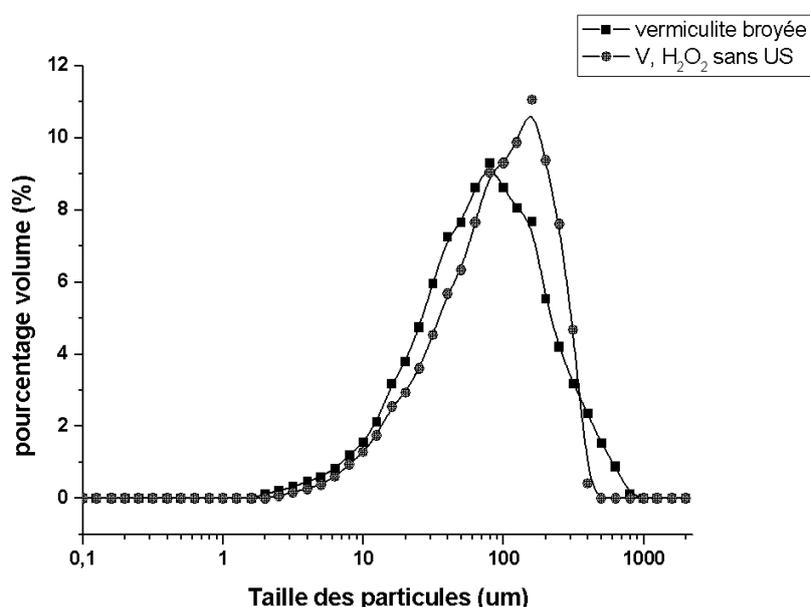


Figure III.25. Courbes granulométriques de la vermiculite broyée et traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason.

III.1.3. Caractérisations de vermiculite greffée

Nous avons caractérisé la vermiculite greffée pour déterminer l'efficacité du greffage. Pour cela nous avons utilisé l'infrarouge (FTIR) et le DRX.

III.1.3.1. Étude IR

Nous avons enregistré les spectres IR de :

La vermiculite sonifiée dans l'eau durant 5h, vermiculite-CPTMS, vermiculite- CPTMS-Me.Im, le liquide CPTMS et Me.Im dans la pastille KBr pour interpréter les pics apparus après les deux étapes de greffage.

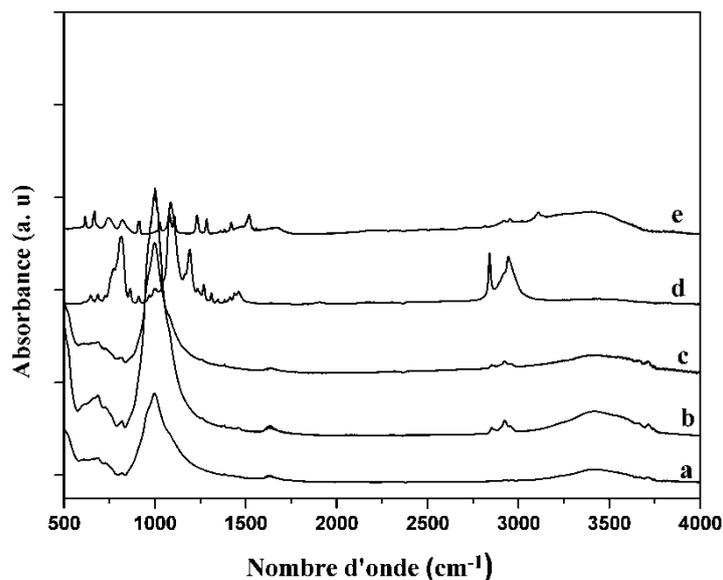


Figure III.26. Spectres FTIR de la vermiculite broyée et greffées:

a):vermiculite sonifiée dans H_2O_2 durant 5h, **b) :** vermiculite-CPTMS, **c) :** vermiculite-CPTMS-Me.Im, **d) :** CPTMS sur pastille KBr, **e) :** méthyle imidazole sur pastille KBr.

Les spectres infrarouges des produits initiaux et de ceux obtenus après greffage (vermiculite (a), vermiculite-CPTMS (b), CPTMS, Me.Im (c), 3-CPTMS (d) et méthyle imidazole(e)) sont représentés sur la figure III.26. Les bandes similaires sur les spectres des produits **a,b** etc sont :

- Une bande large entre 3200 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} attribuées à la bande $-OH$.
- Une bande vers 1600 cm^{-1} concernant l'eau physosorbé sur l'argile, c'est une déformation de l'eau δ_{O-H} .
- Une large bande vers 1000 cm^{-1} attribuée à la fonction $Si-O$.
- Deux bandes larges à 450 cm^{-1} et 686 cm^{-1} attribuées à la fonction $Al-O$.
- Une bande étroite vers 1380 cm^{-1} attribuée à la présence d'une quantité d'ion carbonate formée par la dissolution du gaz dioxyde de carbone durant le traitement aux ultrasons.

Les nouveaux pics qui ont apparu sur le spectre (b) sont au nombre de quatre. Les trois premiers se situent vers 2860 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} . Ces pics sont dûent aux vibration des d'élongations des bandes $\nu_{s,as}(C-H)$, conséquence de la présence du groupement propyle de CPTMS [$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Si(O-CH_3)_3$]. Un autre pic dû à $Si-O-Si$ est apparu vers 1260 cm^{-1} . Ce dernier prouve que CPTMS est bien greffé sur la vermiculite.

Sur le spectre **c** un faible signal à 3250 cm^{-1} a été observé, il est attribué à la vibration d'élongation de groupe N-H de l'imidazole ($\nu(\text{N-H})$). Les autres bandes d'adsorption de l'imidazole sont très faibles. Nous avons réalisé un zoom sur la partie du spectre située entre 1200 et 1700 cm^{-1} pour pouvoir bien les voir (figure III.27). Deux pics sont apparus vers 1510 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} . Ils sont attribués aux groupements C=C et C=N de l'imidazole. Ce qui prouve que le méthyle imidazole est bien greffé sur la vermiculite.

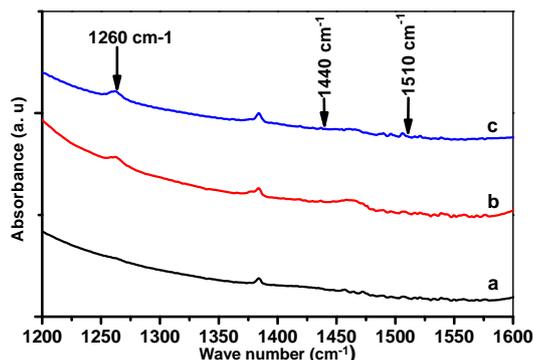


Figure III.27. Spectres FTIR de la vermiculite initiale et greffées dans la région $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Tableau III.7. Bandes infrarouges observées dans les spectres FT-IR de vermiculites modifiées.

Position de bande (cm^{-1})	Attribution	Position de bande (cm^{-1})	Attribution
460	$\nu(\text{Al-O})$	2930	$\nu_s(\text{CH}_3)$
680	$\nu(\text{Al-O})$	2970	$\nu(\text{C-H})$ de propyle
1020	$\nu(\text{Si-O})$	3250	$\nu(\text{N-H})$
1600	$\delta(\text{O-H})$	1410	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de propyle
3600	$\nu_{\text{s,as}}(\text{O-H})$	1440	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de propyle
3650	$\nu(\text{O-H})$ des $\text{Mg}_3\text{-OH}$	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de propyl
3700	$\nu(\text{O-H})$	1420	$\nu(\text{C=N})$

1380	$\nu_{\text{as}} (\text{CO}_3^{2-})$	1510	$\nu (\text{C}=\text{C})$
1450	$\nu_{\text{as}} (\text{CO}_3^{2-})$	1260	$\nu (\text{Si-O-Si})$
2860	$\nu_{\text{as}} (\text{CH}_3)$		

ν : élongation (stretching); δ : déformation «bending» (dans le plan). s: symétrique ;

as: asymétrique.

III.1.3.2. Étude DRX

Les spectres DRX de la vermiculite pris avant et après le greffage prouvent l'absence des molécules intercalées durant le greffage (figure III.28). Il y a une atténuation des pics mais aucun déplacement n'a été remarqué, ce qui écarte tout risque de nouvelle intercalation durant le greffage. La diminution des intensités des pics DRX après le greffage est un phénomène courant et largement observé (Junning Li et al, 2007). Fernandez et al, 2013 ont trouvés que l'intercalation d'un cation organique [oleyl bis (2-hydroxyethyl) methyl ammonium] dans l'espace interfoliaire de la vermiculite conduit à un écartement important de pic à 2 θ faible, quand au greffage du glycidoxypropyl trimethoxy silane aucun écartement n'a été observé conduisant à diminution de l'intensité du pic. Une étude récente réalisée par (Santos et al, 2016) sur la vermiculite, après silylation, elle a été greffée par un liquide ionique (imidazolium) avec une substitution nucléophile du liquide ionique avec le chlore (chapitre (I)). Après le greffage l'espace interfolliere (14 Å) n'a pas changé.

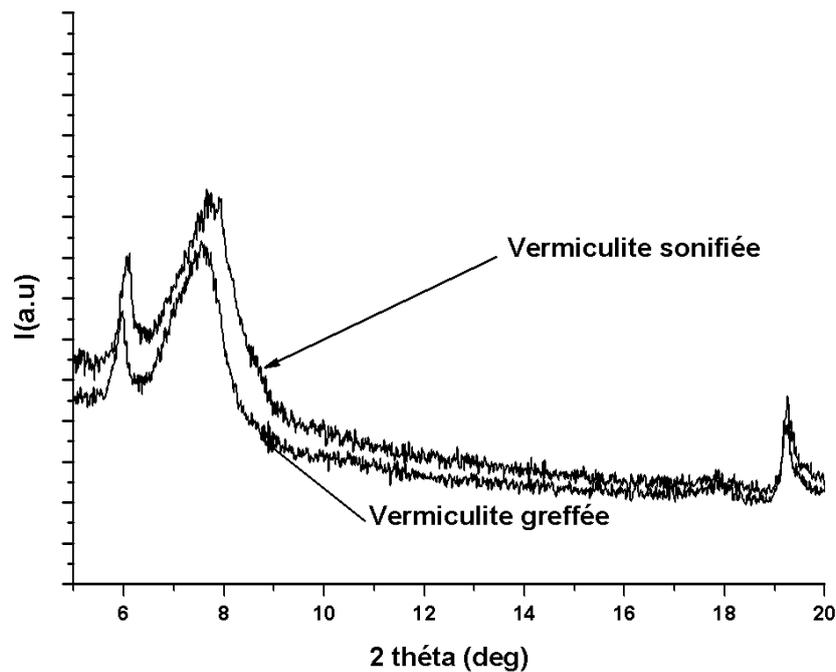


Figure III.28. Spectres DRX de vermiculite sonifiée et greffée.

III.2. Résultats des essais d'adsorption et discussions

Dans cette étude la vermiculite brute et modifiée sont utilisées comme un système adsorbant pour enlever le manganèse en solution aqueuse. La vermiculite a été choisie pour sa forte capacité d'adsorption, ses propriétés d'échange cationiques, son inertie chimique, son endurance et pour la sécurité environnementale. La réduction de la taille des grains sans altération de la vermiculite pourrait améliorer sa capacité d'adsorption. L'utilisation d'ultrasons semble être une méthode appropriée pour cela. Les objectifs du présent travail concernent la détermination du mécanisme d'adsorption des cations Mn^{2+} sur la vermiculite brute et ses formes modifiées. Pour déterminer à la fois la quantité des cations Mn^{2+} échangés et adsorbés (au bord des feuillets), les isothermes de désorption des cations échangeables de la vermiculite (K^+ et Ca^{2+}) et des ions adsorbés (NO_3^- et Mn^{2+}) sur la vermiculite ont été étudiés. Le broyage mécanique et ultrasonique a été utilisé pour diminuer la taille des particules et ainsi augmenter le nombre des sites de bord.

La vermiculite utilisée comme adsorbant dans cette étude a pour origine YULI chine (elle a été déjà exfoliée thermiquement). Avant son utilisation, elle a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée et séchée à $105\text{ }^\circ\text{C}$ durant une 12 heures (voir chapitre II). Un broyage nous a permis de réduire la taille des grains autour de $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Sa formule brute moyenne est calculée à partir de l'analyse élémentaire: $(Si_3Al_1)(Mg_{2,62}Fe_{0,32}Ti_{0,06})O_{10}(OH)_2K_{0,45}Ca_{0,08}$. Les ions échangeables sont le potassium et le calcium (chapitre II).

Comme cela a été écrit dans l'étude bibliographique (chapitre (I)), méthodes de modification de la vermiculite (chapitre (II)), la réduction de la taille des grains de la vermiculite sans altération de sa structure (Marc X et al, 2013) a été obtenue par action d'ultrason à l'aide d'une sonde forte Intensité (19 mm monopiece, amplitude 124 microns, diamètre en extrémité 13 mm) immergé 2 cm dans 55 ml de solution. La fréquence de traitement est de 20 KHz produite par un générateur d'ultrasons (Sonics and Materials, Ultrasonic Processor-VC505). La cellule de traitement est pourvue d'une double paroi dans laquelle circule l'eau de refroidissement. Le mélange à traiter est maintenu à 25 °C. Le traitement a été effectué en solution aqueuse et en solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène à une concentration de 35%. Le pourcentage de la vermiculite utilisée en solution durant nos expériences est de 7 %. La durée de traitement par ultrasons a été de 2 et 5 heures (voir chapitre (II)).

III.2.1. Adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée (brute)

III.2.1.1. Cinétique d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée à 25 °C

L'étude cinétique d'adsorption fournit des informations relatives sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps.

C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification (Ho et al, 2000). Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de manganèse adsorbées en fonction du temps de contact. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat (manganèse) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

La procédure expérimentale suivie, en batch, est simple et consiste à mettre en contact, 0,125 g de la vermiculite avec 25 mL de solution du manganèse de concentration initiale égale à $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les suspensions sont agitées à 25 °C pendant des durées variables allant de 25 à 1400 min. Chacun échantillon servira à la détermination de la concentration du manganèse ou cours de la réaction pour un temps donné et on calculera la quantité adsorbé Q_{ads} ou le pourcentage d'adsorption %. Les courbes $Q_{\text{ads}} = f(t)$ et $\% = f(t)$ sont indiqués sur la figure III.29.

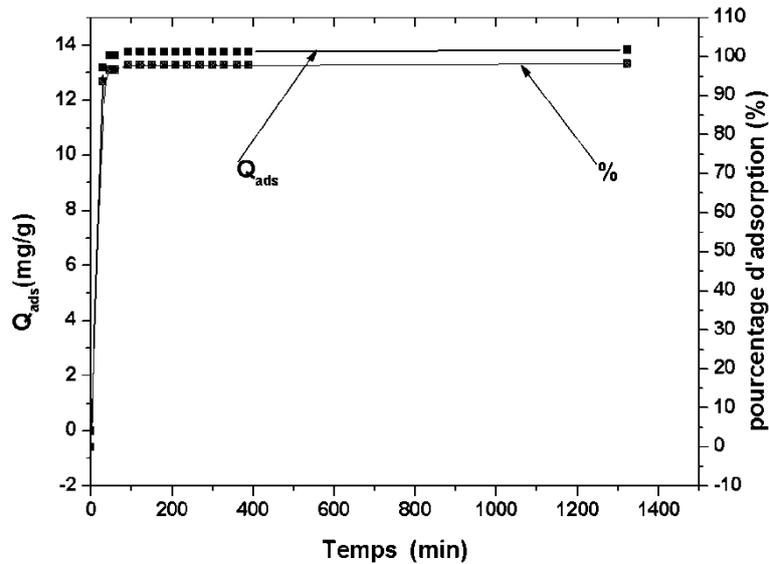


Figure III.29. Cinétique d'adsorption de Mn^{2+} sur la vermiculite non broyée à $25C^0$.

Ces deux graphes représentent la cinétique d'adsorption de manganèse (Mn^{2+}) sur la vermiculite et montrent clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'élimination du manganèse. On remarque aussi que ces courbes possèdent la forme des courbes de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. L'allure de ces deux courbes permet de mettre en évidence trois phases différentes :

- une première phase courte qui correspond à une adsorption rapide avec une proportion importante de la quantité de manganèse adsorbée par l'adsorbant durant les 30 premières minutes de contact entre le soluté et l'adsorbant, la quantité adsorbée atteint à $13,2 \text{ mg.g}^{-1}$ (plus de 93% de quantité de manganèse dans la solution a été adsorbée dans 30 minutes).
- la seconde phase est lente et montre un équilibre progressif, elle se situe dans l'intervalle compris entre 30 et 60 minutes, la quantité adsorbée atteint à $13,7 \text{ mg.g}^{-1}$ et le pourcentage d'adsorption passe de 93,6 à 96,7%
- dans la troisième phase, l'adsorption du soluté est très lente (équilibre totale) et stable, où la quantité adsorbée atteint à $13,8 \text{ mg.g}^{-1}$ après 1400 minutes du temps de contact et le pourcentage d'adsorption atteint à 98,2%. On peut dire que Le temps d'équilibre de l'adsorption est atteint ou bout d'une (1) heure d'agitation.

III.2.1.2. Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo-ordre 1, le modèle de pseudo-ordre 2, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovitch, dépendant des réactions d'adsorption.

III.2.1.2.a. Modèle du pseudo-premier ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre dit de Lagergren (Lagergren, 1898) est de la forme :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t), \quad \text{où } Q_e = 13,8 \text{ mg.g}^{-1}.$$

Dont la forme linéaire s'écrit: $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$

Avec Q_e et Q_t (mg.g^{-1}) sont respectivement les quantités de manganèse adsorbées à l'équilibre et à un temps 't', et k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier ordre.

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour l'adsorption de manganèse par la vermiculite donne une forme linéaire (figure III.30). Les valeurs de k_1 et Q_e ont été calculées à partir de pente et de l'ordonnée à l'origine de ce droite.

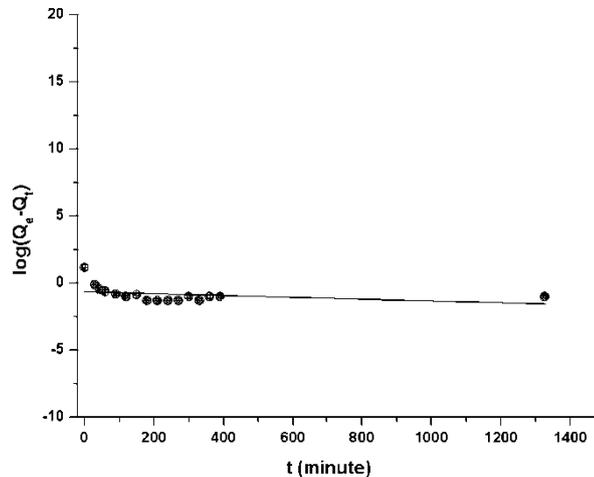


Figure III.30. Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de manganèse sur la vermiculite non broyée.

La valeur de K_1 calculée à partir de la courbe de la figure III.30 est donnée par le tableau III.8. La courbe donne de mauvais coefficient de corrélation R^2 par rapport à la courbe du second ordre. Nous observons dans ce cas aussi, un écart important entre la valeur de Q_e (théorique ou calculée) et Q_e (expérimentale). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du manganèse sur la vermiculite ne s'applique pas correctement par l'équation de Lagergren.

III.2.1.2.b. Modèle de pseudo-deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

La linéarisation sera:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \times t$$

Où: Q_e et Q_t (mg.g^{-1}) sont respectivement les quantités de manganèse adsorbées à l'équilibre et à un temps t , et K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de pseudo deuxième-ordre. Ce modèle de pseudo second-ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en tenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

La constante de vitesse k_2 d'adsorption du manganèse sur la vermiculite pour le pseudo second-ordre est déterminée graphiquement. Nous avons calculé la constante de vitesses à partir de droite $t/Q_t=f(t)$ (figure III.31). L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et illustrés dans le tableau III.8.

La courbe t/Q_t en fonction du temps t donne une droite, figure III.31. La constante cinétique de cette droite est mentionnée dans le tableau III.8. Ce tableau indique que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle est proche de 1 alors que celui du modèle du premier ordre. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du manganèse sur la vermiculite est décrite par l'équation de deuxième ordre.

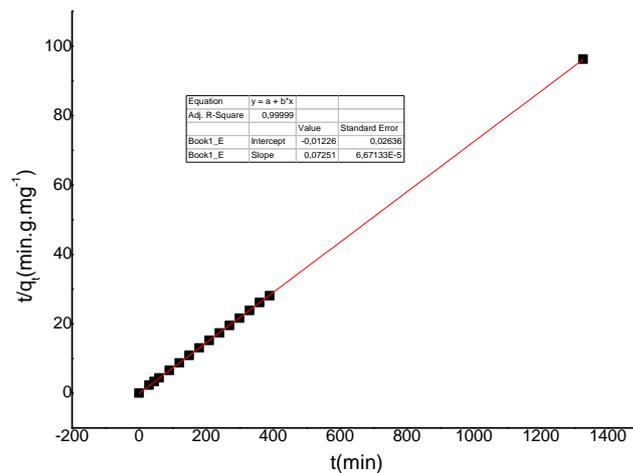


Figure III.31. Cinétique d'adsorption de pseudo second -ordre du manganèse sur la vermiculite non broyée.

III.2.1.2.c. Modèle de diffusion intraparticulaire

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, nous avons utilisé la relation cinétique suivante (Weber and Morris, 1963): $Q_t = K_{int}.t^{0,5} + C$

Ou Q_t (mg.g^{-1}) est la quantité de manganèse adsorbées à l'instant t , K_{int} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. La courbes Q_t en fonction du temps ($t^{0,5}$) donne une ligne droite comme monté sur la figure III.32. Cette linéarité nous permet le calcul de la constante de diffusion intraparticulaire K_{int} et la constante C . La valeur de K_{int} est représentée dans le tableau III.8. La figure III.32 montre la courbe Q_t (mg.g^{-1}) en fonction de $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). En analysant ces résultats, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) est très faible par rapport au modèle du second ordre.

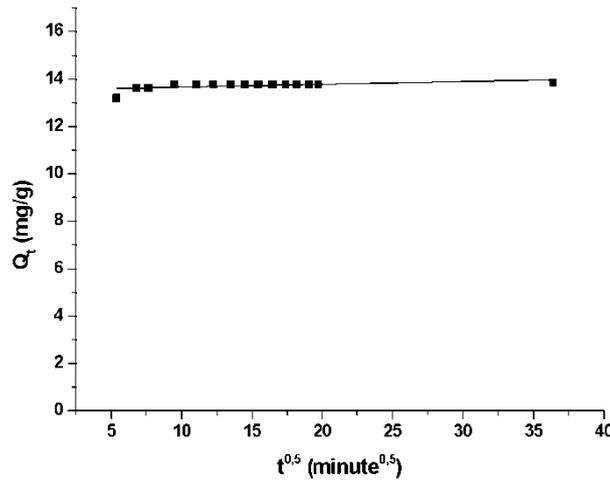


Figure III.32. Cinétiques d’adsorption de manganèse par la vermiculite non broyée : modèle de diffusion intraparticulaire.

III.2.1.2.d. Modèle d’Elovitch

L’équation d’Elovitch est l’un des modèles les plus utilisés et satisfaisant dans les processus d’adsorption chimique et plus convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle est donnée par: $\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta t}$

Où: α est la vitesse initiale d’adsorption ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$), β est la constante d’adsorption ($g \cdot mg^{-1}$). Pour simplifier l’équation d’Elovitch, il est supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ et que $Q_t=0$ à $t=0$, (La condition limite), cette équation devient (Lva et al, 2006): $Q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$.

Lorsqu’ on trace $Q_t=f(\ln t)$ (Figure III.33), on trouve une droite de pente β et d’ordonné à l’origine $\beta \ln(\alpha \beta)$.

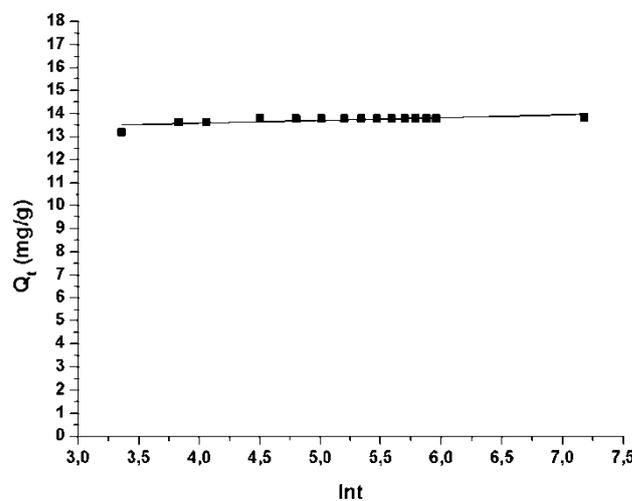


Figure III.33. Cinétiques d’adsorption de manganèse par la vermiculite non broyée : modèle d’Elovitch.

En analysant ces résultats, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation ($R^2=0,51297$) est très faible par rapport au modèle du second ordre.

Tableau III.8. Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intraparticulaire de vermiculite utilisée dans l'adsorption de manganèse.

Modèle	Pseudo premier-ordre				
Paramètres cinétiques adsorbant	k_1 (min^{-1})	Q_e (the) (mg/g)	Q_e (exp) (mg/g)	R^2	
Vermiculite non broyée	0,00158	4,5850	13,88	0,341	
Modèle	Pseudo second-ordre				
Paramètres cinétiques adsorbant	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	h (mg/g.min)	Q_e (the) (mg.g ⁻¹)	Q_e (exp) (mg.g ⁻¹)	R^2
Vermiculite non broyée	0,170	32,75	13,79	13,88	0,9999
Modèle	Modèle de diffusion intraparticulaire				
Paramètres cinétiques adsorbant	K_{int}	C			R^2
Vermiculite non broyée	0,01189	13,53933	-----	-----	0,27
Modèle	Modèle d'Elovitch				
Paramètres cinétiques adsorbant	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)			R^2
Vermiculite non broyée	$2,068 \times 10^{48}$	0,11994	-----	-----	0,51297

III.2.1.2.e. Comparaison des modèles cinétiques

Le tableau III.8 regroupe les constantes cinétiques (K_1 , K_2 , K_{int} , $h = K_2 Q_e^2$, C , α , β , la capacité d'adsorption d'équilibre calculées $Q_{e(thé)}$ (théorique) et $Q_{e(exp)}$ (expérimentale)) et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour chaque modèle, h est la vitesse initiale d'adsorption caractéristique au modèle de second-ordre. Pour compléter les interprétations précédentes, la validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, reportée dans le tableau III.8. Pour les modèles de pseudo premier-ordre, le modèle d'Elovitch et le modèle de diffusion intraparticulaire, les coefficients de corrélation sont très inférieurs à 1 (0.314, 0.51297 et 0.27 respectivement) ce qui indique une mauvaise corrélation. En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à un coefficient de régression linéaire bien meilleur très proche de 1 (0,9999). La valeur estimée de $Q_{e(thé)}$, par le modèle cinétique de premier ordre a montré une valeur significativement différente avec un écart assez important (cet écart devait être faible pour une cinétique d'ordre 2) par rapport à la valeur expérimentale, et le coefficient de corrélation trouvé est assez faible. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre la valeur calculée de $Q_{e(thé)}$ est très proche de $Q_{e(exp)}$ pour la vermiculite (voir le tableau III.8). Le modèle qui reproduit le mieux des données expérimentales est le modèle de pseudo second ordre pour la vermiculite.

III.2.1.3. Mécanisme d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite non broyée (adsorption sur les bords des feuillets vs échange cationique) à 25° C

Pour déterminer le mécanisme d'adsorption du manganèse (échange et adsorption aux bords des feuillets), nous avons réalisé l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée suivie par l'isotherme d'adsorption des ions nitrates et les isothermes de désorption des ions calcium et potassium, lors d'adsorption du manganèse.

La figure III.34 montre l'isotherme d'adsorption de Mn^{2+} à 25 °C sur la vermiculite non broyée (brute).

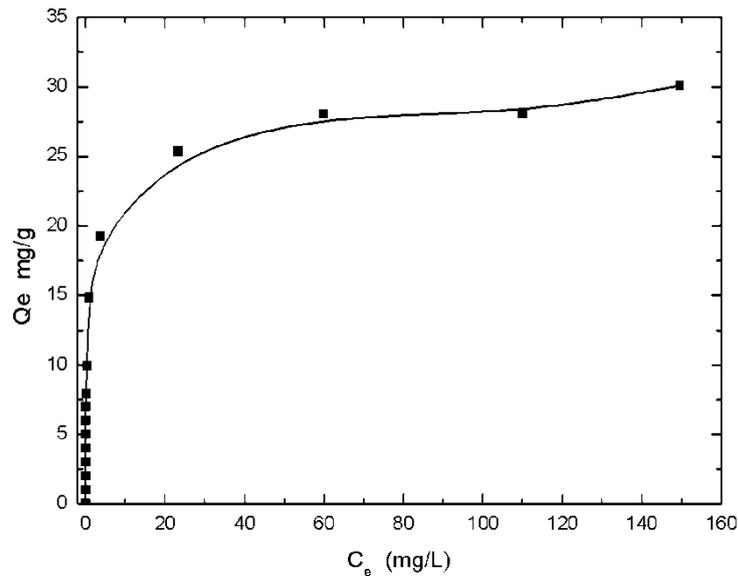


Figure III.34. Isotherme d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite non broyée à 25 °C.

L'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non broyée suit le modèle de Langmuir (voir la modélisation) avec une capacité maximum d'adsorption de 28,34 mg de manganèse par gramme d'argile équivalant à 5,14 meq · L⁻¹.

La capacité d'échange cationique théorique (CEC) de la vermiculite (La CEC est le rapport du nombre de cations échangeables K^+ et Ca^{2+} en meq. à la masse de la vermiculite en g) a été calculée à partir de sa formule brute est de 1,48 meq par 1g (correspondant à une capacité d'échange de 7,43 meq.L⁻¹ dans nos conditions):

$$CEC = \frac{\text{capacité d'échange} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times V(\text{L})}{m(\text{g})}$$

Selon nos expériences: le volume de solution est $V=25\text{mL}$ et la masse d'adsorbant est $m=125\text{mg}$.

La vermiculite contient suffisamment d'ions échangeables pour que tout le manganèse piégé soit intercalé. Dans ce cas, la somme en meq. par gramme ou par litre des ions K^+ et Ca^{2+} échangés sera égale à la quantité en meq par gramme ou par litre du manganèse piégé. Cependant, le dosage de la quantité des ions K^+ (figure III.35) et Ca^{2+} (figure III.36) échangées lors de notre expérience est largement inférieur à celle des ions manganèse piégés.

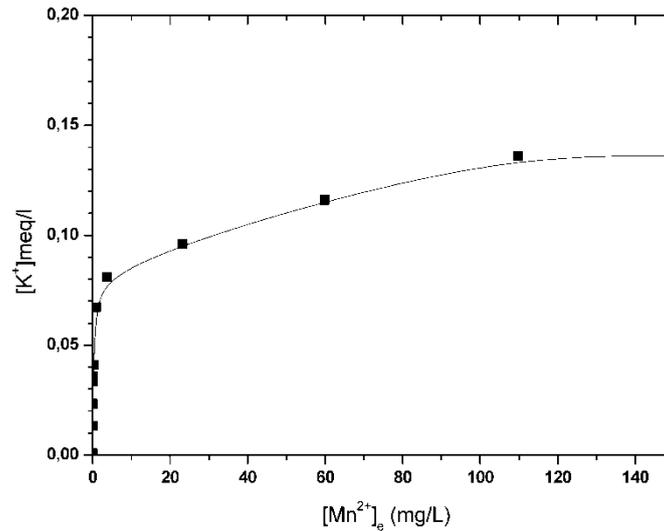


Figure III.35. Échange des ions K⁺ lors de l'adsorption du Mn²⁺ sur vermiculite non broyée.

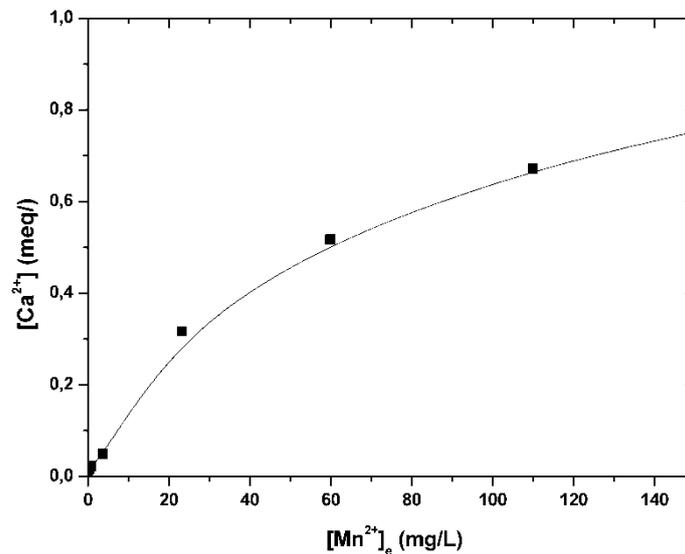


Figure III.36. Échange des ions Ca²⁺ lors de l'adsorption du Mn²⁺ sur vermiculite non broyée.

Lorsque le palier de l'isotherme est atteint, la concentration de Ca²⁺ en solution est de 0,75 meq · L⁻¹ et celle de K⁺ est de 0,136 meq · L⁻¹, ce qui représente une quantité totale de 0,886 meq.L⁻¹. Cette quantité des ions échangée est largement inférieure à celle des ions Mn²⁺ captés par la vermiculite (5,14 meq · L⁻¹), ce qui signifie que seul quelques cations Mn²⁺ ont été échangés (environ 17%) mais la majorité de ces cations ont été principalement adsorbés (83%) aux bords des feuillets.

La vermiculite est connue pour être capable d'adsorber les métaux lourds par deux mécanismes différents: (1) échange cationique des cations métalliques aux sites plans (entre

les feuillets), résultant des interactions entre les cations métalliques et sa charge négative permanente (complexes de sphères externes)) (Walker, 1950), et (2) sur les bords des feuillets par complexation des espèces par formation de complexes de sphères internes avec des groupes Si-O⁻ et Al-O⁻ situés aux bords des feuillets d'argile (Mercier et al, 1995 ; Kraepiel et al, 1999; Sari et al, 2007 a; Sari et al, 2007 b; Angove et al, 1997, Naseem et Tahir, 2001; Adebowale et al, 2005). Pour confirmer que les ions Mn²⁺ sont adsorbés nous avons mesuré la concentration des ions NO₃⁻ captés par la vermiculite, elle est de 4,23 meq · L⁻¹ (Figure III.37), elle est presque égale à la quantité d'ions Mn²⁺ adsorbés aux bords des feuillets (4,25 meq.L⁻¹) lorsque le pallier de l'isotherme est atteint, ce qui confirme que les ions Mn²⁺ sont en grande partie adsorbés sur les bords, et qu'une faible proportion des ions Mn²⁺ seulement a été échangée contre des ions K⁺ et Ca²⁺.

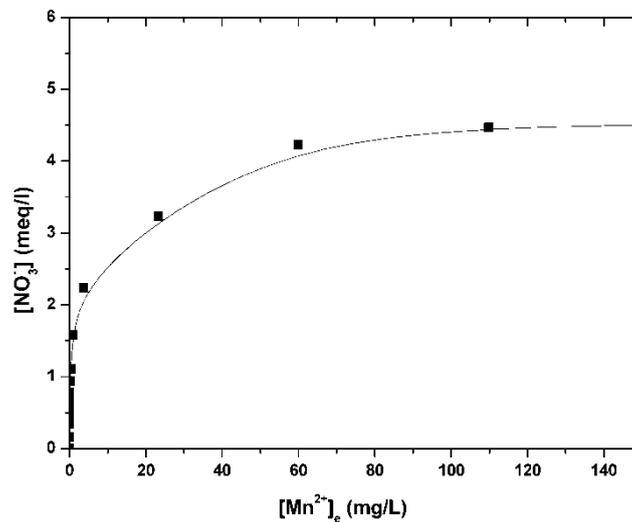


Figure III.37. Adsorption des ions NO₃⁻ lors d'adsorption du Mn²⁺ sur la vermiculite non broyée.

Les détails de la quantité des ions adsorbés (Mn²⁺, NO₃⁻) ou échangés (Ca²⁺, K⁺) sur la vermiculite non broyée par rapport à la concentration initiale de Mn²⁺ sont regroupés sur la figure III.38.

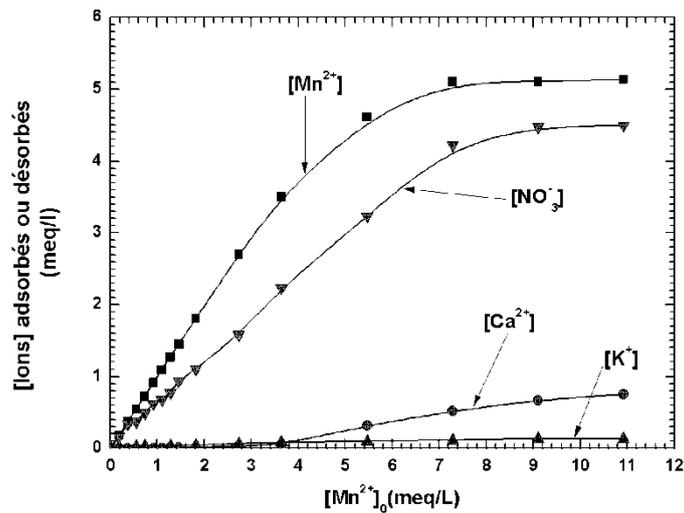


Figure III.38: Échange ionique et adsorption lors d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite non broyée.

Le profil similaire des courbes d'adsorption de NO_3^- et Mn^{2+} suggère que l'adsorption des deux espèces se déroule simultanément. De plus, l'adsorption de ces ions débute en même temps et à très faibles concentrations initiales en Mn^{2+} (figure III.39).

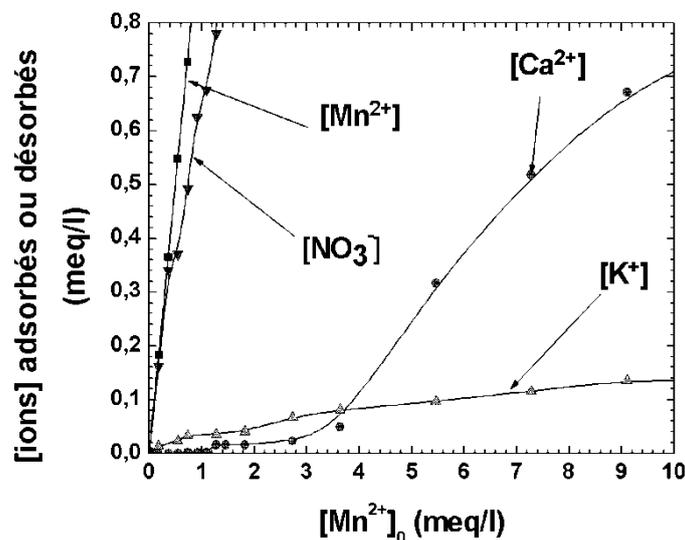


Figure III.39. Zoom de la figure III.38.

L'allure de la courbe d'adsorption des ions nitrates montre, pour les faibles concentrations, que c'est le manganèse commence d'abord par s'adsorber. L'échange ionique avec les ions K^+ et Ca^{2+} est très faible pour des concentrations initiales en ions Mn^{2+} inférieurs à $3,5 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$. On s'attend donc à ce que les premiers sites d'adsorption possible

de Mn^{2+} (pour une faible concentration en adsorbant ($Mn(NO_3)_2$)) sont des sites de coordination: les sites de Si-O ou Al-O situés au bord des feuillets, parce que ces sites périphériques sont plus facilement accessibles par des transferts de masse. Presque 1 meq. d'anion NO_3^- est adsorbé par 1 meq. du Mn^{2+} suggère que chaque cation Mn^{2+} est complexé à la fois par coordination avec les atomes d'oxygène des groupes des bords de feuillets Si-O ou Al-O et par un ion nitrate. Le pH de la suspension de la vermiculite dans nos conditions est d'environ 6,9, après adsorption de Mn^{2+} (concentration initiale de 300 mg.L^{-1}), il devient 6,5, ce qui indique qu'il n'y a pas de libération de protons ($\Delta[H^+] = 10^{-6,5} - 10^{-6,9} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ est négligeable) dans la solution après adsorption du Mn^{2+} . Ainsi, l'électro-neutralité de la solution a été maintenue par la coadsorption de NO_3^- avec Mn^{2+} .

Dans ce domaine (à des concentrations initiales de Mn^{2+} inférieur à $3,5 \text{ meq.L}^{-1}$), les ions K^+ sont seulement d'abord échangés. Après $3,5 \text{ meq.L}^{-1}$ les ions Ca^{2+} commencent l'échange. L'échange facile des ions K^+ par rapport aux ions Ca^{2+} à faible concentration peut être interprété par la faible force d'attraction du potassium avec la charge négative des feuillets en raison de sa charge inférieure (mono-charge de K^+ comparaison avec la di-charge des ions Ca^{2+}). Cependant, après 5 meq.L^{-1} , la quantité des ions Ca^{2+} échangés devient dominante. Ce résultat est en accord avec les travaux de Monsef-Mirza et Mcwhinnie (Monsef-Mirzai and Mcwhinnie, 1983) qui ont rapporté que les cations échangeables étaient libérés dans l'ordre $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$, pour l'adsorption du cuivre (II) sur une montmorillonite.

En effet, il est bien connu que les cations échangeables K^+ dans la vermiculite sont déshydratés et bien gardés dans les cavités hexagonales en raison de leur rayon ionique approprié qui est proche du rayon de la cavité (Barshad, 1954 ; Barshad et Kishk, 1970; Dolcater et al, 1972).

Il est connu que Ca^{2+} est plus hydraté que K^+ (qui est non hydraté), d'où le calcium intercale une seule couche d'eau (monohydraté) et pour le potassium c'est un cation non hydraté (Ferrage et al, 2010; Ferrage et al, 2011). L'espace basal des cations K^+ dans la vermiculite est $d_{001}=1 \text{ nm}$ insuffisant pour l'échange de ces cations alors que l'espace basal des cations Ca^{2+} donne un espacement d_{001} plus que le premier (les ions Ca^{2+} sont intercalés par une monocouche d'eau $d_{001}=1,2 \text{ nm}$). Alors, ces cations Ca^{2+} devraient être plus facilement échangeables en vermiculite que les ions K^+ .

Dans notre étude, les quantités d'ions Ca^{2+} et K^+ échangés sont de $0,75 \text{ meq.L}^{-1}$ et $0,136 \text{ meq.L}^{-1}$ respectivement, pour une vermiculite brute contenant le calcium environ cinq fois moins que le potassium.

A l'équilibre, seulement 17% (en équivalent) seulement de la quantité totale adsorbée de Mn^{2+} ont été échangés: 14% ont été échangés contre les ions Ca^{2+} et 3% contre les ions K^+ . Les cations Mn^{2+} ont été principalement adsorbés (83%) aux bords des feuillets conjointement avec les ions NO_3^- .

On peut modéliser l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non-broyée. Quatre modèles ont été testés pour simuler l'isotherme d'adsorption: Langmuir, Freundlich, Elovitch et Dubinin-Radushkevich. Le modèle approprié est celui ayant un coefficient de régression R^2 plus proche de 1.

Pour le modèle de Langmuir, la forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \times K_L} \right) \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

K_L est un coefficient constant lié à l'énergie d'adsorption.

Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir, Q_{\max} et K_L , la droite $1/Q_e = f(1/C_e)$ représentée sur la figure III.40 est tracée à partir des points expérimentaux de l'isotherme, la valeur de Q_{\max} (théorique) est déduit à partir de son ordonnée à l'origine ($1/Q_{\max}$), K_L est déduit à partir de la pente de la droite ($1/Q_{\max} \cdot K_L$). Les coefficients de corrélation (R^2) sont reportés dans le tableau III.9. R_L est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation R_L , est défini par l'équation suivante :

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

C_0 est la concentration initiale en ions manganèse (ex: 70 mg.L^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$. Nous pouvons calculer l'énergie libre molaire de réaction d'adsorption ΔG (en J.mol^{-1}) : $\Delta G = -RT \ln K_L$, où R est la constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température (en Kelvin). La valeur de ΔG est représentée dans le tableau III.9.

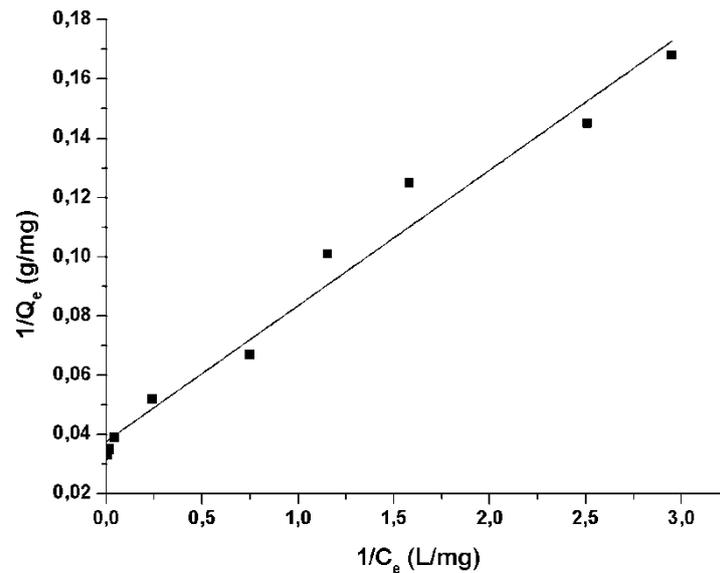


Figure III.40. Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.

Pour le modèle de Freundlich la forme linéarisée est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

K_f et n sont les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption ; l'affinité de la surface avec le soluté, respectivement.

Les valeurs du paramètre d'intensité d'adsorption, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $1/n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent (adsorption multicouche).
- lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

Les paramètres K_f et n sont déterminés en traçant la fonction $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ (figure III.41).

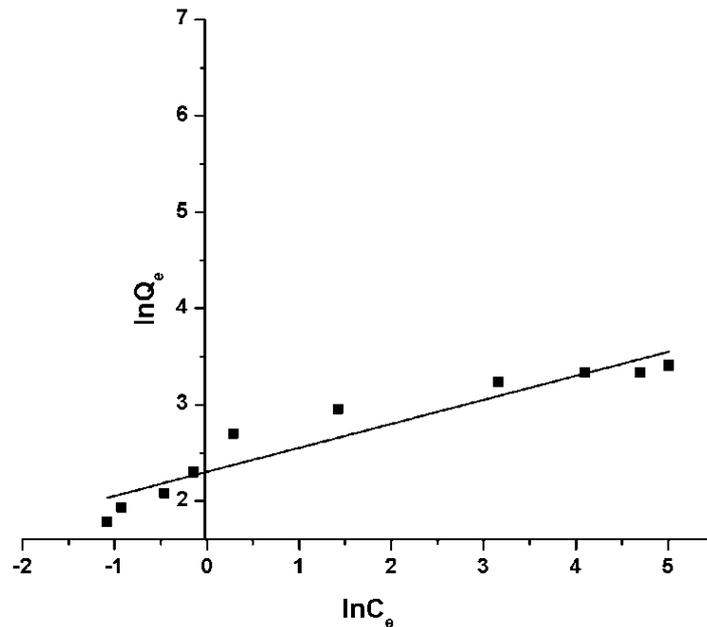


Figure III.41. Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.

Pour le modèle d'Elovitch, la relation de ce modèle n'est pas comme celle de Langmuir puisque l'adsorption peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit, à l'équilibre, par la relation:

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = K \times C_e \times e^{-\frac{Q_e}{Q_{\max}}}$$

La linéarisation de cette équation donne:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \ln(K \times Q_{\max}) - Q_e \times \left(\frac{1}{Q_{\max}}\right)$$

Donc: $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f(Q_e)$, est une dépendance linéaire, avec une droite de pente $-\frac{1}{Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K \times Q_{\max})$. La fonction $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f(Q_e)$ est tracée (figure III.42).

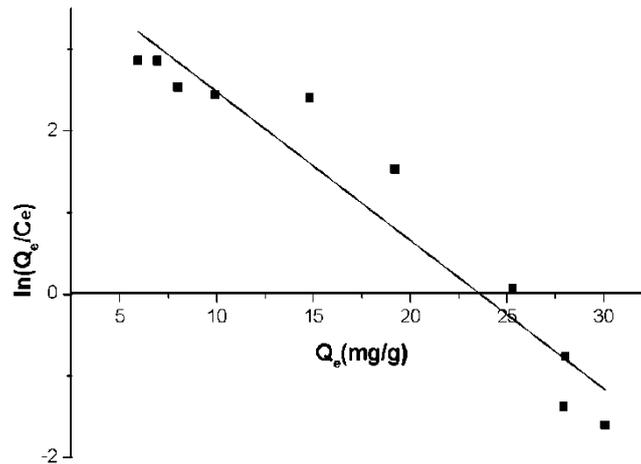


Figure III.42. Linéarisation de l'équation d'Elovitch pour l'adsorption de Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.

Pour le modèle Dubinin-Radushkevich la forme linéarisée est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - k\varepsilon^2$$

ou : ε : potentiel de Polanyi = $RT \ln[1 + (\frac{1}{C_e})]$, C_e : la concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}), Q_e : la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}), Q_{\max} : la capacité d'adsorption (mg.g^{-1}), R : la constante des gaz parfaits ($8,314.10^{-3} \text{ kJ.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$), T : Température (K), dans notre étude est égale à 298,15 K (25 °C), k est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption: $E = -2k^{0.5}$.

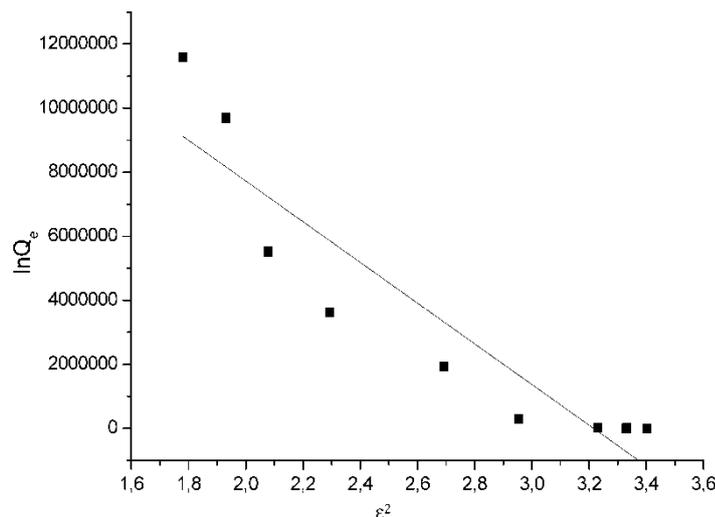


Figure III.43. Linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) à température 25 °C.

Le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir, R^2 à 25 °C est plus proche de 1 que les modèles de Freundlich, Elovitch et Dubinin-Radushkevich qui sont inférieures à 1 indiquant que le premier modèle reproduit bien les résultats expérimentales. Une autre preuve confirmant ce modèle est la valeur $Q_m(\text{thé})=27 \text{ mg.g}^{-1}$, qui est plus proche de la valeur expérimentale (28 mg.g^{-1}). Le tableau III-9 représente pour le modèle de Langmuir, le paramètre thermodynamique (ΔG) à 25 °C. La valeur de R_L est 0,002 (pour une concentration initiale de manganèse $C_0 = 70 \text{ mg.L}^{-1}$). Cette valeur de R_L est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Pour le modèle de Freundlich la valeur de $1/n$ est inférieure à 1.

L'accord des modèles de Freundlich, Elovitch et Dubinin-Radushkevich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant en raison de $R^2_{\text{Langmuir}} > R^2_{\text{Elovitch}} > R^2_{\text{Freundlich}} > R^2_{\text{D-R}}$. Aussi pour les modèle Elovitch et Dubinin-Radushkevich, la valeur du $Q_{\text{max}(\text{thé})}=5,52 \text{ mg.g}^{-1}$ et $7,848 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement sont très loin de la valeur expérimentale.

Tableau III.9. Paramètres de Langmuir, Freundlich, Elovitch et de Dubinin-Radushkevich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite non-broyée.

Modèles	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich			Modèle d'Elovitch		
	$Q_m(\text{thé})$ (mg/g)	K_L (L/mg)	ΔG (J/mol)	R_L $0 < R_L < 1$	R^2	K_f	n	R^2	$Q_m(\text{thé})$ (mg/g)	K	R^2
argile											
Vermiculite non-broyé	27	0,823	-492,0	0.02	0,988	2,302	4,01	0,910	5,52	2,58	0,921

Modèles	Modèle de Dubinin-Radushkevich			
	$Q_m(\text{thé})$ (mg/g)	E (kJ.mol ⁻¹)	k	R^2
argile				
Vermiculite non-broyé	7,8	-2500	6.10^6	0,848

III.2.2. Adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite Broyée

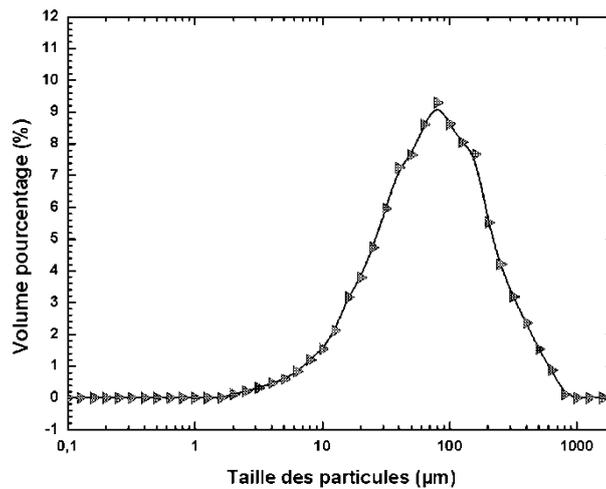


Figure III.44. Courbe granulométrique de vermiculite broyée à 25 °C.

La réduction de la taille des particules est en étroite relation avec l'augmentation des surfaces spécifiques (Pérez-Maqueda et al, 2004). Le broyage de la vermiculite est censé augmenter sa surface spécifique et améliorera probablement sa capacité de traitement des eaux contenant du manganèse. C'est dans ce but que la vermiculite a été broyée à l'aide d'un broyeur à couteaux (mole à café). Ce broyage n'a pas altéré la structure cristalline de la vermiculite (Nguyen et al, 2013; Farman et al, 2013), Nguyen et al ont travaillé sur la vermiculite échangée par les cations potassium (K^+) [K-vermiculite], Farman et al sur la vermiculite échangée par les cations sodium (Na^+) [Na-vermiculite].

Ce broyage diminue la taille des grains, situé dans un intervalle entre 2 µm et 800 µm, avec un maximum à environ 77 µm. La conséquence de ce broyage est l'augmentation de la capacité d'adsorption de la vermiculite. L'isotherme d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite broyée à 25°C, représentée sur la figure III.45, montre que la capacité maximale d'adsorption du manganèse passe de 28,32 $mg \cdot g^{-1}$, pour la vermiculite brute (non broyée), à 33,73 $mg \cdot g^{-1}$ pour la vermiculite broyée. L'augmentation est de 18 %.

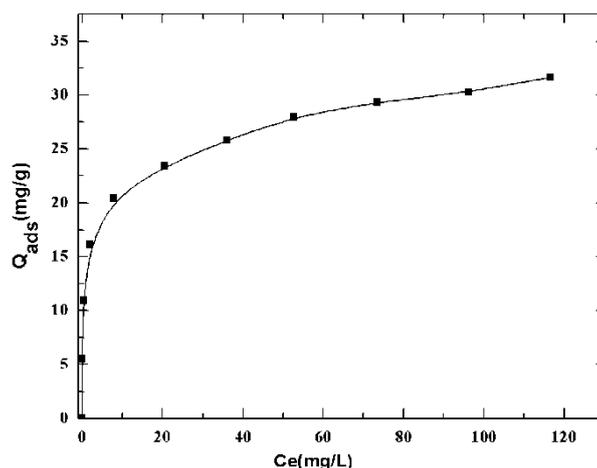


Figure III.45. Isotherme d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite broyée à 25 °C.

III.2.3. Effet de la température sur l'adsorption du manganèse sur vermiculite broyée

La figure III.46 montre les isothermes d'adsorption de Mn^{2+} sur la vermiculite broyée à trois températures: 25 °C, 35 °C et 45 °C. Les isothermes d'adsorption de manganèse sur la vermiculite broyée ont été simulées par le modèle de Langmuir-Freundlich qui représente mieux les résultats expérimentaux (tableau III.10).

Tableau III.10. Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich des isothermes d'adsorption de manganèse sur la vermiculite broyée à différentes températures.

T (°C)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _{lf} (L.mg ⁻¹)	n	R ²
25	84,25	$6,744 \times 10^{-4}$	0,2116	0,8489
35	61,98	$1,251 \times 10^{-2}$	0,2623	0,9141
45	163,9	$1,491 \times 10^{-7}$	0,0118	0,9114

La figure III.46 montre que la température a peu d'influence sur l'équilibre d'adsorption. Une faible augmentation de la quantité adsorbée de manganèse a été constatée avec l'augmentation de la température. Ceci indique un processus d'adsorption endothermique. L'énergie libre de Gibbs à 298 K (ΔG°_{298K}) a été déterminée selon l'équation $\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_d$ (à un taux de couverture de 0,9) et est égale à $-0,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indiquant que le processus d'adsorption est spontané. La courbe $\ln K = f(1/T)$ présente une droite (figure III.47), à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine on peut calculer les variations d'enthalpie et d'entropie à 298 K, ΔH°_{298} et ΔS°_{298} (à $\theta = 0,9$) et sont 34 kJ.mol^{-1} et $116 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ respectivement. Les valeurs sont en accord avec une adsorption favorisée par une augmentation d'entropie qui pourrait être due à un dégagement des molécules d'eau adsorbées au bord des feuillets et remplacées par des

ions Mn^{+2} et des ions NO_3^- . En effet, les cations Mn^{+2} et les anions NO_3^- peuvent former des complexes de sphères internes dans lesquels il n'y a pas d'eau entre l'adsorbat et le groupe fonctionnel de surface (Golberg, 2005).

Tableau III.11.Valeurs expérimentales relatives à la droite $\ln K=f(1/T)$.

C_e (mg/l)	C_{ads} (mg/l)	K	$\ln K$	$1/T$ (K^{-1})
117.2	158,35	1,351	0,300	0,0033
108.71	165,7	1,524	0,421	0,0032
106.32	170,3	1,602	0,471	0,0031

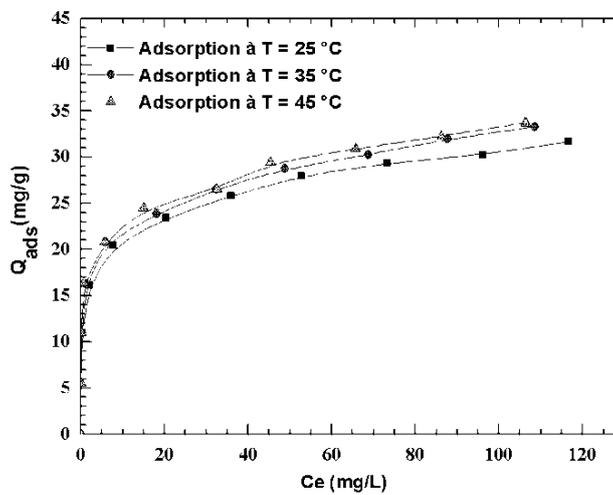


Figure III.46.Effet de la température sur les isothermes d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite broyée.

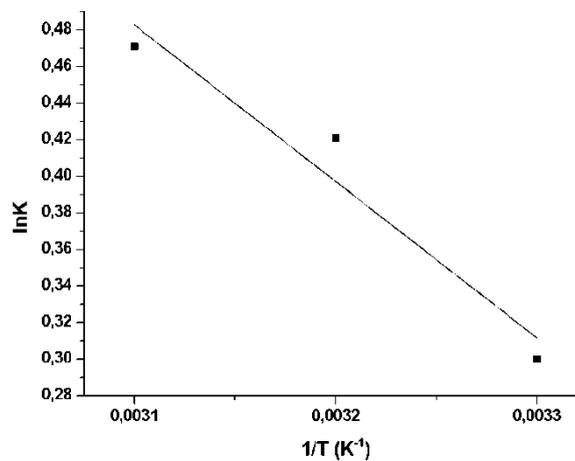


Figure III.47.Droite donnant $\ln K=f(1/T)$.

III.2.4. Effet de la réduction de la taille des particules sur l'élimination du manganèse

La figure III.48 montre la répartition granulométrique des suspensions de la vermiculite broyée avant et après son traitement aux ultrasons dans l'eau ou dans le peroxyde d'hydrogène (pendant 2 h et 5 h à 7% de concentration) ou traitée avec du peroxyde d'hydrogène sans ultrason. Les isothermes d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite brute et broyée, comparés soit traités aux ultrasons dans H_2O (pour 2 et 5 h), ou dans H_2O_2 (pendant 2h et 5h) et soit traités avec H_2O_2 sans ultrason sont représentés par les figures III.49, III.50 et III.51 respectivement. Il est connu que la réduction de la taille des particules conduit à une légère augmentation de la surface spécifique (Pérez-Maqueda et al, 2004; Nguyen et al, 2013). Pour la vermiculite, la réduction de la taille des particules peut être obtenue aussi par sonification sans endommager sa structure cristalline

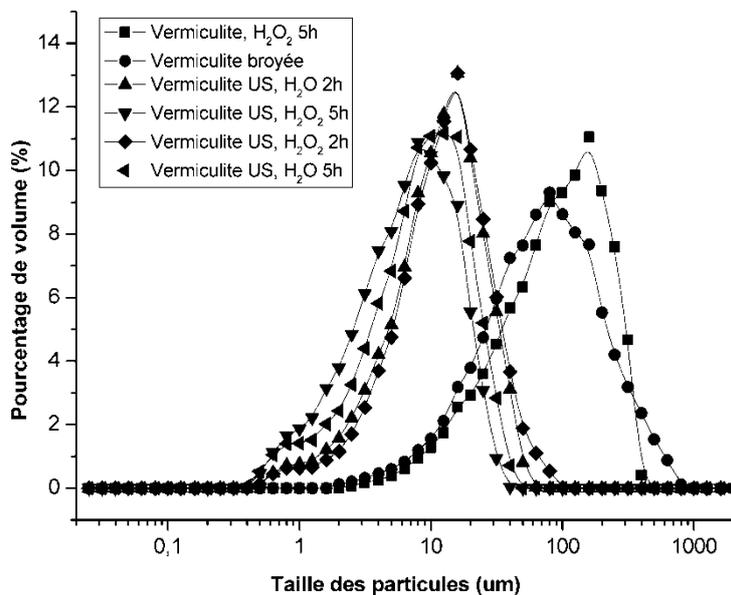


Figure III.48. Effet du traitement aux ultrasons sur la granulométrie de la vermiculite broyée, Vermiculite traitée par H_2O_2 pendant 5h et traitée par ultrasons dans H_2O ou H_2O_2 (pendant 2h et 5h) à 7% de concentration.

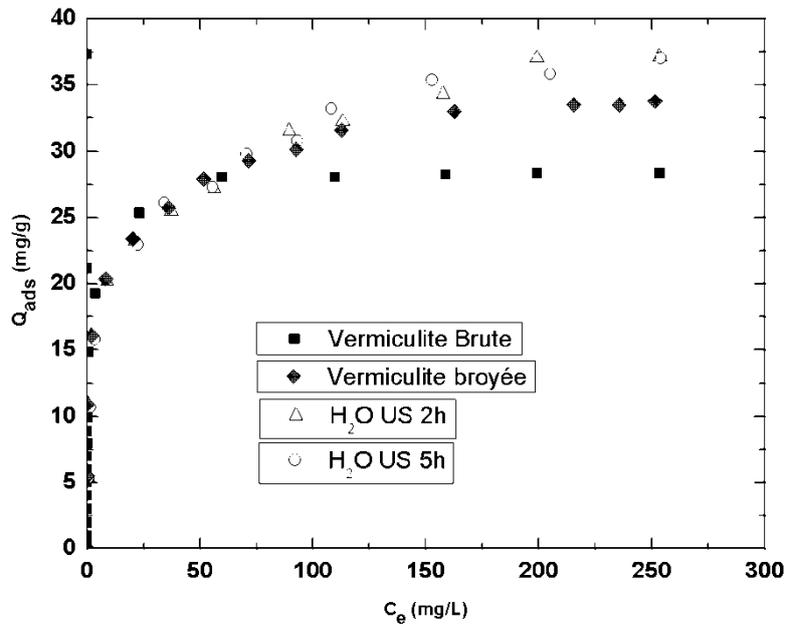


Figure III.49. Effet du traitement aux ultrasons en solution aqueuse sur l'adsorption des ions Mn^{2+} par la vermiculite.

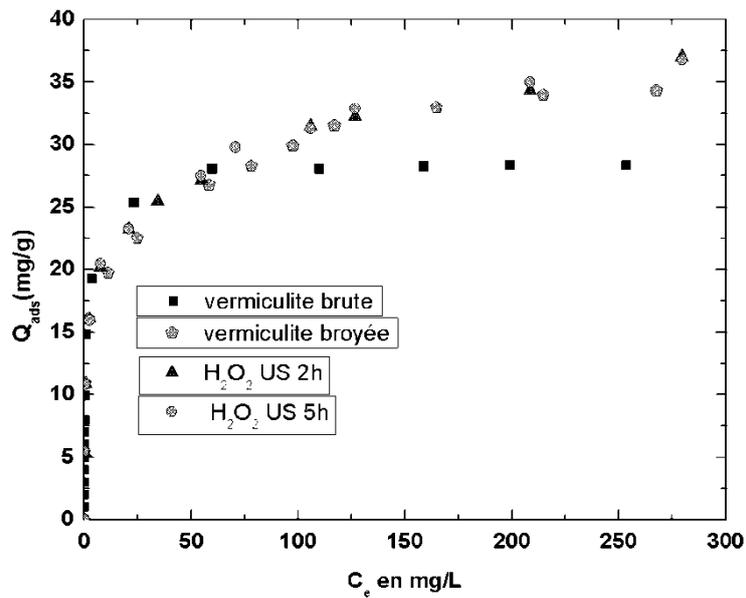


Figure III.50. Effet du traitement aux ultrasons en présence peroxyde d'hydrogène sur l'adsorption des ions Mn^{2+} par la vermiculite.

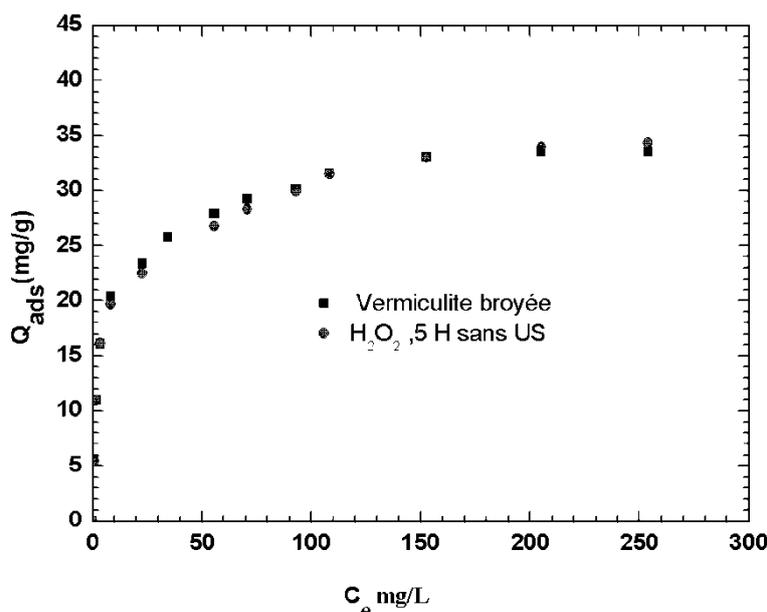


Figure III.51. Effet du traitement au peroxyde d'hydrogène sur l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite broyée.

Les particules de la vermiculite brute ont donc été fragmentées par broyage mécanique suivie par la sonification afin de générer de nouveaux bords de feuillets. L'isotherme d'adsorption du Mn^{2+} par la vermiculite broyée (figure III.45) montre une capacité d'adsorption maximale de manganèse de $33,73 \text{ mg.g}^{-1}$, ce qui représente une augmentation de 18% par rapport à la vermiculite brute (non-broyée) ($28,32 \text{ mg.g}^{-1}$). En effet, l'effet du broyage conduit à une augmentation des sites d'adsorption situés aux bords des feuillets qui augmentent la capacité d'adsorption de Mn^{2+} sur la vermiculite. Pour augmenter cet effet, la taille des particules de la vermiculite a été encore réduite par sonification (Reinholdt et al, 2010; Künceek et Sener, 2010). Des suspensions dans l'eau pendant 2h, ce qui a donné une distribution de taille centrée à $13,2 \mu\text{m}$. L'augmentation du temps de sonication de 2h à 5h conduit à une légère réduction de la taille des particules ce qui a donné une distribution de taille centrée à $10,2 \mu\text{m}$ et les particules submicronique de taille $0,8 \mu\text{m}$. Dans ce cas, la réduction de la taille des particules est très efficace pour créer de nouveaux sites conduisant à une augmentation de la capacité maximale d'adsorption du Mn^{2+} par la vermiculite ($36,8 \text{ mg.g}^{-1}$), ce qui représente une augmentation de 30% par rapport à la vermiculite brute (figures III.49).

Pour réduire la taille encore, les particules de vermiculite ont été également traitées aux ultrasons en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 35%). La décomposition de H_2O_2

libère le gaz dioxygène (O_2) à l'intérieur de l'espace interfoliaire de la vermiculite, conduisant ainsi à l'exfoliation des feuillets (Groves, 1939). Mais dans notre étude, la présence de peroxyde d'hydrogène ne semble pas améliorer l'efficacité du traitement à l'ultrason à cette concentration de 7%. Cette concentration inhibe cet effet. En effet, l'augmentation de la viscosité de la suspension gêne les effets de cavitation et par conséquent pratiquement aucune amélioration sur la capacité d'adsorption a été remarquée ($37,13 \text{ mg.g}^{-1}$).

La capacité maximale d'adsorption du Mn^{2+} sur la vermiculite broyée traitée avec H_2O_2 sans ultrason (exfoliée chimiquement dans le peroxyde d'hydrogène) $Q_{ads} = 34,3 \text{ mg.g}^{-1}$ est légèrement supérieure à celle de la vermiculite broyée ($Q_{ads} = 33,73 \text{ mg.g}^{-1}$). L'exfoliation n'influence pas sur la capacité maximale d'adsorption par rapport à la vermiculite broyée (figures III-51), car elle conduit à la séparation des feuillets et l'augmentation de la surface spécifique sans création de nouveaux sites aux bords qui sont le responsable de l'adsorption du Mn^{2+} . L'effet de l'addition de H_2O_2 au cours de la sonification semble être négligeable pour des temps de traitement inférieurs à 2 heures (figure III.52), ce qui donne des particules très similaires que celle obtenues par sonification dans l'eau pure (en absence de H_2O_2).

Après 5 h d'irradiation ultrasonique (figure III.53), la distribution granulométrique est également bimodale avec un mode mineur à $0,8 \mu\text{m}$ (particules submicroniques) d'où l'amélioration de l'adsorption est très peu remarquable.

La sonification en présence du peroxyde d'hydrogène a entraîné une augmentation de la capacité maximale d'adsorption de 26% et 31% par rapport à la vermiculite brute après 2 h et 5 h de traitement, respectivement.

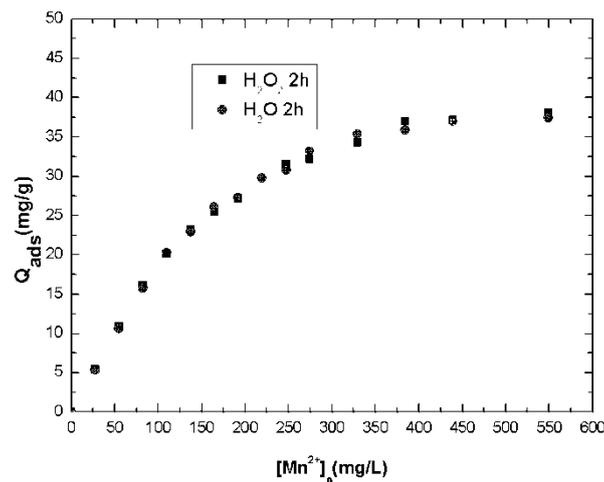


Figure III.52. Comparaison entre l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite traitée aux ultrasons en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène pendant 2h.

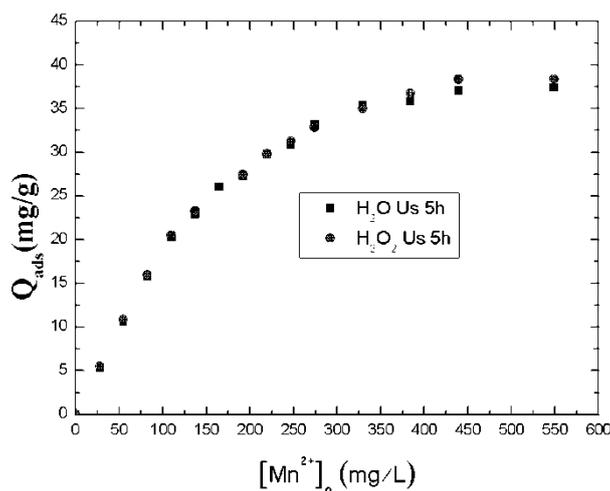


Figure III.53. Comparaison entre l'isotherme d'adsorption du manganèse sur la vermiculite traitée aux ultrasons en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène pendant 5h.

III.2.5. Modélisation de la forme des particules de la vermiculite confirmant l'adsorption de manganèse sur les bords des feuillets

En supposant que le processus d'adsorption de Mn^{2+} sur la vermiculite est principalement effectué par chimisorption sur les bords des feuillets, l'augmentation de la capacité maximale d'adsorption de Mn^{2+} peut être proportionnelle au périmètre moyen des particules. Ce périmètre peut être calculé dans le cas des particules carrées planes.

En effet, en supposant que les particules de la vermiculite broyée sont sous forme carrés de dimension $L_0=77\mu m$, ils peuvent être divisés par l'action d'ultrasons produisant des petites particules aussi sous forme carrées de dimension L ($L < L_0$).

Le nombre de petites particules est $(L_0/L)^2$ si la valeur L_0/L est un nombre entier (voir la figure III.54).

Ainsi, le quart de la somme des périmètres des petites particules fractionnées (c'est-à-dire la somme des dimensions latérales) est égal à $(L_0)^2/L$.

Si la valeur (L_0/L) n'est pas un nombre d'entier (voir figure III.55), le fractionnement de la sonification conduit à la formation de n^2 particules carrées de dimension latérale L

($n = \{\text{Partie entière de } (L_0/L)\}$) (En bleu), Une particule carrée

$\{\{\text{partie décimale } (L_0/L)\} \times L\}$ de dimension latérale (en rouge), et $2n$ sont des particules rectangulaires (dont le périmètre est égal à $2 \times \{L + \{\text{partie décimale } (L_0/L)\} \times L\}$) (en verre).

Dans ce dernier cas, un calcul simplifié du quart de la somme des périmètres de petites particules carrées est $L_0 \times \{\{\text{partie entière } (L_0/L)\} + 1\}$. Chaque échantillon a une dimension moyenne de ses particules (L). Pour la vermiculite broyée la dimension moyenne est de $L_0=77$

μm (qui a été divisée en une autre distribution des particules par traitement aux ultrasons). La courbe Q_{max} (capacité maximale d'adsorption du manganèse) en fonction de la somme des quarts de périmètres des particules fractionnées est linéaire (figure III.56). Le coefficient de corrélation linéaire R^2 est égal à 0,9927. Ce résultat est en accord avec un processus d'adsorption effectué au bord des feuillets des particules.

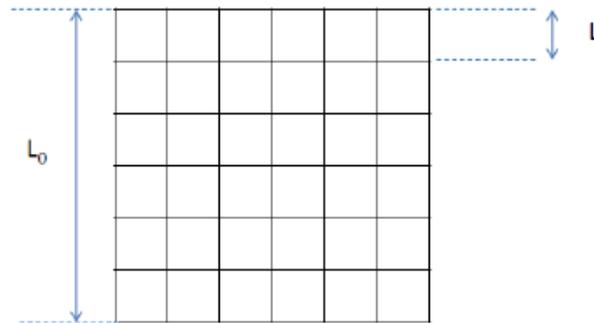


Figure III.54. La particule est de forme carrée et de dimension latérale L_0 a été divisée en petites particules carrées de dimension latérale L dans le cas (L_0 / L) est un nombre d'entier.

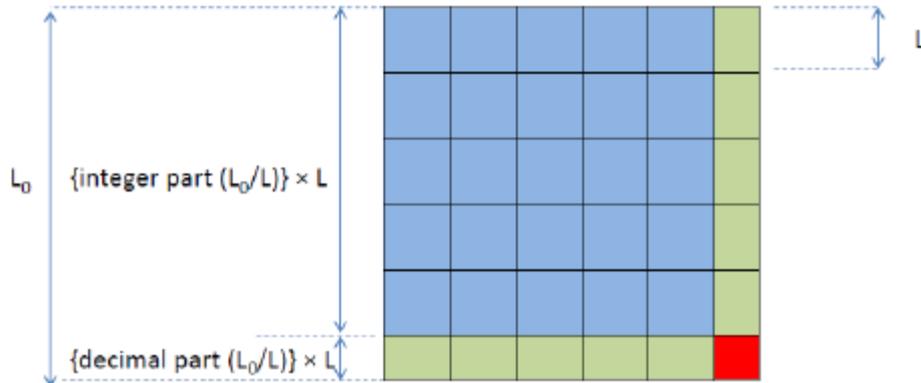


Figure II.55. La particule est de forme carrée et de dimension latérale L_0 a été divisée en petites particules carrées de dimension latérale L dans le cas (L_0 / L) n'est pas un nombre d'entier.

Tableau III.12. Relation entre les paramètres structuraux (taille des particules, le quart de la somme des périmètres) et la capacité d'adsorption du manganèse.

Type d'échantillon	Q_{\max} (mg/g)	Taille des particule L (μm)	L_0/L ($L_0=77 \mu\text{m}$)	Le quart de la somme du périmètre $L_0 \times \{\{\text{partie entière } (L_0/L)\} + 1\}$
Vermiculite broyée	33,73	77	-	77
V : US H_2O_2 ,2h	36,06	12,7	6,06	539
V : US H_2O ,2h	35,74	13,2	5,83	462
V : US H_2O_2 ,5h	37,13	8,7	8,85	693
V : US H_2O ,5h	36,77	10,2	7,55	616

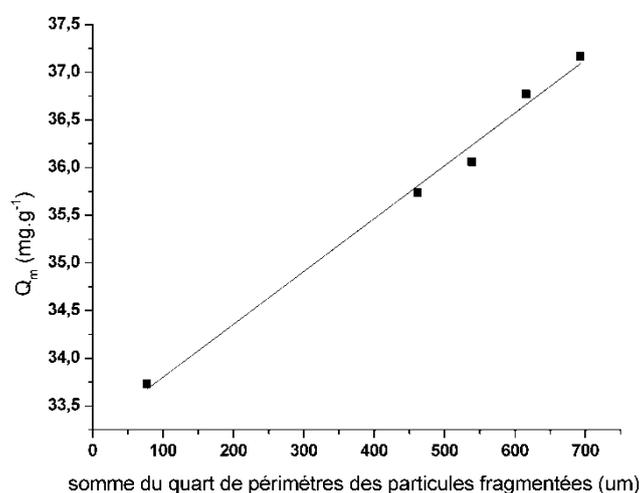


Figure III.56. Capacité maximale d'adsorption du manganèse en fonction de la somme du quart de périmètres des particules fragmentées ($L_0 \times \{\{\text{partie entière } (L_0/L)\} + 1\}$).

L_0 et L sont les tailles des particules de vermiculite broyée ($77 \mu\text{m}$) et les particules fractionnées obtenues par sonification dans l'eau ou peroxyde d'hydrogène respectivement.

III.3. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet des ultrasons sur la vermiculite broyée. Les échantillons ont été caractérisés par granulométrie laser, diffraction des rayons X, spectrophotométrie infrarouge, mesures de pH des suspensions et dosage acido-basique des $-\text{OH}$ des bords de feuillets de la vermiculite. Le traitement aux ultrasons a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration en argile de 1%. Notre étude a montrée que l'effet

des ultrasons sur la taille des particules de vermiculite est important au début du traitement. Il diminue avec le temps. La taille moyenne des particules de la vermiculite est passée de 77 μm à 13,2 μm après deux heures de traitement aux ultrasons avec apparition d'une petite fraction de grains de taille submicronique. La fragmentation des particules d'argile a entraîné une augmentation du pH des suspensions de la vermiculite et du nombre des groupements $-\text{OH}$ présents sur les bords des feuillets d'argile. Cette fragmentation est accentuée avec le temps de traitement, l'augmentation de la concentration de la vermiculite et la présence du peroxyde d'hydrogène. Les spectres infrarouge et de DRX ne montrent aucun changement structural de la vermiculite après son traitement aux ultrasons. Les spectres infrarouges de vermiculite brute et modifiées sont très similaires à l'exception de l'apparition d'un pic vers 1380 cm^{-1} qui montre la formation des ions carbonate (CO_3^{2-}) durant la sonification de la vermiculite en présence l'eau oxygéné. Les spectres DRX montrent la diminution de taille des cristallites de la vermiculite. L'échantillon ayant la plus petite taille des particules a été greffé par le méthyle imidazole. Ceci a été réalisé en deux étapes. Nous avons d'abord greffé le 3-chloropropyltriméthoxysilane (3-CPTMS) sur les $-\text{OH}$ de bord des feuillets de la vermiculite, puis, nous avons réalisé une substitution nucléophile avec du méthyle imidazole. Nous avons prouvé par spectroscopie infrarouge que le greffage est bien réel et par DRX qu'il ne s'agit pas d'une intercalation. Certains échantillons élaborés sont appliqués à l'élimination du manganèse en solution aqueuse. La vermiculite brute et ses formes modifiées semblent pouvoir être utilisée pour la dépollution. L'étude d'adsorption du manganèse sur la vermiculite brute (non-broyée) montre que les ions Mn^{2+} s'adsorbent avec une constante de vitesse de 0,170 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. La cinétique d'adsorption est d'ordre deux par rapport au manganèse. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir, elle a une capacité maximale d'adsorption du manganèse de 28,32 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est pratiquement dix fois supérieure à celle du charbon actif. Son broyage a permis de réduire la taille de ses grains autour de 77 μm . Ce broyage augmente sa capacité d'adsorption à 33,73 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Le traitement en solution aqueuse de la vermiculite broyée avec d'ultrason à 20 KHz a permis de réduire encore la taille de ses grains. L'augmentation du temps de traitement de 2h à 5h ainsi que l'augmentation de la concentration en vermiculite de 1% à 7% en solution traitée ont entraîné une accentuation de la diminution de la taille des grains, traduit par une augmentation de la quantité maximale de manganèse adsorbé à 36,8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Le traitement aux ultrasons en présence d'une solution de peroxyde d'hydrogène n'a diminué la taille des grains de la vermiculite que très légèrement, et par conséquent n'a augmenté que légèrement la quantité

de manganèse adsorbé. Dans ce cas, elle est passée à $37,13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. L'étude de l'effet de température a montré que l'adsorption est endothermique. L'augmentation de la température entre 25 et 45°C augmente légèrement la quantité adsorbée de manganèse sur la vermiculite broyée. La variation linéaire de la capacité d'adsorption de Mn^{2+} en fonction de la somme du quart de périmètres des particules (en supposant des particules sous forme carrés) confirme un processus d'adsorption effectué au bord des feuillets.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les matériaux adsorbants sont des matériaux ayant des affinités chimiques ou physiques via les composés chimiques ayant aussi des fonctions chimiques spécifiques à la surface superficielle. Grâce à ces propriétés, ils ont une importance considérable comme dépollutions atmosphérique, traitements des effluents industrielles... Dans les dernières années, ils ont été adoptés aux dépollutions des eaux en raison de leurs capacités de piégeage des polluants en solutions aqueuses. Le polluant choisi dans cette étude est le manganèse. La vermiculite a été adoptée comme un système adsorbant pour piéger le manganèse en solution aqueuse. Nous avons modifié la vermiculite pour améliorer sa capacité d'adsorption. La vermiculite brute après sa purification et son broyage simple, a été modifiée par un traitement aux ultrasons à fréquence 20 KHz 350 W de puissance dans l'eau et l'eau contient l'eau oxygénée à différents temps de traitement et rapports massiques argile-eau. Les résultats de caractérisation ont montré que: l'irradiation ultrasonique de la vermiculite en solution aqueuse ou en présence d'eau oxygénée, conduit à minimiser la taille des particules, où l'efficacité de la sonification est rapide au début du traitement puis devient lente. La cinétique de réduction de la taille des particules est d'ordre deux, quelque soit le solvant utilisé. Nous avons remarqué l'apparition de particules submicroniques $<1\mu\text{m}$ et leur pourcentages augmente avec le temps. Les résultats montrent aussi que la sonification de la vermiculite est efficace aux rapports argile –eau élevés. Le rôle de l'eau oxygénée pour minimiser la taille des particules en plus est négligeable surtout à des durées courtes de traitement. Il est a remarqué aussi que le pH de la suspension vermiculite-solvant augmente en fonction du temps de sonification, l'argile perte des ions hydroxydes OH^- pour compenser la charge positive des cations interfoliaires qui sont émis dans la solution, d'où les OH^- libérés réagissent avec le gaz CO_2 dissout durant la sonification formants les ions carbonates CO_3^{2-} . Les spectres infrarouges de la vermiculite brute et modifiée sont très similaires sauf l'apparition d'un pic vers 1380 cm^{-1} qui montre la formation des ions carbonate (CO_3^{2-}) durant la sonification de la vermiculite en présence d'eau oxygénée. La méthode de Gran montre l'augmentation du nombre des $-\text{OH}$ situés aux bords des feuillets de la vermiculite, qui était égale à $0,012\text{ mmol.g}^{-1}$. Après la sonification, la valeur a clairement augmenté, après 5h de sonification dans H_2O_2 , devient $0,078\text{ mmol.g}^{-1}$ il représente 6,5 fois d'argile non traité.

Conclusion générale

Cette augmentation est une conséquence de la rupture des particules perpendiculairement aux couches, produisant des groupes -OH aux bords des nouvelles plus petites particules.

Nous avons aussi essayé de greffer la vermiculite sur les bords de feuillets par le groupement imidazolium. Les spectres infrarouge montrent, après la première étape de greffage, trois pics vers 2860 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} (ce sont des bandes $\nu_{s,as}(\text{C-H})$ de vibration d'élongation), qui confirment la présence du groupement propyle de CPTMS [$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_3)_3$], aussi il est à remarquer l'apparition du pic vers 1260 cm^{-1} attribué à Si-O-Si, Ce spectre montre que CPTMS est greffé ou intercalé sur la surface de la vermiculite. Après la deuxième étape de greffage un faible signal à 3250 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de groupe N-H d'imidazole ($\nu(\text{N-H})$). Aussi deux pics vers 1510 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} sont attribués à des groupements C=C et C=N d'imidazole. Ces bandes confirment que le méthyl imidazole est greffé sur la surface de la vermiculite. Les spectres DRX montrent que le phénomène est un greffage et non une intercalation, d'où il a été constaté que l'intensité du pic, représente l'espace $11,3\text{ \AA}$, diminue après le greffage, pas d'écartement de pic donc l'hypothèse de l'intercalation est écartée.

Ces matériaux adsorbants préparés ont été appliqués au traitement des eaux polluées par le manganèse, on a choisi la vermiculite brute et ses formes modifiées par une méthode simple (adsorption). La vermiculite a été choisie pour sa forte capacité d'adsorption, ces propriétés d'échange de cations, son inertie chimique, son endurance et pour la sécurité environnementale. Les ions Mn^{2+} s'adsorbent sur la vermiculite brute avec une constante de vitesse de $0,170\text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, La cinétique d'adsorption est d'ordre deux par rapport au manganèse. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir, la vermiculite a une capacité maximum d'adsorption du manganèse de $28.32\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, cette valeur est pratiquement dix fois supérieure à celle du charbon actif. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption, nous avons suivi les concentrations de nitrates captés par la vermiculite et les cations potassium (K^+) et calcium (Ca^{2+}) désorbés lors d'adsorption du manganèse, le dosage de ces ions montre que la quantité maximum en équivalent grammes des ions Mn^{2+} échangés représente seulement 17% de la quantité totale adsorbée, dont 14% sont échangés contre des ions Ca^{2+} et 3% contre des ions K^+ , 83% des ions Mn^{2+} sont adsorbés avec une quantité équivalente en ions NO_3^- . Le manganèse commence d'abord par s'adsorber sur la vermiculite, l'échange cationique avec les ions K^+ et Ca^{2+} est très faible pour une concentration initiale en ions Mn^{2+} inférieure à $3,5\text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans ce domaine, les ions K^+ sont d'abord échangés,

Conclusion générale

après $5 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$, la quantité des ions Ca^{2+} échangés devient prépondérante. Son broyage a permis de réduire la taille de ses grains autour de $77 \mu\text{m}$. Ce broyage augmente sa capacité d'adsorption à $33,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Le traitement en solution aqueuse de la vermiculite broyée avec des ultrasons à 20 KHz a permis de réduire encore la taille des grains. L'augmentation du temps de traitement de 2h à 5h ainsi que l'augmentation de la concentration en vermiculite de 1% à 7% en solution traitée ont entraîné une accentuation de la diminution de la taille des grains. Ceci s'est traduit par une augmentation de la quantité maximale de manganèse adsorbée à $37,13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Le traitement aux ultrasons en présence du peroxyde d'hydrogène n'a diminué la taille des grains de la vermiculite que très légèrement, et par conséquent n'a augmenté que très légèrement la quantité de manganèse adsorbée.

La variation linéaire de la capacité d'adsorption de Mn^{2+} par rapport à la somme du périmètre géométrique estimé des particules sonifiées (en supposant des particules de forme carrée) confirme un processus d'adsorption effectué au bord des feuillets.

L'étude de l'effet de température a montré que l'adsorption est endothermique, l'augmentation de la température entre 25 et 45°C augmente légèrement la quantité adsorbée de manganèse sur la vermiculite broyée.

Dans cette étude, nous confirmons que la vermiculite est un bon matériau adsorbant via le manganèse et sa modification conduit une amélioration remarquable de l'adsorption.

Il est prévu d'élargir cette étude au sein du laboratoire «Pollution et Traitement des Eaux» par le biais de recherches portant entre autres sur les thèmes suivants:

- Adsorption des autres métaux (polluants) sur la vermiculite brute et modifiée.
- Application d'autres matériaux adsorbants à la dépollution des eaux.

Références

Bibliographique

Références bibliographique

Adebowale et al, 2005

K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and phosphate-modified kaolin, *Appl. Clay Sci.* 29 (2005) 145–148.

Abollino et al, 2008

O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 227–236.

Akpomie and Dawodu, 2014

Akpomie K.G., Dawodu F.A., Efficient abstraction of nickel(II) and manganese(II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite, *J. Taibah Univ. Sci.* 8 (2014) 343–356.

Alslaibi et al, 2014

T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, Preparation of activated carbon from olive stone waste: optimization study on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , and Zn^{2+} from aqueous solution using response surface methodology, *J. Dispersion Sci. Technol.* 35 (2014) 913–925.

Alslaibi et al, 2014

T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, Comparison of activated carbon prepared from olive stones by microwave and conventional heating for iron (II), lead (II), and copper (II) removal from synthetic wastewater, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33 (2014) 1074–1085.

Alslaibi et al, 2015

T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, Comparative studies on the olive stone activated carbon adsorption of Zn^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+} from synthetic wastewater, *Desalin. Water Treat.* 54 (2015) 166–177.

Al-Wakeel et al, 2015

K.Z. Al-Wakeel, H. Abd El Monem, M.M.H. Khalil, Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 179–186.

Angove et al, 1997

M.J. Angove, B.B. Johson, J.D. Wells, Adsorption of cadmium(II) on kaolinite, *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects*, 126 (1997) 137–147.

Anbia and Amirmahmoodi, 2011

M. Anbia, S. Amirmahmoodi, Removal of Hg(II) and Mn(II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, *Arab. J. Chem.* (2011), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.004> (in press, corrected proof).

Aschner et al, 2007

M. Aschner, T.R. Guilarte, J.S. Schneider, W. Zheng, Contemporary issues in manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 221 (2007) 131–147.

Aschner et Aschner, 2005

J.L. Aschner, M. Aschner, Nutritional aspects of manganese homeostasis, *Mol Aspects Med.* 26 (2005) 353–362.

Ates, 2014

A. Ates, Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions, *Powder Technol.* 264 (2014) 86–95.

Ballard et al, 1983

D.G.H. Ballard, G.R. Rideal, Flexible inorganic films and coating, *J. Mat. Sci.* 18 (1983) 545–561.

Bergaya and Lagaly, 2013

F. Bergaya, G. Lagaly, (2013), General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science, 2nd ed., Elsevier, Oxford, pp 1-17.

Bansal et al, 1988

R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active carbon, New York, Marcel Decker, (1988).

Barakat, 2011

M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arab. J. Chem, 4 (2011) 361–377.

Barshad , 1954

I. Barshad, Cation exchange in micaceous minerals: II. Replaceability of ammonium and potassium from vermiculite, biotite, and montmorillonite, Soil Science, 78 (1954) 57-76.

Barshad et Kishk, 1970

I. Barshad, F. M. Kishk, Factors affecting potassium fixation and cation exchange capacities of soil vermiculite clays, Clays Clay Miner, 18 (1970) 127-137.

Baumeister and Hahn, 1976

W. Baumeister, M. Hahn, An improved method for preparing single crystal specimen supports: H₂O₂ exfoliation of vermiculite, Micron, 7 (1976) 247–251.

Belaib, 2006

F. Belaib, Étude 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. Thèse de doctorat univ-Constantine-2006 .page92.

Bhattacharyya and Gupta, 2006

K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, Adsorption, 12 (2006) 185–204.

Boucard, 2004

S. Boucard, développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructure par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 72-126, 2004.

Bouchard et al, 2007

M. Bouchard, F. Laforest, L. Vandelaç, D. Bellinger, D. Mergler, Hair manganese and Hyperactive behaviours: pilot study of school age children exposed through tap water, Environ Health Perspect, 115 (2007) 122–7.

Breck and Donald, 1974

Breck, W. Donald, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use, John Wiley- Sons, New-york, 1974

Bryson and Bijsterveld, 1991

A.W. Bryson, C.H. Bijsterveld, Kinetics of the precipitation of manganese and cobalt sulfides in the purification of a manganese sulphate electrolyte, Hydrometallurgy, 27 (1991) 75–84.

Brincker and Scherer, 1990

J. Brincker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.

Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India) 7– 10

Global good practices in industrial wastewater treatment and disposal/reuse, with special reference to common effluent treatment plants, Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India) 7– 10.

Cersosimo and Koller, 2006

M.G. Cersosimo, W.C. Koller, The diagnosis of manganese-induced parkinsonism, *Neurotoxicology*, 27 (2006) 340–346.

Charemtanyarak, 1999

L. Charemtanyarak, Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Wat. Sci. Technol.*, 39 (10–11) (1999) 135–138

Christl and Kretschmar, 1999

I. Christl, R. Kretschmar, Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: implication for surface site density, *Geohim. Cosmochim. Acta*, 63 (1999), 2929-2938.

Coman et al, 2013

V. Coman, B. Robotin, P. Ilia, Nickel recovery/removal from industrial wastes: a review, *Resour. Conserv. Recycl.*, 73 (2013) 229–238.

Contamine et al, 1995

F.R. Contamine, A.M. Willhelm, J. Berlan, H. Delmas, Power measurement in sonochemistry, *Ultrason. Sonochem.*, 2 (1995) 43–47.

Cornell and Schwertmann, 1996

R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides*. VCH Verlag, Weinheim, (1996).

Couchman, 1979)

R. R. Couchman, *Philosophical Magazine A*, 40 (1979) 637.

Da Fonseca et al, 2006

M.G. da Fonseca, M.M. de Oliveira, L.N.H. Arakaki, Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 288–292.

Das et al, 1992

N.C. Das, M. Bandyopadhyay, Removal of copper (II) using vermiculite, *Water Environ Res.*, 64 (1992) 852–857.

Dawodu et Akpomie, 2014

F.A. Dawodu, K.G. Akpomie, Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay, *J. Mater. Res. Technol.*, 3 (2014) 129–141.

Delphin et al, 2012

M.M. Delphin, G-C. Andrie Mariana, Stabilization of Cr(VI) from fine ferrochrome dust using exfoliated vermiculite, *J. Hazard. Mater.*, 223-224 (2012) 46– 52.

Desjardins, 1988

R. Desjardins, "Le traitement des eaux", 2^{ème} édition, Edition de l'école polytechnique de Montréal, (1988).

Doktycz et al, 1990

S.J. Doktycz, K.S. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science*, 247 (1990), 1067–1069.

Dolcater et al, 1972

D.L. Dolcater, M.L. Jackson, J.K. Syers, Cation exchange selectivity in mica and vermiculite, *Am Mineral*, 57 (1972) 1823-1831.

Donatti and Vollet, 1996

D.A. Donatti, D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids*, 208 (1996) 99.

Donatti et al, 2000

D.A. Donatti, D.R. Vollet, A. Ibanéz Ruiz, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 18 (2000) 5.

Du et al, 2003

X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, T.F. Hung, A.V. Rajulu, S.C. Tjong, Synthesis of poly(arylene disulfide)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers, *Eur. Polym. J.*, 39 (2003) 1735– 1739.

Dubinín, 1967

M. M. Dubinin, *J. Colloid. Interf. Sci*, 23 (1967) 487.

Duc et al, 2005

M. Duc, F. Gaboriaud, F. Thomas, Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review, *J. Colloid. Interf. Sci*, 289 (2005) 139–147.

Du et al, 1997

Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang, Acid–Base Properties of Aqueous Illite Surfaces *J. Colloid. Interf. Sci*, 187 (1997) 221–231.

Dzombak and Morel, 1990

D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide* Wiley, New York (1990).

Eckenfelder, 2000

W.W. Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, 2000, pp. 151.

Edeline, 1998

F. Edeline, *L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux* Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

Elena Fernandez Ibañez, 2002: Thèse de doctorat, Granada, (2002).

Entezari et al, 1997

M.H. Entezari, P. Kruus, R. Otson, The effect of frequency on sonochemical reactions III: dissociation of carbon disulfide, *Ultrason. Sonochem*, 4 (1997) 49–54.

Esfandiar et al, 2014

N. Esfandiar, B. Nasernejad, T. Ebadi, Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): application of response surface methodology (RSM), *J. Ind. Eng. Chem*, 20 (2014) 3726–3736.

Eslinger and Peaver, 1988

Eslinger et Peaver, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM Shortcourse 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.

Farman et al, 2013

A. Farman, L. Reinert, J-M. Levêque, L. Duclaux, F. Muller, S. Saeed, S. S. Shah, Effect of sonication conditions: Solvent, time, temperature and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles, *Ultrason. Sonochem*, 21(2013) 1002-1009.

Farmer, 1974

V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.

Fernandez et al, 1970

M. Fernandez, J.M. Serratos, W.D. Johns, 1970. Perturbation of the stretching vibration of OH groups in phyllosilicates by the interlayer cations. *Proc. Reunion Hispano Belga de Minerales de la Arcilla*. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, p. 163.

Fernandez et al, 2013

M. Jesús Fernandez, M. Dolores Fernández, Ibai Aranburu Poly(L-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties, *Eur Polym J*, 49 (2013) 1257–1267.

Ferrage et al, 2010

E. Ferrage, B. Lanson, L.J. Michot, J.L. Robert, Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling, *J Phys Chem C*, 114 (2010), 4515–4526.

Ferrage et al, 2011

E. Ferrage, B.A. Sakharov, L.J. Michot, A. Delville, A. Bauer, S. Grangeon, G. Frapper, M. Jimenez-Ruiz, G.J. Cuello, Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Towards a precise coupling between molecular simulations and diffraction data, *J Phys Chem C*, 115(2011) 1867–1881.

Friedman et al, 1994

S. D. Friedman, R. W. McKinney, C. Ou, R. M. Spotnitz, S. Wu, Vermiculite composition with improved thermal expansion properties, US Patent 5340558 (1994).

Fu-wang et al, 2009

Z. Fu-wang, Li Xing, Y. Yan-ling, Study on the effect of manganese(II) removal with oxidation and coagulation aid of potassium manganate, Bioinformatics and Biomedical Eng, ICBBE 2009, 3rd International Conference, 2009, pp.14, doi:http://dx.doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163512.

Fu and Wang, 2011

F. Fu, Qi. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, J. Environ. Manage, 92 (2011) 407–418.

Garrison et al, 1995

A.W. Garrison, M.G. Cipollone, N.L. Wolfe, R.R. Swank Jr.Environmental fate of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl, Environ. Toxicol. Chem, 14 (1995) 1859–1864.

General Standards For Discharge Of Environmental Pollutants, 1986

General Standards For Discharge Of Environmental Pollutants Part-A: Effluents, The Environment (Protection) Rules, 1986, p. 548.

Giles et al, 1974

C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, J. Coll. Int. Sci, 47 (1974) 755–765.

Gładysz-Plaska et al, 2012

A. Gładysz-Plaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik, Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA, Chem. Eng. J, 179 (2012) 140–150.

Goher et al, 2015

M.E. Goher, A.M. Hassan, I.A. Abdel-Moniem, A.H. Fahmy, M.H. Abdo, S.M. El-sayed, Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H, Egypt. J. Aquat. Res, 41 (2015) 155–164.

Golberg, 2005

S. Goldberg, Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption, J. Coll. Int. Sci, 285 (2005) 509-517.

Groves, 1939

R. C. Groves, Exfoliation of Vermiculite by Chemical Means, Nature, 144 (1939) 554.

Guilarte et al, 2008

T.R. Guilarte, N.C. Burton, J.L. McGlothlan, T. Verina, Y. Zhou, M. Alexander, L. Pham, M. Griswold, D.F. Wong, T. Syversen, J.S. Schneider, Impairment of nigrostriatal dopamine neurotransmission by manganese is mediated by pre-synaptic mechanism(s): implications to manganese-induced parkinsonism, J. Neurochem, 107 (2008) 1236–1247.

Guinier, 1964

A. Guinier, Théorie et technique de la radio- cristallographie, (1964).

Gunter et al, 2006

T.E. Gunter, C.E. Gavin, M. Aschner, K.K. Gunter Speciation of manganese in cells and mitochondria: a search for the proximal cause of manganese neurotoxicity, Neurotoxicology, 27 (2006) 765–776.

Helfrid et al, 2010

M.A. Helfrid, A. Rossiter, A. Peter, B. Owusu, B. EsiAwuah, M. Alan, C. MacDonald, I. Andrea, Schäfer, Chemical drinking water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment, Sci Total Environ, 408 (2010) 2378–2386.

Ho et al, 2000

Y.S. Ho, I.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 29 (2000) 189-232.

Hindman et al, 1994

J.R. Hindman, Vermiculite, in: D.D. Carr (Eds.), *Industrial minerals and rocks* 6th edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado, 1994, pp. 1103–1111.

Hinds et al, 1996

I.C. Hinds, P.J. Ridler, B.R. Jennings, Electric birefringence for monitoring size changes in clay suspension, *Clay. Miner*, 31 (1996) 549–556.

Hinz, 2001

C. Hinz, description of sorption data with isotherm equations, *geoderma*, 99 (2001) 225- 243.

Hoyes and Bond, 2007

J.R. Hoyes, S. Bond, Gaskets for sealing solid oxide fuel cells, *Sealing Technology*, 8 (2007) 11–14.

Hua et al, 2012

M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *J. Hazard. Mater*, 211–212 (2012) 317– 331.

Ibrahim et al, 1999

M.A. Ibrahim, B.G. Lee, N.G. Park, Synthesis of new oligothiophene derivatives and their intercalation compounds: orientation effects, *Synth. Met*, 105 (1999) 35–42.

Inglezakis et al, 2010

V.J. Inglezakis, M.K. Doula, V. Aggelatou, A.A. Zorpas, Removal of iron and manganese from underground water by use of natural minerals in batch mode treatment, *Desalin. Water Treat*, 18 (2010) 341–346.

IS, 2012

Indian Standard for Drinking Water – Specification IS 10500-2012.

Jaber et al, 2005

M. Jaber, J. Miéhé-Brendlé, L. Michelin, L. Delmotte, Heavy metal retention by organoclays : synthesis, applications and retention mechanism, *Chem. Mater*, 17 (2005) 5275-5281.

Jeevanandam et al, 2002

P. Jeevanandam, Yu. Kolytyn, A. Gedanken, Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method, *Materials Science and Engineering B*, 90 (2002) 125–132.

Ji et al, 2015

M. Ji, X. Su, Y. Zhao, W. Qi, Y. Wang, G. Chen, Z. Zhang, Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: optimization, selectivity, and mechanism, *Appl. Surf. Sci*, 344 (2015) 128–136.

Jimenez de Haro et al, 2004

M.C. Jimenez de Haro, J.M. Martinez Blanes, J. Poyato, L.A. Pérez-Maqueda, A. Lerf, J.L. Pérez-Rodríguez, Effect of mechanical treatment and exchanged cation on the micro porosity of vermiculite, *J. Phys. Chem. Solid*. 65, (2004) 435-439.

Johnson et al, 2005

K.L. Johnson, A. Baker, D.A.C. Manning, Passive treatment of Mn-rich mine water: using fluorescence to observe microbiological activity, *Geomicrobiol. J*, 22 (2005) 141–149.

Jusoh et al, 2005

A. Jusoh, W.H. Cheng, W.M. Low, A. Nora‘aini, M.J. Megat, M. Noor, Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, 182 (2005) 347–353.

JW Roos et al (2000)

JW Roos, DR Lynam, IL Smith, GD Pfeifer, JG Reynolds, Characterization of combustion products of MMT fuel additive. Proceedings of the 93rd Air and Waste Management Association Annual Conference, Salt Lake City, UT, July 2000, P1-2012.

Kaimoussi et al, 1997-1998

A. Kaimoussi, A. Mouzdahir, S. Bakkas, A. Chafik, Contribution à l'étude de la pollution métallique de l'estuaire d'Oum Er Rbia à Azemmour (Maroc) Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, 21(1997-1998) 95-102.

Kakami and yoshida, 1985

H. Kakami, S. yoshida, J. Chem. Soc. Faradady Trans, 81 (1985) 1117-1127.

Karhan et al, 2005

S. Karhan, M. Yordakoç, Y. Seki, K. Yordakoç, Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, J. Coll. Int. Sci, 295 (2005) 36-42.

Kass, 2000

M.D. Kass, Ultrasonically induced fragmentation and strain in alumina particles, Mater Lett, 42 (2000) 246–250.

Kehal et al, 2008

M. Kehal, L. Reinert, D. Maurin, J.L. Bantignies, F. Ohashi, A. Mennour, L. Duclaux, The trapping of boron from water by exfoliated and functionalized vermiculite, Clay. Clay Miner, 56 (2008) 453-460.

Kehal et al, 2010

M. Kehal, L. Reinert, L. Duclaux, Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication, Appl. Clay Sci, 48 (2010) 561–568.

Khan et al, 1995

S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver(I) on bentonite, Waste Manage, 15 (1995) 271-282.

Khobragade and Pal, 2014-a-

M.U. Khobragade, A. Pal, Investigation on the adsorption of Mn(II) on surfactant-modified alumina: batch and column studies, J. Environ. Chem. Eng, 2 (2014) 2295–2305.

Khobragade and Pal, 2014-b-

M.U. Khobragade, A. Pal, Adsorptive removal of Mn(II) from water and wastewater by surfactant-modified alumina, Desalin. Water Treat, (2014) 1–12.

Kim et al, 2004

C. S. Kim, J. J. Rytuba, Jr G. E. Brown, 2004.

Kisely, 1971

A.V. Kisely, The effect of the geometrical structure and the chemistry of oxide surfaces on their adsorption properties, Discuss. Faradady Soc, 52 (1971) 14-32.

Komadel et. Madejová, 2013

P. Komadel, J. Madejová, Acid activation of clay minerals, In F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam; London. 2013. Pp 263-287.

Kononova et al, 2015

O.N. Kononova, G.L. Bryuzgina, O.V. Apchitaeva, Y.S. Kononov, Ion exchange recovery of chromium(VI) and manganese(II) from aqueous solutions, Arab. J. Chem, (2015), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.021> (in press, corrected proof).

Közinger, H .et Ratnasamy, P (1978)

H. Közinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng, 17 (1978) 31.

Kraepiel et al, 1999

A.M.L. Kraepiel, K. Keller, F.M.M. Morel, A model for metal adsorption on montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci*, 210 (1999) 43–54.

Krauss, 2005

G. Krauss. in “Steels: Processing, Structure, and Performance”, ASM International, 2005 - Steel - 613 pages.

Kumar et al, 2012

A.S.K. Kumar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res*, 51 (2012) 58–69.

Küncekk and Şener, 2010

I. Küncekk, S. Şener, Adsorption of methyleneblue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem*, 17 (2010) 250-257.

Kurniawan et al, 2006

T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, Wai-Hung Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J*, 118 (2006) 83–98.

Lagergren, 1898

S. Lagergren, Zur, theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) , 1e39.

Laguerie, 1993

C. Laguerie, Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France, 1993 .

Laidler et al, 1999

K.J. Laidler, J.M. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, New York, 1999, 852 p.

Lewis, 2010

A.E. Lewis, Review of metal sulfide precipitation, *Hydrometallurgy*, 104 (2010) 222–234.

Limousin et al, 2007

G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied geochemistry*, 22 (2007) 249-275.

Ling et al, 2012

J. Ling, B. Dai, TiO₂ activation using acid-treated vermiculite as a support: characteristics and photoreactivity, *Appl Surf Sci*, 258 (2012) 3386–3392.

Li et al, 2007

J. Li, T. Qi, L. Wang, C. Liu, Y. Zhang, Synthesis and characterization of imidazole-functionalized SBA-15 as an adsorbent of hexavalent chromium, *Mater Lett*, 61 (2007) ,3197–3200.

Liu, 2001

W. Liu, Modeling description and spectroscopic evidence of surface acid-base properties of natural illite, *Wat. Res*, 35 (2001) 4111-4125.

Long et al, 2014

H. Long, P. Wu, L. Yang, Z. Huang, N. Zhu, Z. Hu, Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine, *J. Colloid Interface Sci*, 428 (2014) 295–301.

Lva et al, 2006

L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Xue Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Wat. Res*, 40 (2006) 735-743.

Mahramanlioğlu et al, 2002

M. Mahramanlioğlu, I. Kızılcıklı, I.O. Biçer, *J. Flour. Chem*, 115(2002) 41– 47.

Mahuzier and Hamon, 1986

G. Mahuzier, M. Hamon, " Abrégé de chimie analytique" Tome 2, Méthodes de séparation, 2^e édition, New York, (1986).

Malandrino et al, 2006

M.Malandrino, O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands, *J. Colloid Interface Sci*, 299 (2006) 537–546.

Mason, 1992

T.J. Mason, *Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood Ltd, New York, 1992.

Masschelein, 1996

W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable* Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.

Mathieson, 1958

A.M. Mathieson, Mg-vermiculite: a refinement of the crystal structure of the 14.36 Å phase, *Am. Mineral*, 43 (1958), 216–227.

Mercier et al, 1995

L. Mercier, C. Detellier, Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface on montmorillonite, *Environ. Sci. Technol*, 29 (1995) 1318–1323.

Millot, 1964

G. Millot, *Géologie des argiles*, Masson édit, paris, paris, (1964) p: 499.

Mishra and Kumar, 1995

S. Mishra, V. Kumar, Co-precipitation of copper-manganese sulfide in Fe-3% Si steel, *Mater. Sci. Eng. B*, 32 (1995) 177–184.

Mohan and Pittman Jr, 2007

D. Mohan, C.U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review, *J. Hazard. Mater*, 142 (2007) 1–53.

Molinari et al, 2004

R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in Cu²⁺ removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration, *Desalination*, 162 (2004) 217–228.

Monsef-Mirzai and Mcwhinnie, 1983

P. Monsef-Mirzai, W.R. Mcwhinnie, Transition metal ion (Cu²⁺, Mn²⁺, VO²⁺) montmorillonite interactions, *Inorg Chim Acta*, 73 (1983) 41–44.

Moore et al, 1973

W.S. Moore, D.F. Reid, *J. Geophys. Res*, 78 (1973) 8880.

Muiambo et al, 2010

F.H. Muiambo, W.W. Focke, M. Atanasova, I. van der Westhuizen, L.R. Tiedt, Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite, *Appl. Clay Sci*, 50 (2010) 51–57.

Muromtsev et al, 1990

V.A. Muromtsev, N.M. Zolotukhina, A.K. Mamina, X-ray, IR spectroscopic and chemical analysis of products of reaction between vermiculite and hydrogen peroxide, *Inorg Mater*, 26 (1990) 868–871.

N'adask'a et al, 2015

Naoya Enomoto et al (1996)

Naoya Enomoto, Tomohiro Koyano, Zenbe-e Nakagawa. Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica, *Ultrason.Sonochem*, (1996) .105-109.

Naseem and Tahir, 2001

R. Naseem, S.S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res*. 35 (2001) 3982–3986.

Nguyen et al, 2013

A.N. Nguyen, L. Reinert, J.-M. L v que, A. Beziat, P. Dehaut, J.-F. Juliaa, L. Duclaux. Preparation and characterization of micron and submicron-sized vermiculite powders by ultrasonic irradiation, *Appl. Clay Sci*, (2013). 9–17.

Niemczewski, 2007

B. Niemczewski, Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions, *Ultrason. Sonochem*, 14 (2007) 13–18.

Noorina Hidayu Jamil et al, 2011

Noorina Hidayu Jamil, Samayamutthirian Palaniandy. Comparative study of water-based and acid-based sonications on structural changes of talc, *Appl. Clay Sci*, 51 (2011) 399–406.

G. N adask a, J. Lesn y, I. Michal ik, Environmental aspect of manganese chemistry, *HEJ* (2015) ENV-100702-A.

Noorina Hidayu Jamil et al, 2010

Noorina Hidayu Jamil, Samayamutthirian Palaniandy, Acid medium sonication: A method for the preparation of low density talc nano-sheets, *Powder Technol*, 200 (2010) 87–90.

Obut et al, 2002

A. Obut, I. Girgin, Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite, *Miner. Eng*, 15 (2002) 683–687.

Obut et al, 2002

A. Obut, I. Girgin, Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite, *Miner. Eng*, 15 (2002) 683–687.

Ogawa et al, 2002

R. Ogawa, K. Takashi, H. Hidemi, Q.L. Zhao, S. Fukuada, P. Riesz, Effects of dissolved gases and an echo contrast agent on ultrasound mediated in vitro gene transfection, *Ultrason. Sonochem*, 9 (2002) 197–203.

Ohashi et al, 2002

F. Ohashi, S.I. Wada, M. Suzuki, Maeda M and Tomura S Synthetic allophane from high concentration solutions: nanoengineering of the porous solid, *Clay Miner*, 37, 451-456 (2002).

Okoniewska et al, 2007

E. Okoniewska, J. Lach, M. Kacprzak, E. Neczaj, The removal of manganese, iron, and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon, *Desalination*, 206 (2007) 251–258.

Olsen et al, 2007

S.E. Olsen, S. Olsen, M. Tangstad, T. Lindstad, in "Production of manganese ferroalloys", Tapir Academic Press, 2007 - Technology & Engineering - 247 pages.

Omri and Benzina, 2012

A. Omri, M. Benzina, Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphusspina-christi* seeds, *Alexandria Eng. J.* 51 (2012) 343–350.

Ozaki et al, 2003

T. Ozaki, T. Kimura, T. Ohnuki, Z. Yoshida, A. Francis, Association mechanisms of Europium(III) and Curium(III) with *Chlorella vulgaris*, *J. Environ. Toxicol. Chem*, 22 (2003) 2800–2805.

Pakarinen and Paatero, 2011

J. Pakarinen, E. Paatero, Recovery of manganese from iron-containing sulfate solutions by precipitation, *Miner. Eng*, 24 (2011) 1421–1429.

Patil et al, 2016

D.S. Patil, S.M. Chavan, J.U. Kennedy Oubagaranadin, A review of technologies for manganese removal from wastewaters, *J. Environ. Chem. Eng*, 4 (2016) 468–487.

Patnaik, 2002

- P. Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, New York, 2002, pp. 538–540.
- Pedro, 1994**
G. Pedro, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, 1994, Paris 665p.
- Pérez-Maqueda et al, 2001**
L.A. Pérez-Maqueda, O.B. Caneo, J. Poyato, J.L. Pérez-Rodriguez, Preparation and characterization of micro and submicro-sized vermiculite, *Phys. Chem. Miner*, 28 (2001) 61–66.
- Pérez-Maqueda et al, 2003**
L.A. Pérez-Maqueda, V. Balek, J. Poyato, J.L. Pérez-Rodriguez, J. Šubrt, I.M. Bountsewa, I.N. Beckman, Z. Málek, Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD, *J. Thermal Anal. Cal*, 71 (2003) 715–726.
- Pérez-Maqueda et al, 2005**
L.A. Pérez-Maqueda, A. Duran, J.L. Pérez-Rodriguez, Preparation of submicron talc particles by sonication, *Appl. Clay Sci*, 28 (2005) 245–255.
- Pérez-Maqueda et al, 2004**
L.A. Pérez-Maqueda, M.C.J. De Haro, J. Poyato, J.L. Pérez-Rodriguez, Comparative study of ground and sonicated vermiculite, *J. Mat. Sci*, 39 (2004) 5347–5351.
- Perez-Rodriguez et al, 2002**
J.L. Perez-Rodriguez, F. Carrera, J. Poyato, L.A. Perez-Maqueda, Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles, *Nanotech*, 13 (2002) 382-387.
- Perez-Rodriguez et al, 2006**
J.L. Perez-Rodriguez, A. Wiewiora, J. Drapala, L.A. Perez-Maqueda, The effect of sonication on the dioctahedral micas, *Ultrason.Sonochem*, 13 (2006), 61–67.
- Pérez-Rodriguez et al, 2007**
J.L. Pérez-Rodriguez, A. Wiewiora, V. Ramirez-Valle, A. Duràn, L.A. Pérez-Maqueda, Preparation of nano-pyrophyllite: Comparative study of sonication and grinding, *J. Phys. Chem. Solid*, (2007).1225-1229.
- Peri, 1965**
J.B. Peri, A model for the surface of γ -Alumina, *J. Phys. Chem*, 69 (1965) 220-230.
- Peters et al, 1985**
R.W. Peters, Y. Ku, D. Bhattacharyya, Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters, *AIChE Symp. Ser*, 81 (1985) 165–203.
- Pfeifer et al, 2004**
G.D. Pfeifer, J.M. Roper, D. Dorman, D.R. Lynam, Health and environmental testing of manganese exhaust products from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline, *Sci Total Environ*, 334-335 (2004) 397–408.
- Popescu et al, 1998**
M. Popescu, J.M. Blanchard, *‘Analyse et traitement physico chimique des rejets atmosphériques industriels’*, Edit Lavoisier (1998).
- Postwa and Hayes, 2013**
A. Postwa, C. Hayes, *Best Practice Guide on the Control of Iron and Manganese in Water Supply*, IWA, Publishing, London, UK, 2013.
- Poyato et al, 2009**
J. Poyato, J.L. Perez-Rodriguez, V. Ramirez-Valle, A. Lerf, F.E. Wagner, Sonication induced redox reaction of the Ojen (Andalucia, Spain) vermiculite, *Ultrason.Sonochem*, 16 (2009) 570-576.
- Purkayastha et al, 2014**
D. Purkayastha, U. Mishra, S. Biswas, A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution, *J. Water Process Eng*, 2 (2014) 105–128.

Qiuqiang et al, 2010

Ch. Qiuqiang, P. Wu, Z. Dang, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN, *Sep. Purif. Technol.*, 71 (2010) 315–323.

Rahman et al, 2008

I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, C.K. Chee, Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol–gel process, *Ceram Int.*, 34 (2008) 2059–2066.

Ramesh et al (2005):

A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 291(2005) 588 -592.

Reinholdt et al, 2013

M.X. Reinholdt, F. Hubert, M. Faurel, E. Tertre, A. Razafitianamaharavo, G. Francius, D. Prêt, S. Petit, E. Béré, M. Pelletier, E. Ferrage, Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication, *Appl. Clay Sci.* 77-78 (2013) 18-32.

Rittler et al, 1990

H.R. Rittler, Method of treating phyllosilicates, U.S. Patent 4,952,388 (1990).

Rodriguez-Reinoso and Linares-Solano, 1988

F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, 1988, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in *Chemistry and Physics of Carbon*. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.

Rooze et al, 2013

J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation : a review, *Ultrason. Sonochem.*, 20 (2013) 1-11.

Rumsby et al, 2014

P. Rumsby, H. Clegg, J. Jonsson, V. Benson, M. Harman, T. Doyle, L. Rushton, P. Warwick, D. Wilkinson, Speciation of Manganese in Drinking Water, UC9780, WRc plc, UK, 2014. cavitation – a review, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1–11.

Sally et al, 2010

C. Sally, A. Homoncik, M. Alan, B. MacDonald, V. Kate, C. Heal, É.Ó. Brighid, B. Dochartaigh, T. Bryne, C. Ngwenya, Manganese concentrations in Scottish groundwater, *Sci Total Environ.*, 408 (2010) 2467–2473.

Sanchez-Soto et al, 1997

P.J. Sanchez-Soto, A. Wiewiora, M.A. Aviles, A. Justo, L.A. Perez-Maqueda, J.L. Perez-Rodriguez, P. Bylina, Talc from Puebla de Lillo, Spain. 2. Effect of dry grinding on particle size and shape, *Appl. Clay Sci.*, 12 (1997) 297–312.

Santos et al, 2016

Saloana S.G. Santos, Mariana B.B. Pereira, Ramon K.S. Almeida, Antônio G. Souza, Maria G. Fonseca, M. Jaber. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior, *J. Hazard. Mater.*, 306 (2016) 406-418.

Sari et al, 2007-a-

A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 283–291.

Sari et al, 2007-b-

A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *J. Hazard. Mater*, 148 (2007) 387–394.

Sari et al, 2012

A. Sari, G. Sahinoglu, M. Tuzen, Antimony(III) Adsorption from Aqueous Solution Using Raw Perlite and Mn-Modified Perlite: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res*, 51 (2012) 6877-6886.

Sari et al, 2013

A. Sari, M. Tuzen, Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite, *Micropor. Mesopor. Mat*, 170 (2013) 155–163.

Schindler et al, 1976

P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P.U. Wolf, Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , *J. Colloid Interface Sci*, 55 (1976) 469–475.

Shen et al, 2015

B. Shen, J. Chen, S. Yue, Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine, *Microporous Mesoporous Mater*, 203 (2015) 216–223.

Sheri Zidenberg-Cherr et al, 1985

Sheri Zidenberg-Cherr, Lucille S. Hurley, Bo Lönnerdal and Carl L. Keen. Manganese Deficiency: Effects on Susceptibility to Ethanol Toxicity in Rats, *The journal of nutrition*, 115 (1985) 460-467.

Shojaie-Bahaabad et al, 2008

M. Shojaie-Bahaabad, E. Taheri-Nassaj, Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method, *Mater Lett*, 62 (2008) 3364–3366.

Silva et al, 2012

A.M. Silva, E.C. Cunha, F.D.R. Silva, V.A. Leão, Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate, *J. Cleaner Prod*, 29-30 (2012) 11–19.

Silva et al, 2010

A.M. Silva, F.L.S. Cruz, R.M.F. Lima, M.C. Teixeira, V.A. Leão, Manganese and limestone interactions during mine water treatment, *J. Hazard. Mater*, 181 (2010) 514–520.

Simonot-Grnge M,H.,et Carrot,Langmur, B 17(2001) 8188.**Slejko and Dekker, 1985**

F.L. Slejko, M. Dekker, Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M.Dekker, New York, 1985, p.37.

StOber et al, 1968

W. StOber, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci*, 26 (1968) 62-69.

Stumm, 1992

W. Stumm, Chemistry of the solid-water interface-Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

Suslick et al, 1990

KS. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics*, 28 (1990) 280.

Taffarel and Rubio, 2010

S.R. Taffarel, J. Rubio, Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite, *Miner. Eng*, 23 (2010) 1131–1138.

Tchobanoglous et al, 2002

G. Tchobanoglous, Burton, D. Stenselh, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc. fourth edition; 2002; 1848 page.

Teruhisa Hongo et al, 2012

Teruhisa Hongo, Shota Yoshino, Atsushi Yamazaki, Akihiro Yamasaki, Shigeo Satokawa. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability, *Appl. Clay Sci*, 70 (2012) 74–78.

Thomas et al, 1999

F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruchaudet, J.F. Delon, Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, *Colloid Surface A*, 159 (1999) 351-358.

Tomanec et al, 1997

R. Tomanec, S. Popov, D. Vučinič, P. Lazič, Vermiculite from Kopaonik (Yugoslavia): characterization and processing, *Fizykochem. Prob. Mineral*, 31(1997) 247–254.

Valášková et al, 2009

M. Valášková, G. Simha Martynková, V. Matějka, K. Barabaszová, E. Plevová, D. Měřinská, Organovermiculite nanofillers in polypropylene, *Appl. Clay Sci*, (2009) 108–112.

Valášková et al (2009) 2

M. Valášková, G. Simha Martynková, B. Smetana, S. Študentová, Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites, *Appl. Clay Sci*, 46 (2009) 196–201.

Valášková and Simha Martynková, 2012

M. Valášková, G. Simha Martynková, Vermiculite: structural properties and examples of the use, in: M. Valášková, G. Simha Martynková (Eds.), *Clay minerals in nature - their characterization, modification and application*, InTech, 2012 pp. 209-238.

Valášková et al, 2013

M. Valášková, J. Tokarský, K. Čech Barabaszová, V. Matějka, M. Hundáková, E. Pazdziora, D. Kimmer, New aspects on vermiculite filler in polyethylene, *Appl. Clay Sci*, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.12.005>.

Valtcho et al, 2008

Valtcho D. Zheljzkov, Lyle E Craker, Baoshan Xing, Niels E. Nielsen, Andrew Wilcox, Aromatic plant production on metal contaminated soils, *Science of the Total Environment*, 395 (2008) 51-62.

Van Iersel, 2008

M.M. Van Iersel, *Sensible Sonochemistry*, PhD thesis, Technical University of Eindhoven, Netherlands, 2008.

Volesky, 2003

B. Volesky, Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 71(2003) 179-190.

Ubago-Perez et al, 2006

R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen-JIMENEZ, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH Activation of olive stones, *Micropor. Mesopor. Mat*, 92 (2006) 64-70.

Üçgül et al, 2002

E. Üçgül, İ. Gırgın, Chemical exfoliation characteristics of Karakoç phlogopite in hydrogen peroxide solution, *Turk. J. Chem*, 26 (2002) 431–440.

USEPA, 2003

USEPA, Health Effects Support Document for Manganese, U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, Washington, DC EPA 822-R-03-003, 2003.

USEPA, 2004

USEPA, Drinking Water Health Advisory for Manganese, U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, Washington, DC EPA-822-R-04-003, 2004.

Wada, 1973 a

T. Wada, Manufacture of expanded vermiculite employing a urea compound and low temperatures, US Patent 3753923 (1973).

Wada, 1973 b

T. Wada, Method for the expansion of vermiculite, US Patent 3758415 (1973).

Waggott, 1969

A. Waggott, *Water Res*, 3(10) (1969), 749.

Walker, 1961

G.F. Walker, Vermiculite minerals. In: Brown, G. (Ed.), *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, Mineralogical Society, London, (1961) pp. 297–342.

Walker et al, 1967

G.F. Walker, W.G. Garrett, Chemical exfoliation of vermiculite and the production of colloidal suspensions, *Science*, 256 (1967) 385–387.

Wang et al, 2011

L. Wang, Z. Chen, X. Wang, S. Yan, J. Wang, Y. Fan, Preparations of organovermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study, *Appl. Clay Sci*, 51 (2011) 151-157.

Wang et al, 2012

N.X. Wang, X.Y. Zhang, J. Wu, L. Xiao, Y. Yin, A.J. Miao, R. Ji, L.Y. Yang, Effects of microcystin-LR on the metal bioaccumulation and toxicity in *Chlamydomonas reinhardtii*, *Water Res*, 46 (2012) 369-377.

Wasserman et al, 2006

GA. Wasserman, X. Liu, F. Parvez, H. Ahsan, D. Levy, P. Factor-Litvak, Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihasar, Bangladesh. *Environ Health Perspect*, 114 (2006) 124–9.

Weber and Morris, 1963

W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89 (1963) 31e59.

Weber et al, 1991

W.J. Weber, R.M. McGinley, L.E. Katz, Sorption phenomena in effects on contaminant Transport, *Water Res*, 25 (1991) 499-528.

Werner Stumm John Wiley, 1987

Werner Stumm John Wiley, "Aquatic surface Chemistry", *Chemical Processes at the Particle-water interface*, & Sons, Inc., New York, (1987). et références incluses.

WHITE, 1999

WHITE. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell, 1999.

WHO, 2011

World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, 2011, p. 226.

WHO, 2011

WHO (2011) Manganese in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/104/Rev/1).

Wiewiora et al, 2003

A. Wiewiora, J.L. Perez-Rodriguez, J.L. Perez-Maqueda, J. Drapala, Particle size distribution in sonicated high- and low- charge vermiculites, *Appl. Clay Sci*. 24 (2003) 51-58.

Yaacoubi et al, 1991

A. Yaacoubi, M. Mazet, O. Dusart, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Res*, 25 (1991) 929-937.

Yanqiu Jiang et al, 2004

Y. Jiang, J. Zhao, H. Bala, H. Xu, N. Tao, X. Ding, Z. Wang, Synthesis of stable hollow spheres of Si/Al composite oxide with controlled pore size in the shell wall, *Mater Lett*, 58 (2004) 2401–2405.

Yang et al, 2010

C. Yang, P. Liu, J. Guo, W. Yang, Polypyrrole/vermiculite nanocomposites via self-assembling and in situ chemical oxidative polymerization, *Synth. Metal*, 160 (2010) 592–598.

Yao, 2000

C. Yao, Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data, *Sep. Purif. Technol*, 19 (2000) 237–42.

Yavuz et al, 2003

O. Yavuz, Y. Altunkaynak, F.G. Uzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Res*, 37 (2003) 948–952.

Yifang Lu et al, 2002

Y. Lu, N. Riyanto, Linda K. Weavers. Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, *Ultrason.Sonochem*, 9 (2002) 181–188.

Zhang et al, 2009

K. Zhang, J. Xu, K.Y. Wang, L. Cheng, J. Wang, B. Liu, Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, *Polym. Degd. Stab*, 94 (2009) 2121–2127.

Zhang and Cheng, 2007

W. Zhang, C. Cheng, Manganese metallurgy review. Part II: manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy*, 89 (2007) 160–177.

Zhang et al, 2010

W. Zhang, C. Cheng, Y. Pranolo, Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes, *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 58–63.

Zhao et al, 1998

D.Y. Zhao, Q. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem.Soc*, 120 (1998) 6024.

Zhaobin et al, 2009

T. Zhaobin, L. Peng, G. Jinshan, S. Zhixing, Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by in situ chemical oxidative grafting polymerization, *Polym. Int*, 58 (2009) 552–556.

Zwingmann et al, 2007

C. Zwingmann, D. Leibfritz, A.S. Hazell, NMR spectroscopic analysis of regional brain energy metabolism in manganese neurotoxicity, *Glia*, 55 (2007) 1610–1617.

Résumé

Dans cette étude, nous avons utilisé la vermiculite exfoliée thermiquement pour éliminer le manganèse en solution aqueuse. Le mécanisme d'adsorption du nitrate de manganèse sur cette argile a été étudié par analyse des isothermes des cations échangés de la vermiculite (K^+ and Ca^{2+}) et des ions (NO_3^- and Mn^{2+}) adsorbés sur la vermiculite. La cinétique d'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vermiculite a été simulée par le modèle pseudo-second ordre avec un constant de vitesse de $0,170 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. L'étude thermodynamique d'adsorption (entre 25°C et 45°C) a montré une adsorption endothermique et spontanée. La quantité d'ions Mn^{2+} échangés en équivalent par gramme représente seulement 17% de la quantité totale adsorbée. 83% des ions Mn^{2+} et NO_3^- ont été adsorbés aux bords des feuillets. Le broyage de la vermiculite a impliqué une diminution de la taille des grains et donc une augmentation de nombre des sites actifs situés aux bords des feuillets permettant une augmentation de la capacité d'adsorption de 19% par rapport à la vermiculite brute. La vermiculite broyée a été plus broyée par sonification à 20 kHz. L'augmentation du temps de sonification, la présence de H_2O_2 et l'augmentation de la concentration de vermiculite ont provoqué une accentuation de l'effet de sonification, ce qui conduit à une diminution de la taille à $8 \mu\text{m}$ avec apparition d'une fraction de 2% des particules de taille submicronique. Le pH des suspensions de vermiculite a été augmenté, le nombre de sites -OH a été déterminé par titrage acido-basique en utilisant la méthode du Gran ou on remarque une augmentation. Les spectres infrarouges de vermiculite brute et sonifiées dans H_2O ou H_2O_2 sont très semblables. Les spectres XRD ont montré que la sonification n'affecte pas la structure de la vermiculite. La sonification conduit à augmentation de la capacité maximale d'adsorption de 31%.

La variation linéaire de la capacité d'adsorption de Mn^{2+} par rapport à la somme du périmètre géométrique estimé des particules sonifiées (en supposant des particules de forme carrée) confirme un processus d'adsorption effectué au bord des feuillets. L'échantillon sonifié pendant 5 h dans H_2O_2 a été greffé par butyl-imidazolium, réalisé en deux étapes. Dans la première étape, nous avons greffé 3-chloropropyltriméthoxysilane à la place des sites -OH. Dans la deuxième étape, nous avons effectué une substitution nucléophile du chlore par le méthyl-imidazole, la spectroscopie infrarouge élucide un greffage est réelle et DRX montre que ce n'est pas une intercalation.

Mots clés: manganèse; adsorption; vermiculite; bord de feuillet; échange; sonification, argile, greffage, liquides ionique.

Abstract

In this study we used the thermally exfoliated vermiculite to remove manganese in aqueous solution. The adsorption mechanism of manganese nitrate on this clay was studied by analysis of the isotherms of the cations exchanged from the vermiculite (K^+ and Ca^{2+}) and the ions (NO_3^- and Mn^{2+}) adsorbed on the vermiculite. The kinetic of adsorption of the Mn^{2+} ions on vermiculite was found of pseudo-second-order type with a constant rate of $0,170 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. The adsorption temperature dependence between $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and $45 \text{ }^\circ\text{C}$ has demonstrated an endothermic and spontaneous adsorption. The amount of exchanged Mn^{2+} ions in equivalent per gram represents only 17% of the total adsorbed uptake. 83% of the Mn^{2+} and NO_3^- ions have been adsorbed at the edges of the layers. The milling of the vermiculite has involved a decrease in the grains size and thus an increase in the edge layer adsorption site content allowing an increase of 19 % of the maximum adsorption uptake compared to raw vermiculite. The milled vermiculite was more grinded by sonication at 20 kHz. Increasing of sonication time, presence of H_2O_2 , and the increase of the vermiculite concentration have caused an accentuation of sonication effect, this resulted the decreasing of the size to $8 \mu\text{m}$. Moreover, a 2% fraction of submicron-sized particles was appeared. The pH of the vermiculite suspensions was increased. The number of the -OH sites was determined by acid-base titration using Gran method was also increased. The infrared spectra of the raw and sonicated vermiculites in H_2O or containing H_2O_2 were very similar. XRD spectra showed that the sonication did not affect the vermiculite structure. The sonication leads to increase the maximum uptake by 31 %. The linear variation of the Mn^{2+} adsorption capacity with respect to the sum of the estimated geometric perimeter of the sonicated particles (assuming square shaped particles) confirms an adsorption process at the edge of layers. The sonicated sample during 5 h in H_2O_2 has been grafted with butyl-imidazolium. This was realized in two steps. In the first step, we grafted 3-chloropropyltrimethoxysilane instead of the -OH sites. In the second step, we conducted a nucleophilic substitution of chlorine with methyl-imidazole. Infrared spectroscopy shows that grafting was real and XRD that this was not an intercalation.

Key words: manganese; adsorption; vermiculite; layer edge; exchange; sonication, clay, vermiculite, sonication, grafting, ionic liquids

الملخص:

في هذه الدراسة استخدمنا الفارميكليت (نوع من أنواع الطين) المعالج حرارياً لإزالة المنغنيز في محلوله المائي. درسنا آلية ادمصاص نترات المنغنيز على الفارميكليت وذلك بتحليل منحنيات متساوية الحرارة للكاثيونات المستبدلة للفارميكليت (الكالسيوم والبوتاسيوم) والايونات المدمصة على الفارميكليت (المنغنيز والنترات). حركية ادمصاص شوارد المنغنيز على الفارميكليت نمدجت بالرتبة الثانية وبثابت سرعة قدره 0.170 غ/مغ. دقيقة. الدراسة الحرارية للادمصاص ما بين 25 و45 درجة مئوية بينت أن الادمصاص ماص للحرارة وتلقائي. كمية المنغنيز المستبدلة بالمكافئ الغرامي تمثل فقط 17 بالمائة من إجمالي الكمية المدمصة. 83 بالمائة من ايونات المنغنيز والنترات ادمصت على حواف الطبقات. عملية طحن الفارميكليت أدت إلى انخفاض في أبعاد الحبيبات وأدى كذلك إلى زيادة المواقع النشطة للادمصاص على حواف الطبقات مما أدى إلى زيادة في الادمصاص قدرها 19 بالمائة مقارنة بالفارميكليت الغير مطحون (الخام). قمنا بعملية طحن الفارميكليت المطحون بواسطة الأمواج فوق صوتية. زيادة وقت الصوتنة حضور الماء الاكسجيني وزيادة تركيز الفارميكليت كل هذه العوامل تؤدي إلى زيادة فعالية الصوتنة وبالتالي نقصان أبعاد الحبيبات أكثر إلى إن وصل إلى 8 ميكرومتر علاوة على ذلك لوحظ ظهور حبيبات دقيقة جداً نسبة تواجدتها 2 بالمائة. حموضة خلائط الفارميكليت مع المحلات لوحظت أنها نقصت. عدد المواقع النشطة حدد بواسطة المعايرة حمض-اساس بواسطة طريقة غران وجدت كذلك أنها ازدادت. أطيف الأشعة تحت الحمراء للفارميكليت الخام والمعالج بالأمواج فوق الصوتية في الماء او الماء الاوكسجيني متشابهة. أطيف الأشعة السينية بينت أن الصوتنة لا تؤثر على بنية الفارميكليت. الصوتنة ادت الى زيادة قدرة الادمصاص ب31 بالمائة. العلاقة الخطية التي تربط بين كمية المنغنيز المدمصة ومجموع محيطات الحبيبات المعالجة بالأمواج فوق صوتية (بافتراض ان الحبيبات على شكل مربع). أكدت ان الادمصاص يتم على حواف الطبقات. العينة التي عولجت بالأمواج فوق الصوتية في حضور الاكسجيني لمدة 5 ساعات قمنا بعملية تطعيم بوتيل ايميدازوليوم على سطحها. هاته العملية تمت في مرحلتين بحيث خلال المرحلة الأولى قمنا بعملية تطعيم كلوروبروبيل تري ميتوكسي سيلان في مكان المواقع النشطة. في المرحلة الثانية قمنا بإجراء استبدال نوكلوفيل للكلور بمثيل ايميدازول. مطيافية الأشعة تحت الحمراء أثبتت حقيقة التطعيم. كما أكدت لنا مطيافية الأشعة السينية حقيقة التطعيم وانه لا يوجد إدخال.

الكلمات المفتاحية: المنغنيز، الادمصاص، فارميكليت، حواف الطبقة، تبادل، الصوتنة، الطين، التطعيم، السوائل

الأيونية.