

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université FERHAT ABBAS Sétif -1-
UFAS

MEMOIRE

Présenté à la faculté de **Technologie**
Département de **Génie des Procédés**
Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

OPTION: Génie Chimique

Par:

M^{elle} DAAS Nihed

Thème

**Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application
à l'élimination des micropolluants**

Soutenu le : 02 / 02 / 2015, devant un jury composé de :

Pr. S. Nacef

Professeur /U. SETIF-1

Président

Dr. H. Zaghouane-Boudiaf

M.C.A /U. SETIF-1

Rapporteur

Pr. M. Boutahala

Professeur /U. SETIF-1

Examineur

Dr. A. Bouguettoucha

M.C.A /U. SETIF

Examineur

Remerciements

*Je remercie avant tout **Allah** qui m'a aidé à accomplir ce travail. الحمد لله*

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance au **Dr. Hassina Zaghouane Boudiaf** pour son encadrement, sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention particulière et son soutien moral.*

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

*Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance au **Pr M. Boutahala** d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour ses précieux conseils.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude au **Pr S. Nacef**, qui me fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je remercie également **Dr A. Bougettoucha** pour sa participation au jury en tant qu'examineur.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LGPC, chercheurs, techniciens, ingénieurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, particulièrement à **Nessma** pour son aide précieuse à vous aussi **Hichem, Sara et Nadia** pour votre agréable compagnie et à tous ceux et celles qui m'ont permis de près ou de loin de mener à bien ce travail.*

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer toute ma famille qui m'a toujours apporté son soutien et son encouragement.

Merci à tous

Dédicaces

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur

A toi Mama

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de force et de sagesse

A toi Papa

A mon cher frère Mouley Idris

A ma chère petite sœur Farah

A celui qui a tant d'estime pour les études mon très cher grand-père

A ma chère Grand- mère

Aux familles DAAS et KHADRI, je dédie ce mémoire.

Nihed

Sommaire

Liste des figures *i*

Liste des tableaux *iv*

Introduction générale *1*

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I

Les argiles

I.1 Définition 4

I.2 Intérêt 5

I.3 Structure des argiles 5

I.4 Propriétés des argiles 6

 I.4.1 La capacité d'échange cationique 6

 I.4.2 La surface spécifique 8

 I.4.3 Porosités 9

 I.4.4 Propriété de gonflement 9

I.5 Classification des argiles 10

 i) Minéraux à 7 Å 10

 ii) Minéraux à 10 Å 10

 iii) Minéraux à 14 10

 iv) Minéraux inter-stratifiés 10

 1. Kaolinite 10

 2. Smectite 11

 3. Illite 11

I.6 Les montmorillonites 11

Sommaire

I.6.1. Formule chimique de la montmorillonite.....	12
I.6.2. Microstructure de la montmorillonite	13
A. Le feuillet élémentaire	13
B. La particule primaire.....	14
C. L'agrégat	14
I.6.3 Propriétés de la montmorillonite	14
I.7 Les argiles modifiées	15
I.7.1 Les argiles pontées	16
I.7.2 Les argiles activées à l'acide	17
I.7.3 Les argiles organophiles.....	17
I.7.4 Les argiles hétérostructurées (PCHs).....	20

Chapitre II

Les polluants organiques

II.1 Introduction	22
II.2 L'acide benzoïque	23
II.3 L'acide salicylique	23
II.4 Propriétés physico chimique de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.....	24
II.5 Les effets indésirables de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.....	24
II.5.1 Effet sur la santé	25
II.5.2 Effet sur l'environnement.....	25

Chapitre III

L'adsorption

III.1 Techniques d'élimination des polluants	27
III.2 L'adsorption	27
III.2.1 Types d'adsorption	28
A. Adsorption physique.....	28

Sommaire

B. Adsorption chimique	28
III.2.2 Mécanisme et cinétique d'adsorption	29
III.2.3 Modèles de la cinétique d'adsorption.....	30
A. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	30
B. Le modèle de pseudo second ordre (PSO).....	31
C. Le modèle de la diffusion intraparticulaire.....	32
II.2.4. Equilibre d'adsorption	32
III.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption	33
A. Type « L ».....	33
B. Type « S ».....	34
C. Type « H »	34
D. Type « C »	34
III.2.4.2 Modèle des isotherme.....	34
A. Le modèle de Langmuir	35
B. Le modèle de Freundlich	35
C. Le modèle de Toth	36
III.2.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	36
A. Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{PZC}	36
B. Nature de l'adsorbat	37
C. Le pH.....	37
D. La température	37
E. Cas des mélanges	38
III.3 Application des argiles dans l'adsorption	38
III.3.1 L'adsorption des matières organiques	38
III.3.2 L'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique	39

Partie B : Etude expérimentale

Chapitre I

Synthèse et caractérisation des matériaux

Sommaire

I.1 Introduction.....	41
I.2 Composition chimique des argiles	42
I.3 Préparation des matériaux organophiles.....	42
I.3.1 Intérêt de la modification.....	42
I.3.2 Optimisation du procédé et choix des paramètres.....	42
I.3.3 Procédure de l'échange	43
I.4 Préparation des matériaux hétérostructurés	44
I.5 Caractérisation physico chimique des échantillons	46
I.5.1 Détermination des paramètres superficiels des adsorbants.....	46
A. Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC}).....	46
B. Détermination de la CEC.....	48
I.5.2 Caractérisation par infrarouge (IRTF)	50
A. IRTF de la montmorillonite sodique	50
B. IRTF des matériaux organophiles	51
C. IRTF de matériaux hétérostructurés PCHs.....	53
C.1 Spectre IRTF de l'échantillon lavé à l'HCl (PCH- HCl)	53
C.2 Spectre IRTF de l'échantillon lavé à l'H ₂ O (PCH- H ₂ O)	55
C.3 Spectre IRTF de l'échantillon calciné (PCH- Cal)	56
I.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	58
A. Montmorillonite sodique	58
B. Les matériaux organophiles	58
C. Les matériaux hétérostructurés	60
I.5.4 Mesures texturales.....	61
A. Méthode BET	61
B. Evaluation des aires spécifiques « a_{BET} ».....	64
C. Estimation des surfaces externes (t plot de De boer)	64
D. Etude des pores	64
D.1 Etude des micropores	65
D.2 Etude des mésopores et macropores.....	65
D.3 Volume poreux total	65
D.4 Distribution de rayons des pores	65
E. Résultats et discussion	67

Chapitre II
Etude de l'élimination de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

II.1 Introduction	69
II.2 Cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique	69
II.2.1 Effet du pH	71
A. Le comportement des deux acides en solution aqueuse	72
1. L'acide benzoïque.....	72
2. L'acide salicylique	72
B. Le comportement des supports avec le pH de la solution	72
1. Comportement acides –matériaux organophiles	74
2. Comportement acides-matériaux hétérostructurés	75
II.2.2 Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique	75
II.2.3 Etude du mécanisme d'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique	77
A. Modèle du pseudo premier ordre.....	78
B. Modèle du pseudo second ordre.....	78
C. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	78
II.2.4 Effet de la masse de l'adsorbant.....	80
II.2.5 Effet de la force ionique	85
II.2.6 Effet de la température.....	86
II.3 Détermination des paramètres thermodynamiques	87
II.4 Etude des isothermes d'adsorption.....	90
II.5 Isothermes d'adsorption du mélange « acide benzoïque - acide salicylique ».....	94
II.6 Effet des métaux sur l'isotherme d'adsorption	95
 <i>Conclusion générale</i>	 97
 <i>Références bibliographiques</i>	 100

Liste des figures

Figure 1 : a)Tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$; b) couche de tétraèdres.....	4
Figure 2 : a) Octaèdre $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; b) couche d'octaèdres.....	5
Figure 3 : Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicat.....	6
Figure 4 : L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite	12
Figure 5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite	14
Figure 6 : Méthode de préparation des argiles pontées	16
Figure 7 : Conformations probables des ions alkyl- ammonium à la surface des feuillets.....	18
Figure 8 : Processus de synthèse de PCHs	21
Figure 9 : les différentes étapes d'adsorption.....	30
Figure 10 : classification des isothermes d'adsorption selon	34
Figure 11 : Principe du traitement de l'argile	43
Figure 12 : Protocole de préparation des argiles organophiles	45
Figure 13 : Protocole de préparation des argiles hétérostructurées (PCHs).....	47
Figure 14 : Les pH_{PZC} des échantillons : (A) organophiles; (B) les PCHs	47
Figure 15 : Spectres IR de la montmorillonite sodique	51
Figure 16 : Spectres IRTF des échantillons Mt16-1CEC et Mt16-2CEC.....	52
Figure 17 : Spectres IRTF superposés des échantillons des montmorillonites organophiles et sodique.....	53
Figure 18 : Spectre IRTF de PCH-HCl	55
Figure 19 : Spectre IRTF de PCH- H_2O	56
Figure 20 : Spectre IRTF de PCH-Cal	57
Figure 21 : Spectres IRTF superposés des échantillons des différents matériaux hétérostructurés et Mt16-1CEC.....	57
Figure 22 : diffractogrammes de la Mnt-Na, Mt16-1CEC et de la Mt16-2CEC.....	59
Figure 24 : Les isothermes d'adsorption désorption de la montmorillonite sodique et des matériaux organophiles	62

Figure 25 : Les isothermes d'adsorption désorption de la montmorillonite sodique et des matériaux hétérostructurés	63
Figure 26 : Distribution des tailles des pores des matériaux hétérostructurés « PCHs »	66
Figure 27 : Distribution des tailles des pores des matériaux organophiles	67
Figure 28 : Bandes d'absorption caractéristiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.....	70
Figure 29 : Courbes d'étalonnage de l'acide benzoïque à pH 4 et de l'acide salicylique à pH 3.....	71
Figure 30 : effet du pH de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur les matériaux organophiles	73
Figure 31 : effet du pH de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur les matériaux hétérostructurés	73
Figure 32 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur la Mt16-1CEC (A) et Mt16-2CEC(B)	76
Figure 33 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide salicylique sur la Mt16-1CEC (A) et Mt16-2CEC (B)	76
Figure 34 : Représentation graphique des modèles non linéaires de la cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur la Mt16-2CEC en fonction de la concentration initiale	78
Figure 35 : représentation graphique du modèle de pseudo second ordre linéaire de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur la Mt16-2CEC.....	79
Figure 36 : représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) et sur la Mt16-2CEC	79
Figure 37 : Effet de la masse de l'adsorption de l'acides benzoïque (A) et salicylique (B) sur Mt16-1CEC	80
Figure 38 : Effet de la masse de l'adsorption de l'acides benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur Mt16-2CEC	84
Figure 39 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acides benzoïque (A) et salicylique (B) sur Mt16-2CEC.....	85
Figure 40: effet de la température sur l'adsorption de l'acide benzoïque(A) et de l'acide salicylique (B) sur Mt16-1CEC et Mt16-2CEC.....	87

Figure 41 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'acide benzoïque (A) et pour l'acide salicylique (B).....	88
Figure 42 : Les isothermes d'adsorption des acides benzoïque (A) et salicylique (B).....	90
Figure 43 : Bandes d'absorption caractéristiques du mélange acide benzoïque-acide salicylique	94
Figure 44 : Les isothermes d'adsorption des mélanges acide benzoïque –acide salicylique..	95
Figure 45 : Effet des métaux sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur Mt16-2CEC.....	96
Figure 46 : Effet des métaux sur l'adsorption de l'acide salicylique sur Mt16-2CEC.....	96

Liste des tableaux

Tableau 1: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....	7
Tableau 2 : Surface spécifique des familles argileuses	8
Tableau 3 : Tableau récapitulatif de la classification des phyllosilicates	13
Tableau 4: Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles.....	15
Tableau 5 : Propriétés physico chimiques de l'acide benzoïque et l'acide salicylique.....	24
Tableau 6: Effets indésirables sur la santé humaine.....	26
Tableau 7: Composition chimique de la montmorillonite utilisée	41
Tableau 8: Taux d'impuretés en (%) dans la montmorillonite utilisée	41
Tableau 9 : les échantillons argileux préparés	46
Tableau 10 : Les valeurs de CEC des échantillons	49
Tableau 11: Nombre d'onde des bandes observées sur les spectres des échantillons préparés.....	53
Tableau 12 : Données expérimentales des études texturales des échantillons étudiés	68
Tableau 13: Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'acide benzoïque sur les matériaux organophiles en fonction de la concentration initiale.....	81
Tableau 14 : Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'acide salicylique sur les matériaux organophiles en fonction de la concentration initiale.....	82
Tableau 15 : Résultats du modèle de la diffusion intraparticulaire de la cinétique de l'adsorption de l'acide salicylique et l'acide benzoïque sur les matériaux organophiles en fonction de la concentration initiale.....	83
Tableau 16 : les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption de l'acide benzoïque.....	89
Tableau 17: les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption de l'acide salicylique.....	89
Tableau 18: les résultats de la modélisation linéaire des isothermes	92
Tableau 19: les résultats de la modélisation non-linéaire des isothermes	93

Introduction générale

Introduction Générale

Une eau est dite polluée lorsque ses qualités sont dégradées, ainsi elle perturbe la vie aquatique et rend son utilisation dangereuse pour l'homme et les animaux. Cette dégradation résulte de la présence de "polluants" en quantité suffisante pour qu'ils puissent être nocifs.

Les activités industrielles présentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de la qualité de l'eau et de la santé publique! C'est seulement avec la prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels contre certains polluants organiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. En effet les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement et l'Organisation Mondiale de la Santé donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte des risques et fixent alors un seuil de tolérance (**World Health Organization, 1984**).

Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, ont une toxicité certaine, et sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces (**Al Bashir et al., 2000**).

L'acide benzoïque et l'acide salicylique qui sont couramment utilisés comme agents de conservation ou dans les réactions intermédiaire dans divers secteurs industriels tels que l'alimentation, la pharmacie, le textile et le cosmétique, sont souvent trouvés dans les eaux usées domestiques et industrielles. De ce fait ; l'acide salicylique et l'acide benzoïque peuvent pénétrer dans l'environnement à travers une variété de sources. En raison de leurs effets nocifs, les eaux usées contenant des acides aromatiques et même à faibles concentrations doivent être traités avant de les rejeter aux récepteurs des plans d'eau (**Chern et al., 2001**).

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie. Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, l'adsorption sélective ou non sélective, fait l'objet de développements importants. L'adsorption est un

moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types d'adsorbants, par exemple les matériaux actifs, ont été testés principalement en vue d'améliorer leur capacité d'adsorption et les coûts de leur préparation.

Les efforts de recherche actuels portent notamment sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux, Chitosan (**Vijaya et al. 2008**), Alginate (**Peretz et al., 2008**), ou produits à partir des déchets agricoles (**Uddin et al., 2009**), ainsi que le développement d'adsorbants sélectifs (**Aksu et al., 2005 ; Crini et al., 2008**). Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption très intéressantes figurent les argiles. Les développements technologiques ont intégré les propriétés des argiles dans des domaines aussi divers que la construction (**Besq et al., 2003**), les forages pétroliers, la biochimie (synthèse de molécules organiques), l'industrie chimique et pharmaceutique (**Lagaly et al., 1999**). Leurs propriétés adsorbantes liées à une surface spécifique très élevée et à une grande porosité, permettent d'envisager leur utilisation dans la dépollution des eaux. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et peu polluants. Elles peuvent être utilisées naturelles ou traitées pour améliorer leur capacité d'adsorption.

Les traitements sont très nombreux. On peut citer le pontage, l'activation à l'acide, la calcination, traitement avec une source de silice pour obtenir une hétérostructure (PCHs) (**Galarneau et al., 1995**) et particulièrement l'organophilisation (**Bergaya et Lagaly, 2006**). Ce dernier traitement permet, par un procédé d'échange de cations de remplacer ceux qui sont dans l'espace interfoliaire de l'argile brute ou purifiée, par des cations contenus dans la solution mise en contact avec l'argile. La solution mise en contact est très souvent une solution d'amine quaternaire à longue chaîne alkyle (**Favre et Lagaly, 1991**). Ce traitement change l'argile d'hydrophile et organophobe en hydrophobe et organophile, ainsi sa capacité d'adsorption est améliorée particulièrement pour les matières organiques (**Koh et Dixon, 2001**). Le traitement avec une source de silice améliore particulièrement leur surface spécifique.

Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les argiles organophiles reviennent moins chers que les charbons actifs et des travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants avec la possibilité d'envisager des abattements importants des différents micropolluants organiques hydrosolubles testés (**Beall, 2003; Shen, 2004; Yildiz et al., 2005 ; Bonina et al., 2007**).

Notre travail porte sur la synthèse d'argiles organophiles et d'argiles hétérostructurées (PCHs). Pour les matériaux organophiles, une montmorillonite sodique commerciale a été modifiée avec deux concentrations d'un alkyl-ammonium, tandis que la synthèse des argiles

hétérostruturées se fait à partir d'une montmorillonite sodique rendue organophile à laquelle nous ajoutons une source de silice. Cette transformation va permettre d'améliorer surtout la surface spécifique (micro et méso porosité importante) ce qui permet à des molécules de diamètre adéquat de s'adsorber facilement. Ces différents matériaux vont être testé dans l'adsorption en batch de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque. Le choix des molécules à tester n'est pas aléatoire. Ces deux molécules paraissaient inoffensives car elles sont utilisées pour la conservation des aliments et pour la préparation de médicaments. Vue leur utilisation abusive, elles ont été trouvées dans l'eau potable et les aliments avec des quantités inadmissibles pour l'homme. L'exposition à long terme à l'acide benzoïque serait responsable de certains eczémas chroniques et de certains cancers (**Barbier, 2008**).

Ce mémoire est composé de deux grandes parties composées chacune de trois et deux chapitres respectivement.

Partie A : Partie bibliographique

Dans **le chapitre I**, une synthèse bibliographique est proposée. Elle débute par la présentation des principales propriétés des matériaux précurseurs (les argiles), suivie par les différentes possibilités de modification de ces argiles appliquées dans la dépollution.

Dans **le chapitre II** nous présenterons une brève synthèse bibliographique concernant les polluants organiques, particulièrement l'acide benzoïque et l'acide salicylique.

Le chapitre III est consacré à des rappels relatifs à l'adsorption en tant que méthode de dépollution, à l'adsorption des polluants organiques sur les argiles et celles des acides benzoïque et salicylique. Les principaux travaux et publications seront également présentés.

Partie B : Partie expérimentale

Dans **le chapitre I** de cette partie, le protocole de préparation des matériaux organophiles, des matériaux hétérostruturés, des méthodes d'analyses et de caractérisation des différents matériaux préparés sont présentés.

Dans **le chapitre II** l'ensemble des résultats de ce travail concernant l'adsorption (cinétique et isothermes d'adsorption) de l'acide benzoïque et salicylique avec une approche détaillée des cinétiques et des mécanismes d'adsorption sur les matériaux organophiles et hétérostruturés préparés et aussi sur la montmorillonite sodique commerciale.

En dernier, cette étude se terminera par une conclusion générale.

PARTIE A
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Les argiles

I. Les argiles

I.1 Définition

D'une manière générale, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique « T », soit de type octaédrique « O » (**Tessier, 1984**). Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou divalent (Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (**figures 1 et 2**). À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui est en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme (**Hoffman, 1933**).

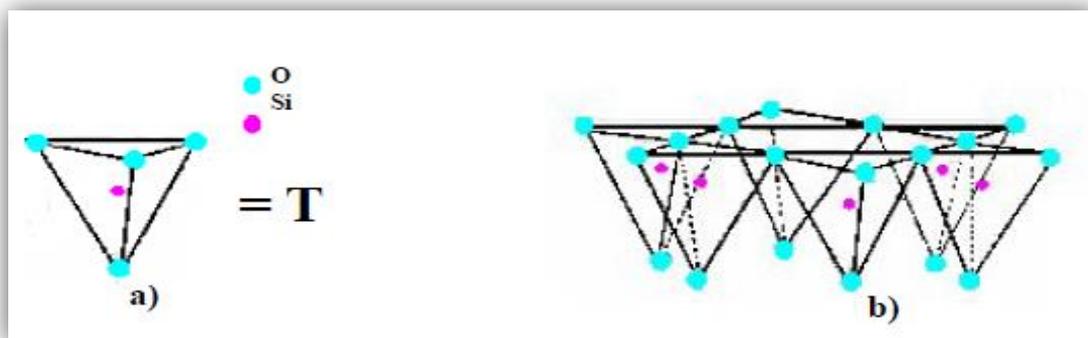


Figure 1: (a) Tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et (b) Couche de tétraèdres

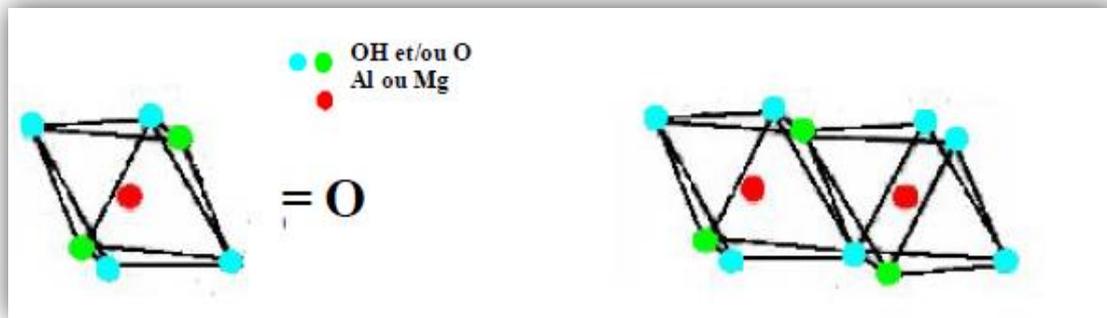


Figure 2: Octaèdre $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ et Couche d'octaèdres

I.2 Intérêt

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde comme il a été mentionné précédemment, se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité (Bouras et al., 2003).

I.3 Structure des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires (Le Pluart, 2002). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure 3.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces

éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs (Caillère et al., 1982).

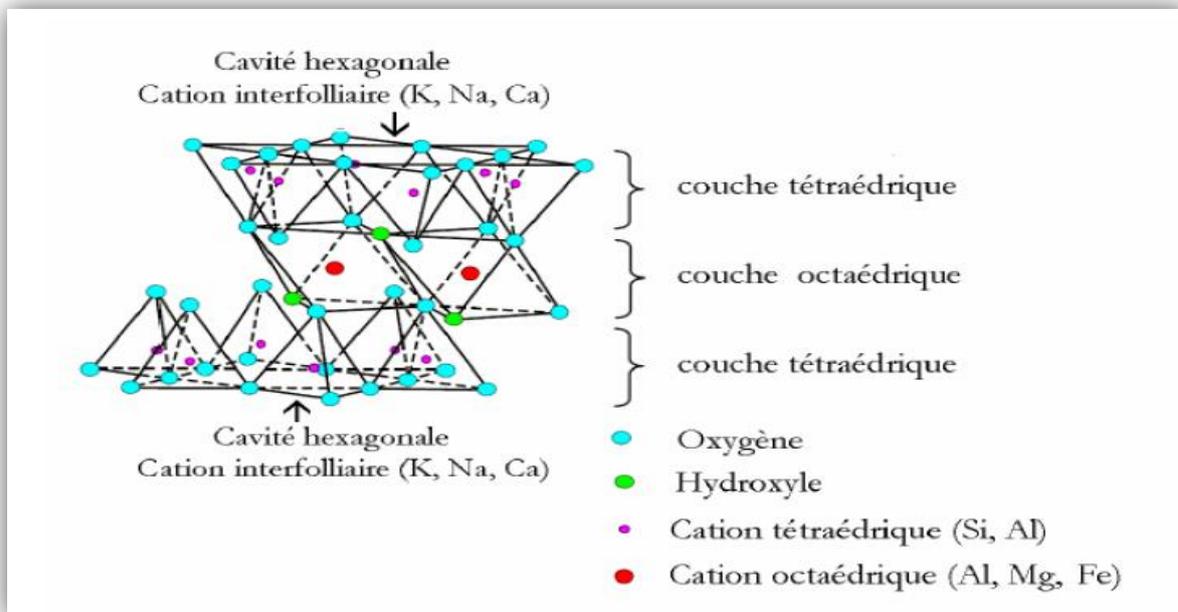


Figure 3 : Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate

I.4 Propriétés des argiles

I.4.1 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est définie comme le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100 g d'argile sèche. Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique (Pons, 1980). Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (méq/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC.

En général, on introduit une argile naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH^{4+} , ou Ba^{2+} .

Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC (Le Pluart, 2002). Le **tableau 1** montre la CEC des principales familles argileuses.

Tableau 1: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses (Cases, 1986)

Argile	CEC (méq/100 g)
Smectites	80 -150
Vermiculites	120 – 200
Illites	10 -40
Kaolinite	1 -10
Chlorite	< 10

D'après **Grim (1962)**, il y a 3 causes à l'origine de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux :

- Les liaisons rompues autour des bordures des feuillets donneraient lieu à des lacunes de charges dues aux substitutions cationiques qui pourraient être compensées par des cations adsorbés. Le nombre de ces liaisons cassées augmenterait avec la diminution de taille de particule. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces liaisons cassées sont responsables d'une petite proportion (20%) de la CEC.
- Des substitutions dans le réseau de l'aluminium trivalent pour le silicium quadrivalent dans la couche tétraédrique et d'ions de faible valence (le magnésium particulièrement) pour l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique conduisent à

un déficit de charge positive. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces substitutions sont responsables de 80% de la CEC totale.

- Certains groupes hydroxyles seraient exposés sur les bordures de feuillets des minéraux argileux, et l'échange cationique dû à ces liaisons cassées aux bordures de feuillets serait, en partie du moins, le remplacement de l'hydrogène des hydroxyles exposés par un cation échangeable.

I.4.2 La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (**Velde, 1995**). La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (**Eslinger et al., 1988**).

Tableau 2 : Surface spécifique des familles argileuses (Eslinger et al., 1988)

Argile	Surface spécifique (m²/g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectites	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé (**Gherardi, 1998**). La méthode BET conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont pas représentatives que de la surface externe des phyllosilicates.

I.4.3 Porosités

La porosité joue un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles. C'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. La dimension, la forme de distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Les variations de porosité sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les interactions entre la structure et les molécules d'eau et imposent donc des modifications de la taille de porosité (**Touret et al., 1990**).

L'arrangement des particules qui forment l'agrégat induit un second type de porosité nommée porosité inter-particulaire. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (**Pusch, 1982**). Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm. L'eau située dans ces pores est adsorbée sur la surface externe des particules (**Benbrahim et al., 1986**). Cette eau ne peut pas être facilement extraite d'une smectite: il faut augmenter la température pour pouvoir enlever cette eau qui est intimement liée à la smectite. Cependant elle reste plus faiblement liée que l'eau interfoliaire.

La porosité inter-agrégats est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégats est généralement très proche de la porosité interparticulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres. L'eau qui se trouve dans cette macroporosité est souvent nommée « eau libre ». Cette eau circule facilement entre les grains (agréats). Cette eau est la première eau qui va partir lors du chauffage de l'argile (**Ghayaza, 2012**).

I.4.4 Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La

couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue (**Reynolds et al., 1997**). Cette propriété particulière rend les argiles T-O stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux T-O-T: la nature des cations compensateurs joue un rôle important sur le gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ (**Bultel, 2001**).

I.5 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (**Jozja, 2003**)

i) Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

ii) Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

iii) Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires,

iv) Minéraux inter-stratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Parmi l'ensemble des minéraux cités nous évoquerons plus particulièrement trois familles importantes, les **kaolinites**, les **illites** et les **smectites**.

•1- **Kaolinite** : La kaolinite est un phyllosilicate constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères. Morphologiquement la kaolinite se présente sous forme de particules

hexagonales constituées par des empilements de feuillets fortement associés les uns aux autres. Compte tenu de leurs faibles propriétés d'hydratation, les kaolinites sont dites argiles non gonflantes (**Ait saadi, 2003**).

•2- **Smectites ou bentonites:** Le terme **bentonite** désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les montmorillonites forment une famille nombreuse, bâtie sur le même modèle que les illites, mais l'empilement des feuillets élémentaires est désordonné : chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement (espace interfoliaire). Peuvent se loger dans cet espace interfoliaire des cations divers ; des molécules d'eau et des molécules organiques, d'encombrement variable. C'est pourquoi l'équidistance interfoliaire peut varier de 1 à 1.8 nm. Toute une systématique est construite pour décrire et nommer la variété des smectites (**Jozja, 2003**).

•3-**Illite :** Les illites sont composées de feuillets possédant une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. Comme la kaolinite, l'illite est qualifiée « argile non gonflante ». Les particules sont également des entités rigides constituées par des feuillets fortement associés les uns aux autres (**Celso et al., 1998**).

I.6 La montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été donnée pour la première fois par **Marshall**. La montmorillonite fait partie de la famille des smectites dioctaédriques. Les couches tétraédriques et octaédriques sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune (**Lukham et al., 1999**). Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu des hydroxyles (**figure 4**).

I.6.1 La formule de la montmorillonite

La formule théorique sans considérer les substitutions est $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$, et la composition théorique sans le matériel interfoliaire est SiO_2 66%, Al_2O_3 28,3%, H_2O 5%. (Ghezaya, 2012). Comme toutes les smectites, la montmorillonite diffère généralement de la formule théorique à cause des substitutions Mg^{2+} pour Al^{3+} , Al^{3+} pour Si^{4+} , etc. Ces substitutions provoquent un déséquilibre de charge. Ce déséquilibre dans une couche peut être compensé en partie, mais en partie seulement, par des substitutions dans d'autres couches du même feuillet. La compensation peut être également effectuée par la substitution des hydroxyles par des oxygènes dans la couche octaédrique. Mais cette nette déficience de charge est équilibrée par les cations échangeables adsorbés dans l'espace interfoliaire ou sur les bordures de feuillets. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel sont le Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} . Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des distances variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet (Grim, 1953).

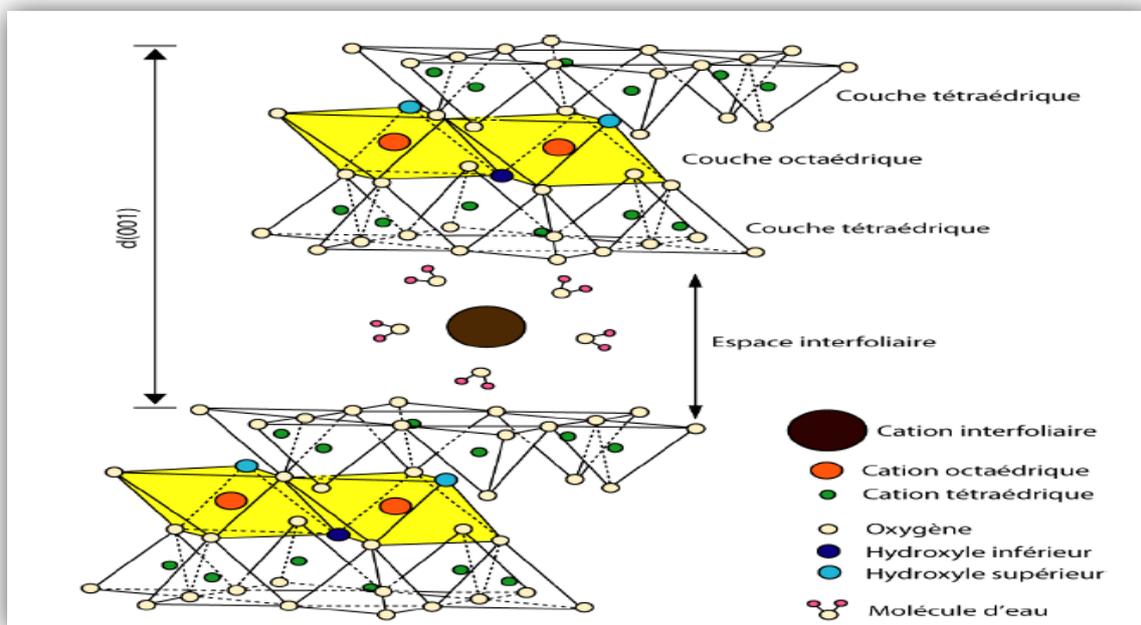


Figure 4: L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite (Lukham et al., 1999)

Tableau 3 : Tableau récapitulatif de la classification des phyllosilicates (**Universalis**)

type de feuillet	groupe	octaédrique	espèces
1:1	serpentine kaolinite	dioctaédrique	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
		trioctaédrique	antigorite, chrysolite, lizardite, berthiérine
2:1 non fibreuse	pyrophyllite	dioctaédrique	pyrophyllite
	talc	trioctaédrique	talc, kérolite
	micas	dioctaédrique	muscovite, illite, glauconite
		trioctaédrique	biotite
	smectite	doctaédrique	montmorillonite, beidellite, nontronite
		trioctaédrique	saponite, stevensite
vermiculite	trioctaédrique	vermiculite	
2:1 structure fibreuse	sépiolite	trioctaédrique	sépiolite
	attapulgite	trioctaédrique	attapulgite
2:1:1	chlorite	dioctaédrique	dombassite
		trioctaédrique	chinochlore, chamosite
		di-trioctaédrique	sudoite, cookéite

I.6.2 Microstructure de la montmorillonite

La phase solide du système argileux en général peut être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités (**Touret et al., 1990**), (**figure 5**).

A. Le feuillet

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables avec d'autres cations.

B. La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

C. L'agrégat

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 μm) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

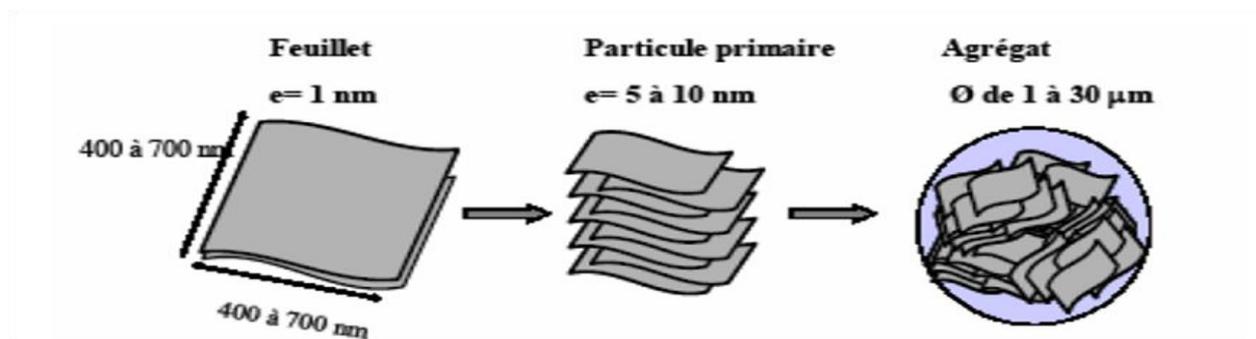


Figure 5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite (Touret et al., 1990)

I.6.3 Propriétés de la montmorillonite

- Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

- La capacité d'échange cationique d'une montmorillonite résulte des faibles liaisons entre ses feuillets et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger facilement avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

- La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d’abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d’attraction électrostatique qui limite le gonflement. C’est pour cette raison que les montmorillonites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement (**Lertwimolnun, 2006**).
- Dans le **tableau 4** sont mentionnés des valeurs de surfaces spécifiques de quelques montmorillonites naturelles.

Tableau 4: Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles (**Barama, 2011**)

Origines de quelques montmorillonites naturelles	Surface spécifique « a_{BET} » (m²g⁻¹)
Maghnia (Ouest d’Algérie)	70-80
Mostaganem (Nord-ouest Algérie)	56
Expansia (France)	67
Wyoming (USA)	56
Guangdong (Chine)	39

I.7 Les argiles modifiées

Il y a eu plusieurs tentatives pour améliorer la qualité et les caractéristiques des argiles en les modifiant avec différentes techniques. Parmi les argiles modifiées on trouve l’argile activée, pontée et (ou) organophile. Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par les laboratoires pionniers (**Brindley et al., 1979**) ; (**Lahodny et al., 1994**).

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l’adsorption, l’échange d’ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l’activation à l’acide, le pontage avec différents cations

polyhydroxo métal, la polymérisation, la calcination (Bergaya et Lagaly, 2001). Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile.

I.7.1 Les argiles pontées (Pillared-Clays)

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire (figure 6).

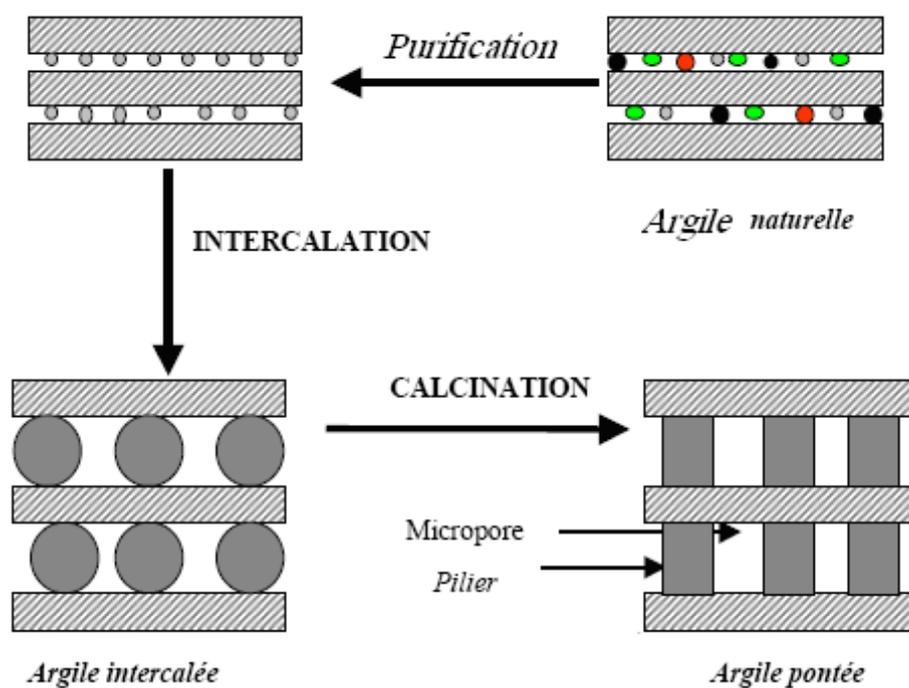


Figure 6 : Méthode de préparation des argiles pontées (Bouras, 2003)

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants (figure 6). Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée (Bouras, 2003).

Malgré leur grande surface spécifique, les argiles pontées sont surtout utilisées dans le domaine de la catalyse. Néanmoins on peut citer quelques travaux qui ont porté sur l'adsorption de métaux lourds (**Bakhti et al., 2001; Lenoble et al., 2002**). Plus récemment, **Bouras et al., 2012** ont montré l'efficacité des argiles pontées dans la rétention des colorants.

I.7.2 Les argiles activées à l'acide : (acid-activated-clays)

Sabah et al., 2002 ; Al-Asheh et al., 2003 et plusieurs autres chercheurs ont rapporté sur l'activation des argiles. L'activation est un traitement chimique ou physique qu'on l'applique sur certains types d'argiles pour développer leur capacité pour adsorber les matières colorantes et les impuretés des huiles et des solutions (**Christidis et al., 1997**). Le terme activation signifie la réactivité chimique et physico-chimique, l'augmentation de la réactivité cause une augmentation de la surface du solide (**Daglioglu et al., 2002**). Pendant la réaction d'activation, la surface spécifique augmente à cause de la décomposition de la structure (**Fransisco et al., 2001**).

Souvent le traitement peut remplacer les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire par H^+ et libère Al^{3+} et d'autres cations en dehors des sites tétraédriques et octaédriques, mais laisse la majorité des groupes SiO_4 intact (**Bhattacharya et al., 2002**). Également, le traitement de bentonite par l'acide est fait pour augmenter les mésopores avec une texture importante et des changements structuraux (**Ortiga et al., 2006**).

Les argiles activées à l'acide ont été largement étudiées dans l'adsorption des métaux (**Bhattacharya et al., 2006 ; Rizakula et al., 2010**) des colorants (**Teng et al., 2006 ; Weng et al., 2007**) des acides humiques et du chlorobenzène (**Chang et al., 2004 ; Zaghouane et Boutahala, 2011**).

I.7.3 Les argiles organophiles (Organo-clays)

Les minéraux argileux sont généralement inefficaces dans l'adsorption des contaminants anioniques et hydrophobes ou les polluants organiques polaires (**Shen, 2004**). L'intérêt du traitement organophile est de donner à l'argile une plus grande affinité pour les milieux organiques. Une des conséquences de cette transformation est d'écarter les feuillets, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle intercalé (horizontale, verticale, de biais) (**Lagaly, 1986**), (**figure 7**).

Des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkylammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs alyphatiques ou aromatiques ou alors des colorants organiques monovalents ayant une très grande affinité avec les surfaces internes et externes des minéraux argileux (**Mortland et al., 1986**).

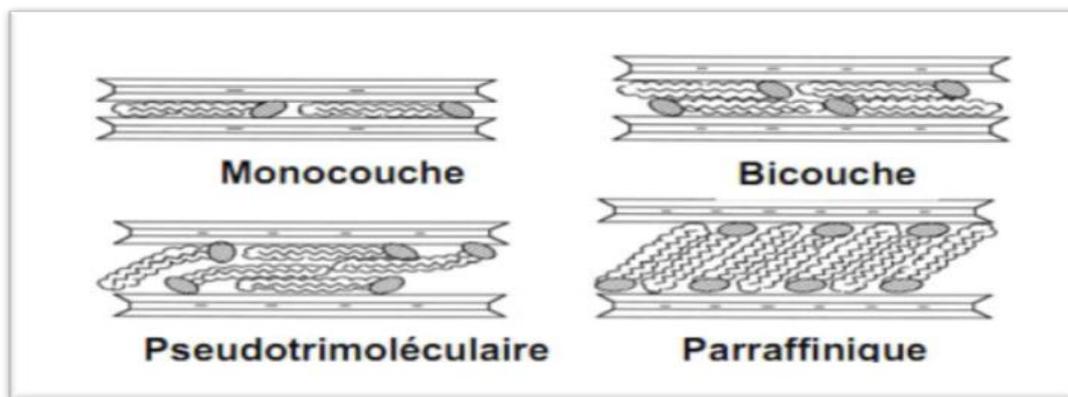


Figure 7 : Conformations probables des ions alkyl- ammonium à la surface des feuillets
(**Lagaly, 1986**)

De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques (**Yilmaz et Yapar, 2004 ; Zhu et al., 2007**). Elles ont été proposées pour plusieurs applications comme dans l'environnement pour le traitement des effluents (**Gates, 2004**) dans l'assainissement des eaux souterraines (**Zhao et Vance, 1998**) et l'encapsulation des déchets solides (**Riebea et al., 2005**).

Les sels d'alkylammonium quaternaires sont les plus utilisés pour préparer des argiles organophiles, leur adsorption est pratiquement irréversible car ils sont difficilement déplaçables par d'autres cations (**Lagaly, 1986**). Les groupements organiques fonctionnels des cations ammonium quaternaires sont peu hydratés. **Lawrence et al., en 1998** ont montré que la densité de charge et l'orientation des chaînes alkyles au sein des galeries interfoliaires étaient des facteurs déterminants dans l'affinité des montmorillonites organophiles vis-à-vis des composés organiques.

L'intercalation des cations organiques est accompagnée d'une expansion de la distance interfoliaire, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons. Cette expansion varie de 13 à 22 Å car elle est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique utilisé (**Figure 7**). La transition entre les états de monocouche et bicouche peut être mise à profit pour déterminer la distribution de charges des feuillets de smectites ainsi que leurs charges moyennes (**Lagaly, 1986**). Néanmoins, en raison de l'hétérogénéité de distribution des charges des feuillets des smectites, des caractérisations plus localisées et approfondies par MET ont montré que l'expansion de certains feuillets de smectite intercalés par des ions alkyl-ammoniums peut atteindre des valeurs de 39 Å à 72 Å (**Kim et Lee, 2002 ; He et al., 2010**) voire s'exfolier complètement (**Letaief et al., 2006**).

Shen et al., 2001 ont étudié les propriétés adsorbantes des montmorillonites organophiles échangées avec le tétra et l'héxadécyltriméthylammonium (TDTMA et HDTMA) à différentes concentrations. Ils ont montré que non seulement les espacements basaux augmentaient avec la quantité de tensioactif mais de plus la quantité de polluant adsorbée augmentait également.

J. Kim et al., 2005 ont étudié l'adsorption et la désorption des chlorophénols sur la montmorillonite organophile sous un pH contrôlé. Ils ont trouvé que les chlorophénols sont plus adsorbés et désorbés à des valeurs de pH inférieures au pK_a où la forme moléculaire est plus dominante que la forme anionique.

Yildiz et al., 2006 ont étudié l'adsorption de l'aniline, le phénol et les chlorophénols sur la bentonite pure et la bentonite modifiée par : HNO₃, EDTA et HDTMA. Les études ont montré que la capacité d'adsorption des bentonites organophiles est plus importante que celle de la bentonite modifiée par HNO₃ et la bentonite pure.

Actuellement, la littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les bentonites ou les montmorillonites sodiques échangées (en utilisant la technique de l'échange cationique) avec des amines quaternaires pour préparer des argiles organophiles. Leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est l'adsorption (**Betega et al., 2008**).

I.7.4 Les argiles hétérostructurées (PCHs : Porous Clay Heterostructure)

Le développement de matières mésoporeuses est une recherche très active à cause de leurs applications potentielles comme catalyseurs et adsorbants. Beaucoup de types de matières mésoporeuses ont été synthétisées et étudiées depuis 1992 quand une nouvelle famille de mésoporeux (MCM41) a été découverte par **Galerneau**.

En 1995 Galerneau et al., ont rapporté un processus pour la synthèse d'un type relativement nouveau de solides poreux basés sur les argiles cationiques. Ces matières composites se composent de piliers de silice intercalés entre les couches d'argile. Ce processus d'intercalation donne une nouvelle famille de matériaux nommée en anglais : Porous Clay Heterostructures (PCHs) avec une porosité modulée, une plus grande surface spécifique résultant d'une combinaison de micro et méso porosité et nettement supérieure à celle réalisée par le processus de pontage avec une plus haute stabilité thermique et hydrothermique, une acidité extérieure significative et des propriétés d'échange ionique.

Les minéraux argileux, particulièrement les smectites ont été utilisés fréquemment pour la synthèse des PCHs. **La figure 8** montre les étapes de la synthèse d'une PCH:

- 1- Des tensioactifs cationiques et une amine neutre sont intercalés dans l'espace interfoliaire de l'argile formant les structures de micelle ;
- 2- Les piliers de silice sont créés par polymérisation par ajout de TEOS (source de silice) autour des structures de micelle;
- 3- La matière organique est enlevée du matériau par calcination ou par extraction avec un solvant approprié généralement on utilise l'éthanol ou le mélange éthanol-HCl.

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux peuvent être gérées par divers paramètres comprenant la nature de l'agent d'organophilisation (type de tensioactif et d'amine neutre), du type d'argile (l'espace interfoliaire joue un rôle prépondérant dans les dimensions des cavités créées), de la distribution des dimensions particulières du produit de départ, du procédé d'organophilisation, de la source de silice, du rapport silice/amine neutre, du traitement thermique et de l'agent lavant (**Schwanke et al., 2013**).

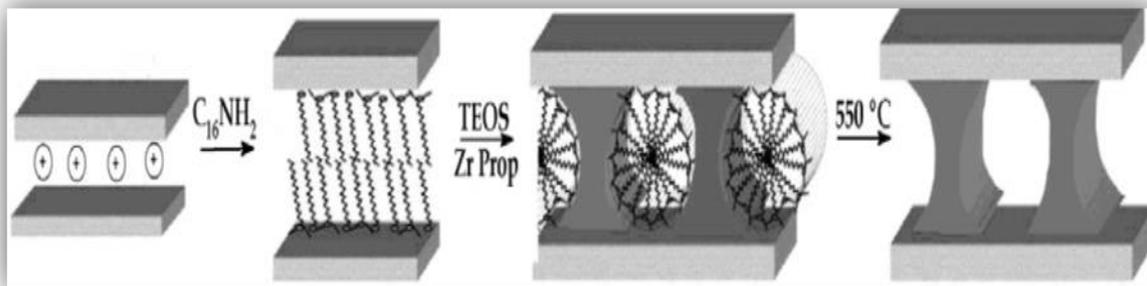


Figure 8 : Processus de synthèse de PCHs (Galarneau et al., 1995)

L'acidité des PCHs peut être augmentée au moyen de l'incorporation d'hétéroatomes tels que l'Al, le Ti (Chae et al., 2001 ; Pinnivaia et al. 2002) ou le Zr (Zhou et al., 2004). L'addition de ces hétéroatomes améliore la stabilité thermique des PCHs et prolonge la gamme de températures auxquelles ces matériaux peuvent être soumis. L'addition du Zr au PCHs a été précédemment étudiée dans la séparation des composés aromatiques (Michalik et al., 2009).

Chapitre II

Les polluants organiques

II.1 Introduction

L'usage des composés organiques synthétisés dans l'industrie, l'agriculture et les usages médicaux est une source importante de la contamination du sol et de l'eau (**Klein et al., 2006**). Les autres sources de contaminations peuvent être classées en trois types de pollutions liés aux modes de propagation : les pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques (**Ould Sid Ahmed, 2004**).

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes : les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides (**Fantozzi-merle, 2003 ; Hanna, 2004**). Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les milieux poreux tels que les sols, et plus généralement leur comportement dans l'environnement.

L'infiltration et la précipitation de la plus part des polluants organiques dans les sols génèrent d'autres composés très persistants. De ce fait les attaques microbiennes naturelles n'ont plus d'effet entraînant une baisse de leur biodégradabilité.

Il est difficile de faire un inventaire des conséquences de la pollution de l'eau sur la vie humaine à cause de leur multitude et disparité, néanmoins une chose est certaine, beaucoup de maladies sont attribuées à la pollution de l'eau notamment les maladies parasitaires (**Belhaj, 2001**).

Le phénol et ses dérivés font partie des polluants les plus indésirables dans l'environnement, en particulier dans les milieux aquatiques à cause de leur biodégradabilité très faible voire nulle (**Kunin, 1976**).

L'acide benzoïque et l'acide salicylique étant des composés aromatiques, et, conjointement avec le phénol, sont présents dans les eaux usées provenant de différentes sources et peuvent donc pénétrer dans l'environnement à travers une variété de sources, y compris les ménages, les hôpitaux et notamment l'industrie pharmaceutique et alimentaire (**Otero et al., 2004**). Ces acides aromatiques à basse concentration sont souvent utilisés comme conservateurs alimentaires ou agents antiseptiques, tandis qu'à forte concentration ils peuvent mener à de sérieux problèmes de santé et d'écologie.

En raison de leurs effets nocifs, les eaux usées contenant ces acides aromatiques doivent être traités avant de les rejeter aux récepteurs des plans d'eau (**Huanga et al., 2011**).

II.2 L'acide Benzoïque

L'acide benzoïque de formule chimique C_6H_5COOH (ou $C_7H_6O_2$) est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle, et naturellement présent dans certaines plantes et fruits.

Il est bien connu pour avoir été largement utilisé en tant que principal type de conservateurs chimiques dans l'industrie alimentaire ou des intermédiaires de réactions chimiques ou biochimiques. L'accumulation de l'acide benzoïque dans les eaux usées se fait inévitablement suite aux processus de sa fabrication et de ses applications (**Chai et al., 2012**).

II.3 L'acide Salicylique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque, de formule chimique $C_7H_6O_3$, est l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule (d'où il tire son nom), utilisé comme médicament principalement comme précurseur de l'acide acétylsalicylique, l'aspirine.

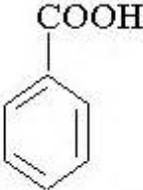
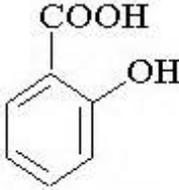
L'acide salicylique est très utilisé dans les domaines de la pharmacie et du cosmétique pour soigner des problèmes de peau (acné, verrues, eczéma). Il est utilisé comme matière première ou agent intermédiaire pour la synthèse des médicaments, car on l'utilise depuis très longtemps pour sa capacité de soulager les douleurs et de réduire la fièvre.

L'acide salicylique est aussi utilisé en synthèse organique, il fonctionne comme hormone synthétique, comme additif dans : l'industrie alimentaire (conservateur), les produits d'entretien (produits de nettoyage) et l'industrie chimique : colorants, résine pour la fonderie, conservation (bactéricide) (**Suresh et al., 2014**).

II.4 Propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.

Les principales propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sont regroupées dans le **tableau 5**.

Tableau 5 : Propriétés physico chimiques de l'acide benzoïque et l'acide salicylique (Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, 2009)

Nom et Formule Chimique (IUPAC)	Acide Benzoïque C ₇ H ₆ O ₂ 	Acide Salicylique C ₇ H ₆ O ₃ 
Masse moléculaire (g/mol)	122.12	138.12
Solubilité dans l'eau pure (mg/L)	2900 à 20 °C 3200 à 25 °C	2000 à 20°C 2240 à 25°C
pKa à 25°C (Ayranci et al., 2006)	4.2	2.81 (phénol) 13.74 (acide carboxylique)
λ _{max} (nm)	227	297
LogK _{ow}	1.87	2.26

II.5 Les effets indésirables de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

La croissance rapide actuelle de l'industrie s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'eaux usées rejetées, comme c'est le cas dans de nombreux pays en voie de développement. Ces effluents contiennent de nombreux polluants organiques toxiques, tels que des composés aromatiques. Beaucoup d'entre eux ont été classés comme polluants dangereux en raison de leur toxicité potentielle pour la santé humaine.

Depuis des décennies, l'acide benzoïque et l'acide salicylique ont été considérés comme des produits inoffensifs et pour cette raison ils ont été utilisés dans l'industrie sans ménagement. Ces produits sont classés comme « nouveaux contaminants préoccupants ». En plus de leurs effets toxiques sur les humains et les animaux (même sous forme de traces), il a été prouvé qu'ils peuvent causer une toxicité aquatique accrue, le développement de la résistance chez les microbes pathogènes, la génotoxicité et la perturbation endocrinienne (**Rakic et al., 2013**).

L'acide benzoïque de son côté qui est largement utilisé en très grande quantité en tant que conservateur alimentaire et en raison de sa toxicité a été récemment interdit dans plusieurs pays développés notamment : le Japon, la Chine et l'Union européenne (**Xin et al., 2011**).

II.5.1 Effet sur la santé

Selon la recommandation de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), la concentration admissible du contenu phénolique dans les eaux potables est de 1 µg/L (**World Health Organization, 1984**), et des règlements par l'agence de la protection environnementale (EPA) appelle à l'abaissement de la teneur en phénol dans les eaux usées de moins de 1 mg /L (**Dutta et al., 1998**).

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'acide benzoïque et l'acide salicylique qui sont largement utilisés dans diverses industries peuvent ainsi causer de sérieux problèmes de santé. **Le tableau 6** regroupe les problèmes majeurs qui peuvent être causés par l'abus d'utilisation des deux acides.

III.5.2 Effet sur l'environnement

Chaque année, une grande quantité de composés organiques naturels et artificiels s'accumulent dans les sols et les milieux aquatiques. Majoritairement les produits chimiques industriels ou leurs produits de dégradation sont des phénols substitués, ou possèdent des caractéristiques phénoliques (**Okamura, 1992**).

Utilisé comme médicaments par les humains et les animaux grâce à son action pharmacologique, l'acide salicylique en tant que précurseur de l'aspirine (acide acétylsalicylique) agit comme anti-inflammatoire, antiseptique, antirhumatismal, et même

antioxydant, ne peut pas être utilisé directement sur le corps humain, car il s'agit d'un acide trop fort. En outre il n'est pas complètement métabolisé à l'intérieur du corps.

Par conséquent, ces quantités digérées sont excrétées à travers les déchets et avec les produits de métabolisation, entrent dans les eaux usées en substances biologiquement actives (**Rakic et al., 2013**).

Se trouvent en plus, des quantités libérées fréquemment lors de leur fabrication, ainsi que par élimination des produits non utilisés ou périmés. Ces acides aromatiques qui participent naturellement à de nombreux processus des sols, y compris à la mobilisation des oligo-éléments qui sont requis par les plantes et la formation de composants humiques. Néanmoins, leur existence en surdoses est préoccupante en raison de leur rôle d'agents allélopathiques. L'acide benzoïque par exemple inhibe la germination et la croissance des plantes lorsqu'il est appliqué de manière exogène (**Chefetz et al., 2011**).

Tableau 6: Effets indésirables sur la santé humaine

	Acide benzoïque	Acide salicylique
Principales utilisations	<ul style="list-style-type: none">• Conservateur alimentaire• Additif alimentaire• Synthèse organique• Bactéricide	<ul style="list-style-type: none">• Synthèse organique (Pesticides)• Industrie pharmaceutique• Industrie cosmétique• Conservateur alimentaire
Problèmes de santé causés par l'abus d'utilisation	<ul style="list-style-type: none">• Allergies, Irritations cutanées• Hyper activité chez les enfants• Cancers (dans le cas des expositions prolongées et répétées) (Voss, 2000 ; Barbier, 2008)	<ul style="list-style-type: none">• Toxicité aigüe en cas d'ingestion• Lésions oculaires• Irritations respiratoires (Global Product Strategy, 2011)

Chapitre III

L'adsorption

III.1 Techniques d'élimination des polluants

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances ciblées, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement des effluents, en continu ou en batch et la nature finale des déchets, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (**Boeglin et al., 2008**) :

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

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie (**Abdellahi, 2010**).

III.2 L'adsorption

Pour séparer l'eau de ses déchets, particulièrement de la pollution par les matières organiques et inorganiques, plusieurs techniques sont utilisées. La plus répandue est l'adsorption sur des matériaux, dont l'argile.

Le principe de l'adsorption pour une eau contaminée par des déchets (polluants) est la séparation des polluants de l'eau en mettant en contact l'eau polluée avec un matériau adsorbant. Ces polluants vont se déposer sur ces matériaux adsorbants qui seront ensuite régénérer ou incinérer ou mis dans des décharges (**Barbot et al., 2008**). Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur (**Kesraoui, 2008**).

L'adsorption consiste donc à extraire de l'eau, les polluants résiduels solubles en utilisant les propriétés adsorbantes des argiles ou d'autres matériaux comme les alumines activées ou les charbons actifs.

III.2.1 Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

A. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 40 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé par un abaissement de la température (**Chebira, 2008**).

B. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 40 à 200 kcal par mole (**Bendou, 2009 ; Ayrat, 2009**).

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer. En fait, la limite entre les deux types d'interaction n'est pas aussi précise, d'autant plus que lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Il apparaît donc que la limite supérieure de 40 kcal/mole habituellement fixée pour la physisorption ne peut être considérée que comme une valeur approximative (**Reffas, 2010**).

III.2.2 Mécanisme et cinétique d'adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel les molécules d'un fluide (adsorbat) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe), de la concentration du produit en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (temps de contact) et de l'affinité de la surface adsorbant-adsorbat. Cette affinité dépend elle-même de nombreux facteurs comme le pH, la température et de la nature de la surface de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption se fait généralement en quatre étapes (Meunier et al., 2003) :

- **1^{ère} étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide.
- **2^{ème} étape** : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi.
- **3^{ème} étape** : C'est une étape lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs) sous l'influence du gradient de concentration selon deux voies comme c'est représenté sur **la figure 9** (3a) à l'état adsorbé, par diffusion de surface, (3b) à l'état libre, par diffusion dans les pores.
- **4^{ème} étape** : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

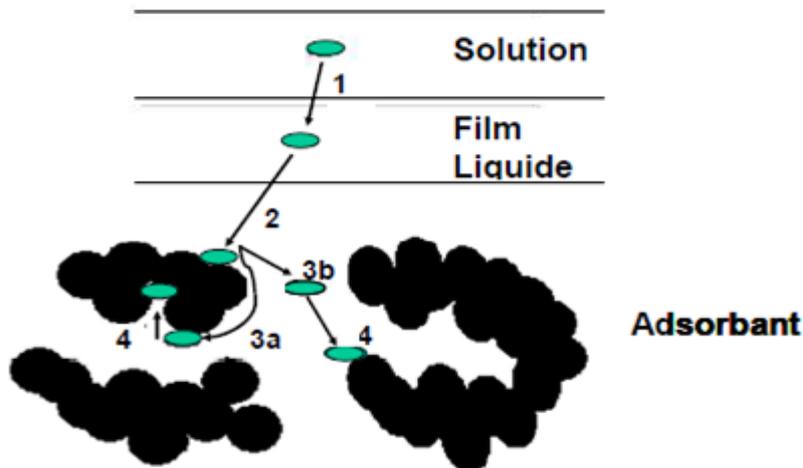


Figure 9: les différentes étapes d'adsorption

III.2.3 Modèles de la cinétique d'adsorption

Il est très important de prédire la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. Pour évaluer les paramètres de la cinétique, plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

A. Le modèle de pseudo premier ordre

La vitesse d'adsorption de l'adsorbant est donnée par l'équation de Lagergren (1898)

sous la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots Eq.1$$

Où

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption;

q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre;

q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t ;

t (min) est le temps de contact ;

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots \text{Eq.2}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots \text{Eq.3}$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes :

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (**Eq.2**).
- En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (**Eq.3**).

Le graphe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t devrait donner une droite où k_1 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

B. Le modèle de pseudo-second ordre (PSO)

Ce modèle est donné par l'expression suivante (**Ho et McKay, 1999**)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots \text{Eq.4}$$

Où

k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de réaction de pseudo second ordre ;

q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;

q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;

t (en minutes) est le temps de contact. Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \dots\dots\dots \text{Eq.5}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{Eq.6}$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes

- En traçant $q_t = f(t)$ à partir de l'équation originale (**Eq5**)
- En traçant $t/q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (**Eq6**)

Le graphe de $t/q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2.q_e^2$ exprimée en mg/g.min.

C. Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait on utilise un autre modèle qui est celui de la diffusion intraparticulaire. De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes :

- 1- Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain;
- 2- Diffusion interne du réactif (diffusion intraparticulaire) dans la structure poreuse du solide ;
- 3- Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

Ce modèle a été établi par Weber et Morris (**Weber et Morris, 1962**). Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \dots\dots\dots \text{Eq.7}$$

Où : q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;
C est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite ;
 k_i (mg/g min^{1/2}) est la constante de la diffusion intraparticulaire.

III.2.4 Equilibre d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes

isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration restante (résiduelle) en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (Ming-kin, 2009).

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). **La figure 10** illustre la forme de chaque type d'isotherme.

A. L'isotherme de type « L »

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

B. L'isotherme de type « S »

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

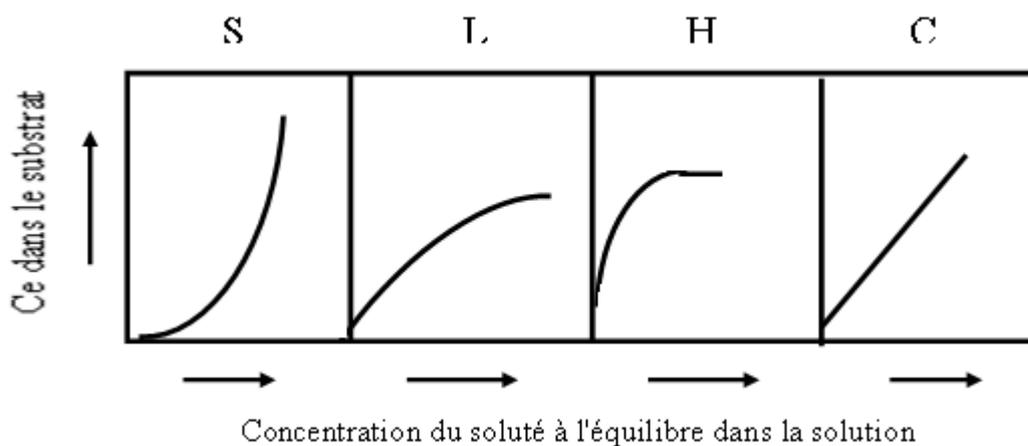


Figure 10: classification des isothermes d'adsorption selon **Giles et al., 1974**

C. L'isotherme de type « H »

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

D. L'isotherme de type « C »

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (**Belmouden, 2010**).

III.2.4.2 Modèles des isothermes

La modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe un nombre important de modèles

mathématiques disponibles (simples ou complexes): les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

A. Modèle de Langmuir

Langmuir (**Langmuir ,1918**) définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. Langmuir considère que les sites d'adsorption sont équivalents, que la surface est homogène et qu'il n'y pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{Eq.8}$$

Où

q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;

q_{\max} (mg/g) est la quantité adsorbée maximale nécessaire pour la monocouche,

K_L (L/mg ou L/mol) est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir et elle est relative à l'énergie d'adsorption. Une valeur élevée de K_L signifie une forte adsorption.

C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre.

B. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (**Freundlich, 1906**)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq.10}$$

Où q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus ;

K_f et $1/n$ sont les constantes de Freundlich en relation avec la température, le pH, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. K_f est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ; $1/n$ indique l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption est favorable alors n est supérieur à 1.

C. Modèle de Toth

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive. L'équation du modèle Toth est représentée par:

$$q_e = \frac{q_{\max T} C_e}{\left(1/K_T + C_e^{mT} \right)^{1/mT}} \dots\dots\dots \text{Eq.11}$$

Où q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;
 $q_{\max T}$ (mg/g) est la quantité maximale adsorbée de Toth ;
 C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre ; K_T et mT sont les paramètres de Toth.

III.2.5 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre adsorbat-adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après.

A. Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{PZC}

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir un intérêt pratique. La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide qui est souvent difficile à estimer. Elle dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{PZC} (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface etc... (Reffas, 2010).

B. La Nature de l'adsorbat

La Règle de LUNDELIUS indique que: « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Donc pour s'adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobic.

La règle de Traube dit que pour des solutions aqueuses d'acides gras l'adsorption sur du charbon actif croit avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Freundlich complète cette énoncé et dit que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne carbonée augmente **(Reffas, 2010)**.

C. Le pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à sa morphologie et à sa charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative.

D. La température

L'adsorption physique est généralement exothermique. Lorsqu'on augmente la température, l'adsorption diminue, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. Les ΔH sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation. Par contre la chimisorption est endothermique. Elle nécessite un grand apport d'énergie allant jusqu'à 500 kcal/mole pour former des liaisons adsorbant-adsorbat **(Reffas, 2010)**.

E. Cas des mélanges

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption (Edeline, 1992).

III.3 Application des argiles dans l'adsorption

III.3.1 L'adsorption des matières organiques

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux interactions argiles-matières organiques. En effet, l'adsorption des molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies (Yariv et Cross, 2002 ; Lagaly *et al.*, 2006). Les études sur les interactions entre des argiles et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées. Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus dilués dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argiles modifiées par traitements (les argiles organophiles par exemple) (Ghayaza, 2010).

Les interactions avec les molécules organiques incluent les échanges de cations et les diverses formes d'adsorption de molécules polaires et non polaires.

Les phénomènes d'adsorption peuvent se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons, les interactions de type van der Waals ou encore les interactions hydrophobes-hydrophobes et dispersives. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide (Ghayaza, 2010).

III.3.2 L'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

Jusqu'à nos jours, peu de travaux et publications ont été rapporté concernant l'adsorption des acides benzoïque et salicylique sur les minéraux argileux.

Yildiz et al., en 2005 ont rapporté l'étude de l'adsorption de l'acide benzoïque et l'hydroquinone sur la bentonite organophile en utilisant l'hexadecyltriméthyleammonium bromide (HDTMAB) et l'octadecyltriméthyleammonium bromide (ODTMAB). Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption obtenue par l'ODTMAB est supérieure à celle trouvée avec l'HDTMAB.

Yan et al., en 2007 ont montré que l'adsorption de l'acide benzoïque sur la montmorillonite organophile (échangée avec le cetyltriméthylammonium (CTMA) a donné une élimination de plus de 60% d'acide benzoïque en milieu aqueux avec une concentration de 20 g/l d'adsorbant à pH 9 et en présence d'un électrolyte. L'isotherme d'adsorption était linéaire ce qui a indiqué que le mécanisme de partition a eu lieu lors de l'adsorption de l'acide sur l'argile organophile.

Bonina et al., en 2007 ont étudié la cinétique d'adsorption du complexe Fe (III) - salicylate sur la montmorillonite et le kaolin naturel. Ils ont trouvé des différences notables sur le phénomène d'adsorption, principalement en raison du temps d'équilibre dans l'adsorption sur le kaolin (jusqu'à 1 semaine) contre 24 h pour la montmorillonite. Ils ont expliqué ce phénomène par la dégradation du salicylate dans les premiers jours et la différence des caractéristiques de surfaces des adsorbants notamment la CEC.

Xin et al., en 2011 ont testé l'adsorption de l'acide benzoïque sur trois types de bentonites modifiées : bentonite pontée, bentonite organophile par l'octadecyltriméthyl ammoniumchloride et l'ensemble octadecyltriméthylammoniumchloride-bentonite pontée. Ils ont rapporté que : la bentonite sodique et pontée avec l'aluminium ont donné une adsorption quasi nulle contre une capacité d'élimination qui peut aller jusqu'à 90% avec une concentration de 50g/L de bentonite organophile ou pontée-organophile.

Récemment, **Rakic et al., en 2013** ont étudié l'adsorption de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique et l'aténolol à partir de solutions aqueuses sur la clinoptilolite modifiée par des cations métalliques sorbés (Cu (II), Zn (II), Ni (II) ou Mn (II)) et des argiles naturelles

(kaolin et la bentonite, pur ou avec un échange d'ions comme l'octadécyl-diméthylbenzylrique chlorure d'ammonium). Ils ont trouvé que les minéraux modifiés ont montré des capacités meilleurs par rapport aux minéraux naturels. Les capacités d'adsorption sont fortement liées aux caractéristiques du composé actif car leur adsorption dépend fortement du type, du nombre et de la position des groupements attachés au cycle benzénique.

Les résultats obtenus sont relativement comparables à ceux trouvés avec les charbons et les résines. Citons par exemple **Otero et al., en 2005** qui ont fait une étude comparative de l'adsorption du phénol et de l'acide benzoïque sur deux types de résine polymériques. Les deux résines ont montré la même capacité d'adsorption envers le phénol (≈ 90 mg/g), contrairement à l'acide salicylique où l'une des résines a adsorbé le double de l'autre 85 et 43 mg/g, ceci a été attribué à l'affinité des polluants envers les adsorbants (nature des interactions).

Ayranci et al., en 2005 ont étudié l'adsorption de l'acide benzoïque en milieux aqueux sur un tissu de charbon avec une importante surface spécifique à différents pH. Ils ont conclu que les types d'interactions qui régissent le procédé d'adsorption tiennent compte de la charge de surface du tissu et du degré de dissociation de l'acide benzoïque.

Khenniche et al., en 2010 ont préparé cinq charbons actifs à partir des résidus de café par activation chimique utilisant $ZnCl_2$ dans plusieurs rapports. Tous les charbons préparés ont été soumis à l'adsorption de l'acide salicylique. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'acide est plus efficace sur le charbon actif préparé avec 25% de $ZnCl_2$. Cet échantillon est celui qui a montré la plus grande microporosité.

Hu et al., en 2012 ont synthétisé une série de résines à base de polystyrène modifiées par le bisphénol-A élaborées pour l'élimination par adsorption de l'acide salicylique en milieu aqueux. Toutes les résines modifiées étaient efficaces à l'élimination de l'acide salicylique, et l'échantillon qui a montré la plus grande capacité d'adsorption (100 mg/g) est celui qui a montré la plus grande surface spécifique.

PARTIE B

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I
Synthèse et caractérisation
des matériaux argileux

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différentes méthodes et résultats de la caractérisation des échantillons préparés.

I.2 Composition chimique de l'argile de base

La bentonite utilisée est une bentonite Américaine provenant du gisement de Wyoming, issue principalement des sédiments volcaniques (**Ghayaza, 2012**). Les **tableaux 7 et 8** présentent la composition chimique et les taux d'impuretés de la bentonite utilisée dont le rapport SiO_2/Al_2O_3 est proche de 2.71. Ce rapport caractérise les smectites de type montmorillonite.

La montmorillonite sodique (dénommée Mnt-Na) utilisée dans les séries d'expérimentations de notre travail a été déjà purifiée.

Tableau 7: Composition chimique de la montmorillonite utilisée (**Mackenzi, 1957**)

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ(%)
Proportion (%)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04	100.37

Tableau 8: Taux d'impuretés en (%) dans la montmorillonite utilisée (**Mackenzi, 1957**)

Eléments	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Feldspath	Illite	Total
Proportion%	8.5	2.0	-	8.4	-	18.9

I.3 Préparation des matériaux organophiles

I.3.1 Intérêt du traitement organophile

Le traitement organophile est un échange cationique (**figure 11**). Les cations de l'espace interfoliaire sont remplacés par des cations contenant une longue chaîne alkyle. Ce squelette carboné rend l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. L'espace interfoliaire accessible est plus grand et l'attraction électrostatique entre feuillets diminue (**Le pluart, 2000**).

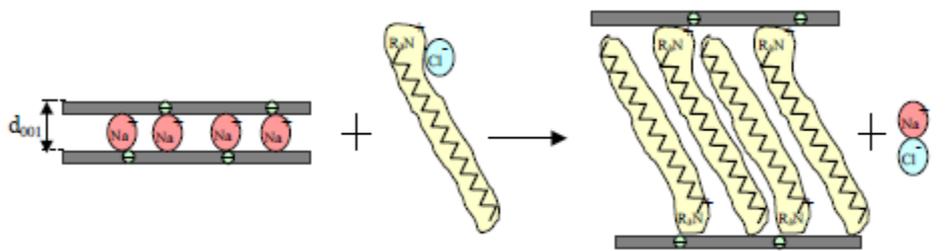
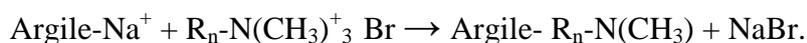


Figure 11 : Principe du traitement de l'argile (**Wache, 2004**)

La capacité d'échange a été saturée à une CEC et à deux CEC par les alkyl ammoniums. Les cations initiaux, particulièrement ceux du sodium (Na^+) ont été échangés par les cations des surfactants selon la réaction suivante :



Nous avons utilisé pour l'échange l'HexadecylTrimethylammoniumbromide (HDTMAB) comme alkyl ammonium : $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ (dénommé : C_{16}).

I.3.2 Optimisation du procédé et choix des paramètres

Pour obtenir une synthèse organophile satisfaisants on détermine certains paramètres qui rendent l'échange maximum (**Le pluart, 2000**) :

- La température est fixée à 80°C

➤ Des ions alkylammonium issus d'une monoamine aliphatique dont la chaîne carbonée linéaire possède 16 atomes de carbone. Nous avons choisi une monoamine car l'utilisation de diamine peut limiter l'augmentation de l'espace entre les feuillets.

I.3.3 Procédure de l'échange à 1CEC et 2CEC

La procédure de l'échange cationique de la Mnt-Na est la plus courante. C'est la méthode la plus simple à réaliser pour les bentonites. Pour la préparation de la montmorillonite organophile, on suppose que la CEC de celle-ci est de 120 méq/100g.

Le protocole de l'intercalation est le suivant : on introduit dans un erlen, 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl 1N). Le volume est complété avec de l'eau distillée jusqu'à un litre, cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C), sous une agitation très lente pour éviter la formation de mousse. Lorsque la température est stable, on introduit 2.18 ou 4.36 g de C16, respectivement pour l'échange à 1CEC et l'échange à 2CEC, que nous souhaitons ioniser. Après 3h d'agitation toujours à 80°C, l'amine est dissoute et ionisée. On introduit alors 5 g de Mnt-Na. Après 3 h d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions bromure (test négatif au nitrate d'argent). Ils seront séchés à 80°C dans une étuve, broyés puis stockés dans des flacons hermétiques jusqu'à leur utilisation dans les tests d'adsorption.

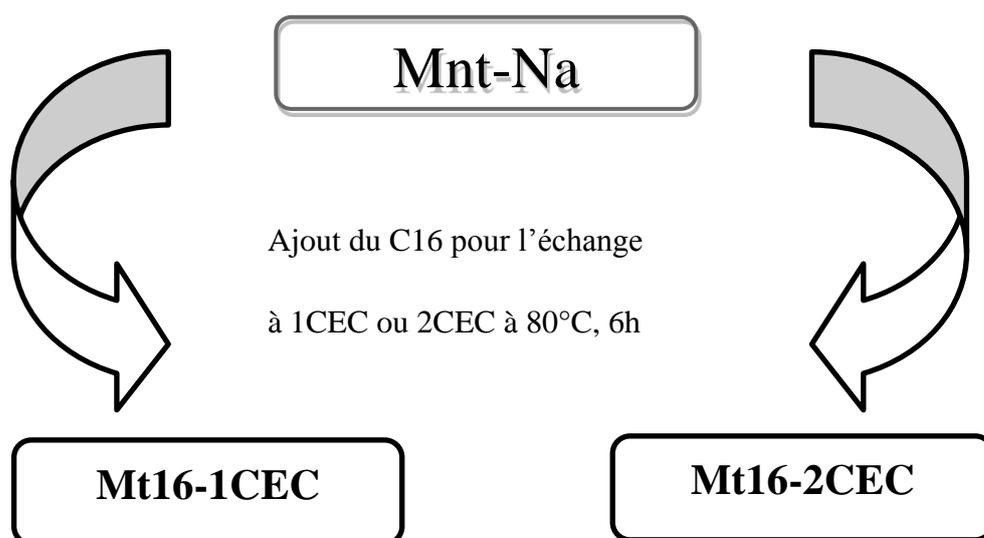


Figure 12 : Protocole de préparation des argiles organophiles

I.4 Préparation des matériaux hétérostructurés « PCHs »

L'objectif de notre travail a été donc de préparer une nouvelle famille d'adsorbants à partir d'une argile sodique d'abord intercalée avec le C16 selon le processus décrit au-dessus et d'une source de silice qui est dans notre cas le TEOS : le tétra-éthyl-orthosilicate et en présence d'une amine neutre qui est la Butylamine dans un rapport molaire : **Mt16-1CEC /Amine neutre/TEOS : 1/20/150 (Schwanke et al., 2013).**

La figure 13 montre les étapes du protocole de préparation. Le mélange eau distillée 250 ml, d'argile organophile Mt16-1CEC $m = 2$ g et butylamine 4.75 ml est mis dans un erlenmeyer de 0.5 litre en agitation continue sur une plaque magnétique et à température ambiante pendant 1 heure. Après ce temps, on ajoute le tétra-éthyl-orthosilicate (TEOS, $V = 82.19$ mL) puis on laisse en agitation le mélange pendant 3 autres heures. Pour obtenir trois échantillons différents, nous avons procédé à trois modes opératoires finaux différents :

- Le résultat est lavé à l'eau distillée plusieurs fois, puis séché à l'étuve pendant 12 heures à 80°C : on obtient le premier échantillon qui est une argile hétérostructurée lavée à l'eau distillée notée « PCH-H₂O ».
- Le résultat est lavé avec une solution de HCl/Ethanol (0.1M) plusieurs fois, puis séché à l'étuve pendant 12 heures à 80°C : on obtient le deuxième échantillon qui est une argile hétérostructurée lavée à l'HCl notée « PCH-HCl ».
- Le résultat est calciné à 550 °C pendant 6 heures dans un four : on obtient le troisième échantillon qui est une argile hétérostructurée calcinée notée « PCH-Cal ».

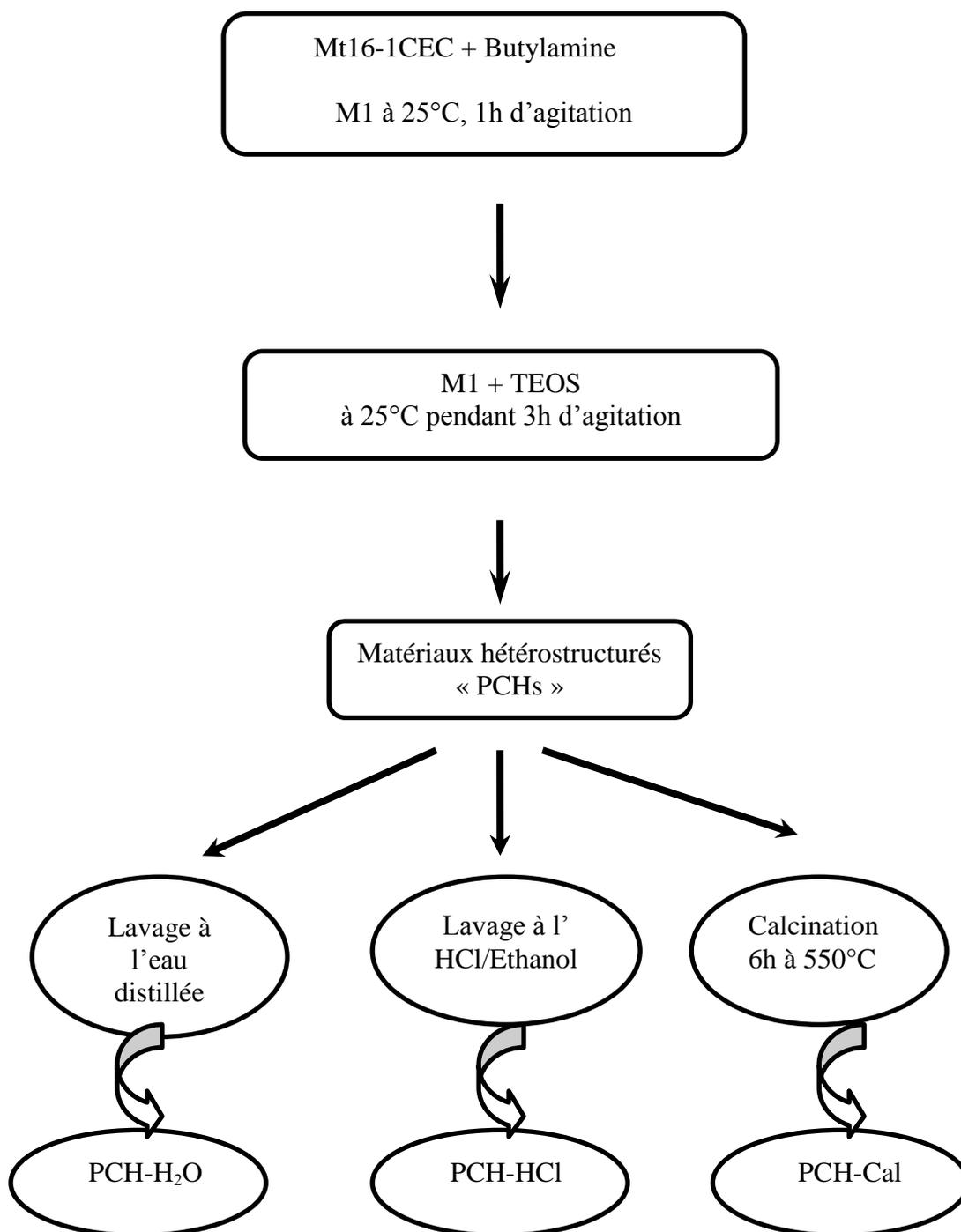


Figure 13 : Protocole de préparation des argiles hétérostructurées (PCHs)

Dans le **tableau 9** figurent les échantillons argileux qui ont été préparés et utilisés à l'adsorption, soit 6 échantillons au total.

Tableau 9 : les échantillons argileux préparés

L'échantillon	Dénomination
Montmorillonite sodique (commerciale)	Mnt-Na
Montmorillonite organophile échangée à 1CEC	Mt16-1CEC
Montmorillonite organophile échangée à 2 CEC	Mt16-2CEC
Argile hétérostructurée lavée à l'eau	PCH-H ₂ O
Argile hétérostructurée lavée à l'HCl	PCH-HCl
Argile hétérostructurée calcinée	PCH-Cal

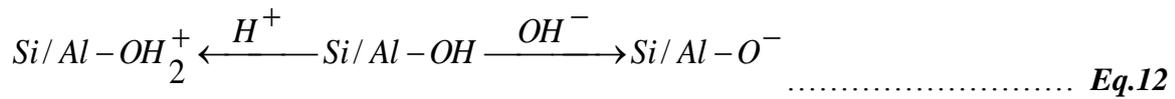
I.5 Caractérisation physico-chimique des échantillons

Après la synthèse des matériaux argileux, nous allons présenter les résultats des caractérisations physico-chimiques de nos matériaux. Ces caractérisations ont pour but de déterminer les propriétés texturales, structurales et spectroscopiques respectivement par BET, IRTF et DRX.

I.5.1 Détermination des paramètres superficiels des adsorbants

A. Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})

Le point isoélectrique (le point de charge nulle) est le pH où les charges positives de la surface de l'adsorbant sont égales aux charges négatives. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺ et le support devient un échangeur anionique; au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution et le support devient alors échangeur cationique. Les fonctions silanols Si-OH et aluminols Al-OH s'ionisent comme suit :



Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi (Nandi et al., 2009). Cette méthode consiste à ajouter 0,05 mg d’argile à 50 ml de solution de NaCl (0.01M) à différents pH allant de 2 à 12 (On ajuste les pH avec des solutions de HCl et de NaOH à 0.01M). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f). Le point isoélectrique est déterminé en traçant pH_f en fonction de pH_i. Le point de tangence à la courbe et parallèle à l’axe des pH_i, donne la valeur du pH_{PZC}. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14. (A pour les argiles organophiles et B pour les PCHs).

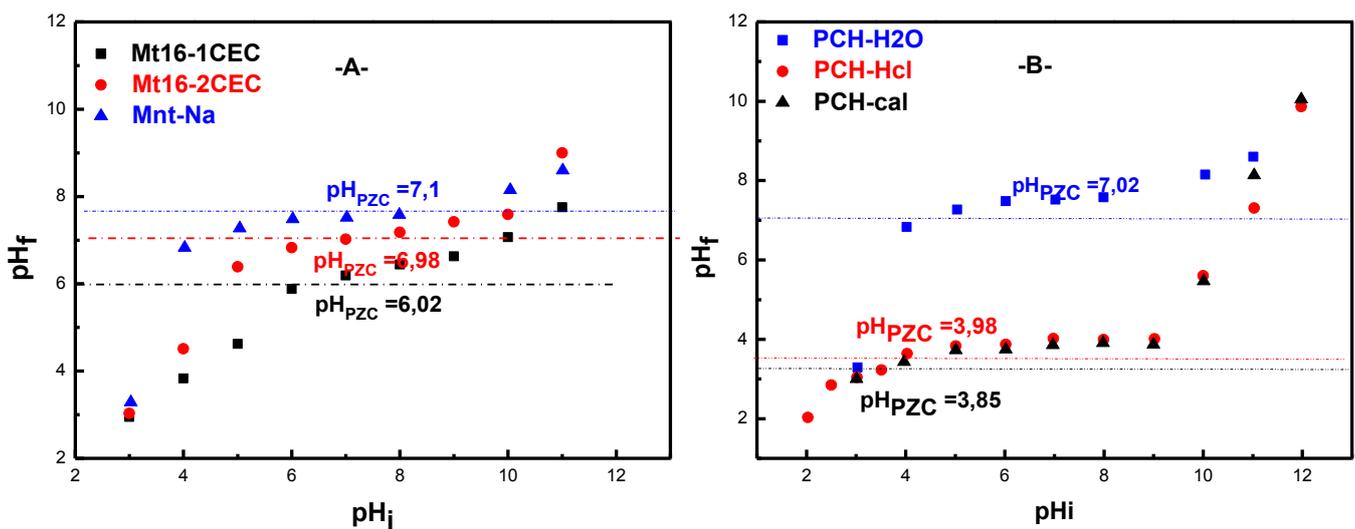


Figure 14 : Les pHPZC des échantillons : (A) organophiles; (B) les PCHs

Sur la figure 14-A, on voit que les points isoélectriques des montmorillonites échangées à 1CEC et à 2CEC sont de 6.02 et de 6.98 respectivement. Dans ce cas on peut dire que les surfaces des supports sont pratiquement neutres ; Ceci est dû à la présence du tensioactif intercalé dans la montmorillonite lors de sa modification qui tend à rendre la surface plutôt neutre. De plus, on voit que la surface de la montmorillonite à 2CEC est plus proche de la neutralité (pHPZC ≈ 7) par rapport à celle de la montmorillonite à 1CEC (pHPZC =

6). Ceci est du probablement à une plus grande quantité de tensioactif et c'est cette quantité en excès qui va compenser la plus grande partie des charges de surface de l'argile.

Sur la **figure 14-B**, les pH_{PZC} des PCHs lavées à l'HCl et PCHs calcinées sont respectivement 3.98 et 3.85. Ce qui explique que leurs surfaces sont plutôt acides (Galarneau rapporte que l'acidité est une propriété spécifique aux PCHs (**Galarneau et al., 1995**), tandis que la PCH-H₂O a un $pH_{PZC} = 7$ donc une surface plutôt neutre car elle a probablement le caractère d'une argile organophile. La base des PCHs est une montmorillonite organophile, lavée à l'eau les tensioactifs ne se dégradent pas, tandis que lorsque le même matériau est lavée à l'HCl ou calcinée les tensioactifs se dégradent et génère par conséquent des protons en excès, ce qui rend les supports acides (**Schwanke et al., 2013**).

B. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC, parmi ces méthodes on a utilisé la méthode du complexe bis-éthylène-diamine cuivre II $[Cu(EDA)_2]^{2+}$. Pour préparer ce complexe, un volume de 50 mL de $CuCl_2$ (1M) est mélangé avec 102 mL d'éthylène-diamine ($C_2H_8N_2$, 1M), la solution est diluée avec l'eau distillée jusqu'à 1 L pour obtenir une solution de complexe de 0.05 M.

Pour calculer la CEC, 0.5 g de l'argile sèche est mélangée avec 5 mL de complexe, puis on fait la dilution avec l'eau distillée jusqu'à 25 mL, ce mélange est mis sous agitation pendant 30 min puis centrifugé.

La concentration du complexe restante dans le surnageant est déterminée par la méthode iodométrique. Pour ceci, 5 mL de surnageant ont été mélangés avec 5 mL de HCl de concentration 0.1M pour détruire le complexe $[Cu(EDA)_2]^{2+}$ puis on introduit 1g de KI (l'iodure de potassium), le mélange est titré avec $Na_2S_2O_3$ de concentration 0,02 M, on utilise l'amidon comme indicateur. Les résultats de la CEC des argiles sont donnés dans le tableau 10.

La méthode de dosage peut être décrite par les réactions suivantes :



Les mêmes étapes sont répétées à blanc (sans argile). La CEC est calculée par la relation suivante :

$$CEC \text{ (méq/100g)} = \frac{M.V.S(X - Y)}{1000 m} \dots\dots\dots \text{Eq.16}$$

Où : V (mL) est le volume du complexe $[Cu(EDA)_2]^{+2}$ utilisé pour le titrage ;

M (g/mole) est la masse molaire du complexe $[Cu(EDA)_2]^{+2}$ (246,2 g/mole) ;

S (mole/L) est la concentration molaire de $Na_2S_2O_3$ (0,02M) ;

X (mL) : volume de titrage de la solution de $Na_2S_2O_3$ à blanc (sans utilisation d'argile) ;

Y (mL) : le volume de titrage de $Na_2S_2O_3$ avec l'argile ;

m (g) est la masse de l'argile (0.5g).

Tableau 10 : Les valeurs de CEC des échantillons

<i>Echantillon</i>	<i>Mnt-Na</i>	<i>Mt16-1CEC</i>	<i>Mt16-2CEC</i>	<i>PCH -HCl</i>	<i>PCH-H₂O</i>	<i>PCH-cal</i>
X	2	2	2	2.2	2.1	2.8
Y	0,1	1,83	1,88	1.6	1.7	2.1
CEC (méq/100g)	93,5	8,6	6,2	30	20	34

On sait que l'échange cationique se fait avec les ions contenus dans l'espace interfoliaire. Dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique se trouve uniquement l'atome de sodium. Celui-ci est très hydratable, par conséquent il passe rapidement en solution et s'échange avec les ions contenus dans celle-ci.

Le tableau 10, montre que la CEC des argiles organophiles échangées à 1CEC et 2 CEC de tensioactif HDTMAB (C16) sont très faibles par rapport à la CEC de l'argile sodique de base. Ce phénomène est dû au fait que tous les sites négatifs de l'espace interfoliaire de Mnt-Na ont été occupés par le tensioactif intercalé et par conséquent il ne peut plus y avoir

d'échange cationique car les tensioactifs sont des ions difficilement déplaçables par d'autres cations, ce qui rend l'échange cationique pratiquement impossible (**Lagaly, 1986**).

Pour la Mnt-Na, la CEC obtenu est de l'ordre de 93,5 méq/100g. Cette valeur est très proche de la valeur trouvée dans la littérature, celle-ci est comprise entre 80 et 150 méq/100g (**Cases 1986**).

On voit également que les valeurs des CEC des PCHs (hétérostructurés) sont faibles par rapport à la Mnt-Na, on peut attribuer ceci au fait qu'il reste sur les matériaux du tensioactif non extrait par l'acide ou par calcination d'une part et des protons provenant de la solution acide du lavage dans le cas de la PCH-HCl et de la dégradation du tensioactif dans le cas de la PCH-Cal d'une autre part. Ces protons neutralisent la charge lamellaire et ne permettent pas l'échange (**Schwanke et al., 2013**).

I.5.2 Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation par infrarouge IR est d'une importance capitale. Les spectres IR permettent d'une part de mettre en évidence certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles et d'autre part, elle met en évidence la présence de matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions alkylammonium intercalés dans le cas des argiles organophiles par exemple.

A. Spectres IRTF de la montmorillonite sodique Mnt-Na

La **figure 15** montre le spectre IRTF de la montmorillonite sodique, l'examen de ce spectre donne les bandes d'absorption suivantes :

- La bande d'absorption à 3634 cm^{-1} sur le spectre de la Mnt-Na est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) (**Rodriguez, 1996**) et la bande à 3432 cm^{-1} est due aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ qui élargit la bande d'absorption. A cela se superpose la bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires qui recouvre partiellement la bande des hydroxydes réticulaires du réseau dans la région $3400\text{ à }3700\text{ cm}^{-1}$.
- La bande située à 1645 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires
- Les bandes d'absorption allant de $1000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1038 cm^{-1} est due aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le

plan. L'ion Si^{+4} , vu son diamètre et sa charge élevée exerce une action polarisante intense sur les ions oxygènes. Cette déformation importante a tendance à diminuer l'interaction de l'oxygène avec les cations appartenant à la couche octaédrique, en conséquence les bandes de vibrations Si-O sont plus caractéristiques.

- Les bandes à 910, 820, 633 et 525 cm^{-1} observées dans le spectre de la montmorillonite sodique (Mnt-Na) sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al et Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH (Tyagi, 2006). Il faut noter que la bande observée à 910 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al uniquement mais est attribuée aussi à la présence de kaolinite.

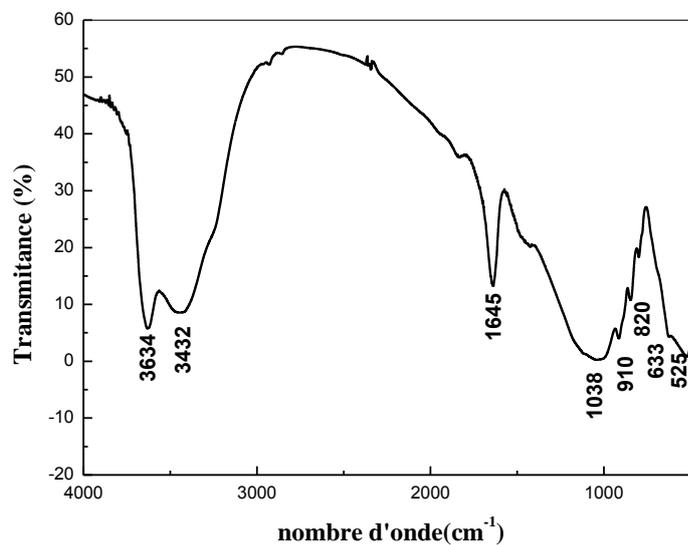


Figure 15 : Spectres IR de la montmorillonite sodique

B. Spectres IRTF des matériaux organophiles

Sur la **figure 16**, nous constatons les mêmes bandes d'absorption des molécules d'eau que sur le spectre de la Mnt-Na, à une différence que ces bandes ont diminué d'intensité. Ceci est dû à la présence du tensioactif qui rend l'argile organophile et hydrophobe. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption situées entre 3000 et 2500 cm^{-1} et 1500 et 1400 cm^{-1} par rapport au spectre de la Mnt-Na sont relatives aux molécules organiques dans les échantillons

Mt16-1CEC et Mt16-2CEC, confirmant l'insertion des molécules d'alkylammonium dans les matériaux préparés.

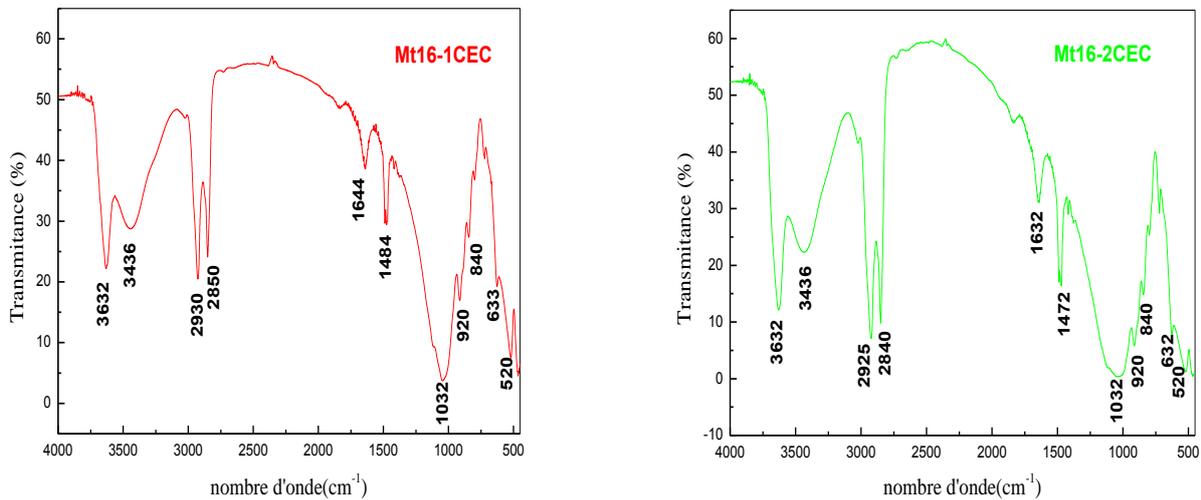


Figure 16: Spectres IRTF des échantillons Mt16-1CEC et Mt16-2CEC

Ces nouvelles bandes correspondent à :

- les deux bandes situées à 2930 et 2925 cm^{-1} correspondent aux vibrations antisymétriques (ν_{as} (CH_2) respectivement) dans la Mt16-1CEC et Mt16-2CEC.
- les deux bandes situées à 2850 et 2840 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques (ν_{s} (CH_2) respectivement) dans la Mt-16-1CEC et Mt16-2CEC.
- Le tensioactif donne également deux bandes à 1484 et 1472 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_3 et CH_2 (Kozaka, 2004).

Nous reproduisons sur la Figure 17, les spectres IRTF superposés des échantillons des différentes montmorillonites Mnt-Na et Mt16-1CEC et Mt16-2CEC étudiées.

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions alkylammonium dans les argiles modifiées par échange cationique. On constate sur cette figure que l'intensité des bandes qui correspondent au tensioactif est plus grande sur le spectre de la montmorillonite échangée à 2CEC que celle échangée à 1CEC montrant qu'il y a plus de tensioactif sur la Mt16-2CEC

Sur le **tableau 11**, nous donnons un récapitulatif de toutes les bandes d'absorption observées sur les échantillons.

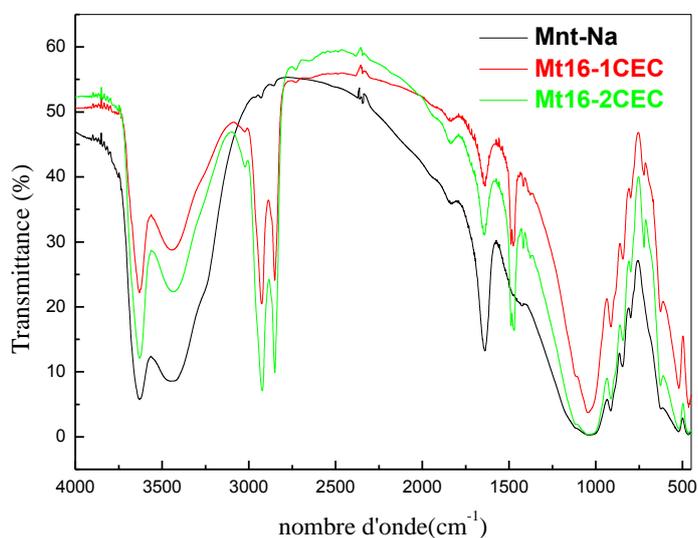


Figure 17: Spectres IRTF superposés des échantillons des montmorillonites organophiles et sodique

Tableau 11: Nombre d'onde des bandes observées sur les spectres des échantillons préparés

Echantillons	Nombres d'ondes (cm^{-1})											
	Al-OH-Al	H-OH	CH2	CH2	H-OH	CH2	Si-O	Al-OH-Al	Si-O-Al, Al-OH-Mg	Si-O-Mg, Mg-OH	Si-O-Al(IV)	Si-O-Mg
Mnt-Na	3634	3432	-	-	1645	1438	1038	910	820	633	520	472
Mt16-1CEC	3632	3436	2930	2850	1644	1484	1032	920	840	633	520	468
Mt16-2CEC	3632	3436	2925	2840	1632	1472	1032	920	840	633	520	468

C. Spectres IRTF des matériaux hétérostructurés « PCHs »

C.1 Spectre IRTF de l'échantillon lavé à l'HCl (PCH-HCl)

Toutes les bandes que nous avons observées sur le spectre de la montmorillonite sodique voient leur intensité diminuée dans le spectre de la PCH-HCl. Le spectre infrarouge de la PCH-HCl montre la présence de bandes suivantes (**figure 18**):

➤ La bande située à 3630 cm^{-1} garde la même fréquence que sur la Mnt-Na, mais son intensité diminue. Par contre celle située à 3435 cm^{-1} diminue d'intensité et shift vers les basses fréquences (3435 à 3425 cm^{-1}). Ce phénomène s'explique par le fait que le lessivage des cations de substitutions octaédriques entraîne une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés. Cette bande a diminué d'intensité, phénomène du à la présence de l'ion alkylammonium qui rend l'argile organophile et donc hydrophobe.

➤ Les deux bandes dans le spectre de la PCH-HCl shiftent toutes les deux de 1060 à 1077 et de 1113 à 1202 cm^{-1} .

➤ Les différentes bandes situées à 915 , 844 et 793 cm^{-1} , ont, soit diminué d'intensité ou ont complètement disparues sur le spectre de la PCH-HCl. Ceci est du à la dissolution partielle de Fe, Mg et Al provoquée par le lavage à l'acide.

➤ Au cours du lavage à l'acide, le mécanisme proposé par **Wang et al. (2010)** serait : lorsque la PCH est mise en contact avec la solution acide, les cations interfoliaires compensateurs des charges négatives des feuillets (dans notre cas ce sont les ions alkylammonium) sont progressivement remplacés par les ions H^+ abondants dans la solution d'acide pour garder la neutralité de l'argile. Les groupements AlOH octaédriques sont simultanément protonés en AlOH^{2+} , en particulier ceux situés en bordure des feuillets. Ces groupes protonés sont très instables ce qui entraîne la dissolution de l' Al^{3+} octaédrique. Ce phénomène s'est traduit par la diminution des ions aluminium et la disparition des bandes de fréquences associées à Si-O-Al et Al-OH-Al sur le spectre de PCH-HCl. La vacance laissée par les ions octaédriques libérés dans la solution laisse l'accès à l'acide pour attaquer les ions plus profonds des couches tétraédriques des particules argileuses, suivant que l'acide est fort ou faible.

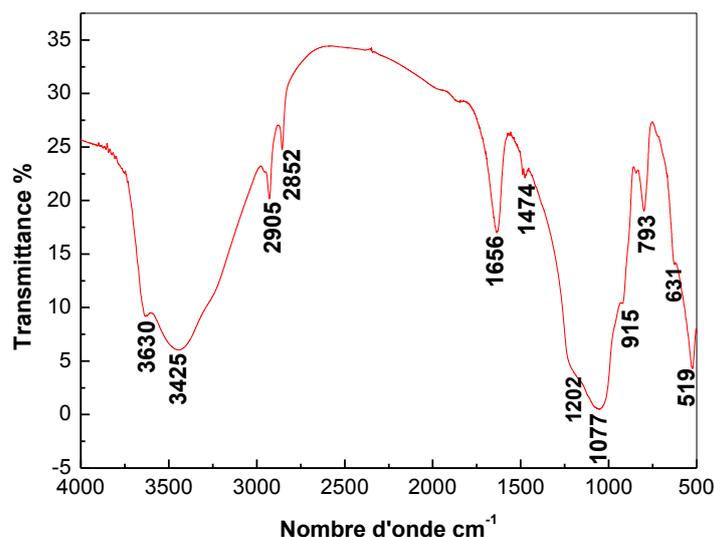


Figure 18 : Spectre IR de PCH-HCl

➤ L'apparition de deux bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium C16 des groupements CH_3 et CH_2 , ce qui montre l'efficacité de l'insertion du tensioactif. Les bandes situées à 2905 cm^{-1} correspondent au mode de vibration antisymétrique des liaisons CH_2 de ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et celle à 2852 cm^{-1} correspondent au mode de vibration symétrique des liaisons CH_2 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$).

C.2 Spectre IRTF de l'échantillon lavé à l' H_2O (PCH- H_2O)

➤ La bande située entre 3200 et 3800 cm^{-1} (3630 cm^{-1}) avec un pic intense et des épaulements vers 3630 et 3430 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à un atome d'aluminium ou à un atome magnésium, ou alors à deux atomes d'aluminium. Cette bande a considérablement diminué d'intensité. Ceci est dû à la présence du tensioactif qui rend le matériau très hydrophobe.

➤ La bande située à 2924 cm^{-1} correspond au mode de vibration antisymétrique des liaisons CH_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et celle à 2869 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique des liaisons CH_2 de ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$). L'apparition de ces deux bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium C16 des groupements CH_3 et CH_2 montrant l'insertion du tensioactif, ces deux bandes sont plus intenses que sur le spectre de la PCH-HCl. Ceci est dû au fait que la quantité de tensioactif est plus importante sur la PCH- H_2O que

sur la PCH-HCl car dans le cas du lavage à l'HCl, une partie du tensioactif est dissoute par l'HCl.

- La bande centrée à 1639 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets
- La bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1060 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

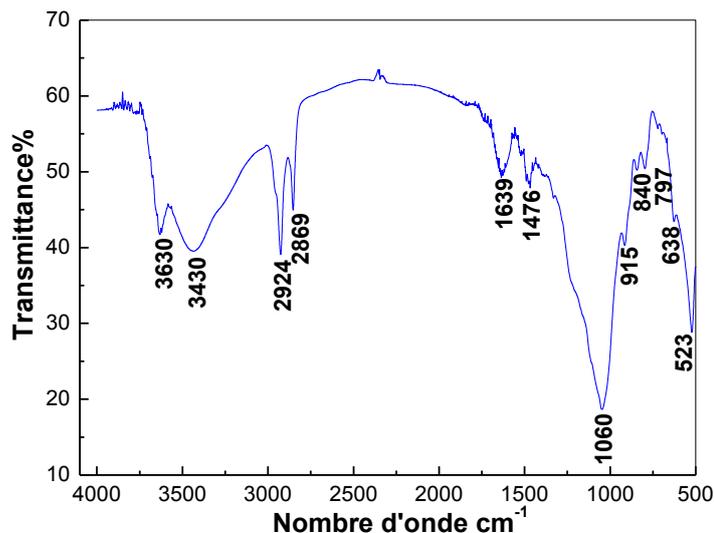


Figure 19 : Spectre IR de PCH-H₂O

C.3 Spectre IRTF de l'échantillon calciné (PCH-Cal)

- La bande 3449 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements NH du composé butylamine.
- la bande intense centrée vers 1621 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation due au mouvement de cisaillement de NH₂.
- La bande intense centrée vers 1041 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de C-N.
- La bande intense centrée vers 806 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de N-H.
- On voit sur ce spectre que l'ion alkylammonium a pratiquement disparue, l'intensité des bandes qui lui sont appropriées a fortement diminuée. Les tensioactifs se sont dégradés aux températures de calcination de l'argile (550°C).

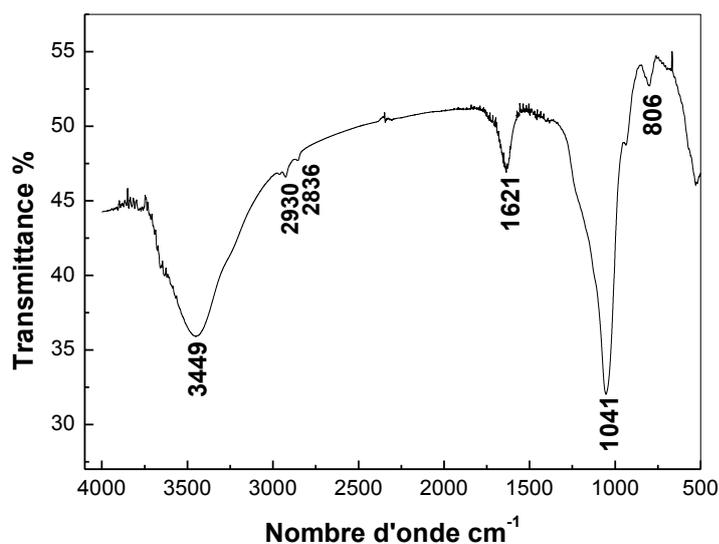


Figure 20 : Spectre IR de PCH-Cal

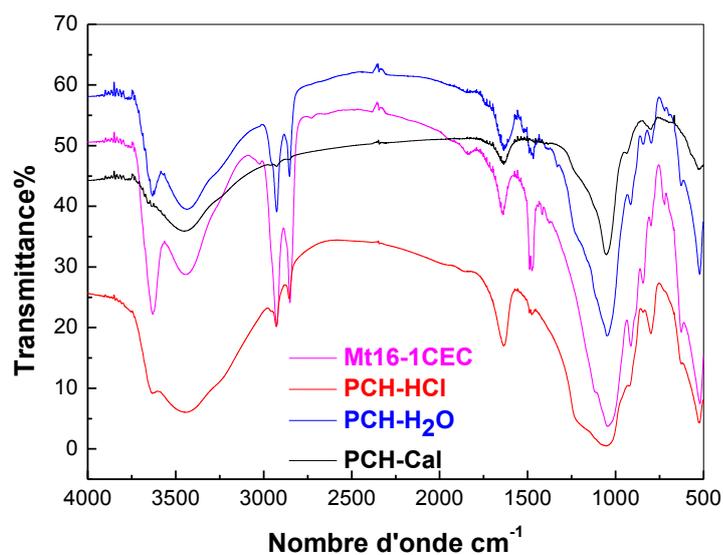


Figure 21 : Spectres IRTF superposés des échantillons des différents matériaux hétérostructurés et Mt16-1CEC

I.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de connaître les nouvelles propriétés acquises par les matériaux après les différents traitements subis, nous avons également caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X aux grand angles ($2^\circ < 2\theta < 80^\circ$).

La diffraction des rayons X aux angles variant de 2 à 80 degrés, pour tous les échantillons, a été menée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance Diffractometer qui opère à 40 kV et 30 mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$).

Toutes les valeurs des distances réticulaires données ont été calculées en utilisant la relation de Bragg $\lambda = 2 d \sin \theta$. Les diffractogrammes X de la **figure 22** permettent l'identification de plusieurs phases minérales cristallisées (**Damien, 2002**) à savoir :

- Quartz ($2\theta = 26.59$ et 73.07°);
- Illite ($2\theta = 35.09$ et 54.08°);

On retrouve, à quelques erreurs près les pics de diffraction caractéristiques de la montmorillonite, ils correspondent à des distances réticulaires de 4.45 Å, 3.16 Å, 2.53 Å, 1.50 Å. Ce dernier est un pic caractéristique et signature de la smectite dioctaédrique (**Le Pluart, 2002**).

A. Montmorillonite sodique (Mnt-Na)

La diffraction des rayons X aux angles variant de 2 à 80 degrés montre un premier pic à 2θ égal à 7.2° correspondant au d_{001} c'est-à-dire la distance caractérisant l'espace interfoliaire qui est de 12.2 Å. Le pic obtenu est bien défini témoignant d'une phase homogène et dense. Le reste du spectre montre les pics correspondants à une montmorillonite dioctaédrique et quelque impuretés notamment le quartz et l'illite.

D'après la littérature, toute montmorillonite possède une ou plusieurs couches d'eau adsorbées à la surface des feuillets et particulièrement pour la montmorillonite sodique car elle possède l'ion sodium facilement hydratatable (**Sposito et al., 1999**).

B. Les matériaux organophiles

Sur la **figure 22**, nous avons représenté les diagrammes de rayon X des matériaux organophiles Mt16-1CEC et Mt16-2CEC (en plus de la M0nt-Na). Nous observons que la

distance d_{001} caractérisant l'espace interfoliaire change considérablement lorsque on passe de la montmorillonite sodique à la montmorillonite intercalée par le surfactant C16.

La **figure 22** montre une augmentation du pic principal par rapport à celui de la Mnt-Na, alors que le reste de la structure n'est pas beaucoup affectée. Ce changement dans l'espace interfoliaire résulte de l'intercalation du C16 dans les galeries interfoliaires (**Onaly, 2007**). La nouvelle valeur du d_{001} calculée par l'équation de Bragg est de 22 et 28 Å respectivement pour Mt16-1CEC et Mt16-2CEC.

D'après des études bibliographiques; l'arrangement des cations organiques intercalés et l'espacement basal des argiles organophiles sont étroitement liés à la longueur et le nombre de la chaîne alkyle et la quantité de surfactant utilisée (**Heinz et al., 2007**). Généralement à partir de trois couches, les ions alkylammonium sont énergétiquement instables en raison de la répulsion électrique, les chaînes alkyles vont plutôt former une structure paraffinique. De plus la structure paraffinique conduit à un meilleur ajustement des ions alkylammonium à la surface des atomes d'oxygène donc une meilleure stabilité du matériau et aussi comme nous le verrons plus loin une meilleure adsorption du polluant (**Lagaly, 1986**).

Il est tout à fait clair que les résultats indiquent que le surfactant a bien été intercalé dans l'espace interlamellaire. Cette organophilisation de la montmorillonite se traduit par une organophilie croissante vis-à-vis des micropolluants organiques que nous allons étudier au cours de ce travail.

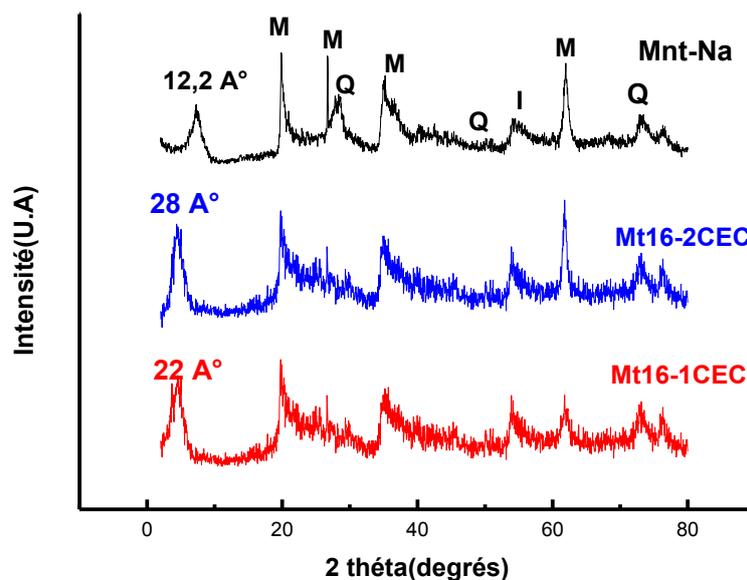


Figure 22 : Diffractogrammes de : Mnt-Na, Mt16-1CEC et Mt16-2CEC

M : Montmorillonite ; Q : Quartz ; I : Illite

I.5.4 Mesures texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons modifiés ont été réalisées dans un appareil BET au niveau de du laboratoire du département de chimie appliquée à l'université publique de Navarre en Espagne.

Les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 2h à 120°C. L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads} = f(P/P_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représenté par P/P_0 , P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote (N_2), et les mesures sont effectuées à 77 K.

Il existe de nombreuses théories de l'adsorption mais nous ne donnons ici que les théories directement utilisables pour la caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux (aire spécifique et distribution en taille des pores). Les méthodes qui ont été appliquées pour cette étude sont : la théorie BET (aire BET), t-plot de De boer (aire externe) , Gurvich (Volumes poreux) et BJH (distribution en taille des pores).

A. Méthode BET

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77K des échantillons organophiles, hétérostructurés et de la montmorillonite sodique sont représentées sur **les figures 24 et 25**.

On remarque que les isothermes d'adsorption désorption sont de type IV de la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deminget et Teller), reprise par l'UPAC en 1985, qui classe les isothermes d'adsorption physiques en 06 types (**Rouquerol et al**). Les boucles d'hystérésis sont souvent observées dans les adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. La caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores.

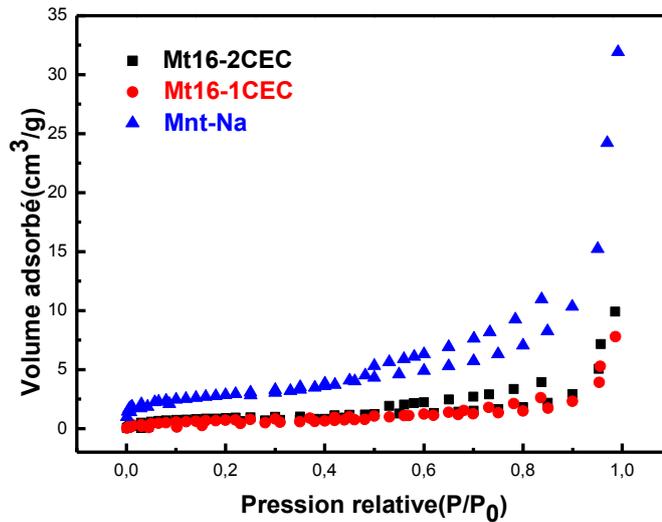


Figure 24 : Les isothermes d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique et des matériaux organophiles

La superposition des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux organophiles et celle de la montmorillonite sodique (**figure 24**) montre que pour $0 < P/P_0 < 0.45$, l'adsorption multimoléculaire et monomoléculaire sont réversibles. Après que l'adsorption multimoléculaire soit complète à $P/P_0 = 0.45$, la condensation capillaire commence et tous les mésopores se remplissent jusqu'à $P/P_0 = 0.96$. De l'azote liquide se forme à $P/P_0 = 1$ (**Linsen, 1970**). Dans l'intervalle $0.96 < P/P_0 < 1$, l'azote liquide à l'extérieur des mésopores s'évapore spontanément aussi longtemps que la pression relative due à la désorption soit suffisamment faible. Ce phénomène est aussi vrai pour l'azote liquide contenu dans les mésopores dans l'intervalle $0.45 < P/P_0 < 0.96$. La forme des mésopores dans un solide peut être cylindrique. La condensation capillaire commence d'abord dans les mésopores les plus étroits, tandis que l'évaporation capillaire commence dans les mésopores les plus grands. Cette différence est la principale cause de l'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption. L'étude texturale des montmorillonites organophiles Mt16-1CEC et Mt16-2CEC montre des surfaces BET très faibles par rapport à celle de leur précurseur Mnt-Na d'après le **tableau 12** et la **figure 24** montrent que la quantité d'azote désorbée dans les montmorillonites organophiles est plus faible que dans la montmorillonite sodique, montrant par-là que l'intercalation du

tensioactif dans les montmorillonites conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote N_2 ce qui donne de faibles valeurs des surfaces.

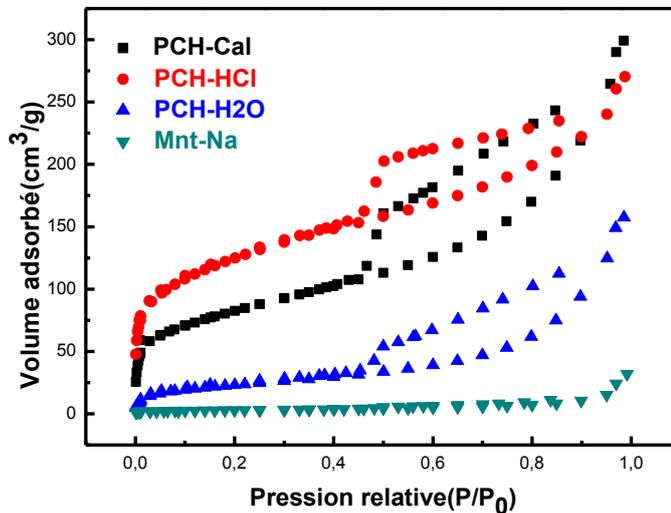


Figure 25 : Les isothermes d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique et des matériaux hétérostructurés

La superposition des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux hétérostructurés et celle de la montmorillonite sodique (**figure 25**) montre qu'elles sont de type IV avec une augmentation de la quantité du volume adsorbé à des pressions relatives dans le domaine de $P/P_0 < 0,02$ l'indicatif des micropores. La déviation vers le haut de la pression de 0,02 à 0,3 et la partie quasi linéaire située en pressions relatives approximatives de 0,05 à 0,25 sont une indication de mésopores ayant des tailles dans la petite zone de mésopores ou dans la région de super-micropores (entre 15 et 25 Å). Sur la base de ces caractéristiques, les PCHs sont les seuls matériaux qui combinent des micro et méso porosité. Ceci est confirmé par les valeurs des volumes poreux trouvés (**Schwanke, 2013**).

Il existe de nombreuses théories de l'adsorption mais nous ne donnons ici que les théories directement utilisables pour la caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux (aire spécifique et distribution en taille des pores).

B. Évaluation des aires spécifiques « a_{BET} »

L'aire spécifique d'un solide peut être estimée par la formule suivante :

$$a_{sp} (m^2 / g) = \frac{n_m^a}{m^s} \times N_A \times \sigma_m \times 10^{-20} \dots\dots\dots \text{Eq.17}$$

Où

m^s est la masse de l'adsorbant ;

N_A est la constante d'Avogadro (6.023 10²³) ;

n_m^a est le nombre de moles adsorbés à la monocouche ;

σ_m^{N₂} = 16.2A⁰² est la surface occupée par N₂ (16.2A⁰² par molécule d'azote)

C. Estimation des surfaces externes (t plot de De boer)

Les surfaces externes a(t) ont été déterminés par la méthode « t » de De boer. On construit les courbes 't' plot en représentant les quantités adsorbées en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t. L'épaisseur de la couche adsorbée est calculée en utilisant l'équation de Harkins et Jura en absence d'échantillon de référence non disponible. Dans le **tableau 12** figurent les surfaces externes des échantillons étudiés.

$$t (A^0) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p^0)} \right]^{0.5} \dots\dots\dots \text{Eq.18}$$

D. Étude des pores

Les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution. Traditionnellement, on distingue trois types de pores :

- a- Les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm.
- b- Les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm.
- c- Les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm.

D.1. Étude des micropores

Les micropores ont une grande importance car ils sont responsables des grandes surfaces et des propriétés des adsorbants.

D.2 Étude des mésopores et macropores

L'existence de mésopores ou macropores se détecte sur les isothermes d'adsorption par des hystérésis dont les causes ne sont pas toutes très claires. On peut observer que le remplissage (augmentation de la couche adsorbée sur les parois du pore) ne se passe pas comme la désorption (existence d'un ménisque sphérique).

D.3 Volume poreux total (règle de Gurvitch)

On considère la quantité adsorbée entre la pression relative P/P₀, où se termine la boucle d'adsorption et la valeur de P/P₀ = 0.99. Comme l'état adsorbé est liquide, le volume poreux est égal à :

$$V_p = \frac{a_{\max}(g/g)}{\rho(g/cm^3)} \text{ (Règle de Gurvitch)} \dots \dots \dots \text{ Eq.19}$$

Où : V_p est le volume total des pores ;

ρ est la masse volumique du liquide (ρ=0.809 g/cm³) ;

Souvent on prend a_{max} pour P/P₀ = 0.95. Cette règle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée.

D.4 Distribution de rayon des pores

Le calcul a été effectué automatiquement à partir des isothermes. Il existe différentes méthodes ; parmi ces méthodes, la méthode BJH a été appliquée dans ce travail. On utilise les courbes de désorption (pores en lamelles).

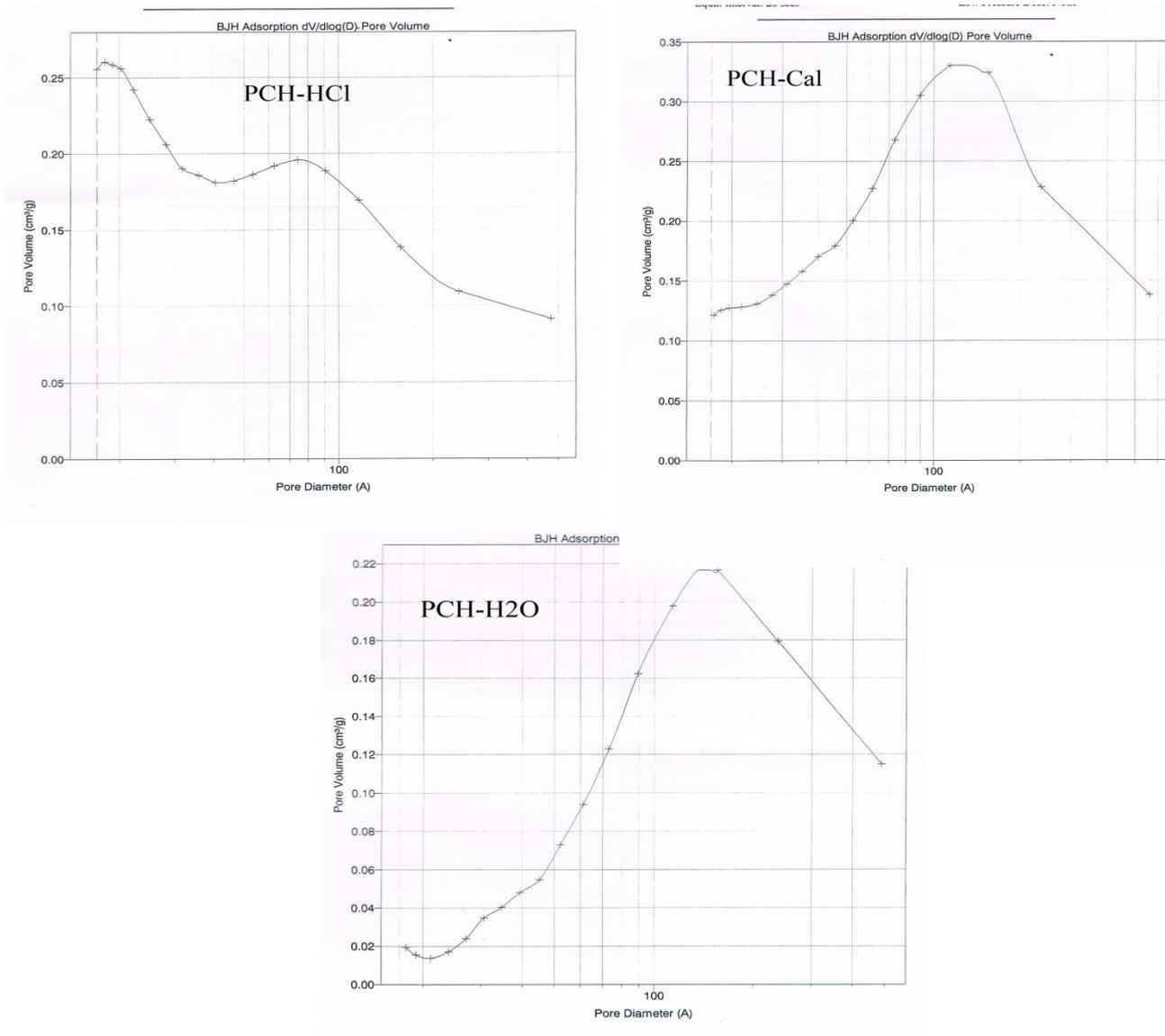
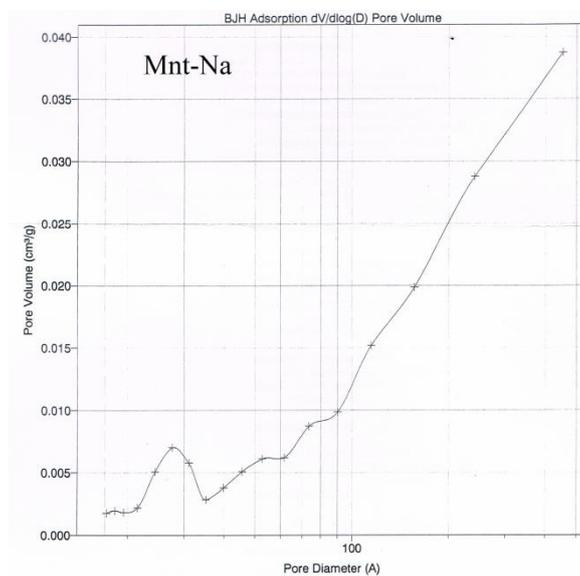


Figure 26 : Distribution des tailles des pores des matériaux hétérostructurés « PCHs »



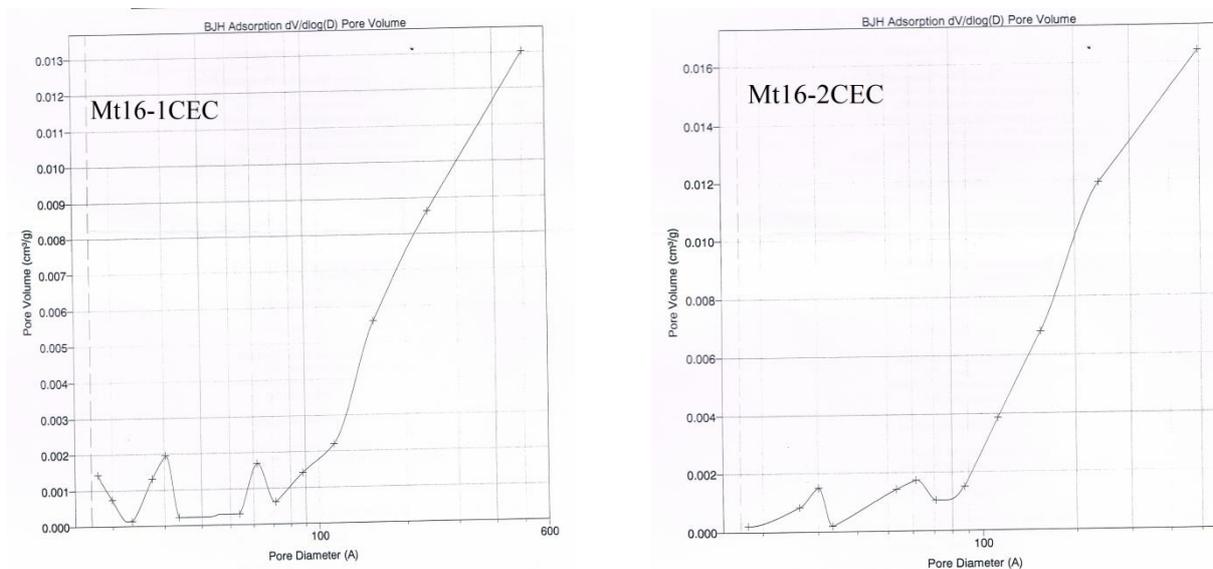


Figure 27 : Distribution des tailles des pores des matériaux organophiles

E. Résultats et discussion

Tous les résultats sont consignés dans le **tableau 12** dans lequel nous avons consigné les paramètres de texture des échantillons organophiles et hétérostructurés : la nature de l'échantillon, la surface BET (a_{BET} (m^2/g)), la surface externe (m^2/g), la surface interne (m^2/g), le volume poreux total (cm^3/g), volume des micropores (cm^3/g) et le volume des mésopores (cm^3/g), le pourcentage du volume microporeux et mésoporeux.

D'après ce tableau, on voit que la surface spécifique de la Mnt-Na passe de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ à 85 , 297 et $448 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour la PCH- H_2O , PCH-Cal et PCH-HCl. On voit également que les volumes poreux (mésopores) diminuent de la sodique aux organophiles (de 0.049 à 0.012 et 0.015), il augmente de dix fois pour les matériaux hétérostructurés : de 0.049 pour la sodique à 0.093 ; 0.230 et 0.244 respectivement pour la PCH-Cal, PCH-HCl et PCH- H_2O . D'après les graphes (**figure 26**), le diamètre des pores des hétérostructures est compris entre 80 et 150 \AA montrant que ces matériaux sont mésoporeux. La PCH-HCl montre également une microposité avec une distribution de diamètre autour de $15\text{-}20 \text{ \AA}$.

La figure 27 donne le diamètre des pores des matériaux organophiles. Cette figure montre une distribution bimodale à 30 et 50 \AA .

Tableau 12 : Données expérimentales des études texturales des échantillons étudiés

<i>Echantillon</i>	<i>Mnt-Na</i>	<i>Mt16-1CEC</i>	<i>Mt16-2CEC</i>	<i>PCH-H2O</i>	<i>PCH-HCl</i>	<i>PCH-Cal</i>
a_{BET}(m²/g)	10	3	3	85	448	297
a_{ext}(m²/g)	9	1	1	81	110	213
a_{int}(m²/g)	1	2	2	4	338	84
V_{pT} (cm³/g)	0.049	0.012	0.015	0.244	0.418	0.463
V_{micro} (cm³/g)	0	0	0	0	0.198	0.370
V_{més} (cm³/g)	0.049	0.012	0.015	0.244	0.230	0.093
% V_{micro}	0%	0%	0%	0%	81.1%	79.9%
% V_{més}	100%	100%	100%	100%	18.1%	20.1%
Diamètre moyen (4V/A) A°	194	173	187	114	37	62

Chapitre II
Etude de l'élimination de
l'acide benzoïque et de
l'acide salicylique

II.1 Introduction

L'adsorption des molécules organiques sur un adsorbant dépend de divers facteurs comme le pH de la solution, la concentration initiale de la molécule étudiée, le temps de contact, les concentrations de sels et métaux présents dans le milieu, la température, notamment la quantité et la structure de l'adsorbant utilisé.

Dans notre présent travail, on a étudié l'influence de ces facteurs sur l'adsorption de l'acide benzoïque et l'acide salicylique sur les matériaux organophiles et hétérostructurés précédemment préparés. L'étude a été menée en réacteur discontinu (système batch).

II.2 Cinétiques d'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur les matériaux préparés

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées des acides benzoïque et salicylique depuis leur mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, dans des erlens de 100 ml agités sur des plaques d'agitation avec une vitesse 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à intervalles de temps bien définis de 2 min jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La densité optique de la concentration des acides a été déterminée par spectrométrie UV Visible en utilisant un Spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 UV vis à une longueur d'onde de 227 et 297 nm respectivement pour l'acide benzoïque et l'acide salicylique.

La quantité de l'adsorbat exprimée en moles ou mg, fixé sur un gramme de matériau, est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \dots\dots\dots Eq.25$$

Où les paramètres représentent :

q_{ads} (mg/g) est quantité de l'adsorbat par unité de masse en un temps t pour la cinétique, et pour un temps d'équilibre pour les isothermes ;

C_0 (mg/L) est la concentration initiale de la solution de l'adsorbat ;

C_e (mg/L) est la concentration résiduelles de la solution de l'adsorbat à l'équilibre;

V (L) est le volume de la solution de l'adsorbat ;

m (g) est la masse de l'adsorbant ;

On peut également donner les quantités adsorbées en « R% » qui est le rendement d'élimination des adsorbats, par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.26}$$

Où :

R (%) est le pourcentage de la quantité d'adsorbat fixée ;

C₀ (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbat;

C_e (mg/L) est la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

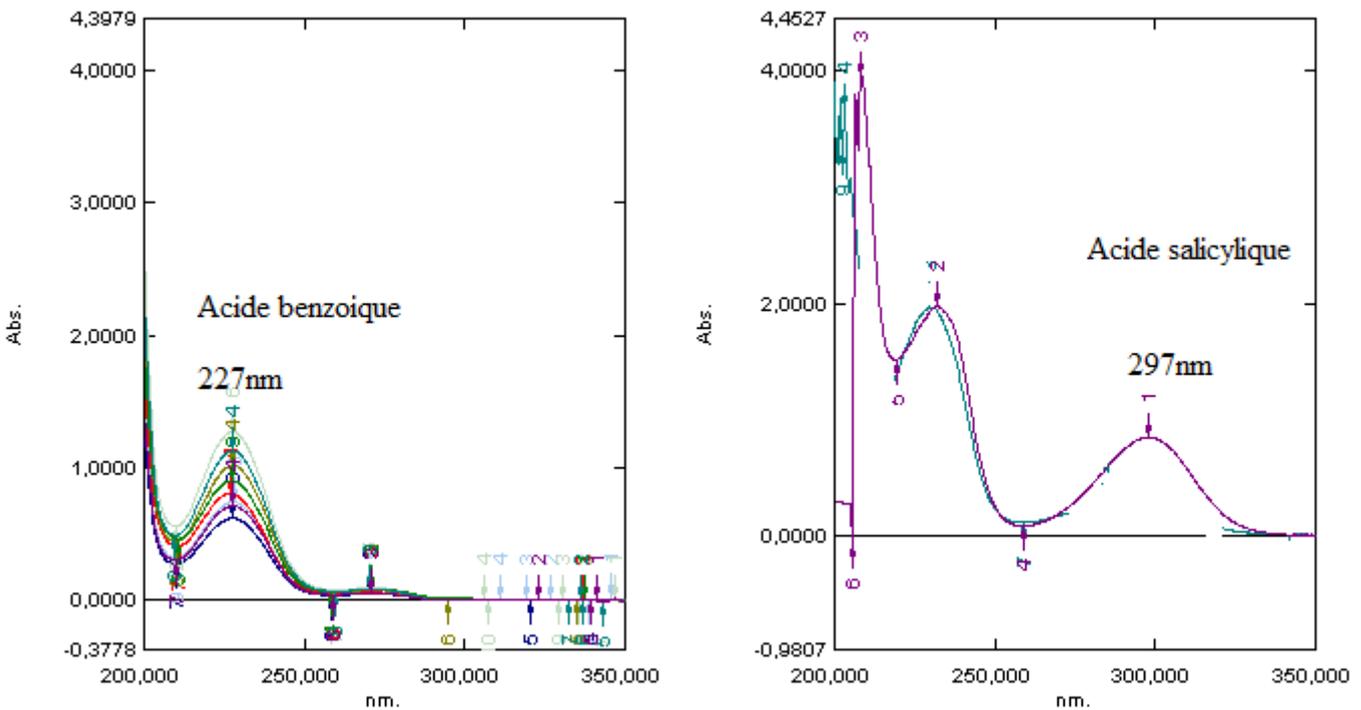


Figure 28 : Bandes d'absorption caractéristiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

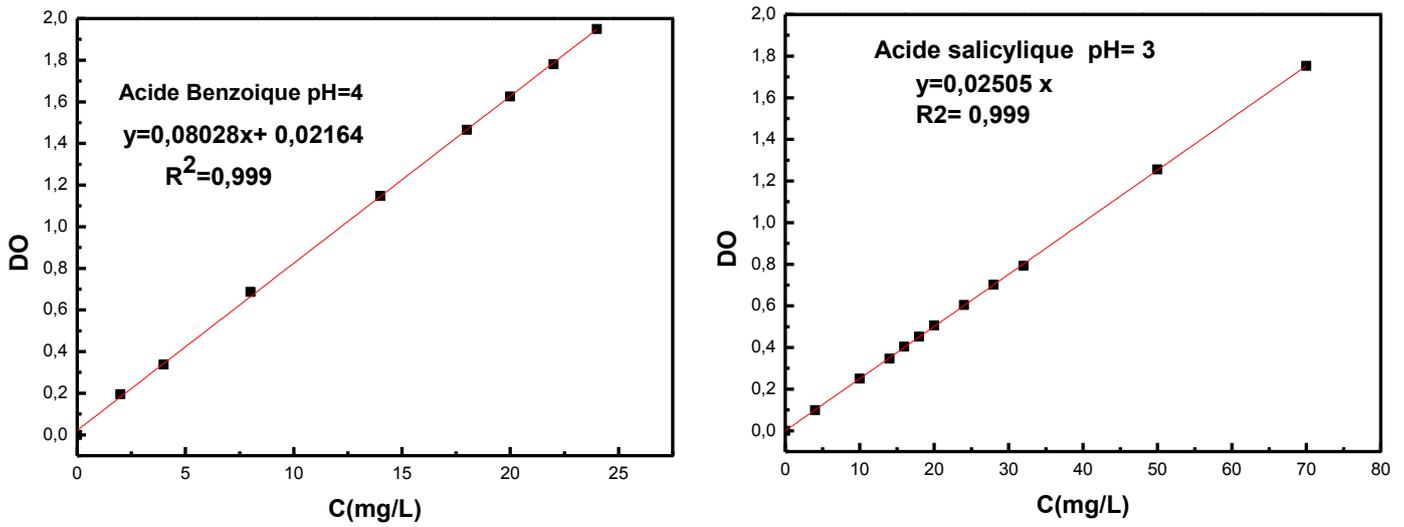


Figure 29 : Courbes d'étalonnage de l'acide benzoïque à pH 4 et de l'acide salicylique à pH 3

II.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

Le pH initial est un paramètre très important sur l'adsorption : Il peut changer :

- 1) la charge de la surface de l'adsorbant,
- 2) le degré de l'ionisation de l'adsorbat et
- 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Nandi et al., 2009)

L'effet du pH de la solution sur l'élimination de l'acide benzoïque et salicylique a été étudié pour une concentration de 50 mg/L et une masse d'argile de 20 mg, le maximum d'adsorption d'après la figure 30, se situe à pH 4 pour l'acide benzoïque et à pH 3 pour l'acide salicylique.

Les deux acides sont considérés comme acides faibles et leur dissociation peut être schématisée comme suit : $HA \Leftrightarrow A^- + H^+$ Eq.27

La constante d'acidité K_a s'écrit :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \dots\dots\dots Eq.28$$

$$\ln K_a = \ln[H^+] + \ln[A^-] - \ln[HA] \dots\dots\dots Eq.29$$

$$-\ln K_a = -\ln[H^+] - \ln[A^-] + \ln[HA] \dots\dots\dots Eq.30$$

$$pK_a = pH + \ln \frac{[HA]}{[A^-]} \dots\dots\dots Eq.31$$

$$pH = pK_a + \ln \frac{[A^-]}{[HA]} \dots\dots\dots Eq.32$$

- ❖ donc pour des pH inférieurs au pKa, c'est la fraction moléculaire qui domine (pH < pKa ⇒ [HA] > [A⁻])
- ❖ pour des pH supérieurs au pKa, la fraction phénolate qui domine (pH > pKa ⇒ [A⁻] > [HA]).

A. Le comportement des deux acides en solution aqueuse

1- L'acide Benzoïque :

- Le pKa de l'acide Benzoïque est de 4.2 donc à pH < 4 la fraction moléculaire est dominante. A pH > 4.2 c'est la fraction phénolate qui domine.

2- L'acide Salicylique :

- * Le pKa₁ de l'acide salicylique (du groupement phénolique) est de 2.81 donc pour les pH supérieurs à 2.81, la fraction phénolate est dominante.
- * Le pKa₂ de l'acide salicylique (du groupement carboxylique) est de 13.4. Ce groupement est très stable pour un pH < 13.4. La forme phénolate sera celle qui est induite uniquement par le groupement OH.

B. Le comportement des supports avec le pH de la solution

Nos supports ont deux comportements selon la valeur du pH. En milieu acide (pH inférieur au pH_{PZC}), nos supports sont chargés positivement, en milieu basique (pH supérieur au pH_{PZC}), nos supports sont chargés négativement selon les équations suivantes :



Dans un milieu neutre ils sont sous forme : SOH . Donc les espèces qui sont susceptibles d'exister à la surface sont : $[SOH, SOH_2^+, SO^-]$

- Pour $pH < 6$ et $pH < p_{H_{PZC}}$ (6 et 7) les deux supports Mt16-1CEC et Mt16-2CEC sont chargés positivement.
- Pour $pH < 4$ et $pH < p_{H_{PZC}}$ (4 et 6) les trois supports PCH-HCl, PCH-Cal et PCH-H₂O sont chargés positivement.

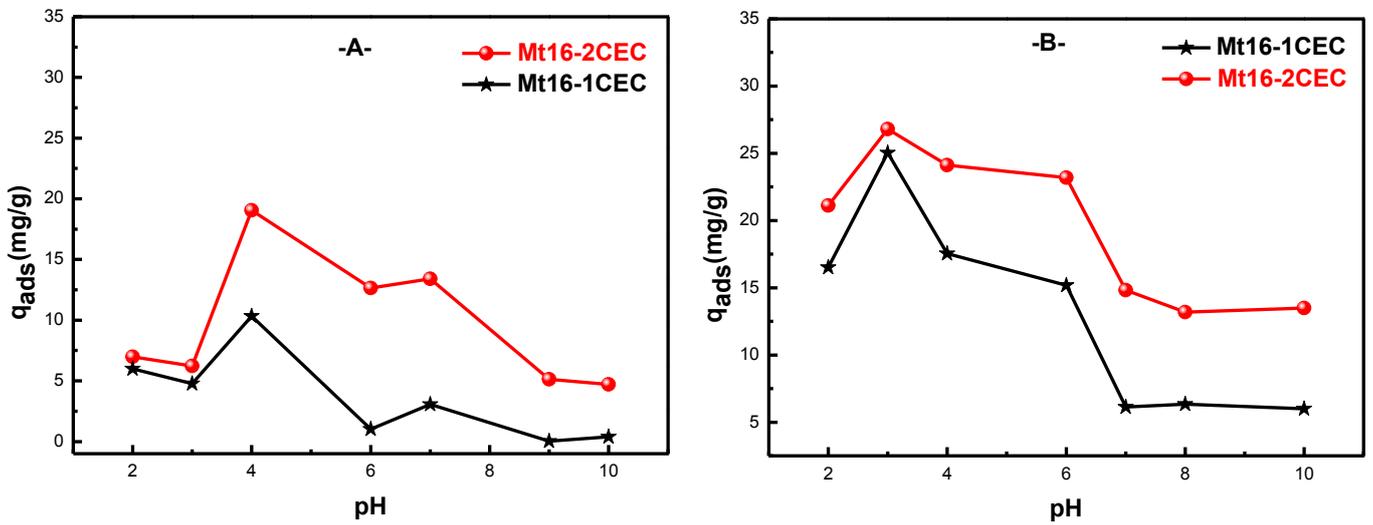


Figure 30 : effet du pH de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur les matériaux organophiles (m = 20 mg, V = 20 mL, T = 25 ± 1 °C, Vit = 250 tr/min).

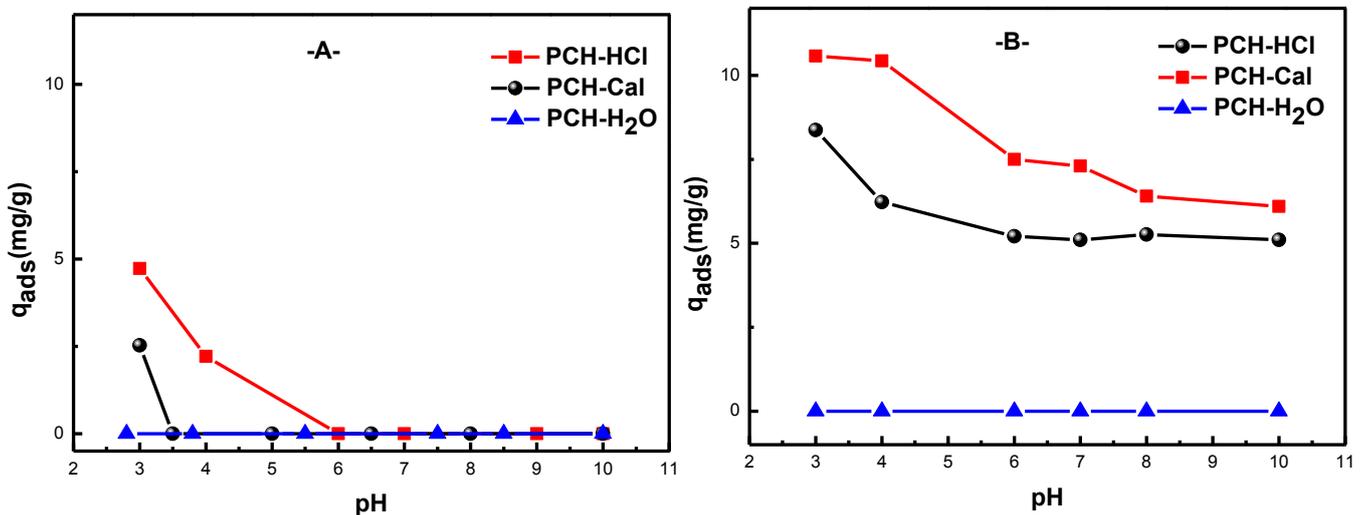


Figure 31 : effet du pH de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur les matériaux hétérostructurés ($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, $T = 25 \pm 1$ °C, $V_{it} = 250$ tr/min).

1. Comportement acides-matériaux organophiles

Comme l'acide benzoïque dans le domaine de $\text{pH} < 4.2$ est sous forme moléculaire, l'adsorption se fait alors par interaction hydrophobe-hydrophobe entre les supports organophiles et la forme moléculaire de l'acide d'une part et d'autre part par des interactions dispersives dues à la liaison π délocalisée du cycle benzénique. Au-delà du $\text{pH} > 4.2$, le support est toujours chargé positivement, la fraction phénolate devient de plus en plus grande, entre autre la solution comporte de plus en plus de OH^- , donc il se peut qu'il est compétitivité d'adsorption entre les ions OH^- de la solution et des ions phénolates. Alors l'adsorption diminue progressivement avec le pH jusqu'à ce que le support soit chargé négativement au-delà de pH 7. Dans ce cas, l'adsorption diminue plus vite car en plus de la compétition des anions à l'adsorption, il y a répulsion entre les phénolates et le support

L'acide salicylique dans le domaine de $\text{pH} < 2.81$ est sous forme moléculaire, comme pour l'acide benzoïque, l'adsorption se fait alors par interaction hydrophobe-hydrophobe entre les supports organophiles et la forme moléculaire de l'acide d'une part et d'autre part par des interactions dispersives dues à la liaison π délocalisée du cycle benzénique. Au-delà du $\text{pH} > 2.81$, le support est toujours chargé positivement, la fraction phénolate devient de plus en plus grande. Dans ce cas-là, la fraction moléculaire (minoritaire) continue à s'adsorber, de plus la fraction phénolate s'adsorbe également par interaction électrostatique de Van Der Waals entre le support qui est toujours positif et les anions phénolates. Au fur et à mesure que le pH augmente, l'adsorption diminue car la solution comporte de plus en plus de OH^- , donc il se peut qu'il est compétitivité d'adsorption entre les ions OH^- de la solution et des ions phénolates. L'adsorption diminue progressivement avec le pH jusqu'à ce que le support soit chargé négativement au-delà de pH 7. Dans ce cas, l'adsorption diminue plus vite car en plus de la compétition des anions à l'adsorption, il y a répulsion entre les phénolates et le support

Les quantités adsorbées à pH 4 et 3 sur la Mt16-1CEC sont égales à 11 et 25 mg/g pour l'acide benzoïque et l'acide salicylique respectivement, les quantités adsorbées pour les mêmes pH de ces deux acides passent à 19 et 27 mg/g sur la montmorillonite organophile à 2CEC. Donc l'ajout du tensioactif dans la montmorillonite améliore sa capacité d'adsorption.

Ce qui pourrait expliquer la différence d'adsorption des deux acides est que dans le cas de l'acide salicylique les deux formes moléculaire et anionique peuvent s'adsorber

simultanément puisqu'à $2.81 < \text{pH} < 4$ le support est toujours positif et les anions provenant de l'acide salicylique sont dominants, ce qui n'est pas le cas pour l'acide benzoïque.

2. Comportement acides-matériaux hétérostructurés

Comme nous l'avons déjà vu l'acide benzoïque dans le domaine de $\text{pH} < 4$ est sous forme moléculaire, l'adsorption se fait par des interactions dispersives dues à la liaison π délocalisée du cycle benzénique. Au-delà du $\text{pH} > 4$, les supports PCH-HCl et PCH-Cal sont chargés négativement, la fraction phénolate devient de plus en plus grande, dans ce cas, l'adsorption diminue car il y a répulsion entre les phénolates et le support. De plus l'adsorption de l'acide benzoïque sur les PCHs est très faible comparée à celle des organophiles.

Pour l'acide salicylique la légère adsorption observée sur la PCH-HCl et PCH-Cal à $\text{pH} 3$ est due à des interactions dispersives et électrostatiques entre les supports chargés positivement et les anions provenant de la dissociation de l'acide. Après le $\text{pH} 3$, l'adsorption diminue fortement dû aux répulsions entre la charge négative des supports et les anions. Quant à la PCH-H₂O, il n'y a aucune adsorption, car il semble que le support reste neutre quel que soit le pH de la solution

II.2.2 Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur les matériaux organophiles

La cinétique d'adsorption nous renseigne sur la vitesse à laquelle l'adsorbat est éliminé et le mécanisme. Elle représente une étude importante pour le processus d'adsorption. Elle permet de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption.

Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique, pour les concentrations initiales suivantes 10, 20, 50 et 100 mg/L pour l'acide benzoïque et 10, 30, 50 et 100 mg/L pour l'acide salicylique.

L'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque en fonction de la concentration initiale et du temps de contact sur la Mt16-1CEC et Mt16-2CEC est présentée sur la **figure 32**

(A) et (B). L'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide salicylique est présentée sur la figure 33 (A) et (B).

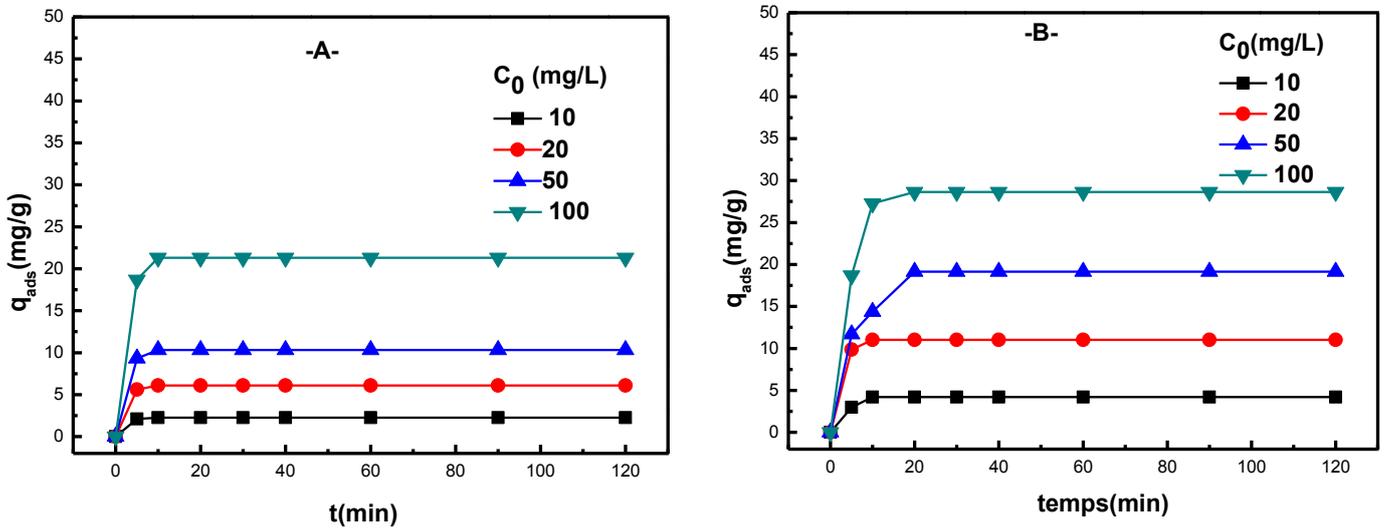


Figure 32 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur la Mt16-1CEC (A) et Mt16-2CEC(B)
($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, $T = 25 \pm 1$ °C, $pH = 4$, $Vit = 250$ tr/min)

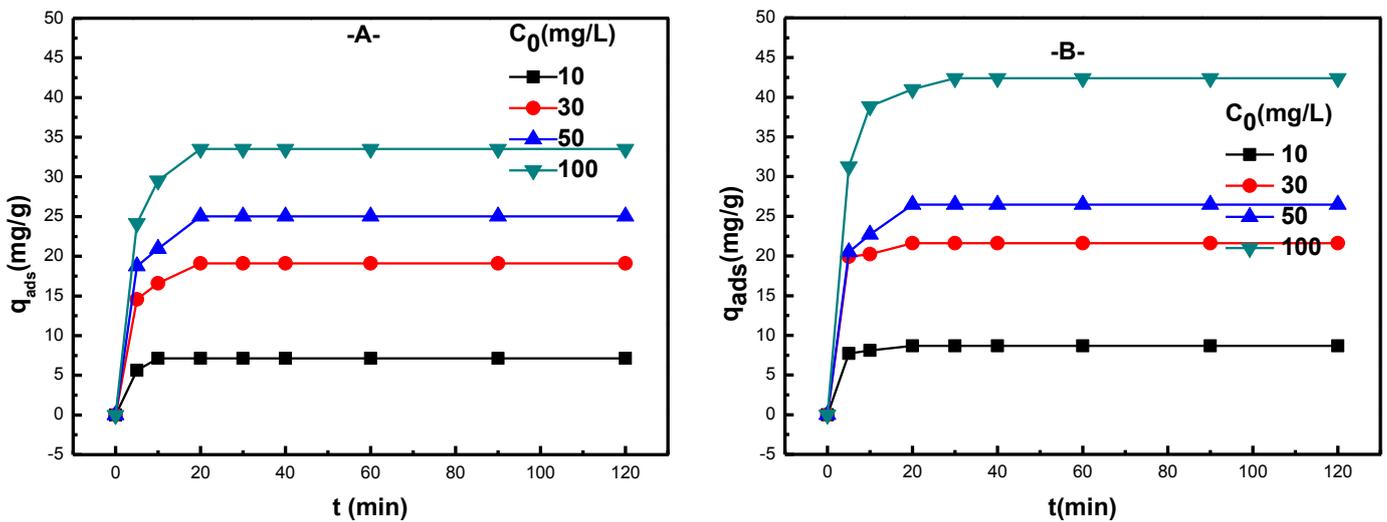


Figure 33 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide salicylique sur la Mt16-1CEC (A) et Mt16-2CEC (B)
($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, $T = 25 \pm 1$ °C, $pH = 3$, $Vit = 250$ tr/min)

Les courbes obtenues montrent que lorsque la concentration initiale de la solution augmente, la quantité adsorbée augmente aussi. D'après l'allure des courbes, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre les deux acides et les supports étudiés. L'adsorption est très rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 10 et 20 min respectivement pour les faibles et fortes concentrations pour l'acide benzoïque. Pour l'acide salicylique, l'adsorption est un peu plus lente. L'équilibre est atteint au bout de 20 et 30 min respectivement pour les faibles et fortes concentrations. On remarque également que la vitesse d'adsorption diminue lorsque la concentration initiale augmente, car la force motrice des molécules diminue.

Pour les premières minutes, l'existence de nombreux sites libres sur la surface de l'adsorbant permet une fixation rapide des molécules d'adsorbat. Cette étape est suivie d'une diffusion vers des sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites seront occupés.

On remarque aussi que la Mt16-2CEC adsorbe nettement mieux que la Mt16-1CEC, par exemple la quantité adsorbée de l'acide benzoïque passe de 2.26 mg/g à 4.22 mg/g pour une concentration initiale $C_0 = 10$ mg/L et passe de 21.3 mg/g à 28.64 mg/g pour $C_0 = 100$ mg/L.

Pour l'acide salicylique, les quantités adsorbées sur les deux supports sont pratiquement proches et cela pour les faibles et fortes concentrations car on passe de 7.14 mg/g à 9.0 mg/g pour $C_0 = 10$ mg/L et de 33.5 mg/g à 42.5 mg/g pour $C_0 = 100$ mg/L.

II.2.3 Etude du mécanisme d'adsorption des deux acides sur les matériaux

Il est très important de connaître la vitesse et le mécanisme par lequel le polluant est éliminé par les matériaux. Pour cela, trois modèles de cinétique ont été appliqués afin d'évaluer les paramètres d'adsorption. Les modèles appliqués sont :

- Le modèle de pseudo-premier-ordre
- Le modèle de pseudo-second-ordre
- Le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Le rapprochement des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesuré par les coefficients de corrélation R^2 donnés par le tracé des différents modèles. Les résultats obtenus sont donnés dans les **tableaux 13, 14 et 15** Les modèles de cinétique sont donnés sur les **figures 34, 35 et 36**. Nous proposons quelques-uns pour l'illustration.

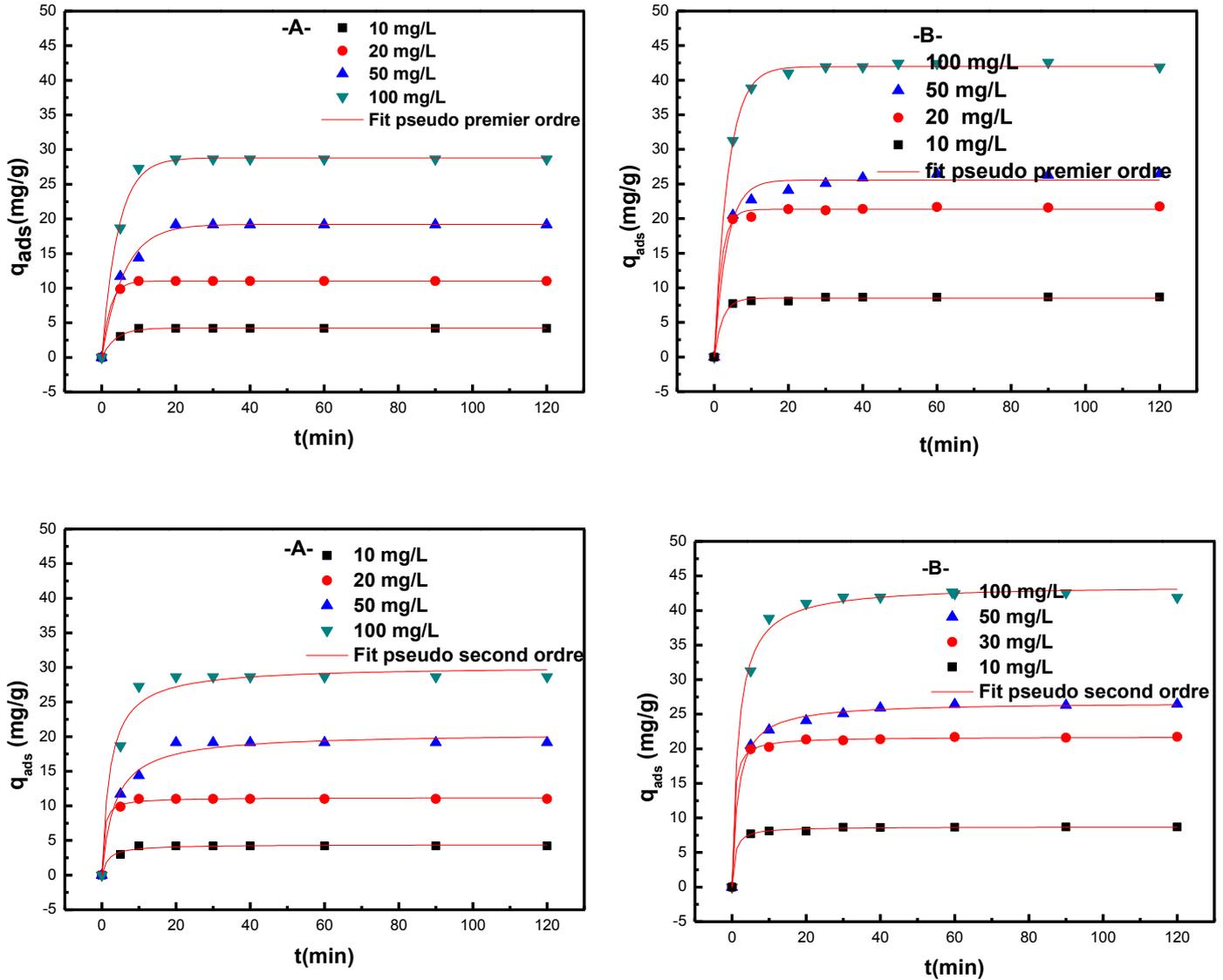


Figure 34 : Représentation graphique des modèles non linéaires de la cinétique d'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur la Mt16-2CEC en fonction de la concentration initiale

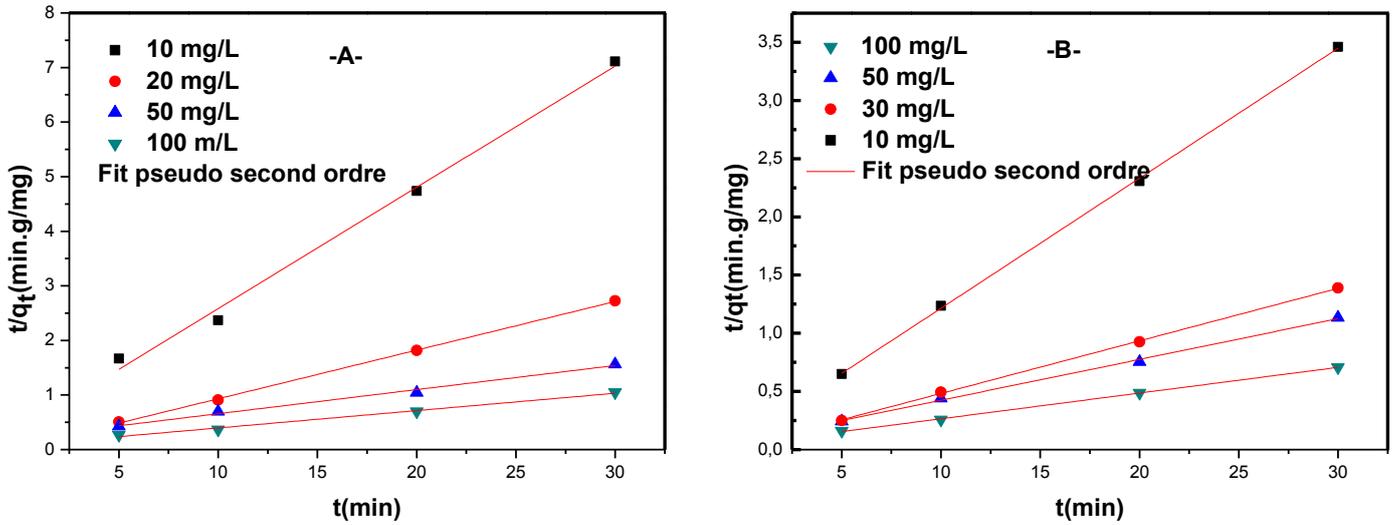


Figure 35 : représentation graphique du modèle de pseudo second ordre linéaire de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur la Mt16-2CEC

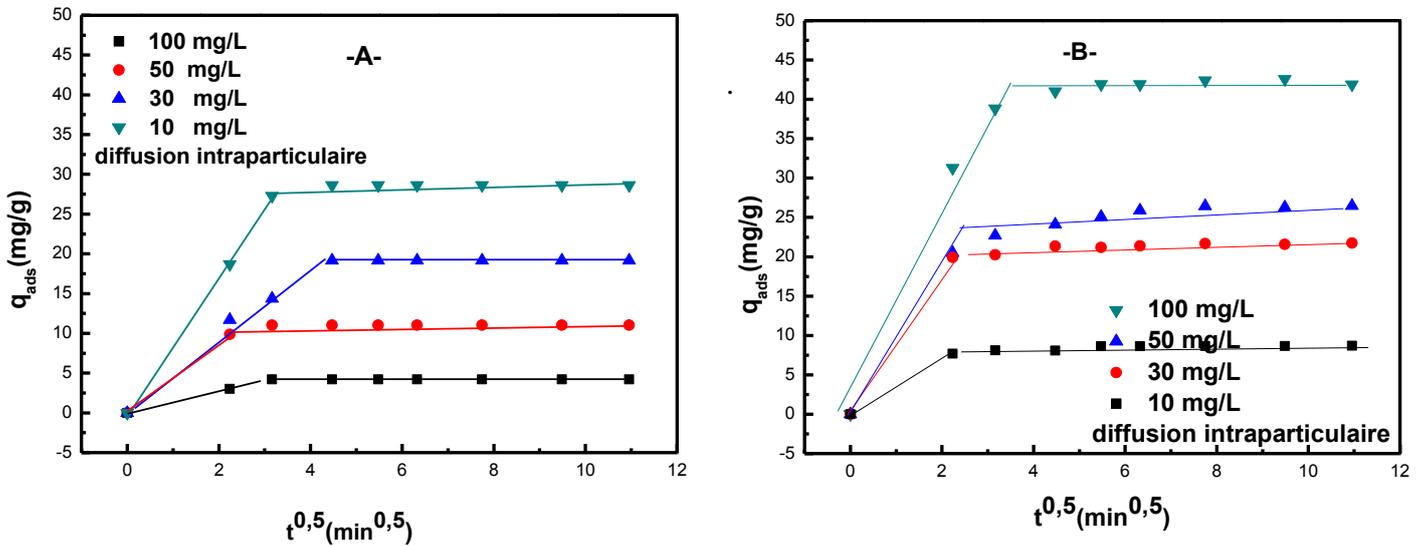


Figure 36 : représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) et sur la Mt16-2CEC

On interprète les résultats avec le modèle non linéaire ou linéaire puisque les résultats obtenus avec les deux modèles sont similaires. D'après les résultats donnés dans les tableaux 13 et 14, on voit que les deux modèles du pseudo-premier ordre et le modèle de

pseudo-second ordre s'appliquent tous les deux pour l'acide benzoïque et pour l'acide salicylique avec $R^2 > 0.99$ et la valeur de q_e trouvée par ces modèles est très proche de la valeur expérimentale. On voit aussi qu'il y a une diffusion intraparticulaire mais ce n'est l'étape dominante dans le processus, elle peut intervenir en même temps en cinétique du premier ou second ordre.

II.2.4 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

La masse de l'adsorbant est un paramètre important dans la détermination de la capacité d'adsorption. L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en faisant varier la masse de 10 à 300 mg pour un volume de solution de 20 mL ce qui donne des concentrations en adsorbant allant de 0.5 g/L jusqu'à 10 et 15 g/L pour la Mt16-2CEC et Mt16-1CEC respectivement avec une concentration initiale de 50 mg/L pour l'acide salicylique à pH 3 et 20 mg/L pour l'acide benzoïque à pH 4. Les résultats de l'effet de la masse sont donnés sur les figures 37 et 38.

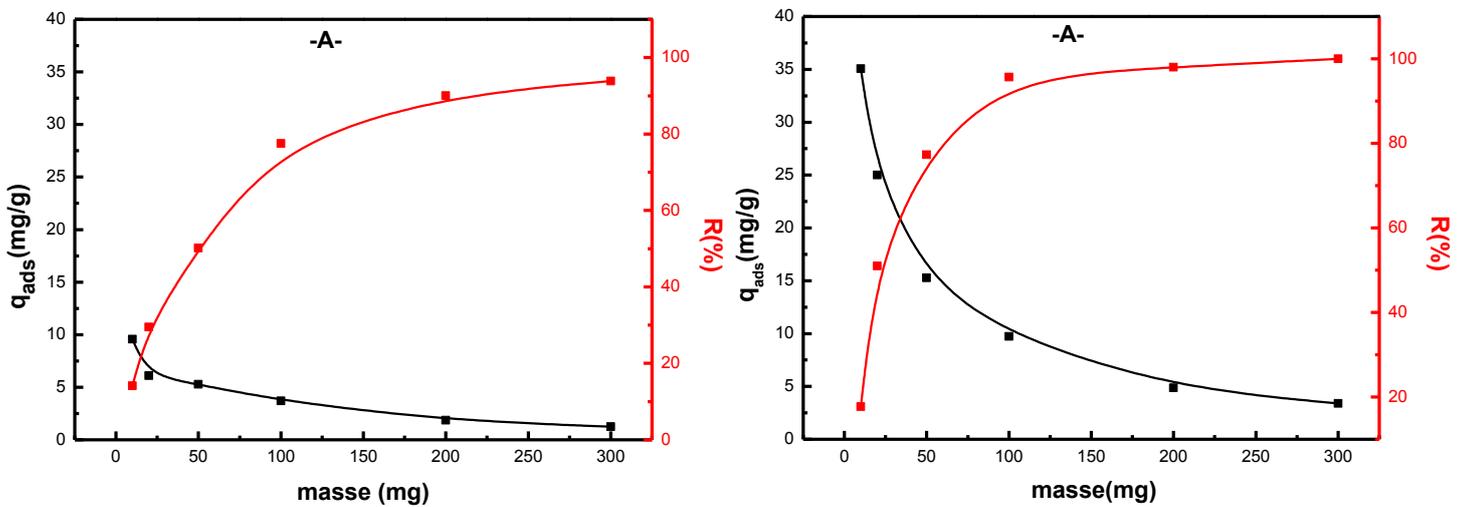


Figure 37 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur Mt16-1CEC

($V = 20$ mL ; $C_{AB} = 20$ mg/L ; $C_{AS} = 50$ mg/L ; $T = 25 \pm 1$ °C, vit. $A_{git} = 250$ tr/min)

Tableau 13: Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'acide benzoïque sur les deux argiles organophiles en fonction de la concentration initiale (pH = 4, T = 298K, m = 20mg, V = 20mL, Vit_{ag}=250tr/min)

Acide benzoïque		C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre			
				K ₁ (min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg min)	q _{e,cal} (mg/g)	h	R ²
Fit Linéaire	Mt16-1CEC	10	2.26	0.542	2.30	0.999	0.057	6.30	2.29	0.999
		20	6.1	0.500	6.09	0.999	0.033	13.6	6.20	0.998
		50	10.33	0.460	10.32	0.999	0.028	19.2	10.60	0.998
		100	21.3	0.619	21.28	0.999	0.024	30.3	22.22	0.998
	Mt16-2CEC	10	4.22	0.248	4.21	0.999	0.390	4.25	9.1	0.999
		20	11.02	0.453	11.01	0.999	0.540	11.11	72.2	0.999
		50	19.16	0.138	17.33	0.917	0.027	19.60	64.8	0.998
		100	28.64	0.215	33.42	0.939	0.036	29.41	83.2	0.999
Fit Non- linéaire	Mt16-1CEC	10	2.26	0.537	2.25	0.999	0.066	2.27	34.6	0.999
		20	6.1	0.500	6.10	0.999	0.058	6.17	149.1	0.998
		50	10.33	0.468	10.34	0.999	0.030	10.47	161.2	0.997
		100	21.3	0.421	21.33	0.999	0.035	21.68	302.7	0.996
	Mt16-2CEC	10	4.22	0.320	4.24	0.993	0.089	4.73	1.99	0.997
		20	11.02	0.265	11.03	0.999	0.124	11.47	16.17	0.997
		50	19.16	0.247	19.21	0.991	0.008	22.89	4.18	0.990
		100	28.64	0.243	28.80	0.995	0.009	32.93	9.76	0.980

Tableau 14 : Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'acide salicylique sur les deux argiles organophiles en fonction de la concentration initiale (pH = 3, T = 298 K, m = 20mg, V = 20 mL, Vit_{ag}=250 tr/min)

Acide salicylique		C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre			
				K ₁ (min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg min)	q _{e,cal} (mg/g)	h	R ²
Fit Linéaire	Mt16-1CEC	10	7.14	0.309	7.09	--	0.088	7.75	5.28	0.989
		30	19.12	0.202	16.60	0.891	0.017	21.73	8.02	0.996
		50	25.04	0.181	21.32	0.931	0.011	29.41	9.51	0.990
		100	33.53	0.212	31.18	0.974	0.0009	38.61	14.16	0.999
	Mt16-2CEC	10	8.67	0.115	3.60	0.386	0.100	9.36	8.78	0.999
		30	21.67	0.179	10.57	0.757	0.088	17.20	26.24	0.999
		50	26.46	0.109	15.98	0.702	0.075	24.29	44.60	0.999
		100	41.90	0.189	30.96	0.937	0.110	44.36	21.54	0.999
Fit Non- linéaire	Mt16-1CEC	10	7.14	0.320	7.16	0.998	0.017	3.36	6.35	0.987
		30	19.12	0.265	19.04	0.994	0.029	19.82	11.39	0.995
		50	25.04	0.247	24.91	0.990	0.017	26.03	12.87	0.992
		100	33.53	0.243	33.49	0.993	0.014	35.00	17.64	0.993
	Mt16-2CEC	10	8.67	0.452	8.51	0.992	0.160	8.71	1.99	0.997
		30	21.67	0.519	21.34	0.996	0.084	21.83	16.17	0.999
		50	26.46	0.294	25.58	0.985	0.022	26.76	4.18	0.998
		100	41.90	0.269	41.97	0.999	0.013	43.86	9.76	0.996

Tableau 15 : Résultats du modèles de la diffusion intraparticulaire de la cinétique de l'adsorption de l'acide salicylique et l'acide benzoïque sur les deux argiles oranophiles en fonction de la concentration initiale ($pH_{AB} = 3$, $pH_{AS}=3$, $T = 298K$, $m = 20mg$, $V = 20mL$, $Vit_{ag}=250tr/min$)

Polluant	Echantillon	Diffusion intraparticulaire						
		C_0 (mg/l)	Première étape			Deuxième étape		
			K_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C_i (mg/g)	R^2	K_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C_i (mg/g)	R^2
Acide Benzoïque	Mt16-1CEC	10	0.35	0.52	0.999	2.23	0.002	--
		20	0.92	1.42	0.999	6.10	4.96	--
		50	1.53	2.41	0.999	10.33	--	--
		100	2.99	4.99	0.999	21.30	--	--
	Mt16-2CEC	10	1.004	0.38	0.855	3.65	0.38	0.925
		20	2.57	1.61	0.738	4.67	0.28	0.974
		50	4.29	0.71	0.977	1.57	0.110	0.998
		100	6.76	1.94	0.900	8.53	0.002	0.999
Acide Salicylique	Mt16-1CEC	10	0.105	2.03	0.985	7.14	1.95	--
		30	10.07	2.30	0.995	19.12	0.00	--
		50	12.25	2.83	0.989	25.04	9.92	--
		100	15.52	4.11	0.932	33.50	0.001	0.192
	Mt16-2CEC	10	9.57	4.14	0.854	0.154	43.74	0.997
		30	7.57	3.06	0.791	0.006	26.33	0.997
		50	4.90	3.26	0.716	0.010	21.51	0.990
		100	1.88	1.32	0.688	0.016	8.60	0.980

Les figures 37 et 38 donnent les quantités adsorbées des deux acides en fonction de la masse de l'adsorbant. Ces figures montrent que les quantités adsorbées par unité de masse q_{ads} (mg/g) diminuent avec l'augmentation de la masse d'argile. Ceci s'explique par le fait que lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant on augmente la surface et par conséquent le nombre de sites d'adsorption, pour la même concentration d'adsorbat, il reste des sites insaturés, dans ce cas la densité de sites saturés par gramme diminue.

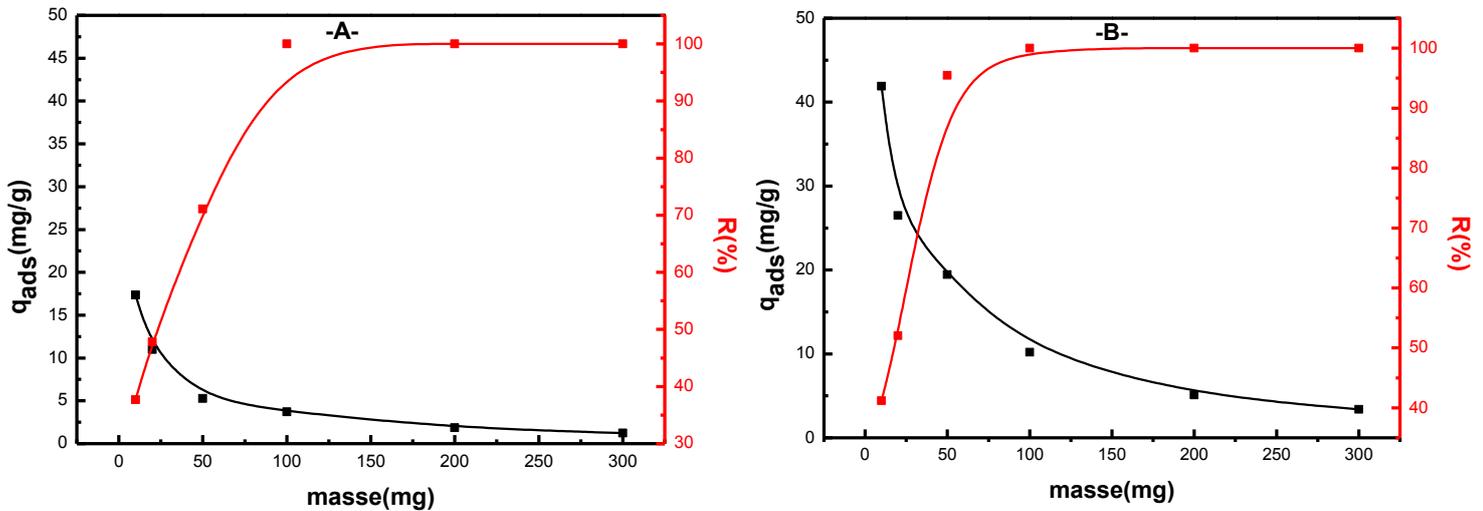


Figure 38 : Effet de la masse de l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et de l'acide salicylique (B) sur Mt16-2CEC

($V = 20$ mL ; $C_{AB} = 20$ mg/L ; $C_{AS} = 50$ mg/L ; $T = 25 \pm 1$ °C, $Vit = 250$ tr/min)

Pour l'acide benzoïque et avec la Mt16 -1CEC une masse de 200 mg (10g/L) on élimine 90% d'acide et on peut arriver à 95% avec 300 mg (10 g/L). Pour l'acide salicylique 100 mg d'argile (5 g/L) permet d'éliminer 95 % d'acide et nous éliminons 100% avec 300 mg d'argile (10 g/L). Dans ce cas pour la concentration d'adsorbat utilisée (50 et 20 mg/L), la purification de notre eau est pratiquement totale.

En revanche, sur la Mt16-2CEC on arrive à 100% d'élimination des deux acides avec seulement 100 mg d'argile (5 g/L). 95% d'acide salicylique et 71 % d'acide benzoïque sont éliminés avec seulement 50 mg d'argile (2.5 g/L).

II.2.5 Effet de la force ionique des sels sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur Mt16-2CEC

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup de sels, ces derniers peuvent avoir un effet considérable sur l'adsorption et par conséquent l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Donc, il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique de trois sels modèles NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄ et avec deux concentrations différentes 0,1, 0,5 M pour étudier leurs influences sur l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique sur Mt16-2CEC (le matériau qui adsorbe le mieux).

Les masses des sels sont d'abord dissoutes dans les erlens (20 mL de solution) avant d'introduire les masses de l'argile (20 mg), le temps de contact est toujours de 120 min, le pH est de 3 et 4 pour l'acide salicylique et l'acide benzoïque respectivement avec une concentration initiale C₀=100 mg/L pour les deux acides. Les résultats sont représentés sur la **figure 39**.

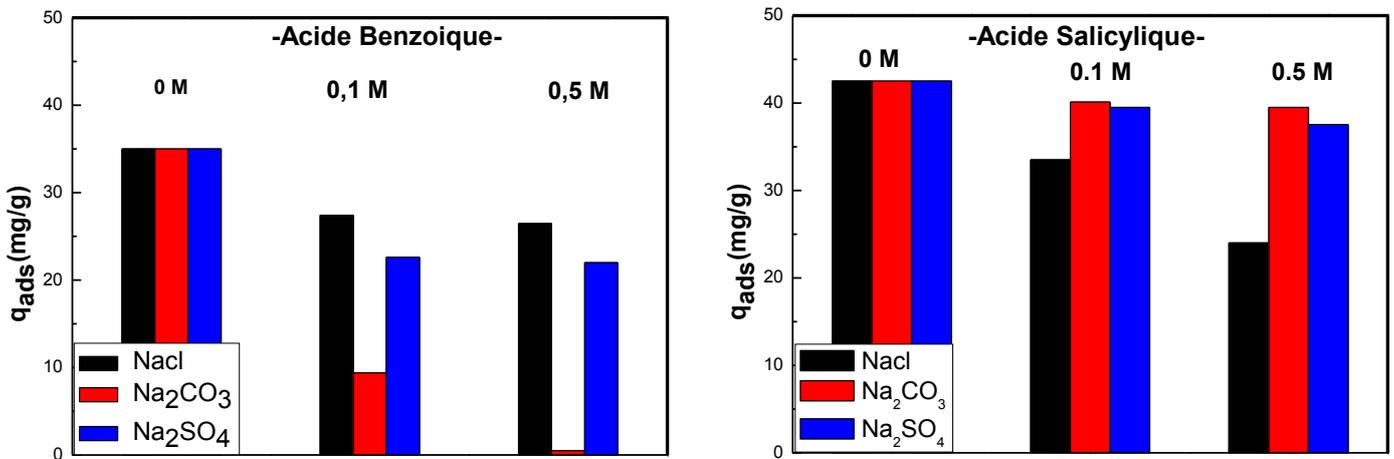


Figure 39 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acide benzoïque (A) et salicylique (B) sur Mt16-2CEC

(pH_{AB} = 4 ; pH_{AS} = 3 ; m = 20 mg ; V = 20 mL ; T = 25 ± 1 °C, Vit = 250 tr/min)

Pour l'acide salicylique, on voit que lorsque la concentration de NaCl, Na₂CO₃ et Na₂SO₄ augmente, la quantité adsorbée d'acide diminue.

En présence de NaCl, elle passe de 42 mg/g à 24 mg/g lorsque la concentration de NaCl passe de 0.1 à 0.5 M. On sait que à pH 3, l'acide s'adsorbe surtout par interactions de Van Der Waals, puisque dans ce cas il est sous forme ionique et le support argileux est positif, dans ce cas en présence de NaCl, il peut y avoir compétition d'adsorption d'anions et de ce fait l'adsorption de l'acide salicylique diminue.

* En présence de Na_2CO_3 et Na_2SO_4 , l'adsorption de l'acide salicylique diminue également, mais faiblement. Donc la présence d'anions sulfates et carbonates n'a pas un impact sur l'adsorption de l'acide salicylique.

Pour l'acide benzoïque, l'adsorption à pH 4 semble affectée la présence des anions particulièrement par les anions carbonates qui dans le cas d'une concentration de 0.5 M, l'adsorption de l'acide est pratiquement nulle. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à pH 4 le support est chargé positivement ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.8$), la plus grande partie de l'acide benzoïque est sous forme moléculaire, ce sont donc les anions qui vont s'adsorber en priorité par interactions électrostatique.

II.2.6 Effet de température sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur la Mt16-1CEC et la Mt16-2CEC

La température a deux grands effets sur le processus d'adsorption (**Karaoglu et al., 2010**)

- Augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution

-Augmenter la solubilité de l'adsorbat.

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur les argiles organophiles, les expériences ont été faites à des températures différentes, en utilisant 20 mg d'argile dans 20 ml de solution de concentration 20 mg/L et 50 mg/L pour l'acide benzoïque et l'acide salicylique respectivement.

D'après les deux figures **40.A et 40.B**, on remarque que lorsque la température augmente, la quantité adsorbée diminue. Dans ce cas, on pense à un phénomène exothermique. La diminution de l'adsorption avec la température est du aussi à la solubilité des acides qui augmente avec la température (**Reffas, 2010**).

II.3 Détermination des paramètres thermodynamiques

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamiques spécifiques au processus d'adsorption étudié: l'énergie libre, ΔG^0 , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 . Pour calculer ces paramètres, on utilise les équations suivantes (Purkait et al., 2004)

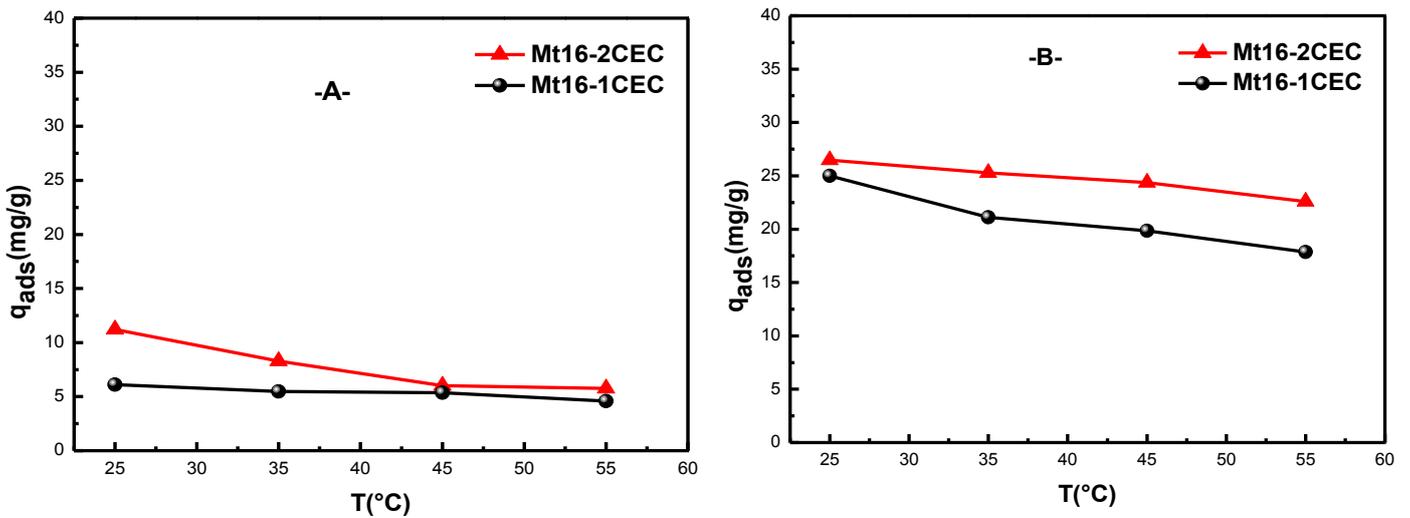


Figure 40: effet de la température sur l'adsorption de l'acide benzoïque(A) et de l'acide salicylique (B) sur Mt16-1CEC et Mt16-2CEC

($pH_{AB} = 4$; $pH_{AS} = 3$; $C_0 = 50$ mg/L ; $m = 20$ mg ; $V = 20$ mL ; $V_{it} = 250$ tr/min)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots Eq.35$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \dots\dots\dots Eq.36$$

Où $K_D = \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots Eq.37$

$$\log\left(\frac{q_e * 1000}{c_e}\right) = -\frac{\Delta H^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S^0}{2,303R} \dots\dots\dots \text{Eq.38}$$

Où m (g/L) est la concentration de l'adsorbant;

q_e est la quantité adsorbée (mg/g) ;

C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L) ;

T est la température en kelvin ;

q_e/C_e est l'affinité de l'adsorption ;

R est constante des gaz parfait $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 sont obtenus à partir de la pente et l'intercepte de la linéarisation $\ln(q_e * 1000 / C_e) = f(1/T)$ représentés dans la **figure 41**. Les valeurs de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique sur la Mt16-1CEC et Mt16-2CEC sont données dans les **tableaux 16 et 17**.

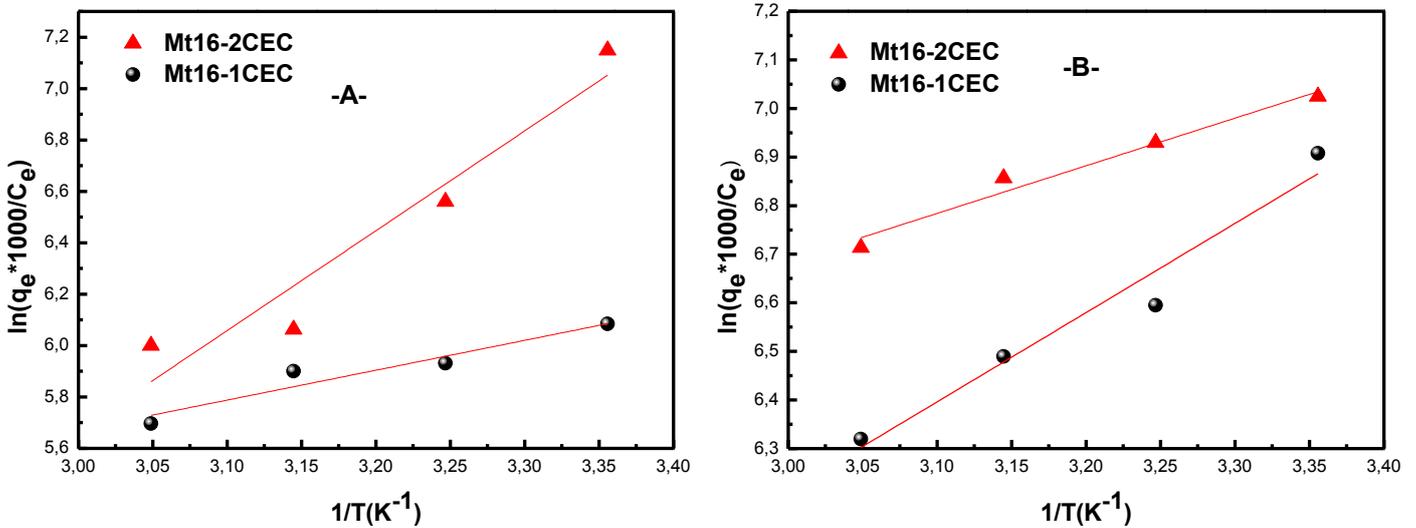


Figure 41 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'acide benzoïque (A) et pour l'acide salicylique (B)

Tableau 16 : les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption de l'acide benzoïque

Acide benzoïque	Température (°K)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
Mt16-1CEC	273	-33.58	-22.2	41.7
	298	-34.62		
	318	-35.46		
	328	-35.87		
Mt16-2CEC	273	-43.03	-74.3	-114.5
	298	-40.17		
	318	-37.88		
	328	-36.73		

Tableau 17: les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption de l'acide salicylique

Acide salicylique	Température (°K)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
Mt16-1CEC	273	-38.80	-35.15	13.4
	298	-39.14		
	318	-39.41		
	328	-39.54		
Mt16-2CEC	273	-38.31	-18.76	71.6
	298	-40.10		
	318	-41.53		
	328	-42.24		

- Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant –adsorbant sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.
- La valeur négative de l'enthalpie ΔH^0 indique que le processus des systèmes argile organophile-acide benzoïque, argile organophile-acide salicylique est exothermique et donc est plus favorable aux basses températures.

II.4 Étude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (Luo et al., 2010). En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'optimisation et le design des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. L'isotherme permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (Jiang et al., 2009).

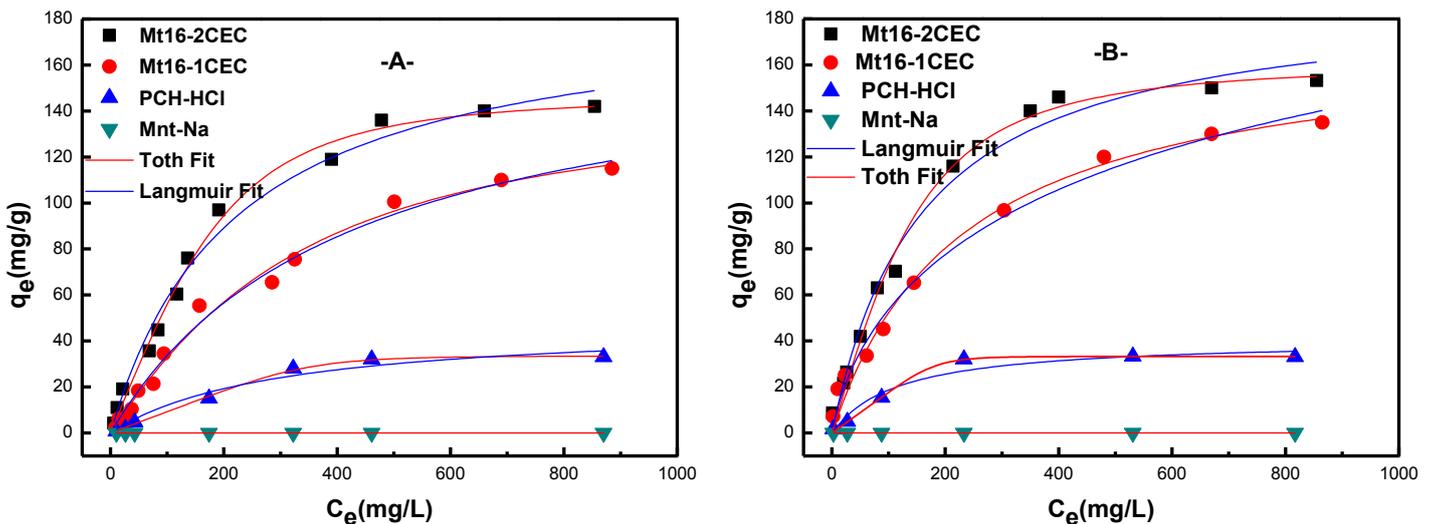


Figure 42 : Les isothermes d'adsorption des acides benzoïque (A) et salicylique (B)

($m = 20 \text{ mg}$; $\text{pH}_{\text{AB}} = 4$; $\text{pH}_{\text{AS}} = 3$; $V = 20 \text{ mL}$; $V_{\text{it}} = 250 \text{ tr/min}$)

Nous avons choisi d'établir les isothermes d'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur les matériaux organophiles et sur le matériau hétérostructuré nommé PCH-HCl car c'est le seul matériau hétérostructuré qui donne des résultats d'adsorption. L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 10 à 1000 mg/L. Les isothermes d'adsorption des deux acides établies à température ambiante de (25 ± 1 °C) sont représentées sur la **figure 42**.

Les isothermes obtenues pour les supports organophiles Mt16-1CEC, Mt16-2CEC et la PCH-HCl sont de type L suivant la classification de l'U.I.C.P. A cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents et que l'affinité adsorbat-adsorbant est importante. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution (saturation) des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible (**Zaghouane, 2011**).

Pour l'acide benzoïque, les quantités adsorbées respectivement pour la Mt16-1CEC, Mt16-2CEC et PCH-HCl sont de 33, 115 et 145 mg/g et celles de l'acide salicylique sont de l'ordre de 44, 145 et 155 mg/g. La montmorillonite sodique a montré une adsorption nulle envers les deux acides.

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation de l'isotherme mentionnés dans les **tableaux 18 et 19** fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les modèles de Langmuir de Freundlich et de Toth ont été utilisés pour le processus d'adsorption. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisi est évalué à partir du coefficient de corrélation R^2 et de la valeur de la quantité adsorbée maximale donnée par le modèle de Langmuir ou de Toth. Car cette valeur doit être très proche de celle trouvée expérimentalement. D'après les résultats **des tableaux 18 et 19**, on voit que les modèles de Toth et Langmuir donnent des résultats très satisfaisants.

Tableau 18: les résultats de la modélisation linéaire des isothermes

	<i>Modèle</i>	<i>Mnt-Na</i>	<i>PCH-HCl</i>	<i>Mt16-1CEC</i>	<i>Mt16-2CEC</i>	
Acide Benzoïque	$q_{\max \text{ exp}}(\text{mg/g})$	--	32.8	115.3	145.2	
	<u>Langmuir</u>					
	$q_{\max}(\text{mg/g})$		59.10	204.91	184.84	
	$K_L(\text{L/mg})$	--	1.61	1.68	4.56	
	R^2		0.579	0.893	0.979	
	<u>Freundlich</u>					
	$1/n$		0.92	0.84	0.69	
	K_f	--	0.10	0.54	1.91	
	R^2		0.950	0.959	0.954	
	Acide Salicylique	$q_{\max \text{ exp}}(\text{mg/g})$	--	44.2	135.3	153.4
<u>Langmuir</u>						
$q_{\max}(\text{mg/g})$			38.53	155.52	178.89	
$K_L(\text{L/mg})$		--	9.33	6.90	7.98	
R^2			0.968	0.959	0.975	
<u>Freundlich</u>						
$1/n$			0.59	0.50	0.49	
K_f		--	0.96	5.00	6.48	
R^2			0.942	0.987	0.959	

Tableau 19: les résultats de la modélisation non-linéaire des isothermes

	Modèle	Mnt-Na	PCH-HCl	Mt16-1CEC	Mt16-2CEC	
Acide Benzoïque	$q_{\max \text{ exp}}(\text{mg/g})$	--	32.8	115.3	145.2	
	Langmuir					
	$q_{\max}(\text{mg/g})$		47.90	174.13	187.13	
	$K_L(\text{L/mg})$	--	0.0033	0.0024	0.0045	
	R^2		0.962	0.989	0.985	
	Freundlich					
	$1/n$		0.53	0.60	0.47	
	K_f		0.99	2.08	6.31	
	R^2	--	0.980	0.964	0.942	
	Toth					
	$q_{\max T}$		33.45	144.45	146.32	
	K_T		$6.96^E 12$	3354.71	$1.44^E 5$	
	m_T	--	5.01	1.35	2.15	
	R^2		0.996	0.989	0.991	
Acide Salicylique	$q_{\max \text{ exp}}(\text{mg/g})$	--	44.2	135.3	153.4	
	Langmuir					
	$q_{\max}(\text{mg/g})$		40.56	173.26	191.08	
	$K_L(\text{L/mg})$	--	0.008	0.0043	0.0063	
	R^2		0.968	0.984	0.985	
	Freundlich					
	$1/n$		0.46	0.38	0.42	
	K_f		2.90	6.07	10.05	
	R^2	--	0.844	0.980	0.924	
	Toth					
	$q_{\max T}(\text{mg/g})$		33.47	144.61	146.33	
	$K_T(\text{L/mg})$		$5.41^E 12$	3294.5	$1.44^E 5$	
	m_T	--	4.97	1.35	2.15	
	R^2		0.996	0.989	0.991	

II.6 Isothermes d'adsorption du mélange « acide benzoïque - acide salicylique »

Dans cette étude, Nous avons voulu tester l'efficacité de l'argile organophile Mt16-2CEC à adsorber l'un des acides en présence de l'autre. Pour cela l'étude de l'isotherme du premier acide dans une gamme de concentrations initiales (10–1000 mg/L) est faite en présence de deux concentrations différentes du deuxième acide 50 et 100 mg/L. Les isothermes d'adsorption à température ambiante de 25 ± 1 °C sont présentées dans les figures 43 et 44.

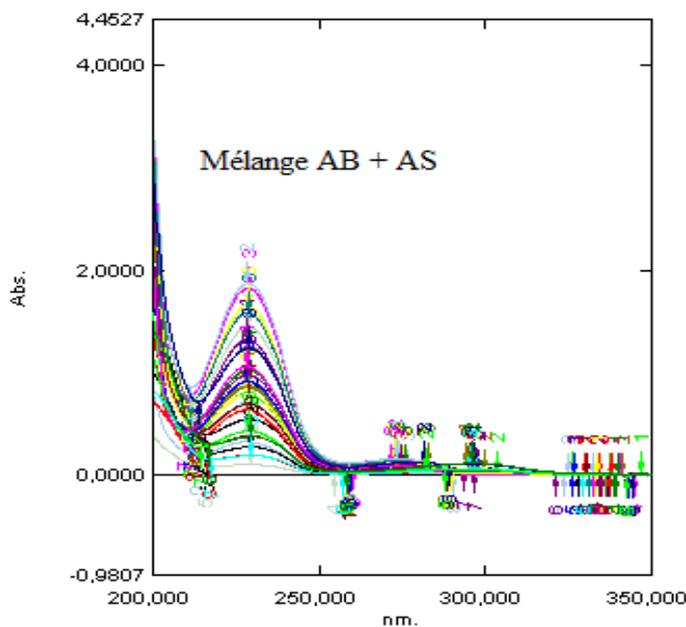


Figure 43 : Bandes d'absorption caractéristiques du mélange acide benzoïque-acide salicylique

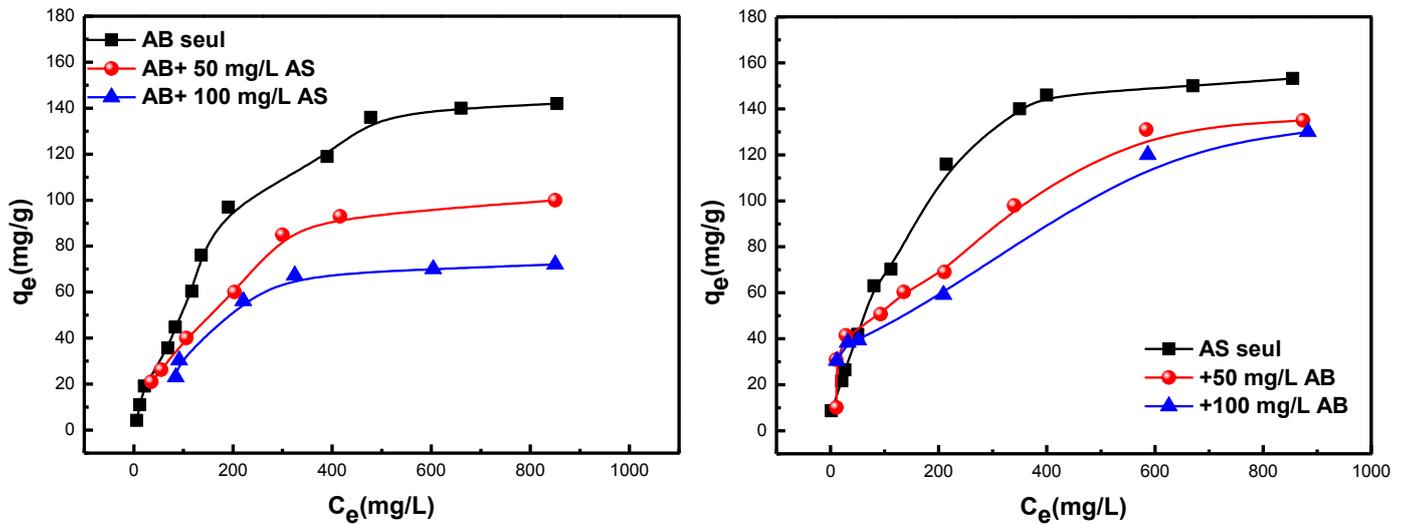


Figure 44 : Les isothermes d'adsorption des mélanges acide benzoïque –acide salicylique
($pH_{AB} = 4$; $pH_{AS} = 3$; $T = 25 \pm 1$ °C ; $Vit = 250$ tr/min)

D'après la **figure 44**, on voit que l'adsorption de l'acide benzoïque à pH 4 et en présence de l'acide salicylique diminue au fur et à mesure que la concentration de l'acide salicylique augmente. Pour 50 mg/L et 100 mg/L d'acide salicylique, la quantité adsorbée d'acide benzoïque passe de 140 mg/g respectivement à 100 et 70 mg/g. Ce phénomène est attribué à la compétition des molécules des deux acides pour le support. A pH 4, notre support est positif et l'acide salicylique est en majorité anionique, son adsorption sur les sites positifs est aisée. Par contre l'acide benzoïque s'adsorbe par interactions hydrophobe-hydrophobes et dispersives qui restent faibles par rapport aux interactions ioniques. De ce fait l'adsorption de l'acide salicylique en présence des mêmes concentrations d'acide benzoïque est peu affectée. Pour 50 mg/L et 100 mg/L d'acide benzoïque, la quantité adsorbée d'acide salicylique passe de 140 mg/g respectivement à 135 et 130 mg/g.

II.6 Effet des métaux sur l'isotherme d'adsorption

L'évaluation de l'influence des métaux se trouvant dans les eaux industrielles et souterraines est un paramètre très important dans une étude de matériaux, car ces derniers peuvent avoir un effet considérable sur l'adsorption. Pour prédire l'effet de certains métaux on a fait cette étude qui consiste à introduire trois métaux ; le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le

fer (Fe) à différentes concentrations, pour étudier leurs influences sur l'isotherme d'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique sur Mt16-2CEC les différentes masses des métaux sont directement introduites dans les erlens des solutions. Les résultats sont représentés dans les figures 45 et 46. D'après ces figures on voit clairement que l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique diminue considérablement car elle est affectée plus ou moins fortement par la présence des différents métaux.

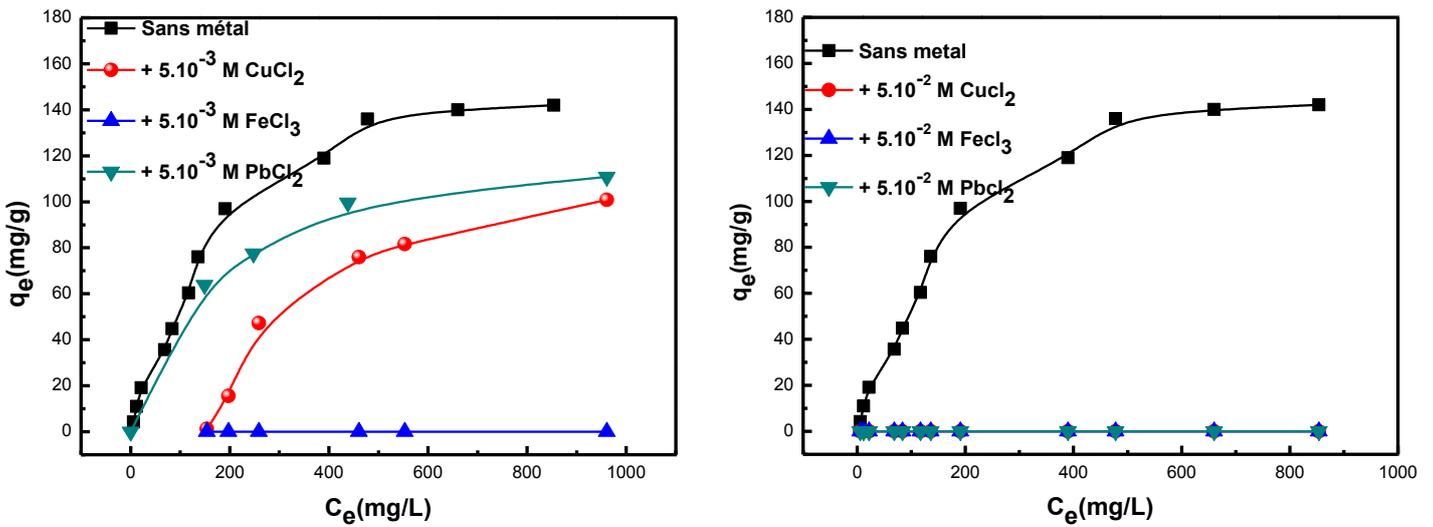


Figure 45 : Effet des métaux sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur Mt16-2CEC
(T =25°C ± 1 °C, pH = 4, temps de contact =120 min, vit = 250 tr/min)

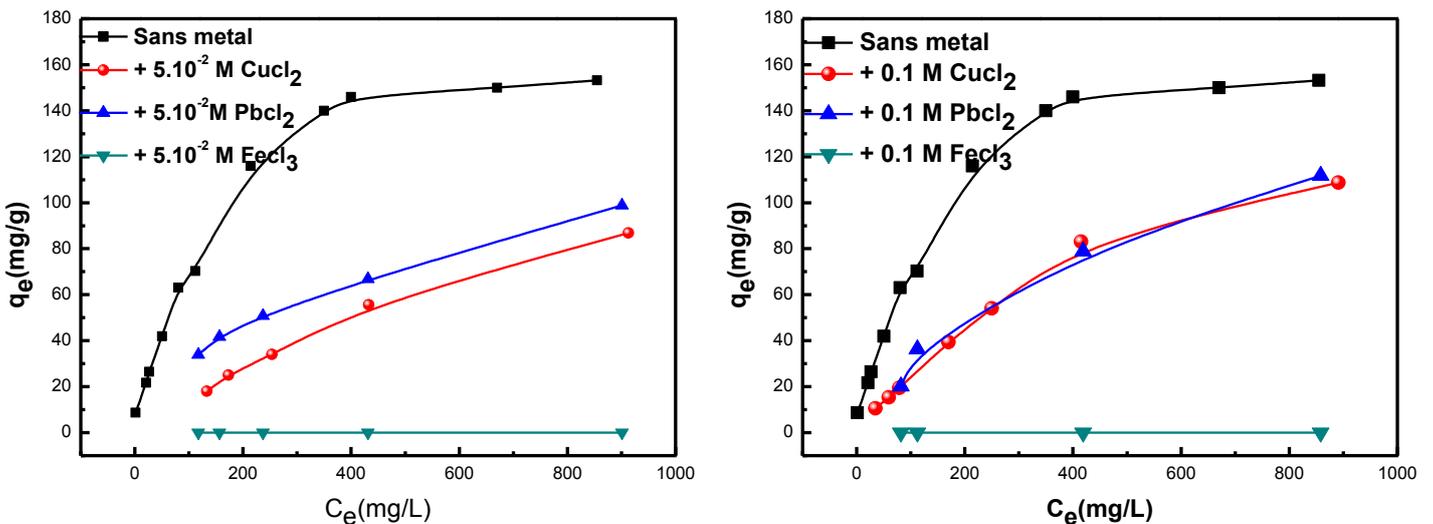


Figure 46 : Effet des métaux sur l'adsorption de l'acide salicylique sur Mt16-2CEC
(T =25 ± 1 °C, pH= 3, te mps de contact =120 min, vit. Agit = 250 tr/min)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif principal le mode de préparation et la caractérisation de matériaux à partir d'une argile commerciale pour leur application dans l'adsorption de certains micropolluants organiques présents dans les eaux. A partir de différentes synthèses et traitements, nous sommes arrivés à obtenir des échantillons très différents dans leur structure, leur surface, avec des caractéristiques différentes les unes des autres. Les échantillons que nous avons préparés sont au nombre de cinq (05) qui sont en plus de la montmorillonite sodique commerciale (Mnt-Na), la montmorillonite organophile échangée à 1CEC (Mt16-1CEC), la montmorillonite organophile échangée à 2CEC (Mt16-2CEC), la montmorillonite sodique organophile et soumise à un autre traitement par une amine neutre et une source de silice (TEOS). Ces derniers s'appellent montmorillonites hétérostructurées (PCHs). Suivant la procédure de traitement qui suit la préparation, respectivement nous avons nommé le matériau PCH-H₂O lorsque l'échantillon est lavé à l'eau distillée, PCH-HCl lorsque l'échantillon est lavé avec une solution de HCl et éthanol, PCH-Cal lorsque l'échantillon est calciné à 550 °C pendant six heures. Tous ces échantillons ont été soumis à différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés et ont été appliqués dans l'adsorption en réacteur discontinu (système batch) de l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que les échantillons préparés étaient bien des montmorillonites dioctaédriques en identifiant les différents pics qui leur sont associés et particulièrement le pic à 2θ égal à 62° (1.49 \AA) qui est une signature des smectites dioctaédriques. La diffraction des rayons X a également montré que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants. Les valeurs que nous avons calculées vont de 12.2 \AA pour la montmorillonite sodique jusqu'à 22 \AA pour la Mt16-1CEC et 28 \AA pour la Mt16-2CEC. Elle a aussi montré que le tensioactif s'est bien intercalé dans l'espace interfoliaire des argiles.

Les spectres IR ont aussi montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures dioctaédriques. En effet les bandes intenses à 3634 , 3432 cm^{-1} et la bande à 910 cm^{-1} caractérisent les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite. L'apparition de bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de CH₂ montre aussi et en accord avec la diffraction des rayons X, que le tensioactif est bien sur les matériaux.

Dans le cas des PCHs, toutes les bandes que nous avons observées sur le spectre de la montmorillonite sodique voient leur intensité diminuée dans le spectre de la PCH-HCl du au lessivage des cations par la solution de HCl.

L'analyse texturale a montré que les isothermes obtenues sont du type IV selon la classification de BDDT. Les boucles d'hystérésis, souvent observées avec des adsorbants microporeux. La détermination des surfaces BET aboutit à la conclusion que la surface des matériaux préparés augmente avec l'intercalation du TEOS en créant une grande porosité. Elle passe de 10 m²/g pour la montmorillonite sodique à 85, 297 et 448 m²/g respectivement pour la PCH-H₂O, PCH-cal et PCH-HCl. Par contre la surface diminue par intercalation du tensioactif. Elle passe à 3 m²/g pour la montmorillonite organophile Mt16-1CEC et Mt16-2CEC.

L'étude de l'adsorption des deux molécules test qui sont l'acide benzoïque et l'acide salicylique a montré que les différents matériaux préparés sont d'aussi bons adsorbants que le charbon actif industriel. Bien que les surfaces spécifiques que présentent les matériaux organophiles soient très faibles, leur pouvoir de rétention des molécules organiques comme l'acide benzoïque et l'acide salicylique est très grand. Les quantités adsorbées sont de 115 et 145 mg/g d'acide benzoïque sur Mt16-1CEC et Mt16-2CEC respectivement et de 145 et 155 mg/g concernant l'acide salicylique sur les mêmes matériaux. Ce grand pouvoir d'adsorption est dû essentiellement à leur surface très hydrophobe, observée en infrarouge, et organophile, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux hétérostructurés où la surface est très grande avec une grande porosité, mais leur pouvoir de rétention des composés organiques reste faible. Contrairement au charbon actif, la surface des adsorbants préparés ne joue pas un très grand rôle dans l'adsorption des molécules organiques.

Il a été montré aussi que le pH joue un rôle prépondérant sur la fixation des molécules. Nos deux acides se fixent mieux en milieu acide sur tous les adsorbants.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en fonction de la concentration initiale. L'adsorption des deux acides est un processus de pseudo-second-ordre avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Néanmoins, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, mais elle n'est pas l'étape limitante. Le temps d'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat. L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption « montmorillonite-acide » (quel que soit le matériau), diminue la quantité adsorbée, ce qui traduit un processus exothermique. Le

phénomène d'adsorption est spontané avec un ΔG° négatif pour la Mt16-1CEC et la Mt16-2CEC.

Les isothermes d'adsorption des acides sur les surfaces organophiles et la PCH-HCl sont bien représentées par le modèle de Langmuir et le modèle de Toth.

Enfin, on a vu que les deux acides s'adsorbent très rapidement sur nos matériaux. Sur le plan économique ceci est un très grand avantage. D'autre part l'argile est abondante, c'est un matériau noble, propre, qui peut préserver l'environnement. L'argile organophile est très stable jusqu'à des températures de 200 à 300 °C, donc pour la purification des eaux potables en adsorption elle peut être utilisée sans aucun problème de surcontamination des eaux à traiter. Les argiles organophiles ont montré que ce sont de bons adsorbants de micropolluants dans un large domaine de concentration.

Pour terminer, il est clair qu'il faut toujours penser à minimiser d'avantage le coût de préparation des matériaux en essayant de passer par le moins d'étapes possible pour arriver à un but maximum. De plus, d'après les résultats obtenus dans les thèses et les mémoires précédents, il nous semble que pour améliorer l'adsorption de matières organiques nous devons nous concentrer beaucoup plus sur le tensioactif à utiliser pour l'organophilisation.

Il serait intéressant de faire des études d'adsorption plus poussées en ce qui concerne l'optimisation des paramètres qui conduisent à la création de réacteurs semi pilote au laboratoire.

Il serait intéressant aussi d'étudier par exemple l'adsorption de mélange de polluants organiques pour se rapprocher un peu plus des conditions réelles, et même ajouter des métaux toxiques comme le mercure, le chrome....

Il y a une suite à ce travail qui sera certainement une publication internationale et aussi nous nous pencherons beaucoup plus sur les PCHs qui semblent être beaucoup plus appropriées à l'adsorption des colorants et des métaux.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

A

- ***Abdellahi ELY**. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de doctorat Université de Limoges, 2010.
- ***L. Ait saadi**. Méthodologie de contrôle de l'homogénéité et de la perméabilité des barrières argileuses, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon (2003).
- ***V. Al-Bashir**, F.A. Banat, S. Al-Asheh, O. Hayajneh. Adsorption of phenol by bentonite, Environ-Pollution, 107(2000)391–398.
- ***Al-Asheh. S**, Banat. F, Abu-Aitah.L . Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology, 33(2003)1–10.
- ***Aksu. Z.** and Isoglu I. A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. Process Biochemistry (2005): 3031-3044.
- ***Erol Ayranci**, Osman Duman. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 542–552.
- ***Ayranci**, E. Hoda, N. Bayram. E , 2005. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. J. Colloid Interface Science . 284, 83–88.
- ***C.AYRAL**. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat Université de Toulouse, 2009.

B

- ***O. Bakhti-Mohammedi**, S. Baramaa, C. Dupeyrat-Batiot , M. Capron , E. Bordes-Richard. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. Catalysis Today 141 (2009) 385–392.
- ***Barama Siham**. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane, thèse de doctorat, université houari Boumediene(2011).

- ***Hélène Barbier Du Vimont**. Ed. Trédaniel Poche, 2008, ISBN 978-2-84445-860-5. Livre « Les additifs alimentaires. Ce que cachent les étiquettes ».
- ***Barbot. E**, Moulin. P. Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process. *J. Membr Science* ; 314, (2008) 50-57.
- ***Belhaj A**. Les épidémies d’origine hydrique dans le monde. Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, (2001)1-16.
- ***M. Belmouden**. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- ***Ben Brahim J.**, Armagan N., Besson G. and Tchoubar C. Méthode diffractométrique de caractérisation des états d’hydratation des smectites. Stabilité relative des couches d’eauinsérées. *Clay Minerals* 21 (1986): 111-124.
- ***S. Bendou**. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M’Hamed Bougera Boumerdes, 2009.
- ***Besq A.**, Malfoy C., Pantet A., Monnet P. and Righi D. Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. *Applied Clay Science* 23 (2003): 275-286.
- ***L. Betega de Paiva**, Ana Rita Morales , Francisco R. Valenzuela Díazb. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 42 (2008) 8–24.
- ***Bhattacharya K.G**, Sen Gupta. S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* ,277(2006)191–200.
- ***Bhattacharya**, Krishna G. SusmitaSen Gupta. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277 (2006) 191–200
- ***Boeglin J.**, Petitpain-Perrin F., Mouchet P., Roubaty J., Delporte C., Truc A., Gilles P., Guibelin E. and Gay J. (2008). *Techniques de l’ingénieur*.
- ***F.P. Bonina**, M.L. Giannossi , L. Medici, C. Puglia , V. Summa , F. Tateo. Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments. *Applied Clay Science* 36 (2007) 77–85
- ***O. Bouras**. Propriétés adsorbants d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse Doctorat, Université Limoges (2003).
- ***O. Bouras** , Cheknane , F. Zermane , M. Baudu, J.P. Basly . Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 381 (2012) 158–163.

***Brindley G.W.** and Moll W.F. Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids (clay organic studies-IX). *American Mineralogist* 50 (1965): 1355-1370.

***F. Bultel.** Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, (2001).

C

***S. Cailler,** S.Henin, M.Pautureau. *Mineralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimique*, 2eme edition, (1982). P11.

***Cases J.M,** Cunin P, Grillet Y, Poinson C, Yvon J. *Methodes of analyzing morphology of kaolinites: Relations between crystallographic and morphological properties*, *Clay Minerals*, 21 (1986), 55-68.

***G. Celso,** J.Velho et c. Ramirez, *minerais industriais. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados*, Ed.Univd'Aveiro (1998) 59.

***H.J. Chae,** I.S. Nam, S.B. Hong. *Nanoporous materials II, studies in surface and catalysis*, *Chem. Mater., Catalysis Today*, 68 (2001) 31–40.

***K.Chai,** Hongbing Ji « Dual functional adsorption of benzoic acid from waste water by biological-based chitosan grafted b-cyclodextrin » *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 309–318.

***Min-Yun Chang ,** Ruey-Shin Juang . Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 18–25

***Chebira S.** ARRIS. *Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales*, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.

***Benny Chefetz,** Shay Eldad, Tamara Polubesova. Interactions of aromatic acids with montmorillonite: Ca²⁺- and Fe³⁺-saturated clays versus Fe³⁺-Ca²⁺-clay system. *Geoderma* 160 (2011) 608–613.

***J.-M. Chern,** Y.-W.Chien. Adsorption isotherms of benzoic acid onto activated carbon and breakthrough curves in fixed-bed columns, *Ind Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3775–3780.

***G.E. Christidis,** P.W. Scott, A.C. Dunham. *Applied Clay Science*, 12 (1997) 329.

***Crini G.** and Badot P. M. (2008). Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies:

A review of recent literature." *Progress in Polymer Science (Oxford)* **33**(4): 399-447.

D

***O. Daglioglu**, M. Tasan, B. Tuncel, *Turk. J. Chem.* 26 (2002) 705.

***Damien G.** Etude expérimentale du système Fer-Smectite. Thèse d'état (2000) , Université Henri Poincaré, Nancy 1, p. 80-87.

***N.Dutta** , S. Brothakur, R. Baruah. A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: laboratory study and predesign cost estimate, *Water Environ Res*, 70 (1998) 4–9.

E

***Edeline F.** L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril, 1992.

***Eslinger E**, Peaver D. Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).

F

***Catherine Fantozzi-merle.** Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert, université Lyon (France) (2003).

***R. Francisco**, D. Valenzuela, D.E.S. Persio, *Quim. Nova* 24 (2001) 345.

***H.M.F. Freundlich.** Uber die adsorption in losungen. *Z.Phys. Chem* . 57(1906) 385-470.

G

A. Galarneau, A. B. arodawalla, T.J. pinnavaia. Porous clay heterostructures formed by gallery –templated synthesis, *Nature* ,374 (1995) 529.

***Will P. Gates**, Phil G. Slade. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Applied Clay Science* 25 (2004) 93– 101.

***Ghayaza Meriem.** Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat, école doctorale sciences et technologies. Université d'Orléans (2012).

***Gherardi B.**,. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).

***C.H. Giles**, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

*(**GPS**) Stratégie mondiale des produits Document d'orientation de l'ICCA sur l'évaluation des risques chimiques : une gestion responsable des produits chimiques dans le monde. Acide salicylique –Résumé sécurité GPS Rév 01 décembre 2011.

***Grim R.E.** Clay Mineralogy. Science 135, no. 3507 (1962): 890.

H

***Khalil Hanna.** Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cage" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines, universite Lyon (France) (2004).

***H. Heinz, R.A.Vaia** , R. Krishnamoorti and B.L. Farmer. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity, Chem. Materials 19 (2007)59–68.

***Hisao Hidaka**, HaruoHonjo , Satoshi Horikoshi, Nick Serpone. Photocatalyzed degradation on a TiO₂-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid Catalysis (2006) 331–335.

***Y.S. Ho, G.McKay.** Sorption of dye from aqueous solution by peat. The Chemical Engineering.

***U.Hofmann**, k.Endell, d.Wilm, Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonite. J. Zeitschrift für Kristallographie 86 (1933) 340-348. Neering Journal 70(1998) 115-124.

***Hong tingzha** and george f. vance. Sorption of trichloroethylene by organo- clays in the presence of humic substances.

***Huanxiao Hu**, Xiaomei Wang, Shengyong Li , Jianhan Huang , Shuguang Deng . Bisphenol-A modified hyper-cross-linked polystyrene resin for salicylic acid removal from aqueous solution: Adsorption equilibrium, kinetics and breakthrough studies. Journal of Colloid and Interface Science 372 (2012) 108–112.

J

***Jianhan Huang**, Guan Wanga, Kelong Huang. Adsorption of salicylic acid onto a - naphthol-modified hyper-cross-linked poly (styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 715–721.

***Ming-qin Jiang**, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170 (2009) 332–339.

***Jozja.N.** Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat. Université d'Orléans (2003).

K

***M .Hamdi Karaoglu**, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination* ,256(2010)154-165.

***Kesraoui abdessalem**. Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée .Thèse de doctorat ; Universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

***L. Khenniche**, F. Aissani. Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons. *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 728–734.

***S.J. Kim** S.Y. Lee. Expansion characteristics of organoclays as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2002), 211, 19-26.

***J. KIM**, w. s. Shin, d. Song and s. j. Choi. Multi-Step competitive sorption and desorption of chlorophenols in surfactant modified montmorillonite, *Water, Air, and Soil Pollution* 166 (2005) 367-380.

***D. J. Klein**, T. Ivanciuc, O. Ivanciuc. Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super-Structure/Property Relationships (QSSPR), *Int. J. Mol. Sci.* 2006, 7.

***M. Kozaka**, L. domka. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 441-445.

***K. Kunin**, *Pure Appl. Chem.* 46 (1976) 205–211.

L

- ***G. Lagaly**. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* (1986), 22, 43-51.
- ***Lagaly G.**, Reese M. and Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. Part I: Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Applied Clay Science* 14 (1999): 83-103.
- ***Lagaly G.**, Ogawa M. and Dékány I. Clay mineral organic interactions. In: *Handbook of clay science* (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam. (2006): 309-378.
- ***O. Lahodny-Sarc**, H. Khalaf. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science* 8 (1994) 405-415.
- ***Langmuir**, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- ***S. LARGERGREN**. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- ***Lawrence**, M.A.M., Kukkadapu, R.K., Boyd, S.A., 1998. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Appl Clay Sci.* 13, 13–20.
- ***V. Lenoble**, Omar Bouras, Véronique Deluchat, Bernard Serpaud, and Jean-Claude Bollinger. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 255, 52–58 (2002).
- ***Le Pluart**. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- ***M. W. Lertwimolnun**. Réalisation de nanocomposites Polypropylène/argile par extrusion Bivis, Thèse de doctorat, l'Ecole des Mines de Paris, (2006). p23.
- ***S. Letaïef**, M. A. Martin-Luengo, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. A colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2006), 16, 401-409.
- ***Luckham**, P. F; and S. Rossi. The colloidal and rheological properties of nbentonite suspensions, *Adv, Colloid Interface Science*, 82(1999)43–92.

***PengLuo**, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu . Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. Water Research, 44(2010)1489-1497.

M

***R. C. Mackenzi**, B. M. BLSNUL. The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen (1957)276-286.

***Marshall C.E.** Kristallographie (1935); 91:433.

***M. Michalik** L. Chmielarz, B. Gil, P. Kstrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek. Adsorption by powders and porous solids, Solid State Chem., 182 (2009) 1094–1104.

***Ming Qin.** j, Qing-Ping.w, Xiao-ying.j, Zu-liang. C. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Hazardous Materials,170 (2009) 332–339.

***Ming-sun.** L, Meunier. F. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.

***Mortland** M.M. Clay organic complexes and interactions. Advances Agronomy 22 (1970):75-117.

N

***B.K. Nandi**, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. Hazardous Materials ,161 (2009) 387–395.

O

***Yutaka Okamura.** Repeated adsorption of phenolic acids on clays.The science of total environment 117-118 (1992). Elsevier science publishers B.V A Amsterdam.

***M. Onal, y.** sarikaya. Some physicochemical properties of partition nanophase formed in sorptiveorganoclays. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 296 (2007) 216-221.

***Ortiga. JV enaruzzo.** J.L,Volzone. C,Rueda. M.L. Modified bentonitic clay minerals as adsorbent of CO,CO₂ and SO₂ gases,Microporous and Mesoporous Materials,56(2002)73–80.

***Marta Otero** , Miriam Zabkova, Al'irio E. Rodrigues. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. Separation and Purification Technology 45 (2005) 86–95.

***Mohamed Ould Sid Ahmed Ould Kankou.** Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie. Thèse doctorat, université de LIMOGES (2004).

P

***Peretz, S.** and Cinteza O. (2008). Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 319(1-3): 165-172.

***T.J. Pinnivaia** M. Polverejan, Y. Liu. Aluminated derivatives of porous clays heterostructures (PCH) assembled from synthetic saponite clay: properties as super microporous to small mesoporous acid catalysts, chem.Mater. 14 (2002) 2283–2288.

***Pons. C.H.** Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1980).

***Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques**, consultée le 9 mai 2009. Masse molaire calculée d'après : Atomic weights of the elements .site:www.chem.qmul.ac.uk.

***M.K. Purkait**, D.S.Gusain . Adsorption behavior of chrysoïdine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. Separation Science and Technology,39 (2004) 2419-2440.

***Pusch R. Mineral.** Water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. Canadian Geotechnical Journal 19, no. 3 (1982): 381-387.

R

***Vesna Rakic** , Nevenka Rajic, Aleksandra Dakovic, AlineAurouxhe. Adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays:

Clinoptilolite, bentonite and kaolin *Microporous and Mesoporous Materials* 166 (2013) 185–194

***O. Redlich**, Peterson. A useful adsorption isotherm. *J.Phys.Chem.*63 (1959) 1024.

***Reffas Abdelbaki**. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat 2010. Université de Constantine.

***R.C. Reynolds**, D.M. Moore. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press, (1997).

***M.a. Vicente Rodriguez**, m.Suarez, m.a.Banares-Munoz, j.Lopezgonzalez. Comparative study of the removal of octahedral cations and structural modification during acid treatment of several silicates. *Spectrochim. Acta Part A* 52(1996) 1685–1694.

***F. Rouquerol**, Luciana, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation* P 1050

***Beate Riebea**, Stefan Dultzb, Claus Bunnenberga. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals I. Influence of pretreatment and adsorption temperature. *Applied Clay Science* 28 (2005) 9–16

***Ali Riza Kula**, Hülya Koyuncub. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 332–339

S

***Sabah. E, Turan. M, Çelik.M.S.** Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites. *Water Research* 36 (2002) 3957–3964.

***A. J. Schwanke** et al., Porous heterostructured clays – recent advances and challenge. *Cerâmica* 59 (2013) 576-587

***Shen Y.H.**, 2001. Preparations of organo-bentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995.

***Yun-Hwei Shen**. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects* 232 (2004) 143–149

***G.Sposito**, d.grasso. Electrical double layer structure, forces and fields at the claywater interface. *Surfactant science serie* 85 (1999) 207-249.

***S. Suresh** , S. Gunasekaran , S. Srinivasan. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and quantum chemical studies of molecular geometry, Frontier molecular orbital, NLO, NBO and thermodynamic properties of salicylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. Spectroscopy* 132 (2014) 130–141.

T

***Min-YuTeng** , Su-Hsia Lin. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 201 (2006) 71–81.

***D. Tessier**. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation, (1984). P33-34.

***J. Toth**, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 378–383.

***Touret O**, Pons C.H, Tessier D. and Tardy Y. Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* 25 (1990): 217-233.

***B. Tyagi**, CH. D. Chudasama, R. V. Jasra. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273-278.

U

***Uddin**, M. T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanu zaman M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (1): 53-60.

V

***Veglio**, F., Esposito A. and Reverberi A. P. (2002). "Copper adsorption on calcium alginate beads: Equilibrium pH-related models." *Hydrometallurgy* 65(1): 43-57.

***Velde B**. Origin and mineralogy of clays. *Clays and the environment*, Springer (1995).

***Vijaya**, Y., Popuri S. R., Boddu V. M. and Krishnaiah A. (2008). "Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption." *Carbohydrate Polymers* (2): 261-271.

***Cécile Voss**, Ed. Test-Achats / VSZ, 2000, ISBN 2-930241-18-7. Livre « Du poison dans votre assiette ? »

W

***R. Wache.** Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des Argiles, thèse doctorat, université Bretagne occidentale (2004).

***T.H. Wang,** T.Y. Liu, D.C. Wu, M.H. LI, J. R. Chen, S. P. Teng. Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository. *J. Hazard. Mater.*, 173 (2010) 335–342.

***W.J. Weber, J.C. Morris.** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J.Sanit. Eng. Div. ASCE* 89(1963) 31-59.

***Chih-Huang Weng** , Yi-Fong Pan. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 355–362.

***WHO** (World Health Organization), *Guidelines for Drinking Water Quality (vol. II): Health Criteria and Supporting Information*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, (1984).

X

***Xiao dong Xin** , Wei Si , Zhenxing Yao , Rui Feng , Bin Du , Liangguo Yan , Qin Wei. Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (2011) 499–504.

Y

***Liang-Guo Yan** a, Jin Wang , Hai-Qin Yu , Qin Wei , Bin Du , Xiao-Quan Shan . *Applied Clay Science* 37 (2007) 226–230. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite.

***Yariv S.** and Cross H. *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker New York (2002), 688 p.

***N.Yildiz** , H'ulya Koyuncu, Ayla, alımla. *Colloids and Surfaces.* Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Physicochem. Eng. Aspects* 260 (2005) 87–94.

***A. Yildiz**, A. Gur, and H. Ceylan. Adsorption of Aniline, Phenol, and Chlorophenols on Pure and Modified bentonite, ISSN 0036-0244. Russian Journal of Physical Chemistry 80 (2006).

***N. Yilmaz** , S, Yapar. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethyl ammonium bentonite . Applied Clay Science 27 (2004) 223– 228

Z

***H. Zaghouane-Boudiaf** , **Mokhtar Boutahala**. Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. International Journal of Mineral Processing 100 (2011) 72–78.

***C. Zhou**, X. Li, Z. Ge, Q. Li, D. Tong. Mesostructured clay catalysts .new porous clay heterostructure. Catalysis Today, 93–95 (2004) 607–613.

***Lizhong Zhu**, Jianfeng Ma. Removal of phenols from water accompanied with synthesis of organo bentonite in one-step process. Chemosphere 68 (2007) 1883–1888.

* **J. Zhu**, H. He, Y. Ma, P. Yuan, Y. Qing. Organo clays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science (2010), 48, 67-72.

Résumé

Les objectifs de l'étude étaient de trouver le type et l'espèce de matière qui donne une adsorption optimale de polluants de fournir une explication du mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption. L'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur les organo-montmorillonites et les montmorillonites hétérostructurées a été effectuée à des concentrations initiales d'acide de 10, 30, 50 et 100 mg /L à un pH initial de 3 et 4. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Toth ont été utilisés dans l'analyse des résultats d'équilibre. La séquence de sélectivité dérivés du calcul de Langmuir et Toth était Mt162CEC > Mt161CEC > PCH-HCl > Mnt-Na. Le matériau Mt16-2CEC avait de grandes capacités d'adsorption de 145 mg/g et 155 mg/g, respectivement pour l'acide benzoïque et l'acide salicylique. La capacité d'adsorption des acides a été fortement influencée par la CEC de l'échantillon. Le mécanisme d'adsorption a été basé sur des interactions hydrophobes-hydrophobes et interactions électrostatiques. Ces résultats sont importants dans le choix de l'adsorbant le plus efficace et convenable pour l'élimination de l'acide benzoïque et salicylique à partir de milieux pollués.

Mots clés: Montmorillonite, argile hétérostructurée, acide benzoïque, acide salicylique, adsorption.

Abstract

The objectives of the study were to find the type and species of material which gives optimum adsorption of pollutants, provide an explanation of the mechanism involved in the adsorption process. Adsorption of benzoic and salicylic acid onto organo-montmorillonites and heterostructured-montmorillonite was conducted at initial acid concentrations of 10, 30, 50 and 100 mg/L at initial pH of 3 and 4. Langmuir, Freundlich and Toth models were used in analyzing the equilibrium data and selectivity sequence derived from the Langmuir and Toth calculation was Mt162CEC > Mt161CEC > PCH-HCl > Mnt-Na. Mt16-2CEC had high adsorptive capacities of 145 mg/g and 155 mg/g, respectively for benzoic and salicylic acid. The adsorption capacity of acid was largely influenced by the CEC of the sample. The adsorption mechanism was based on the hydrophobic-hydrophobic interactions and electrostatic interactions. These results are important in selecting the most effective and suitable adsorbent for benzoic and salicylic acid removal from polluted environments.

Keywords: Montmorillonite, Porous Clays Heterostructures, benzoic acid, salicylic acid, adsorption.

ملخص

كانت أهداف الدراسة العثور على نوع من المواد التي لديها قوة ادمصاص الملوثات العضوية المتواجدة في مياه الصرف الصناعية . تم اجراء عملية ادمصاص لنوعين من الأحماض حمض البنزويك وحمض الساليسيليك على نوعين من الطين هما organophiles و montmorillonites و montmorillonites hétérostructurées . تعتمد الية ادمصاص على مبدأ كاره للماء - كاره للماء (hydrophobe–hydrophobes) .

قمنا بتجربة عدة متغيرات التي تؤثر على عملية ادمصاص , أظهرت النتائج أن المادة الأكثر فعالية هي Mt16-2CEC حيث قوة ادمصاص 145 ملغ / غ و 155 ملغ / غ لكل من حمض البنزويك و حمض الساليسيليك على التوالي.

مفتاح: المون موريونيت , حمض البنزويك وحمض الساليسيليك , ادمصاص .