

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

***UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-
UFAS (ALGERIE)***

Mémoire

Présenté à : La faculté des sciences de
Département de génie des procédés
en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Chimique

Par

M^{lle}: Gomri Fatima

Thème

***Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et
anioniques organophiles. Elimination des
chlorophénols.***

Soutenu le: 05 / 01 / 2010

Devant la commission d'examen :

PR: B. DJELLOULI	Prof à l'université de Sétif	Président
PR: S. NACEF	Prof à l'université de Sétif	Examineur
MC: F. DJERBOUA	M.Conf à l'université de Sétif	Examineur
PR: M. BOUTAHALA	Prof à l'université de Sétif	Rapporteur
Mme : H.BOUDIAF	M.A à l'université de Sétif	Invité

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage qu'il m'a donné pour mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail.

Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur monsieur le professeur **Mokhtar BOUTAHALA** de son encadrement, sa disponibilité et son aide. J'ai beaucoup appris. Merci encore.

Je tiens à remercier le professeur **Brahim DJELLOULI** pour son aide, et son soutien.

Mes remerciements vont aussi au professeur **S.NACEF**, le docteur **F.DJERBOUA** et **M^{me} H.ZAGHOANE** d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie mes parents pour leur soutien, leur aide, leur confiance et leur encouragement. Ma sœur et mes frères. Merci pour tous ce que vous avez fait pour moi.

Merci à tous qui m'ont aidé et m'ont permis d'avancer...

Sommaire

Liste des symboles

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I. Etude bibliographique 7

I.1. Généralités sur les argiles..... 7

I.1.1. Les argiles cationiques 7

I.1.2. Classification des argiles..... 9

I.1.3. La montmorillonite..... 9

I.1.3.1. Structure de la montmorillonite 10

I.1.3.2. Formule chimique de la montmorillonite 10

I.1.3.3. Propriétés caractéristiques des smectites 11

i) la capacité d'échange cationique (CEC) 11

ii) La surface spécifique..... 12

iii) Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur..... 12

I.1.4. L'activation des argiles 13

I.1.5. Pontage des argiles 13

I.1.6. Modification organophile des argiles 15

I.2. Les argiles anioniques..... 16

I.2.1. Description structurale..... 16

I.2.2. Méthodes de synthèse 17

I.2.3. Propriétés des LDHs 19

I.2.3-a) La capacité d'échange anionique 19

I.2.3-b) la surface spécifique	19
I.3. L'application des argiles	19
I.4. Les polluants organiques	21
I.4.1. Introduction.....	21
I.4.2 Généralités sur les polluants organiques	21
I.4.3.Chlorophénols	22
I.4.3.1. Origine et utilisation	22
I.4.3.2. Toxicologie	22
I.4.3.3. Propriétés physico-chimiques	23
a. Généralités	23
I.4.3.4. Interaction entre les argiles comme adsorbants et les chlorophénols.....	27
but de travail	30
<i>Bibliographie</i>	31

CHAPITRE II :

<i>Synthèses des argiles cationiques et anioniques et leurs caractérisations</i>	41
II.1 Introduction	41
II.1.1 Préparation des argiles cationiques	41
II.1.1.1. purification de la montmorillonite naturelle	41
II.1.1.2. Acidification de la montmorillonite par l'acide sulfurique	42
II.1.1.3. Pontage de la montmorillonite avec le polycation (Al ₁₃)	42
II.1.1.4. Traitement des échantillons préparés (organophilisation)	43
II.1.2. Préparation des argiles anioniques	45
II.1.2.1. Mg ₂ -Al- CO ₃ ⁻²	45
II.1.2.2. Préparation de l'hydrotacite organophile	46
II.1.3. Méthodes de caractérisation	48
II.1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	48

II.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)	49
II.1.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	49
II.1.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.1.3.5. Spectroscopie UV-Visible	49
a. L'absorption d'un rayonnement.....	50
b. La transmittance (T)	50
c. L'absorption (A).....	51
d. Loi de Beer Lambert	51
e. La mesure d'absorbance	52
II.1.4. Mesures texturales	52
II.1.4.1. Méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller)	52
II.1.4.2. Méthode t-plot (« t » de De Boer).....	54
II.1.4.3. Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda).....	55
II.1.4.4. Théorie Fractale.....	61
II.2. Protocoles et conditions expérimentales d'élimination des chlorophénols sur les différents types d'argiles	63
II.2.1. Étalonnage des solutions.....	63
II.2.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	63
II.2.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	64
II.2.2.1.a. Dérivation du modèle du pseudo-premier ordre.....	66
II.2.2.1.b. Dérivation du Modèle du pseudo-second ordre	67
II.2.2.1.c. Modèle d'Élovich	71
II.2.2.1.d. Modèle de la diffusion intraparticule	71
II.2.3. Isothermes d'adsorption	73
II.2.3.1. Modélisation des isothermes	73
II.2.3.1.A. Modèle de Freundlich.....	73
II.2.3.1.B. Modèle de Langmuir	74

II.2.3.1.C. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)	75
II.2.3.1.D. Modèle de Sips	76
II.2.3.1.E. Modèle de Langmuir-Freundlich	76
II.2.3.1.F. Modèle de Fritz-Schlunder.....	76
II.2.3.1.G. Modèle de Radke-Prausnitz.....	77
II.2.4. Cinétique en fonction du pH	77
II.2.5. Cinétique en fonction de la masse	77
II.2.6. Cinétique en fonction de la température	78
Bibliographie	79

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations physico-chimiques des échantillons 85

Introduction	85
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique élémentaire	85
III.2. Les argiles anioniques (la phase Mg₂-Al-CO₃)	88
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) de Mg ₂ -Al-CO ₃ préparés à différents pH.....	88
III.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	95
III.3. Les argiles cationiques	98
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	98
III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	103
III.4. Mesures texturales	110
III.4.1. Les isothermes d'adsorption et désorption de N ₂ sur le Mg-Al et les montmorillonites	110
III.4.2. Méthode BET	112
III.4.3. Méthode t-plot	114
III.4.4. Méthode BJH	116
III.4.5. Méthode Fractale	117
III.5. Analyse thermogravimétrie (ATG)	119

Liste des abréviations

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

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

V : Représente le volume adsorbé (cm^3/g).

V_m : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire (cm^3/g).

C : La constante BET.

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro).

a_m : La surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

P et P_0 : Représentent les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbat.

q_{ads} : La quantité adsorbée (mmole/g).

C_i : La concentration initiale de la solution (mole/l).

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mole/l).

V : Le volume de la solution (L).

m : La masse de l'adsorbant (g).

m_c : La masse du soluté (g).

M_w : La masse molaire du soluté (g/mole).

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

β : La constante de désorption (g/mg).

K_p : Taux de diffusion intraparticule ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) ou ($\text{mmol/g.min}^{0.5}$).

x_i : Représente l'épaisseur de la couche limite.

D : Le coefficient de diffusion intraparticule (m^2/s).

r : Le rayon de la particule supposée de géométrie sphérique (m).

A : La surface spécifique externe (m^2/g).

m : La masse (g/dm^3).

K_f : Le coefficient de la diffusion externe (m/min).

d_m : Le diamètre de la particule.

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : La quantité adsorbée pour former une monocouche.

β : Constante dépend de l'énergie de l'adsorption E (mol^2/KJ^2).

K_s : Constante d'équilibre de Sips (L/mmol).

m_s : L'exposant du modèle de Sips.

K_{LF} : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich (L/mmol).

m_{LF} : Paramètre d'hétérogénéité.

K_{FS} : Constante d'équilibre de Fritz-Schlunder (L/mmol).

m_{FS} : L'exposant du modèle de Fritz-Schlunder.

K_{RPI} : Constante d'équilibre de Radke-Prausnitz (L/mmol).

m_{RPI} : L'exposant du modèle de Radke-Prausnitz.

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise.

T : Transmittance, souvent exprimée en (%).

A : L'absorbance.

l : L'épaisseur de la solution traversée (cm).

C_i : La concentration molaire du composé i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

ϵ_λ : Le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

λ : La longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

CP_0 : Concentration du chlorophénol non ionisé.

CP_T : Concentration total du chlorophénol.

K_L : Constante d'équilibre (L/mmol).

n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant.

K_L : La constante d'équilibre.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : les différents chlorophénols.

Tableau I-2 : caractéristiques physico-chimiques du 2,6-dichlorophénol.

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

Tableau III-1 : Analyses élémentaires des montmorillonites.

Tableau III-2 : Analyses élémentaires de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après calcination.

Tableau III-3 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée.

Tableau III-4 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ calcinée.

Tableau III-5 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-SDBS$.

Tableau III-6 : Paramètres de maille de la phase Mg_2-Al non calcinée.

Tableau III-7 : valeurs attribuées aux différentes montmorillonites étudiées.

Tableau III-8 : Données expérimentales des études texturales de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ et les montmorillonites.

Tableau III-9 : Résultats expérimentaux des pertes de masse de la phase $Mg-Al-CO_3$.

Tableau III-10 : Résultats expérimentaux des pertes de masse pour la montmorillonite sodique et organophile.

Tableau IV-1 : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la montmorillonite organophile.

Tableau IV-2 : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la montmorillonite activée organophile.

Tableau IV-3 : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la phase $Mg_2-Al-SDBS$.

Tableau IV-4 : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports en appliquant le modèle d'Elovitch.

Tableau IV-5 : Valeurs expérimentales de K_2 , E_a pour les montmorillonites organophiles et la phase $Mg_2-Al-SDBS$.

Tableau IV-6 : Données expérimentales de la modélisation des isothermes d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports par les modèles à deux paramètres.

Tableau IV-7 : Données expérimentales de la modélisation des isothermes d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports par les modèles à trois paramètres.

Tableau IV-8 : Valeurs expérimentales de C_0 , R_L pour la Mnt-HDTMA et la phase Mg-Al-SDBS.

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.

Figure I-2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets.

Figure I-3 : Schéma montrant la structure de la montmorillonite.

Figure I-4 : Schéma du pontage des argiles.

Figure I-5 : Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (n_c) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets.

Figure I-6 : Représentation schématique d'une structure des LDHs.

Figure I-7 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des LDHs.

Figure I-8 : Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.

Figure I-9 : Schéma montrant la structure chimique générale du CPs.

Figure I-10 : Schéma montrant les différents types du CPs.

Figure I-11 : Schéma montrant la structure chimique moléculaire du 2,6-dichlorophénol.

Figure II-1 : Schéma montrant le protocole de préparation des montmorillonites modifiées.

Figure II-2 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase $Mg_2-Al-CO_3^{-2}$ et $Mg_2-Al-SDBS$.

Figure III-1 : Clichés de MEB et analyses chimiques élémentaires de : **(a)** Mnt-Na, **(b)** Mnt-HDTMA, **(c)** Act-HDTMA, **(d)** Pont-HDTMA.

Figure III-2 : les spectres DRX pour la phase $Mg_2-Al-CO_3$ à différentes valeurs de pH.

Figure III-3 : les spectres DRX de:(a) $Mg_2-Al-CO_3$ non calciné, (b) Mg-Al calciné.

Figure III-4 : le Spectre DRX de la phase $Mg_2-Al-DBS$.

Figure III-5 : schéma montrant l'arrangement possible du DBS dans LDH.

Figure III-6 : Les spectres IR pour de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ (a) non calciné, (b) calciné à 500°C, (c) Mg-Al-DBS.

Figure III-7 : Spectres IRTF pour: (a) Mnt-Na, (b) Mnt-HDTMA.

Figure III-8 : Spectres IRTF pour: (a) Mnt-act, (b) Act-HDTMA.

Figure III-9 : Spectres IRTF pour: (a) Mnt-pontt, (b) Pont-HDTMA

Figure III-10 : diffractogramme de la montmorillonite sodique.

Figure III-11 : diffractogramme de la montmorillonite sodique organophile.

Figure III-12 : diffractogramme de la montmorillonite activée.

Figure III-13 : diffractogramme de la montmorillonite activée organophile.

Figure III-14 : diffractogramme de la montmorillonite pontée.

Figure III-15 : diffractogramme de la montmorillonite pontée organophile.

Figure III-16 : Isotherme d'adsorption-désorption de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à 500°C.

Figure III-17 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique.

Figure III-18 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite organophile.

Figure III-19 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite pontée organophile.

Figure III-20 : Méthode BET pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à 500°C.

Figure III-21 : Méthode BET pour la phase $Mg_2-Al-SDBS$.

Figure III-22 : Méthode BET pour la montmorillonite sodique.

Figure III-23 : Méthode BET pour la montmorillonite organophile.

Figure III-24 : Méthode BET pour la montmorillonite activée organophile.

Figure III-25 : Méthode BET pour la montmorillonite pontée organophile.

Figure III-26 : Méthode t-plot pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à 500°C.

Figure III-27 : Méthode t-plot pour la phase $Mg_2-Al-SDBS$.

Figure III-28 : Méthode t-plot pour de la montmorillonite sodique.

Figure III-29 : Méthode t-plot pour la montmorillonite activée organophile.

Figure III-30 : Méthode t-plot la montmorillonite pontée organophile.

Figure III-31 : Méthode BJH les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$.

Figure III-32 : Méthode fractale pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$.

Figure III-33 : Méthode fractale pour la montmorillonite sodique.

Figure III-34 : Méthode fractale pour la montmorillonite organophile.

Figure III-35 : thermogrammes des phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$.

Figure III-36 : thermogrammes de la montmorillonite sodique et la montmorillonite organophile.

Figure IV-1 : graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites et de la phase $Mg_2-Al-CO_3$.

Figure IV-2 : graphe montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP/Mnt-HDTMA aux différents pH ($m=20mg$; $C_i=10^{-4}$ mole/l; $V=50ml$; $V_{it}=60tr/min$, $T=25^\circ C$).

Figure IV-3 : graphe montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP/Act-HDTMA aux différents pH ($m=20mg$; $C_i=10^{-4}$ mole/l; $V=50ml$; $V_{it}=60tr/min$, $T=25^\circ C$).

Figure IV-4 : représentation graphique du pourcentage du 2,6-DCP sur Mnt-HDTMA aux différents pH ($m=20mg$; $C_0=10^{-4}$ mole/l; $T=25^\circ C$; $V=50ml$).

Figure IV-5 : représentation graphique du pourcentage du 2,6-DCP sur Act-HDTMA aux différents pH ($m=20mg$; $C_0=10^{-4}$ mole/l; $T=25^\circ C$; $V=50ml$).

Figure IV-6 : graphes de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,6-DCP par $Mg_2-Al-CO_3$ -SDBS ($m=20mg$, $V=50ml$, $C_i=10^{-4}$ mol/l, $T=25^\circ C$)

Figure IV-7 : graphes montrant cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la masse: (a) Mnt-HDTMA, (b) Act-HDTMA, (c) Mg_2-Al -SDBS ($T=25^\circ C$; $C_i=10^{-4}$ mole/l; $V=50ml$; pH=4; $V_{it}=60tr/min$)

Figure IV-8 : graphes montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la température: (a) Mnt-HDTMA, (b) Act-HDTMA, (c) Mg_2-Al -SDBS ($m=20mg$; $C_i=10^{-4}$ mole/l; $V=50ml$; pH=4; $V_{it}=60tr/min$)

Figure IV-9 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction du pH, pour la Mnt-HDTMA : (a) modèle de pseudo-premier ordre, fit

non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Figure IV-10 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la masse, pour la Mnt-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Figure IV-11 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la température, pour la Mnt-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Figure IV-12 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction du pH, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Figure IV-13 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de masse, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Figure IV-14 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la température, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

Figure IV-15 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la masse, pour la phase Mg-Al-SDBS : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

Figure IV-16 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la température, pour la phase Mg-Al-SDBS : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

Figure IV-17 : graphe montrant de l'énergie d'activation E_a .

Figure IV-18 : graphes montrant les isothermes d'adsorption du 2,6-DCP sur : **(a)** Mnt-HDTMA, **(b)** Act-HDTMA, **(c)** Pont-HDTMA, **(d)** Mg₂-Al-DBS (t=1h; T=25°C; m=20mg; V=50ml; pH=4)

Figure IV-19 : graphes montrant la transformation linéaire de l'isotherme par les modèles de deux paramètres.

Figure IV-20 : graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme par les modèles de trois paramètres (Sips et Langmuir-Freundlich).

Figure IV-21 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption du 2,6-DCP sur la phase Mnt-HDTMA.

Figure IV-22 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption du 2,6-DCP sur la phase Mg-Al-SDBS.

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. ⁽¹⁾

Les sources de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc et le plomb, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives. Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel. ⁽²⁾

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement.

La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques. ⁽³⁾

Parmi les différents polluants d'écosystème, les phénols, surtout les chlorés, sont considérés comme des polluants prioritaires. ⁽⁴⁾

Aussi l'agence pour la protection de l'environnement a classé les chlorophénols comme des polluants prioritaires à cause de leur toxicité dans l'environnement.

Il y a beaucoup de méthodes pour le piégeage des polluants organiques telles que : l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique et le traitement par membrane, etc. L'adsorption est la méthode la plus populaire. ⁽⁵⁾

L'élimination des micropolluants organiques avec le charbon actif a été étudiée par plusieurs chercheurs. Le charbon actif est un adsorbant largement utilisé, due à sa haute capacité d'adsorption, sa grande surface spécifique et sa structure microporeuse. Mais il existe des

problèmes avec son usage, c'est cher, cela mène à une recherche pour des nouveaux adsorbants. ⁽⁶⁾

Dans les années récentes, il y a eu un intérêt croissant dans l'utilisation de la matière argileuse pour l'enlèvement de métaux toxiques et quelques polluants organiques.

L'un des adsorbants de ces polluants est la bentonite et particulièrement les montmorillonites qui sont considérés comme de bons adsorbants pour les molécules organiques très polaires et cationiques, mais ne sont pas efficaces pour l'enlèvement des molécules organiques non ioniques à cause de l'attraction préférentielle des molécules d'eaux polaires aux surfaces des minéraux.

À cela, s'ajoute l'activation de la montmorillonite par l'acide qui est un pas important pour l'adsorption des polluants organiques.

Aussi la modification des smectites par les polycations inorganiques très fortement chargés donne des matériaux appelés argiles à piliers (PILCS). Ces matériaux sont potentiellement intéressants comme supports d'adsorption pour des molécules d'intérêt agronomique ou pour des molécules polluantes dans le cas du traitement des eaux usées.

Cependant, par l'intercalation d'une longue chaîne d'alkylamine tels que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) dans l'espace interfoliaire, les propriétés de la surface sont converties d'hydrophile en hydrophobe, dont la résultante est une argile modifiée avec une grande capacité d'adsorption. ^(4,5)

Aussi l'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires (HDL_s) dans le domaine d'adsorption réside tout d'abord dans leurs propriétés d'échanges qui offrent des possibilités de piégeage de polluants et d'autre part, dans leur utilisation comme modèle de sols pour la compréhension des phénomènes de pollution des sols. ⁽⁷⁾

Le présent travail porte tout d'abord sur le piégeage des chlorophénols (2,6-dichlorophénol) présents dans les solutions aqueuses par les deux types d'argiles cationiques et anioniques.

Par rapport à ce contexte, le manuscrit comporte les parties suivantes :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles cationiques et anioniques, les polluants organiques et l'interaction adsorbants-micropolluants.

Dans le second chapitre, nous présenterons les méthodes de préparation des argiles anioniques et cationiques et les techniques de caractérisation physico-chimique (DRX, BET, MEB et IRTF).

Les chapitres trois et quatre sont réservés à la présentation des résultats concernant l'élimination du 2,6-DCP par les argiles anioniques et cationiques et leur discussion.

Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale.

Chapitre I:
Etude bibliographique sur les argiles et les
chlorophénols

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les argiles :

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser. ⁽⁸⁾

I.1.1. Les argiles cationiques :

L'argile est une matière première ⁽⁹⁾, composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. ⁽¹⁾ 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, soit de type octaédrique. ⁽¹⁰⁾ 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 Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure I.1). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire. (Figure I.2) ^(11, 12)

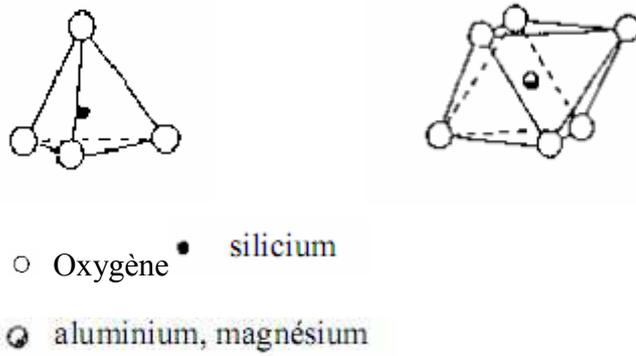


Figure I-1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.

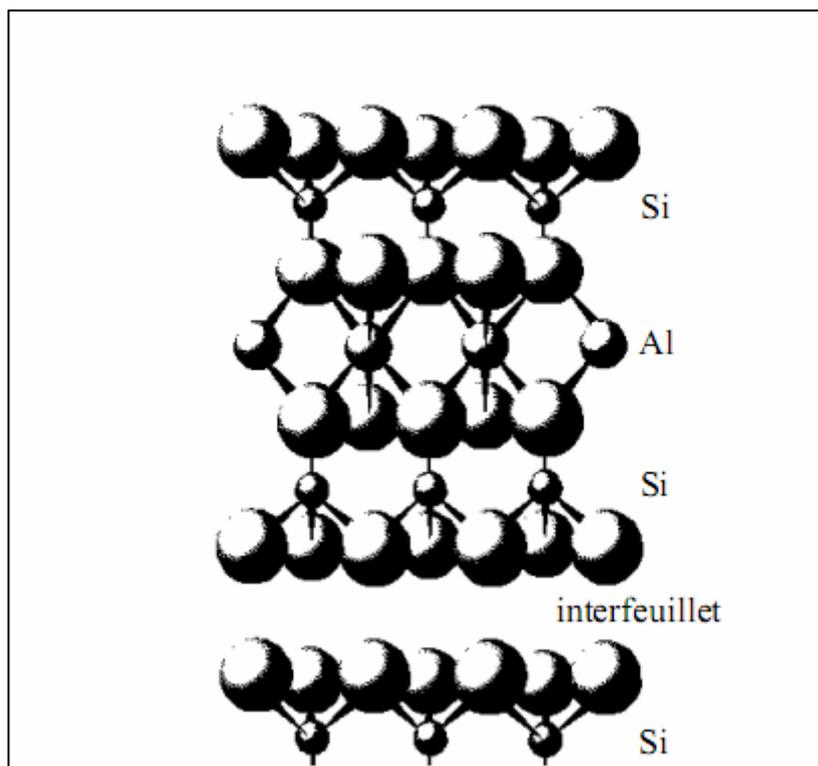


Figure I-2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets. ⁽¹²⁾

I.1.2. Classification des argiles :

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1 :1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations interfoliaires ; ^(13, 14)

Il existe différentes classifications des argiles :

- La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. ^(13, 15)
- La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1. Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996). ⁽¹³⁾

Les phyllosilicates se divisent en trois grandes familles :

- i) la famille des Kaolins de type T/O : chaque feuillet présente une couche T associée à une couche O. L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O. Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH⁻ des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes.
- ii) la famille des smectites de type T/O/T : les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres.
- iii) la famille de chlorite de type T/O/T/O : elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques. ⁽¹⁶⁾

I.1.3. La montmorillonite :

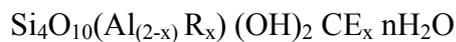
Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectites on trouve la montmorillonite, c'est cette variété de smectites que nous avons utiliser pour réaliser l'étude expérimentale.

I.1.3.1. Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphique dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans les espaces interfoliaires (principalement Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+). (Figure I.3) ^(17, 18, 19, 20)

I.1.3.2. Formule chimique de la montmorillonite :

La formule générale pour la demi maille est :



Où :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents. ^(14, 20, 21)

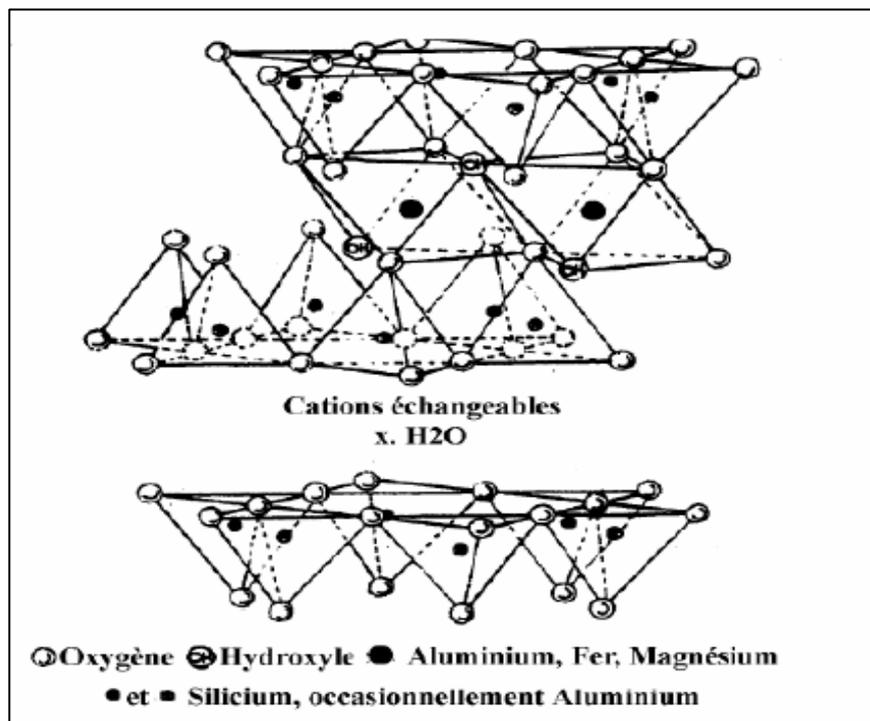


Figure I-3 : Schéma montrant la structure de la montmorillonite. ⁽²⁰⁾

I.1.3.3. Propriétés caractéristiques des smectites:

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés :

i) la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes. ^(22, 23)

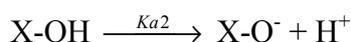
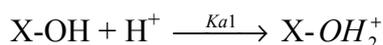
Il y a, dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

- La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles. ⁽¹⁵⁾

- Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées selon deux cas :

1) l'acido-basicité au sens de Brönsted :

Lorsque les sites superficiels X-OH (avec X=Al ou Si) possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



Où :

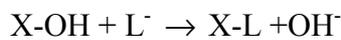
Ka_1 et Ka_2 sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce $X-OH_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X-O^-$. En fonction du pH et de la nature du

site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé selon l'équation suivante :

$$pH_{(P.C.N)} = 0.5 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

2) l'acido-basicité au sens de Lewis :

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant : (12, 22)



ii) La surface spécifique:

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. (24) L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 K (-196°C) (24, 25), mais cette méthode ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 70 m²/g. (26)

iii) Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et

faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$. (26, 27)

Dans la littérature, on trouve deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit :

-D'un gonflement cristallin lié au nombre de couche de molécules d'eau adsorbée entre les feuillets.

-D'un gonflement osmotique se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. (15, 26)

I.1.4. L'activation des argiles :

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques.

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. (28) En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H^+ .
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique. (29)

I.1.5. Pontage des argiles :

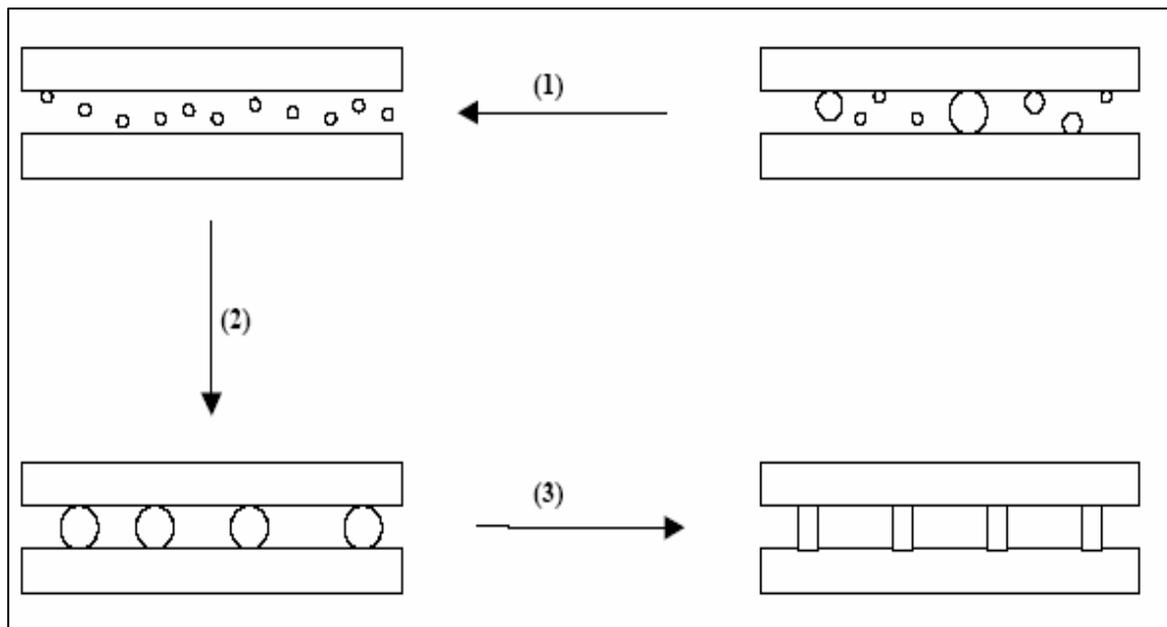
A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

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. ^(1, 21)

Après la calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent à ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité ⁽³⁰⁾, aussi permettent d'écartier les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. ⁽³¹⁾

Le pontage se fait selon le protocole générale présenté dans la figure (I.4):



(1) purification de l'argile, homoionisation sodique.

(2) pontage de l'argile purifiée.

(3) solidification du pontage.

Figure I-4 : Schéma du pontage des argiles. ⁽²¹⁾

I.1.6. Modification organophile des argiles :

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface.

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs.

Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire selon la figure (I.5). ^(32, 33, 34)

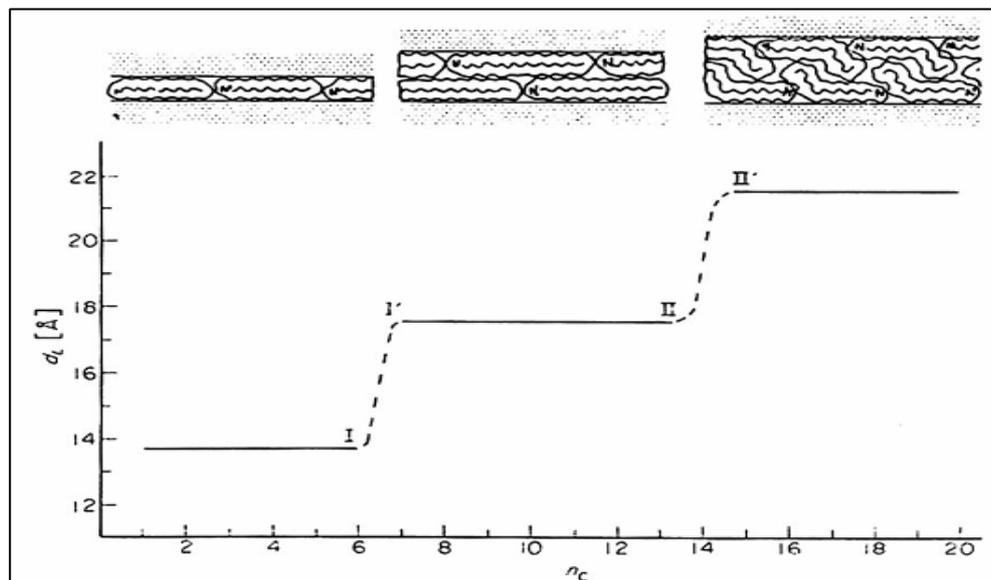


Figure I-5 : Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (n_c) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets. ⁽³⁴⁾

I.2. Les argiles anioniques :

Dans les dernières années, les LDHs ont l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines. C'est pourquoi les efforts de recherche ont élargi notre compréhension de la préparation et de la caractérisation des LDHs. (3, 35)

I.2.1. Description structurale :

Les LDHs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalent. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électronéutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille. La structure et l'unité octaédrique sont montrées sur la figure (I.6). (36, 37)

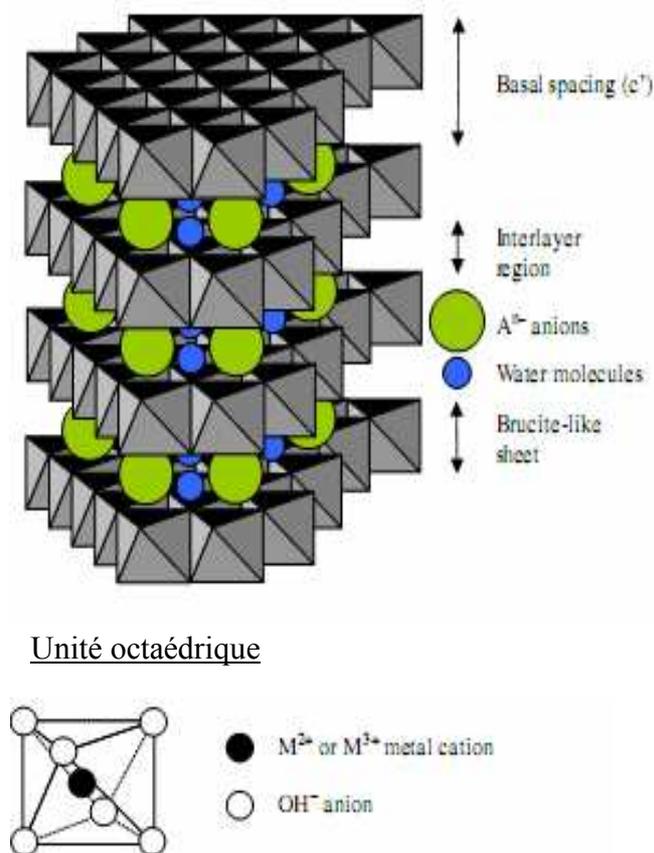
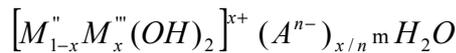


Figure I-6 : Représentation schématique d'une structure des LDHs. (38)

La formule générale est représentée par : (39, 40, 41)

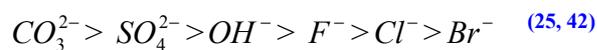


Ou :

M'' : est le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,.....)

M''' : est le cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ,.....)

A^{n-} : est l'anion intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} et les anions organiques), l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant :



Donc les anions carbonate sont les plus difficiles à échanger. (25)

n : la charge de l'anion intercalé.

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme : $x = \frac{M''}{M''+M'''}$, la valeur comprise entre $(0.2 \leq x \leq 0.33)$. (25, 40, 42)

m : nombre des molécules d'eau avec $m = 1 - \frac{3}{x}$.

La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport

$R = \frac{M''}{M'''}$ varie également entre 1 à 5. Pour Mg-Al-LDH ce rapport varie de (1.7 à 4) c'est à

dire du taux de distribution x ($x = \frac{M''}{M'' + M'''}$ soit $x = \frac{1}{1 + R}$). (43, 44)

I.2.2. Méthodes de synthèse :

Les argiles anioniques peuvent être synthétisées par diverses techniques. Parmi lesquelles trois sont essentielles et sont résumées sur la figure (I.7). (3, 45)

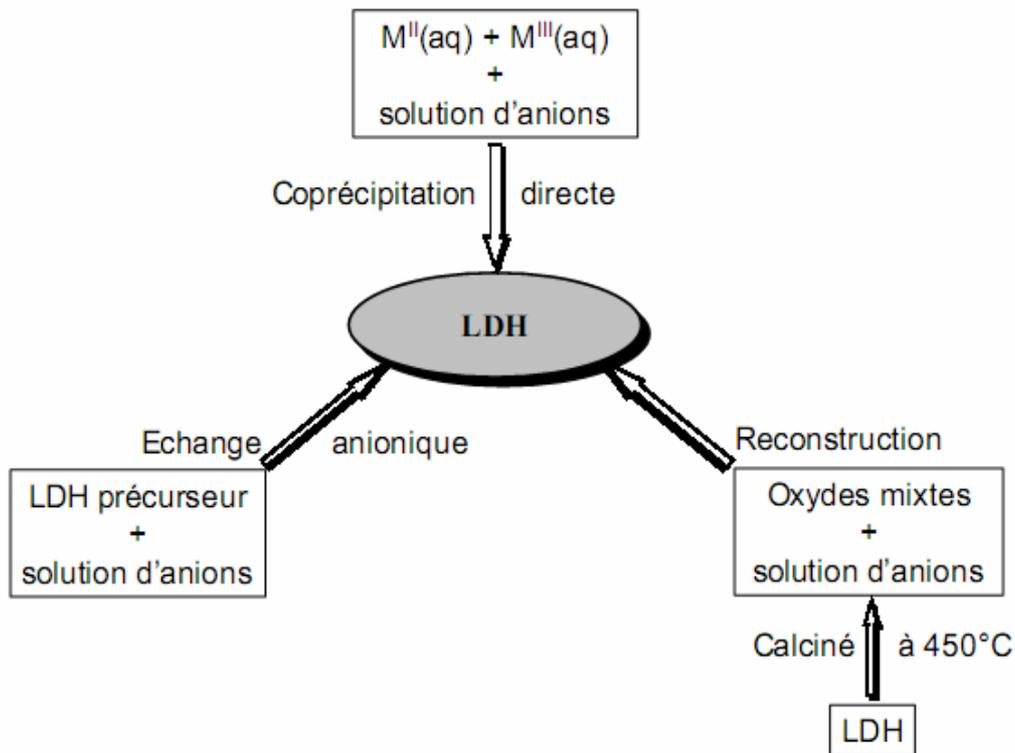


Figure I-7 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des LDHs. ⁽³⁵⁾

La plus simple est la méthode de coprécipitation (Précipitation à pH constant): c'est la méthode la plus utilisée, indique que tous les cations de la solution de sels précipite simultanément sous pH, agitation et rapport $\frac{M''}{M'''}$ contrôlé par l'ajout d'une espèce basique.

^(1,34) Il y a aussi la précipitation à pH variable. ^(8, 46)

Les LDH_s peuvent être aussi préparés par la méthode d'échange anionique. Cette méthode est utile quand la méthode de coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercalés sont instables. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés. ^(3, 38, 47)

Une autre méthode de produire les LDH_s est la méthode de reconstruction/réhydratation : les LDHs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire des LDHs », cette propriété est bien connue dans le cas des LDHs *Mg-Al* et *Zn-Al* (3, 48). De plus, les anions inclus n'ont pas besoin d'être les mêmes espèces qui sont présentes dans les LDH_s non calcinés. (38)

I.2.3. Propriétés des LDHs :

Plusieurs propriétés caractérisent les LDHs parmi lesquelles :

I.2.3-a) La capacité d'échange anionique (CEA) :

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CE (8). Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g.

I.2.3-b) la surface spécifique :

La surface spécifique des LDH_s est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g. (3, 49)

I.3. L'application des argiles :

Les deux types d'argiles trouvent une variété d'application : (1, 35, 50)

Les argiles cationiques sont utilisées comme support pour les catalyseurs photoactifs, d'un autre côté les argiles modifiées sont utilisées comme adsorbants ou comme tamis moléculaires.

Les argiles anioniques synthétisées après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés (Figure I.8) :

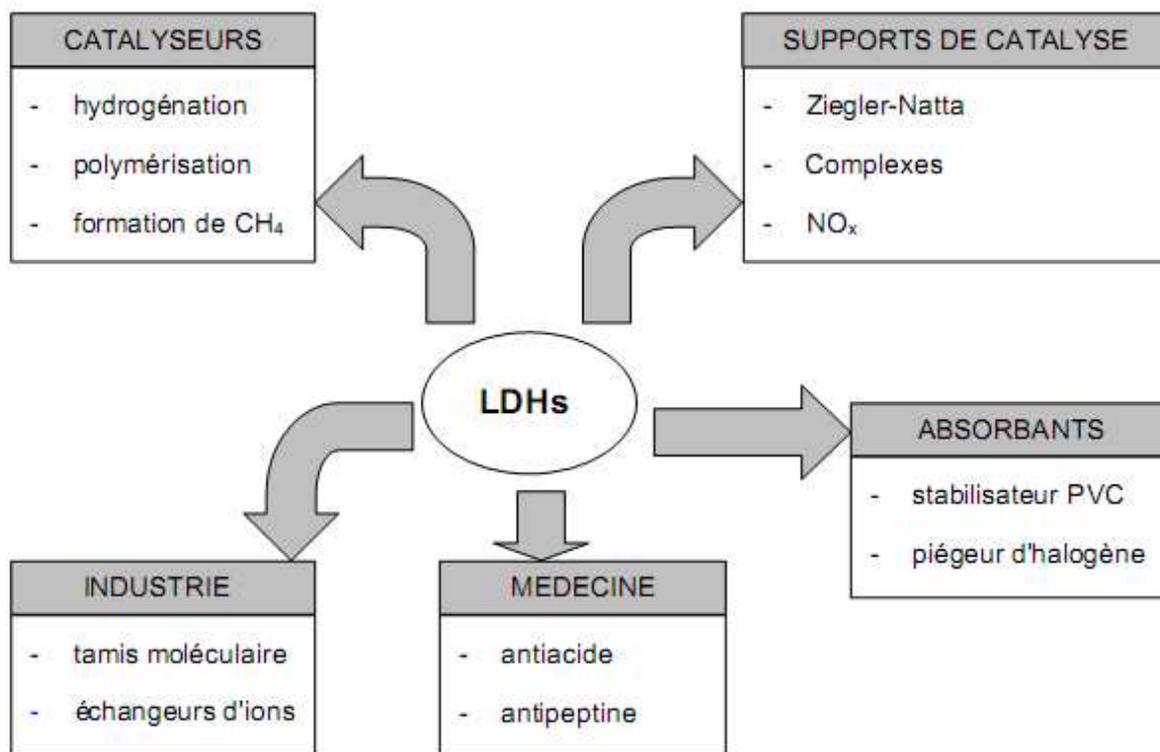


Figure I-8 : Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs. ⁽³⁵⁾

Les LDHs calcinés présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques comme la déshydratation, la dismutation et l'alkylation. Les LDHs possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Des réactions d'oxydoréduction ont été réalisées en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires en modifiant l'espace interlamellaire par introduction d'anion contenant des métaux susceptibles de subir des réactions d'oxydoréduction. Le domaine de la médecine s'intéresse aussi aux LDHs pour l'application comme antiseptique. Plus récemment, les LDHs ont été utilisés pour des fins environnementales comme adsorbants.

I.4. Les polluants organiques

I.4.1. Introduction :

L'usage des composés organiques synthétisés dans, l'industrie, l'agriculture et les soins médicaux est une source importante de la contamination du sol et de l'eau. ⁽⁵¹⁾ 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. ⁽⁵²⁾

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes : les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides. ^(53, 54) 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.

Les polluants organiques hydrophobes sont des polluants prioritaires en raison de leur toxicité, de leur forte adsorption et leur persistance dans les milieux environnementaux. L'adsorption et la précipitation dans les sols ont pour effet d'entraîner une persistance des molécules se traduisant par une protection contre les attaques microbiennes et une baisse de leur biodisponibilité et biodégradabilité. Cela est du principalement à leur faible solubilité aqueuse et à leur caractère lipophile prononcé.

I.4.2 Généralités sur les polluants organiques :

L'adsorption des polluants dans les sols, leur solubilité, leur toxicité et leur bioaccumulation dans les organismes vivants dépend, en général, de leur hydrophobicité. Celle-ci est évaluée par le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), un paramètre physico-chimique largement utilisé pour prédire les comportements d'une molécule organique dans l'environnement. Parmi les polluants les plus étudiés et que nous avons utiliser pour la réalisation de notre étude expérimentale, les chlorophénols. ⁽⁵³⁾

I.4.3. Chlorophénols :

I.4.3.1. Origine et utilisations :

Les chlorophénols (CP_s) sont parmi les contaminants présents dans l'environnement. Ces composés sont utilisés dans plusieurs filières comme agent de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectant. Ils sont utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides, cependant les chlorophénols ne sont pas produits seulement par l'activité humaine, mais ils sont aussi formés naturellement, par exemple, durant la décomposition de feuilles ou du bois. ^(54, 55, 56) A cause de leur haute toxicité et leur persistance dans l'environnement, les deux, l'agence de la protection Américaine (EPA) et l'union européenne ont inclus, les chlorophénols dans leurs listes des polluants prioritaires. ^(57, 58, 59)

La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique sont obtenus par chloration directe du phénol par le chlore. Dans le produit technique, on retrouve des impuretés, d'autres isomères de chlorophénol ou des chlorophénols comportant plus ou moins de chlore. Les chlorophénols lourds sont contaminés avant tout par des phénoxyphénols polychlorés, des chlorodibenzoparadioxines et des chlorodibenzofurannes.

I.4.3.2. Toxicologie :

La toxicité est la propriété d'une substance chimique. Elle est définie comme sa capacité d'affecter d'une façon défavorable des systèmes biologiques, elle est habituellement reliée avec le temps et le degré d'exposition.

La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration et de la position de l'atome du chlore, donc elle diminue avec le nombre de chlore substitué. ^(51, 60)

L'agence pour la protection de l'environnement des Etats-Unis (EPA) a classé les CPs comme des polluants prioritaires à cause de leur toxicité dans l'environnement. L'exposition aux CPs provoque des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. Les doses toxiques de chlorophénols provoquent des convulsions, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort. ⁽⁵¹⁾

I.4.3.3. Propriétés physico-chimiques :

a. Généralités :

Les chlorophénols sont des composés organiques, constitués d'un groupe de benzène possédant un groupe hydroxyde (OH), dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore.

Les chlorophénols sont représentés par la structure chimique suivante (Figure I.9) : (60, 61)

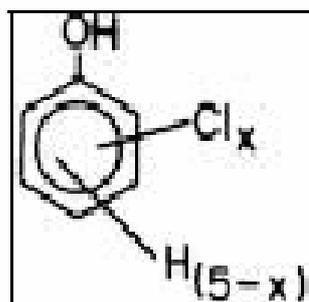


Figure I-9 : Schéma montrant la structure chimique générale du CPs.

Ou :

x : varie de 1 à 5

On compte 19 congénères des CPs, présentés dans le tableau (I-1) :

Tableau I-1 : les différents chlorophénols

monochlorés	dichlorés	trichlorés	tetrachlorés	pentachlorés
2-chlorophénol	2,3-dichlorophénol	2,3,4-trichlorophénol	2,3,4,5-tétrachlorophénol	pentachlorophénol
3-chloro	2,4-dichl	2,3,5-TCP	2,3,4,6-tétrachl	
4-chloro	2,5-dichl	2,3,6-TCP	2,3,5,6-tétrachl	
	2,6-dichl	2,4,5-TCP		
	3,4-dichl	2,4,6-TCP		
	3,5-dichl	3,4,5-TCP		

Le phénol est inclus comme le 20^{ème} membre. (51, 60)

Due à leurs importances comme polluants de l'environnement qui peuvent produire des risques à la santé de l'être humain, ils peuvent être obtenus selon le schéma suivant (Figure I.10)

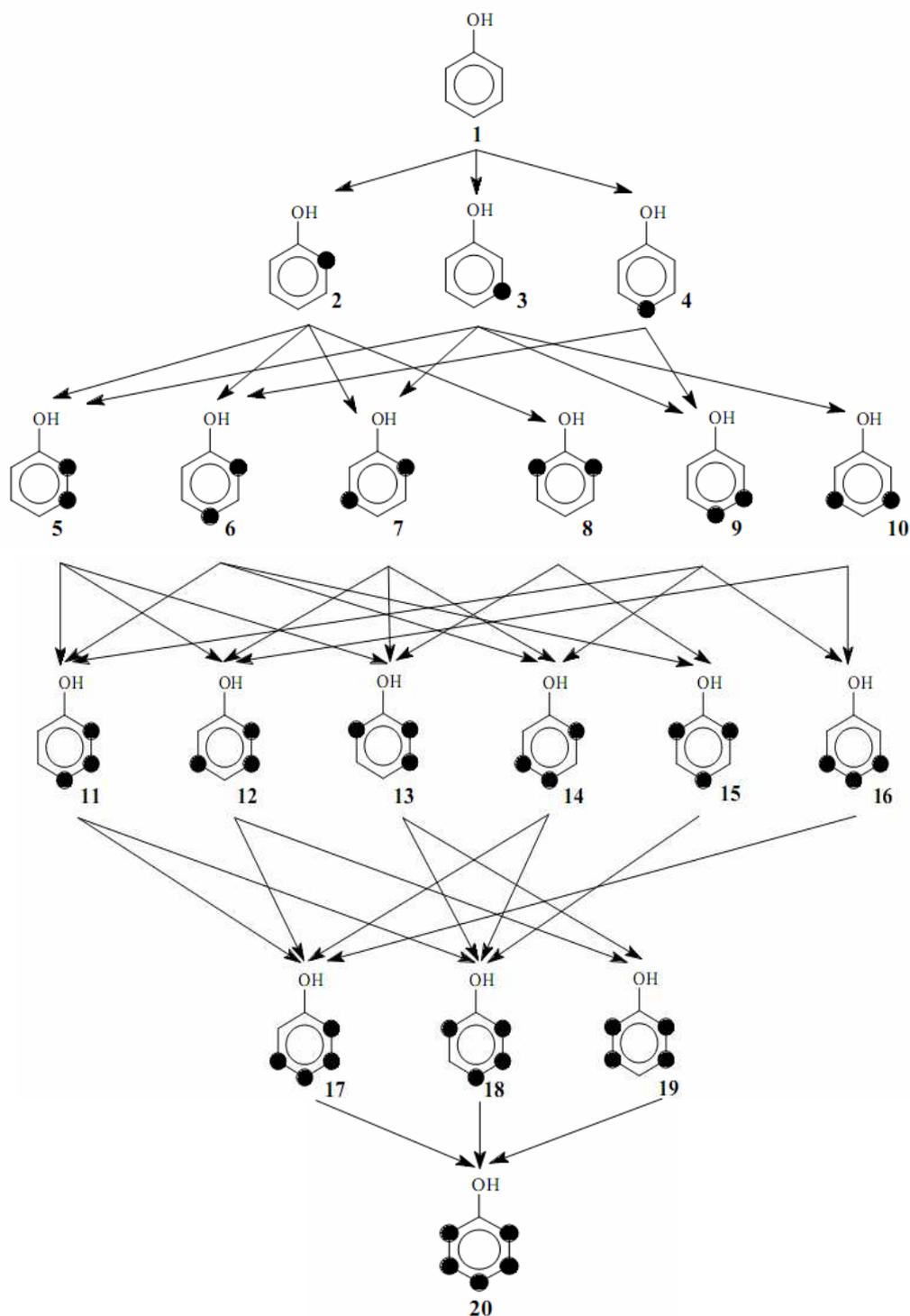


Figure I-10 : Schéma montrant les différents types du CPs. (51)

Tous les CP_s sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion est 9°C. En général, ces composés sont solubles dans les solvants organiques. Leurs solubilités dans l'eau diminuent avec l'augmentation du nombre de chlore, en particulier celle du pentachlorophénol. Leurs pressions de vapeurs sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaires élevés. Le transport d'un composé chimique dans le milieu naturel dépend de la valeur de la constante de dissociation (k_a) et du coefficient de partage octanol-eau (k_{ow}), ce coefficient augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2.15 pour le 2-chlorophénol à 5.01 pour le pentachlorophénol.⁽⁶⁰⁾

Parmi les CP_s, le 2,6-dichlorophénol, appartenant à la famille des organochlorés est une molécule phénolique à deux atomes de chlores (Figure I.11):

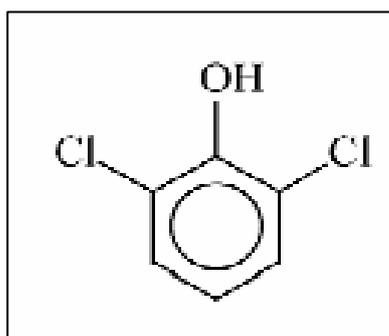


Figure I-11 : Schéma montrant la structure chimique moléculaire du 2,6-dichlorophénol.⁽⁶²⁾

Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau (I.2) :

Tableau I-2 : caractéristiques physico-chimiques du 2,6-dichlorophénol.

Propriétés	2,6-Dichlorophénol
Formule brute	C ₆ H ₄ Cl ₂ OH
Masse molaire (g.mole ⁻¹)	163
Température de fusion (°C) sous Patm =1 à 20 °C	68
Température d'ébullition (°C) sous Patm =1 à 20 °C ⁽⁵⁵⁾	219
Solubilité S dans l'eau pure (mg.L) à 25 °C ⁽⁵⁷⁾	1900
Constante d'acidité: pK _a	6.7-7.8 à 20 °C ⁽⁶⁰⁾ 6.79 à 25 °C ⁽⁶²⁾
logK _{ow} (forme neutre)	2.57-2.86 ⁽⁶⁰⁾

Le 2,6-dichlorophénol est un acide faible avec pour constante d'acidité : ^(54, 63)

$$K_a = \frac{[2,6DP^-][H^+]}{[2,6DP]}$$

Son état d'ionisation dépend essentiellement du pH mais aussi de la force ionique. Lorsque le pH de la solution est égal à 9, le 2,6-dichlorophénol est ionisé à 99% puisque son pKa est de l'ordre de 6,7. Les propriétés physico-chimiques de ce composé varient en fonction de son état d'ionisation. Ainsi, la solubilité de la forme ionisée est plus grande que celle de la forme neutre. Pour résumer, la solubilité du 2,6-dichlorophénol augmente considérablement avec le pH à partir de 7, tandis qu'elle est relativement constante pour des valeurs de pH inférieur à 6. Par contre, quand le pH est supérieur au pKa, la solubilité aqueuse du 2,6-dichlorophénol augmente avec la force ionique.

Certains chercheurs proposent des relations mathématiques de la solubilité aqueuse (S_w) en fonction du pH et elles sont valides dans un domaine de pH défini :

Pour $\text{pH} \leq \text{pKa}$, $S_w = 3,386.10^{0,12\text{pH}}$

Lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$, $S_w = 0,25976.10^{0,3514\text{pH}}$

I.4.3.4. Interaction entre les argiles comme adsorbants et les chlorophénols :

Parmi les différents polluants de l'écosystème, les chlorophénols, qui sont considérés comme des polluants prioritaires. Ils sont utilisés dans beaucoup d'applications surtout comme fongicide et insecticide pour la préservation du bois. La contamination de l'environnement par ces produits chimiques nécessite la recherche de nouveaux matériaux pour l'enlever. L'argile est l'un des matériaux qui est effectivement employée comme adsorbant à cause de sa grande surface spécifique. Toutefois leur capacité d'adsorption pour les molécules organiques est plus faible. Par l'intercalation d'un alkylamine dans l'espace interfoliaire, les propriétés de la surface d'argile changent d'hydrophile en hydrophobe, dont la résultante une argile modifiée avec une grande capacité d'adsorption pour les polluants organiques surtout les chlorophénols. ⁽⁴⁾ Dans cette partie, nous allons présenter quelques références bibliographiques les plus récentes.

P.X. Wu, et al. ; en 2001

Ont étudié l'adsorption du phénol sur la montmorillonite : brute, pontée, brute organophile et pontée organophile et ils ont montré que :

- La capacité d'adsorption des argiles modifiées ne dépend pas seulement de la surface spécifique, mais aussi de la structure microporeuse et les composés de la surface.
- Les montmorillonites modifiées augmentent la capacité d'adsorption du phénol.
- La surface spécifique de l'argile pontée augmente après la calcination. ⁽⁶⁵⁾

Youwen You, et al. ; en 2002

Ont étudié l'adsorption du pesticide dicamba (L'acide 3,6-dichloro-2methoxy benzoïque) sur les HDL_s calciné et non calciné.

Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique influe sur l'adsorption du micropolluant. L'effet de l'ion compétiteur a été mis en évidence dans le processus d'adsorption. ⁽⁶⁶⁾

Sameer Al-Asheh, et al. ; en 2003

Ont étudié l'adsorption du phénol sur différents types de bentonites modifiées en fonction du : pH, de la température et de la concentration.

Les principaux résultats obtenus montrent que :

-L'enlèvement du phénol par les différentes montmorillonites est selon l'ordre suivant : CTAB-Al-Bentonite /Al-Bentonite /CTAB-bentonite /bentonite calciné/ bentonite traité par le cyclohexane/ bentonite naturel.

-La meilleure adsorption est gouvernée par un pH basique, une concentration élevée et une basse température. ⁽⁵⁾

A. Safa, et al ; en 2004

Ont étudié l'adsorption des deux acides nommés, l'acide Red 57 (AR57) et l'acide Blue 294 (AB294) sur l'argile activée en fonction de : le temps de contact, le pH et la température. Ils ont trouvé que :

-L'adsorption est favorable aux pH acide.

-La modélisation des résultats montre que le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption. ⁽⁶⁾

J. Kim, et al ; en 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. ⁽⁶⁶⁾

A. Yildiz, et al ; en 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. ⁽⁶⁷⁾

Krishna G. Bhattacharyya, et al. ; en 2007

Ont étudié l'adsorption des métaux comme : Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), et le Ni(II) sur la montmorillonite et la montmorillonite activée.

Les interactions entre l'argile et les métaux ont été étudiées sous différentes conditions : le pH, la concentration, la quantité d'argile, le temps d'interaction et la température.

Ils ont montré que :

-Les deux types d'argiles sont capables d'enlever les métaux qui se trouvent dans la solution.

-L'argile activée a une grande capacité d'adsorption par rapport à l'argile non traitée à cause de sa grande surface. ⁽⁶⁸⁾

Ku Xing, et al. ; en 2008

Ont étudié l'adsorption de tripolyphosphate sur l'hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al calciné et non calciné, l'adsorption s'effectue en fonction de : le temps de contact, la température, la concentration initial de la solution et le pH initial de la solution.

Ils ont montré que :

- 1) Les deux phases peuvent être utilisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement du tripolyphosphate.
- 2) L'adsorption du tripolyphosphate sur les deux phases se fait par l'échange anionique et « l'effet mémoire » de l'HDL. ⁽⁶⁹⁾

Marsal, et al; en 2009

Ont étudié l'adsorption des polyphénols sur des bentonites organophilsés par différents tensioactifs (BTEA et HDTMA) à différentes CEC (50% et 100%) et ils les comparent avec

l'adsorption sur le charbon actif. L'étude montre que la capacité d'adsorption des argiles organophiles est faible que la capacité d'adsorption du charbon actif. Toutefois de grandes quantités adsorbées sont observées pour des argiles organophiles qui ont une grande CEC. ⁽⁷⁰⁾

But de travail :

Ces dernières années, ont vu beaucoup de publications concernant le domaine de l'élimination des micropolluants par des adsorbants ayant des structures lamellaires de type argileux. Ces derniers ont été soumis à des modification des propriétés texturales et structurales afin d'optimiser leurs propriétés d'adsorption.

Ce travail est focalisé sur la comparaison et l'étude de l'élimination des composés organiques comme les chlorophénols par des montmorillonites activées, organophiles et des structures anioniques de type hydrotalcite organophile Mg₂-Al-SDBS.

Ces matériaux cationiques et anioniques ont été préparés par l'intercalation d'une alkylamine le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium et d'un tensioactif tel que le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) respectivement.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation des argiles cationiques et anioniques.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [2] Pascal Gossart, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles, thèse doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille (2001).
- [3] Y. You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [4] A. Khenifi, B. Zohra, B. Kahina, H. Houari, D. Zoubir, Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chem. Eng. J.* (2008).
- [5] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology* 33 (2003) 1-10.
- [6] A. Safa Özcan and Adnan Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [7] J. Inacio, Etude des interactions pesticides/argiles Anioniques, thèse doctorat, université Blaise Pascal (2001).
- [8] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [9] S. Cailler, S. Henin, M. Pautureau, *Minéralogie des argiles*, 1. structure et propriétés physico-chimique, 2^{ème} édition, (1982). P11
- [10] Daniel Tessier, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, (1984). P33-34
- [11] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1-10.

- [12] Hélène Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse doctorat, université de Bourgogne (2000).
- [13] Nevila Jozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).
- [14] S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2^{ème} édition, (1982). P 11,29.
- [15] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).
- [16] Mokhtar Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).
- [17] Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost , Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, Spectrochimica Acta Part A (2007).
- [18] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 1397–1406.
- [19] J. Madejova, B. Arvaiova, P. Komadel, FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li- montmorillonites. Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 2467-2476.
- [20] T. Grzybek, Layered clays as SCR deNO_x catalysts, Catalysis Today 119 (2007) 125-13.
- [21] Véronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [22] Koffi.Léon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges (2006).
- [23] Nadjat Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, université FA Sétif (2005).

- [24] G. Akçay, M. Akçay, K. Yurdakoç, The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci.* 296 (2006) 428-433.
- [25] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll and Interface Sci.* 308 (2007) 191-199.
- [26] Loic 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, université de Lyon (2002).
- [27] Jérôme Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE, thèse doctorat, Ecole Polytechnique (2004).
- [28] Z. Dali, Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295-1300.
- [29] 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.
- [30] J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176-181.
- [31] Sarah Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).
- [32] Y. X, Z. Ding, H. He, R. Frost, Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *J. Coll and Interface Sci* 277 (2004) 116-120.
- [33] M. Wiboon Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites de polypropylène/argile par extrusion bivis, thèse doctorat, école des mines de Paris, (2006).
- [34] Boucard.Sylvain, développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, thèse doctorat, université de Lyon, (2004).

- [35] Christophe Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, thèse de doctorat, université de BORDEAUX I, (2001).
- [36] M. J. Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *J. Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487-492.
- [37] Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Coll and Interface Sci.* 301 (2006) 19-26.
- [38] K. Goha, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water res.* (2007).
- [39] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [40] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhub, Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 913-918.
- [41] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, C. Shivakumara, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1028-1039.
- [42] Sh-L Wang, P-Ch Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* (2006).
- [43] Loubna Arab, Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [44] Samra Amamra, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules, thèse magister, université FA Sétif (2009).
- [45] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuanb, H. He, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *J. Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.

- [46] A. Seron, F. Delorme, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007).
- [47] Houcine Barhoumi, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse, thèse doctorat, université Lyon (France) (2006).
- [48] L. P. Cardoso, J. B. Valim, Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH, *J. Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 987-993.
- [49] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution, *J. of Hazardous Materials B125* (2005) 89-95.
- [50] Marie-José Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates lamellaires, thèse doctorat, université d'Ottawa (Canada) (1999).
- [51] T. Ivanciuc, O. Ivanciuc and D. J. Klein, Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super-Structure/Property Relationships (QSSPR), *Int. J. Mol. Sci.* 2006, 7.
- [52] Mohamed Ould Sid'Ahmed Ould Kankou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie-Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides, thèse doctorat, université de LIMOGES (2004).
- [53] 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, université Lyon (France) (2004).
- [54] 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).
- [55] C. M. Santana, M.E. T. Padron, Z. S. Ferrera, J.J. S. Rodriguez, Development of a solid-phase microextraction method with micellar desorption for the determination of chlorophenols in water samples Comparison with conventional solid-phase microextraction method, *J. Chromatography A*, 1140 (2007) 13-20.
- [56] X. Xin-hua, H. Ping, J. Jian, H. Zhi-wei, Fe salts as catalyst for the wet oxidation of o-chlorophenol, Xu et al. / *J Zhejiang Univ SCI* (2005)6B(6):569-573.

- [57] P. S. Bapat, P. R. Gogate, A. B. Pandit, Theoretical analysis of sonochemical degradation of phenol and its chloro-derivatives, *Ultrasonics Sonochemistry* (2007).
- [58] X. Li, Z. Zeng, J. Zhou, High thermal-stable sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction of chlorophenols, *Analytica Chimica Acta* 509 (2004) 27-37.
- [59] T. Essam, M. A. Amin, O. E. Tayeb, B. Mattiasson, B. Guieysse, Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols, *Chemosphere* 66 (2007) 2201-2209.
- [60] Marianna Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, Review, *Science of the Total Environment* 322 (2004) 21-39.
- [61] Carole.Chalon, Delphine Leroy, Jean-Pierre Thome, Anne Goffart, Les micropolluants dans les eaux de surface en Région wallonne, *Dossier scientifique wallon* 2006-2007.
- [62] A. Ribeiro , M.H. Neves , M.F. Almeida , A. Alves , L. Santos, Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 975 (2002) 267-274.
- [63] P. G. Wightmana,b, J. B. Fein, Experimental study of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol solubilities in aqueous solutions: derivation of a speciation-based chlorophenol solubility model, *Applied Geochemistry* 14 (1999) 319-331.
- [64] P.X. Wua, Z.W. Liaob, H.F. Zhangc , J.G. Guo, Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water, *Environment International* 26 (2001) 401-407.
- [65] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Applied Clay Science* 21 (2002) 217-226.
- [66] 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* (2005) 166: 367-380.
- [67] A. Yildiz, A. Gür, and H. Ceylan, Adsorption of Aniline, Phenol, and Chlorophenols on Pure and Modified Bentonite, ISSN 0036-0244, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2006, Vol. 80, Suppl. 1, pp. S172-S176.

[68] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science* (2007).

[69] K. Xing, H. Wang, L. Guo, W. Song, Z. Zhao, Adsorption of tripolyphosphate from aqueous solution by Mg–Al–CO₃-layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 328 (2008) 15-20.

[70] A. Marsal, E. Bautista, I. Ribosa, R. Pons, M.T. García, Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites, *Appl. Clay Sci.* (2009).

CHAPITRE II :
Synthèses des argiles cationiques et anioniques et
leurs caractérisations

CHAPITRE II :

Synthèses des argiles cationiques et anioniques et leurs caractérisations

II.1 Introduction :

Dans cette partie nous présentons les méthodes de :

- Préparation des argiles cationiques et leurs modifications (activation avec l'acide sulfurique, pontage avec le macro cation Al_{13} et l'intercalation de l'alkylamine le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA).
- Préparation de l'hydroxyde double lamellaire $Mg_2-Al-CO_3$ et l'hydroxyde double lamellaire organophile $Mg_2-Al-SDBS$.
- Les techniques expérimentales de caractérisation.

II.1.1 Préparation des argiles cationiques :

II.1.1.1. purification de la montmorillonite naturelle :

Les adsorbants qui sont utilisés dans cette étude, ont été préparés à partir d'une montmorillonite algérienne (Maghnia), fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). Sa composition chimique est donnée dans le tableau (II-1). ⁽¹⁾

Tab (II-1) : Composition chimique de la montmorillonite brute (gisement de Maghnia).

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	As	H₂O	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11	4.7

La purification de la montmorillonite consiste à en éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath,.....), à remplacer tous les cations échangeable par des ions Na^+ et à avoir des fractions granulométriques bien définies.

Le traitement suivant est appliqué :

- Contact avec l'eau oxygéné pour l'élimination de la matière organique (2h).
- Homogénéisation sodique par traitements répétés (3 fois) avec une solution de NaCl (1M) pendant 24h.
- Elimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
- Récupération de la partie minérale (<2 μm) par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à 80 °C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette fraction est désignée par [Mnt-Na](#).⁽²⁾

II.1.1.2. Acidification de la montmorillonite par l'acide sulfurique :

L'activation de la montmorillonite trouve une large application dans différents domaines.⁽³⁾

20g de la montmorillonite sodique est mise dans un erlen, l'ajout de la solution de l'acide sulfurique se fait goutte à goutte (1L, 1M, d=1.83) sous agitation vigoureuse pour éviter qu'une attaque vive ne détruise les minéraux argileuses. Le mélange est chauffé à 90 °C, cette température reste constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie. Le temps de contact est fixé à 6 heures et déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C. La montmorillonite activée subit plusieurs lavages avec l'eau distillée chaud jusqu'à l'obtention d'un test négatif au BaCl₂ (élimination des ions SO₄⁻²), puis séchée à 80 °C et broyée. L'échantillon est désigné par [Mnt-act](#).

II.1.1.3. Pontage de la montmorillonite avec le polycation (Al₁₃) :

La solution pontante est préparée comme suit : une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.25M) est ajoutée goutte à goutte à une solution de chlorure d'aluminium (AlCl₃.6H₂O, 0.1M) sous agitation vigoureuse avec un rapport molaire $\left(\frac{OH}{Al} = 2.5\right)$. Après 24 h de vieillissement à température ambiante, 10g de la montmorillonite sodique a été dispersé dans 1 litre de la solution pontante. La solution est laissée 4h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (obtention d'un test négatif au chlorure), la fraction argileuse est séchée à la température de 50°C et calcinée à 450°C pendant 4h. La fraction est la montmorillonite pontée est désignée par [Mnt-pont](#).⁽⁴⁾

II.1.1.4. Traitement des échantillons préparés (organophilisation) :

Les argiles sont des charges minérales qui se présentent naturellement sous forme de feuillets hydrophiles. Afin de les rendre compatibles avec les milieux organiques, il est vivement recommandé de les faire réagir avec des alkyl-amines en milieu acide pour que ces argiles deviennent organophiles.

Pour une meilleure fixation du polluant organique, la modification des échantillons préparés précédemment se fait selon les étapes suivantes : ^(5,6)

-On introduit dans un erlen d'un 1 litre, 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl 1N). Le volume est complété avec l'eau distillée, cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C), sous une agitation très lente pour éviter la formation de la mousse.

-Lorsque la température est stable, On introduit 10^{-2} moles de l'amine (l'hexadécyltriméthylammonium-chlorure) que nous souhaitons ioniser. Après 3h d'agitation à 80°C, l'amine est dissoute et ionisée.

-On introduit 10 g de chacun des échantillons préparés (Mnt-Na, Mnt-act, Mnt-pont).

-Après 3 h d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination total des ions chlorure (test négatif au nitrate d'argent), séchés à 80°C et broyés. Les échantillons sont dénotés : [Mnt-HDTMA](#), [Act-HDTMA](#), [Pont-HDTMA](#) et caractérisés par différentes techniques (DRX, IRTF, BET, ME). Le schéma suivant résume le protocole expérimental de la préparation de la montmorillonite sodique, activée, pontée et organophile.

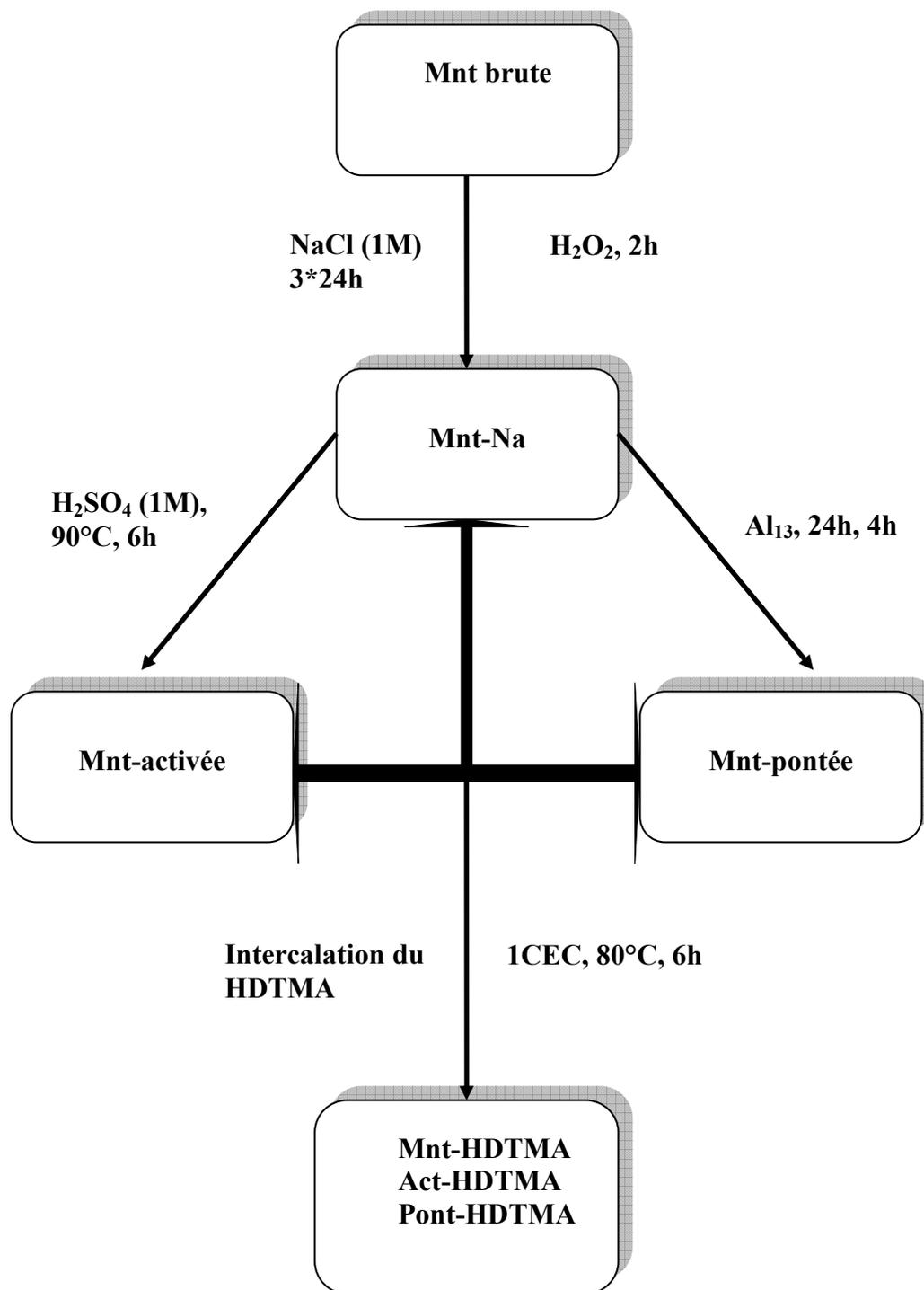


Figure II-1 : Schéma montrant le protocole de préparation des montmorillonites modifiées.

II.1.2. Préparation des argiles anioniques :

II.1.2.1. $Mg_2-Al-CO_3^{-2}$:

Les LDH_s peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la coprécipitation de deux sels de Mg^{2+} et Al^{3+} et d'une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode décrite dans la littérature. ^(7, 8)

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés est réalisée à pH constant égale à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés. C'est pour cette raison qu'on a recours à la synthèse aux pH variables.

A 400 ml d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ (99.0%, ALDRICH) et de $Al(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ (97.0%, BIOCHEM) est ajoutée une solution de NaOH (2M, 99.0%, RECTAPUR) et de Na_2CO_3 (1M, 99.5%, ALDRICH) dissous dans 400 ml d'eau distillée. Pour les faibles pH on prend la solution de NaOH (0.5M, 99.0%, RECTAPUR).

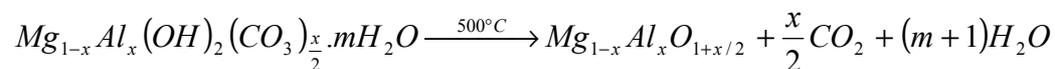
L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6h à température ambiante et à différents pH (12; 10; 8; 4 ± 0.3) ⁽⁹⁾.

Le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) est mis dans un bain marie à 65°C sous agitation pendant 18 h pour avoir une meilleure cristallisation.

Enfin le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification, l'échantillon a été séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. A chaque pH la préparation de l'hydrotalcite est la même. La réaction qui a lieu pendant la formation de notre HDL est :



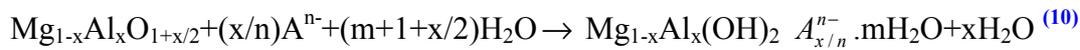
La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 5h pour améliorer les propriétés structurales et les propriétés d'échanges anioniques selon l'équation suivante : ⁽¹⁰⁾



II.1.2.2. Préparation de l'hydrotacite organophile :

L'hydrotalcite $Mg_2-Al-CO_3^{-2}$ calciné est ajoutée à une solution du tensioactif SDBS (Dodecylbenzensulfonic acide, sodium salt, tech, ALDRICH, 0.1M) pour un rapport $\left(\frac{\text{solide}}{\text{solution}} = \frac{1g}{50ml}\right)$. Le mélange est chauffé à 65°C dans un bain d'huile durant 16h sous agitation et un reflux de N_2 pour minimiser le contenu en CO_3^{-2} dans la solution. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec l'eau distillée, séché à 65°C et broyé. L'échantillon est désigné Mg-Al-SDBS. ⁽¹¹⁾ (Fig. II.2)

La réaction qui a lieu pendant la reconstruction avec l'anion SDBS est :



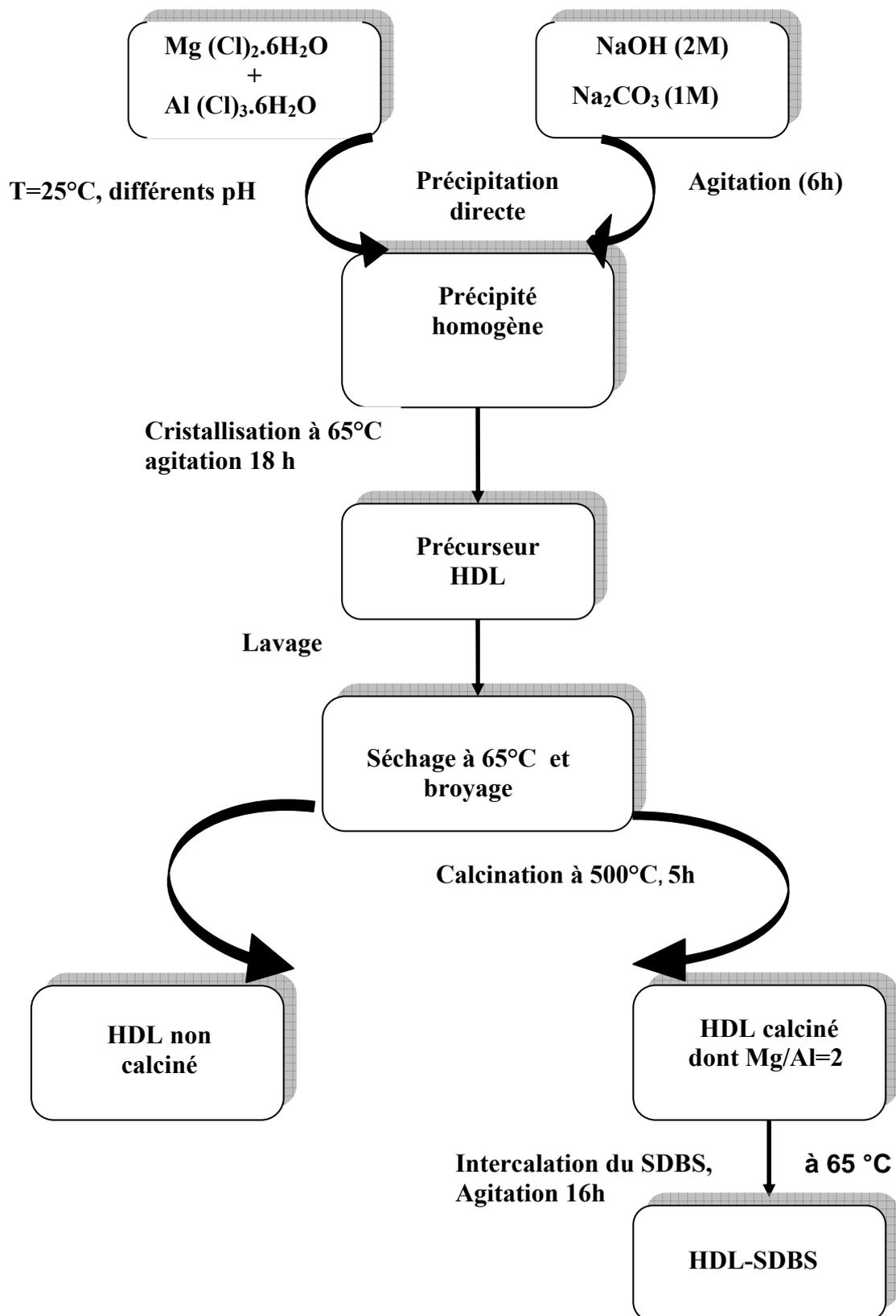


Figure II-2 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al- CO}_3^{-2}$ et $\text{Mg}_2\text{-Al-SDBS}$.

II.1.3. Méthodes de caractérisation :

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été combinées. Elle peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace interlamellaire.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractérisées nos échantillons sont : la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET), l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie CuK_{α}) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).

Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de *Bragg*:

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

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. (12, 13)

II.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de *marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300* piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} .

L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille. ⁽¹⁴⁾

II.1.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermo pondérale des argiles étudiées, c'est à dire la courbe donnant la perte du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis. Une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. ^(15, 16)

II.1.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains. ⁽¹⁶⁾

II.1.3.5. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

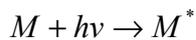
Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

a. L'absorption d'un rayonnement :

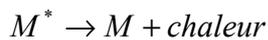
En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule.

Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité.

L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court (10^{-6} - 10^{-9} s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation :



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation du faisceaux : la transmittance et l'absorbance.

b. La transmittance (T) :

Est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (loi de Lambert) } \dots\dots\dots(\text{II-2})$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I_0).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

c. L'absorption (A) :

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \text{ (loi de Beer)} \dots\dots\dots(\text{II-3})$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

d. Loi de Beer Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \dots\dots\dots(\text{II-4})$$

où

A : désigne l'absorbance (sans unité) ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

ϵ_λ : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ;

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ_λ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La

loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

e. La mesure d'absorbance :

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ; ^(17, 18)

II.1.4. Mesures texturales :

La connaissance de la surface spécifique, présente une grande importance en physicochimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux.

II.1.4.1. Méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) :

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondant aux hypothèses suivantes :

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

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < \frac{p}{p_0} < 0.35$ (12, 19)

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{c-1}{V_m c} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(\text{II-5})$$

Avec :

V (cm^3/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative $\frac{p}{p_0}$.

V_m (cm^3/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : La constante *BET* qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \times T}\right) \dots\dots\dots(\text{II-6})$$

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right).$$

A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « o » de la droite *BET* on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$C = \frac{o + p}{o}, \quad V_m = \frac{1}{o + p} \dots\dots\dots(\text{II-7})$$

La surface *BET* est calculée à partir de V_m par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M} \dots\dots\dots(\text{II-8})$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g),

N_A : Constante (nombre d'Avogadro),

a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$),

m : La masse de l'échantillon (g) et V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

II.1.4.2. Méthode t-plot (« t » de De Boer)

La méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.

De plus, la pente de cette droite (notée $s(t)$) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée (a_{ext}) c'est-à-dire à une surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s(t) = \frac{a_{ext}}{(M/\rho)} \dots\dots\dots (II-9)$$

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K, $M=28 \text{ g/mol}$ et $\rho = 0,809 \text{ g/cm}^3$. La surface externe se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a_{ext} = 0,0346 * s(t) / \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{nm}^{-1} \dots\dots\dots (II-10)$$

Alors par la méthode *t-plot*, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a $S_{BET} - a_{ext} \neq 0$, la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Les valeurs de l'épaisseur t peuvent être obtenues, pour chaque pression relative d'équilibre $\frac{p}{p_0}$, à l'aide des équations suivantes : (20)

- L'équation de **Harkins et Jura** :

$$t(nm) = \left[\frac{0,1399}{0,034 - \text{Log}\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,5} \dots\dots\dots(\text{II-11})$$

- L'équation de **Halsey**, appelée aussi de **Frenkel, Halsey et Hill (FHH)**

$$t(nm) = 0.354 \left[\frac{-5}{\text{Log}\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,333} \dots\dots\dots(\text{II-12})$$

II.1.4.3. Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) :

C'est une méthode utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H₁ ou H₂.

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K appelé « *rayon de Kelvin* » du ménisque liquide formé pour le N₂ adsorbé à 77 K ; la loi de *Kelvin* s'écrit :

$$r_K(nm) = \frac{-0.415}{\log\left(\frac{P}{P^0}\right)} \dots\dots\dots(\text{II-13})$$

- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (nous utiliserons l'équation de Harkins et Jura dans l'application suivante) ;

- on admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de N_2 adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact θ est nul ($\cos \theta = 1$) ;

- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin r_K par la relation :

$$r_p(nm) = r_K + t \dots\dots\dots(\text{II-14})$$

Le principe de calcul repose sur les **hypothèses** suivantes :

- On considère que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le N_2 restant à l'état gazeux et le N_2 condensé par capillarité.

- On considère que, à la pression relative d'équilibre pour laquelle on observe un palier de saturation sur l'isotherme d'adsorption-désorption, tous les mésopores sont remplis et l'apparition de ce palier est indispensable pour conclure à l'existence de mésopores.

- On relève alors sur la courbe de désorption les coordonnées d'un certain nombre de points pour des valeurs de pressions relatives décroissantes en prenant pour premier point celui qui correspond à la saturation des mésopores.

- On admet que la différence entre les quantités de gaz adsorbé lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre P_{n-1} et P_n provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Elle est basée sur les équations suivantes : On propose trois catégories de mésopores cylindriques ayant des rayons $r_{p,0}$, $r_{p,1}$, $r_{p,2}$, remplis aux pressions relatives d'équilibre (notées p_0 , p_1 , p_2). Soit p_0 la pression relative à laquelle tous les mésopores sont saturés : elle correspond donc au premier point expérimental, relevé sur la courbe de désorption, à partir de laquelle se fait la première étape de désorption.

* **La première étape de désorption** est effectuée en diminuant la pression relative d'équilibre de p_0 à p_1 ; pour cette première étape, on définit une classe de mésopores caractérisée par le rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,1}$ tel que :

$$\bar{r}_{p,1} = (r_{p,1} + r_{p,0}) / 2 \dots\dots\dots(\text{II-15})$$

De la même façon, on définira, pour la n^{e} étape de désorption, une classe de mésopores ayant un rayon mésoporeux moyen $\bar{r}_{p,n}$ tel que:

$$\bar{r}_{p,n} = (r_{p,n} + r_{p,n-1}) / 2 \dots\dots\dots(\text{II-16})$$

Dans la première étape, la quantité désorbée $\left(\partial \frac{n_1}{m} \right)$ concerne uniquement l'évaporation du diazote qui était condensé par capillarité dans la première classe de mésopores, supposés cylindriques (de longueur ∂l_1 et de rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,1}$). À la pression relative d'équilibre p_1 , l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée sur les parois est t_1 . Le volume de liquide évaporé, $\partial V_1^l = V_m^l \cdot \partial \frac{n_1}{m}$ où V_m^l est le volume molaire du diazote liquide à 77 K, occupait le volume :

$$\partial V_1^l = \pi (\bar{r}_{p,1} - t_1)^2 \partial l_1 \dots\dots\dots(\text{II-17})$$

La longueur ∂l_1 de la première classe de mésopores qui ont un rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,1}$ peut s'exprimer à partir du volume poreux de cette première classe de mésopores, noté $\partial V_{p,1}$:

$$\partial l_1 = \partial V_{p,1} / \pi \cdot \bar{r}_{p,1}^2 \dots\dots\dots(\text{II-18})$$

On peut alors calculer la valeur du volume poreux de la première classes de mésopores ($\partial V_{p,1}$) :

$$\partial V_{p,1} = (\bar{r}_{p,1} / \bar{r}_{p,1} - t)^2 [\partial V_{p,1}] \dots\dots\dots(\text{II-19})$$

* **Dans la seconde étape de désorption**, la quantité désorbée ∂n_2 , correspondant à un volume liquide $\partial V_2^l = V_m^l \partial \frac{n_2}{m}$, concerne non seulement l'évaporation du diazote qui était condensé dans la seconde classe de mésopores (de rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$) mais aussi la diminution $\partial t_2 = (t_1 - t_2)$ de l'épaisseur de la couche multi-moléculaire restant adsorbée dans les mésopores de la première classe.

Le volume de liquide désorbé, lié à la diminution ∂t_2 de l'épaisseur de la multicouche adsorbée dans les mésopores de la première classe déjà vidés, recouvrirait la surface d'un cylindre ayant un rayon $\bar{r}_{p,1} - t_2$; on peut donc écrire :

$$\partial V_{t,2} = \partial t_2 \times 2\pi(\bar{r}_{p,1} - t_2) \partial l_1 \dots\dots\dots(\text{II-20})$$

Avec :

∂l_1 : Longueur des mésopores de la première classe qui peut s'exprimer en fonction de leur rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,1}$ et de leur surface $\partial a_{p,1}$:

$$\partial l_1 = \partial a_{p,1} / 2\pi \bar{r}_{p,1} \dots\dots\dots(\text{II-21})$$

Il vient alors :

$$\partial V_{t,2} = \left[1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right] \partial t_2 \partial a_{p,1} \dots\dots\dots(\text{II-22})$$

La surface $\partial a_{p,1}$ de la première classe de mésopores peut se calculer à partir du rayon $\bar{r}_{p,1}$ et du volume poreux $\partial V_{p,1}$ calculé précédemment :

$$\partial a_{p,1} = 2 \partial V_{p,1} / \bar{r}_{p,1} \dots\dots\dots(\text{II-23})$$

Le volume de liquide dû uniquement à l'évaporation du condensat de la seconde classe de mésopores, de rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$, qui occupait un cylindre de rayon $\bar{r}_{p,2} - t_2$ s'exprime

en fonction du volume poreux de cette seconde classe ($\partial V_{p,2}$) selon : $\partial V_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right)$

Ainsi le volume total de liquide désorbé dans la seconde étape est :

$$\partial V_2^l = \partial V_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right) + \partial t_2 \partial a_{a,2} \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \dots \dots \dots (II-24)$$

À partir de cette équation, on peut calculer la valeur du volume poreux des mésopores $\partial V_{p,2}$ de la seconde classe, puisque la grandeur ∂V_2^l est déduite de la courbe de désorption et que le second terme du second membre de cette équation peut se calculer à partir de la valeur du volume poreux des mésopores de la première classe qui a été calculée précédemment.

On obtient ainsi le volume poreux total des mésopores qui ont un rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$:

$$\partial V_{p,2} = \left(\frac{\bar{r}_{p,2}}{\bar{r}_{p,2} - t_2} \right) \left[\partial V_2^l - \partial t_2 \partial a_{p,1} \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \right] \dots \dots \dots (II-25)$$

*** Dans la troisième étape de désorption**, les calculs sont conduits de la même façon que pour la seconde étape à la différence près que la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire se produit dans tous les mésopores qui ont été préalablement vidés de leur condensat capillaire. C'est pourquoi, pour la n^e étape de désorption (avec n>2), il faudra calculer la surface totale concernant toutes les classes précédentes de mésopores (c'est-à-dire jusqu'à n - 1). On écrira alors :

$$\partial V_{p,n} = \left(\frac{\bar{r}_{p,n}}{\bar{r}_{p,n} - t_n} \right) \left[\partial V_n^l - \partial t_n \sum_{i=1}^{n-1} \partial a_{p,i} \left(1 - \frac{t_n}{\bar{r}_{p,i}} \right) \right] \dots \dots \dots (II-26)$$

On voit qu'il s'agit d'un calcul par récurrence qui tient compte, pour une étape donnée, de tout ce qui s'est passé dans les étapes précédentes.

Compte tenu des nombreuses hypothèses et approximations faites lors d'un calcul de répartition de taille des mésopores, il est sage de vérifier la cohérence des résultats obtenus. Rappelons tout d'abord que ces calculs ne sont pleinement justifiés que lorsqu'ils ont été faits sur une isotherme de type IV, présentant une hystérésis du type H1 ou H2, caractéristique d'un adsorbant mésoporeux ayant une texture rigide.

Dans ce cas, plusieurs observations peuvent permettre de juger de la représentativité de la distribution de taille des mésopores calculée :

- les valeurs de la surface cumulative a_{cum} et de la surface BET, a_{BET} ne doivent pas différer de plus de 10 % ;
- de même, les valeurs du volume cumulatif v_{cum} et du volume de liquide adsorbé à la saturation v_{sat} ne doivent pas différer de plus de 10 % ;
- le rayon poreux le plus représenté doit être du même ordre de grandeur que le volume poreux que l'on peut calculer à partir de la pression relative pour laquelle la branche de désorption a la plus grande pente.

* Lorsque $a_{cum} < a_{BET}$, on peut penser que l'aire BET peut être due non seulement aux mésopores, mais aussi à des micropores qui ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'aire cumulative. Dans ce cas, l'observation de l'allure de l'isotherme d'adsorption permet de vérifier cette hypothèse ; l'existence de micropores est confirmée si l'isotherme d'adsorption est une isotherme composite (I + IV).

- Lorsque $a_{cum} > a_{BET}$, on peut se demander quelle est la signification du calcul BJH effectué. La première vérification consiste à regarder l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption.
- Si l'hystérésis est du type H3, on peut supposer que la texture de l'adsorbant n'est pas rigide et gonfle dans le diazote liquide. Dans ces conditions, le résultat des calculs n'a plus aucune signification physique.

L'hystérésis du type H2 est généralement interprétée par l'existence de pores en intercommunication. Ainsi ce type d'hystérésis peut-il être obtenu dans le cas de solides poreux préparés par compactage de sphères. Dans ces conditions, la géométrie des pores est plus difficile à modéliser et à relier à l'équation de Kelvin. Cependant, le calcul BJH effectué

sur la courbe de désorption donne les dimensions caractéristiques des vides laissés entre les sphères.

Les calculs ont été présentés pour le cas où les mésopores sont supposés cylindriques. Mais il est possible de choisir une autre géométrie.

Nous concluons cette analyse de la mésoporosité en disant que les nombreux travaux qui sont effectués actuellement en simulation dans le domaine de l'adsorption devraient permettre, dans un avenir proche, une meilleure description de la réalité de l'adsorption et ainsi une meilleure description des adsorbants. ⁽²⁰⁾

II.1.4.4. Théorie Fractale :

Pour examiner si oui ou non, il existe à la surface un effet de tamis moléculaire, nous avons estimé et comparé les dimensions fractales de surface D de tous les échantillons à travers les isothermes d'adsorption de N₂ avec l'aide des équations de Frankel-Halsey-Hill (F.H.H).

$$\frac{N}{N_m} = \left[RT \ln \frac{P_0}{P} \right]^{-1/m} \dots\dots\dots(\text{II-27})$$

Ou :

N/N_m représente la fraction de la surface recouverte.

P et P₀ sont respectivement les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbat. La linéarisation de cette équation sera :

$$\ln\left(\frac{N}{N_m}\right) = -\frac{1}{m} \ln RT - \frac{1}{m} \ln \left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right] \dots\dots\dots(\text{II-28})$$

Deux types d'équations de l'isotherme de la surface fractale ont été proposés. Si l'attraction de type Van Der Waals entre le solide et le film adsorbé est le facteur dominant, les valeurs de D peuvent être estimées par :

$$D = 3 \left[1 - \frac{1}{m} \right] \dots\dots\dots(\text{II-29})$$

Par contre, si la tension de surface liquide/gaz (la force capillaire) est plus importante, la valeur de D est calculée par :

$$D = 1 - \frac{1}{m} \dots\dots\dots(\text{II-30})$$

Graphiquement, on porte $\ln\left(\frac{N}{N_m}\right)$ en fonction de $\ln\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]$.

Généralement, la dimension de la surface fractale D est comprise entre 2 et 3. Pour une surface régulière et lisse, D=2, des valeurs de D élevées suggèrent des surfaces rudes. A D=3, la surface est extrêmement irrégulière. La valeur de D peut être considérée comme une mesure de la rugosité de la surface. (21)

II.2. Protocoles et conditions expérimentales d'élimination des chlorophénols sur les différents types d'argiles

Pour suivre l'élimination du micropolluant (2,6-DCP) sur les différents matériaux préparés, les suivants paramètres ont été examinés :

- Le temps de contact ;
- L'effet du pH ;
- L'effet de la masse ;
- L'effet de la température ;
- L'effet de la concentration ;

En outre, le 2,6-DCP sert comme molécule sonde de la surface des supports argileux.

II.2.1. Étalonnage des solutions :

Avant de faire l'adsorption, nous avons établi des courbes d'étalonnage où la densité optique (DO) est mesurée en fonction des solutions aqueuses de 2,6-dichlorophénol. Les concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-5} mole/l, selon la loi de *Beer-Lambert*, la densité optique est directement proportionnelle à la concentration.

Les courbes sont représentées sur les figures et les données expérimentales sont regroupées dans le tableau 1 (Annexe 1).

II.2.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

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

Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (2,6-dichlorophénol) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante. Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Ensuite, la concentration de 2,6-dichlorophénol a été déterminée par spectroscopie d'adsorption UV-visible. La longueur d'onde pour le 2,6-dichlorophénol est de $\lambda=276\text{nm}$ et les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{\text{ads}}=f(t)$ et/ou sous forme : ⁽²²⁾

$$\frac{(C_i - C_e)V}{m} = f(t)$$

Avec

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \dots\dots\dots(\text{II-31})$$

Ou :

Q_{ads} : La quantité adsorbée (mmole/g).

C_i : La concentration initiale de la solution du 2,6-dichlorophénol (mole/l).

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mole/l).

V : Le volume de la solution (L).

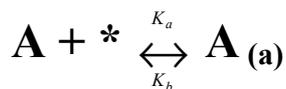
m : La masse de l'adsorbant (g).

II.2.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption:

- le modèle de pseudo-premier ordre ;
- le modèle de pseudo-second ordre ;
- le modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intraparticule ;

Considérons que l'adsorption et la désorption du soluté A dans la solution est la suivante :



Où k_a et k_d sont les constantes des vitesses d'adsorption et de désorption respectivement.

Les vitesses d'adsorption et de désorption sont :

$$v_a = k_a C (1-\theta) \dots\dots\dots(\text{II-32})$$

$$v_d = k_d \theta \dots\dots\dots(\text{II-33})$$

Ou θ est le taux de recouvrement ($0 \leq \theta \leq 1$) et C est la concentration molaire du soluté pendant la réaction.

L'équation de la vitesse totale est :

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \dots\dots\dots(\text{II-34})$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(\text{II-35})$$

Par l'adsorption du soluté sur la surface du solide, la concentration du soluté diminue, c'est-à-dire:

$$C = C_0 - \beta\theta \dots\dots\dots(\text{II-36})$$

Où C_0 est la concentration molaire initiale du soluté et C la concentration molaire du soluté pendant la réaction et β est :

$$\beta = \frac{m_c q_m}{M_w V} \dots\dots\dots(\text{II-37})$$

Où :

m_c : la masse du soluté (g).

q_m : la capacité maximale de l'adsorbant.

M_w : la masse molaire du soluté (g/mole).

V : volume de la solution (L).

β peut s'écrire aussi selon l'équation suivante :

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \dots\dots\dots(\text{II-38})$$

C_e : la concentration molaire du soluté à l'équilibre.

θ_e : le taux de recouvrement à l'équilibre.

En insérant l'équation (II-36) dans l'équation (II-35) on obtient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(\text{II-39})$$

C'est l'équation générale qui est utilisée à différentes conditions pour la dérivation de divers modèles de la cinétique d'adsorption. ⁽²³⁾

II.2.2.1.a. Dérivation du modèle de pseudo-premier ordre :

Si $C_0 \gg \beta\theta$, l'équation (II-36) devient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(\text{II-40})$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \dots\dots\dots(\text{II-41})$$

Par la définition de :

$$f = k_a C_0 \dots\dots\dots(\text{II-42})$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \dots\dots\dots(\text{II-43})$$

En substituant les deux équations (II-42) et (II-43) dans l'équation (II-41), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta \dots\dots\dots(\text{II-44})$$

L'intégration de l'équation (II-44) donne:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - k_1 \theta} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(\text{II-45})$$

$$\text{Ln} \left(1 - \frac{k_1}{f} \theta \right) = -k_1 t \dots\dots\dots(\text{II-46})$$

À partir des équations (II-42) et (II-43), nous avons:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{k_a C_0 + k_d}{k_a C_0} \dots\dots\dots(\text{II-47})$$

Par définition de la constante d'équilibre $K = \frac{k_a}{k_d}$, on écrit :

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \dots\dots\dots(\text{II-48})$$

Nous connaissons qu'à l'équilibre $\frac{d\theta}{dt} = 0$, donc l'équation (II-41) à l'équilibre se transforme

en :

$$\frac{1}{\theta_e} = \frac{kC_0 + 1}{kC_0} \dots\dots\dots(\text{II-49})$$

En insérant les équations (II-48) et (II-49) dans l'équation (II-46) nous obtenons :

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(\text{II-50})$$

Sachant que:

$$\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e} \dots\dots\dots(\text{II-51})$$

Donc l'équation (II-50) se transforme à :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(\text{II-52})$$

Où k_1 est la constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre.

La linéarisation de l'équation de Lagergren (modèle pseudo-premier ordre), est exprimée par l'équation suivante : ^(23, 24)

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 \cdot t \dots\dots\dots(\text{II-53})$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \dots\dots\dots(\text{II-54})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mole/g).

k_1 : constante de vitesse (temps⁻¹).

II.2.2.1.b. Dérivation du Modèle de pseudo-second ordre :

Si la concentration initiale du soluté n'était pas vraiment élevée par rapport au $\beta\theta$ dans l'équation (II-39) donc elle doit être négligée, alors l'intégration de l'équation (II-36) se fait directement dans ce cas.

Par réarrangement de l'équation (II-39), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \beta \theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right) k_a \theta + k_a C_0 \dots\dots\dots(\text{II-55})$$

Ou bien :

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \dots\dots\dots(\text{II-56})$$

Où :

$$a = k_a \beta \dots\dots\dots(\text{II-57})$$

$$b = -(\beta + C_0 + 1/K) \dots\dots\dots(\text{II-58})$$

$$f = k_a C_0 \dots\dots\dots(\text{II-59})$$

Par intégration de l'équation (II-56), on obtient :

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(\text{II-60})$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[\text{Ln} \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} - \text{Ln} \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right] = t \dots\dots\dots(\text{II-61})$$

En mettant :

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \dots\dots\dots(\text{II-62})$$

$$\gamma = b - \lambda \dots\dots\dots(\text{II-63})$$

$$\xi = b + \lambda \dots\dots\dots(\text{II-64})$$

$$\text{Ln} \frac{\gamma}{\xi} = \tau \dots\dots\dots(\text{II-65})$$

L'équation (II-61) devient sous la forme :

$$\text{Ln} \left(\frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \dots\dots\dots(\text{II-66})$$

Par conséquent :

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \dots\dots\dots(\text{II-67})$$

Cette équation représente la variation du taux de recouvrement (θ) en fonction du temps.

Pour la justification de cette dernière, nous appliquons les conditions à la limite $t=0$ et $t=\infty$ dans l'équation (II-67) à $t=0$, donc elle se transforme en :

$$\theta_0 = \frac{\xi e^\tau - \gamma}{2a(1 - e^\tau)} \dots\dots\dots(\text{II-68})$$

Ou $\theta_0=0$ à $t=0$

à $t \longrightarrow \infty$ (ou bien à l'équilibre), l'équation (II-67) devient:

$$\theta_e = \frac{\xi}{2a} \dots\dots\dots(\text{II-69})$$

Ou bien :

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \dots\dots\dots(\text{II-70})$$

Ce qui représente l'isotherme de Langmuir.

L'équation (II-64) se transforme par réarrangement à l'équation:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^\tau - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^\tau)} \dots\dots\dots(\text{II-71})$$

Et en utilisant l'équation (II-65) :

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \dots\dots\dots(\text{II-72})$$

Pour une petite valeur de x , nous avons l'approximation mathématique suivante :

$$e^x \approx 1 + x \dots\dots\dots(\text{II-73})$$

Donc par le remplacement de la valeur de $x = \lambda t$ et de l'utilisation de l'approximation précédente nous obtenons:

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma (1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(\text{II-74})$$

Ou bien :

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma \lambda t}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(\text{II-75})$$

Sachant que à $t=0$, $\theta_0 = 0$ et par la substitution de l'équation (II-69) dans l'équation (II-75) on obtient :

$$\theta \approx -\frac{\theta_e \gamma t}{(2\gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots (II-76)$$

Le réarrangement de cette dernière donne :

$$\frac{1}{\theta} = -\frac{2}{\gamma \theta_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \dots\dots\dots (II-77)$$

Ou bien :

$$\frac{t}{\theta} = -\frac{2}{\gamma \theta_e} + \frac{1}{\theta_e} t \dots\dots\dots (II-77)$$

En remplaçant $\theta = \frac{q}{q_m}$ et $\theta_e = \frac{q_e}{q_m}$, nous obtenons:

$$\frac{t}{q} = -\frac{2}{\gamma q_e} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (II-78)$$

Par définition de K_2 comme :

$$k_2 = -\frac{\gamma}{2q_e} \dots\dots\dots (II-79)$$

Et en substituant l'équation (II-79) dans l'équation (II-78) on obtient le modèle de cinétique de pseudo-second ordre exprimé par la relation suivante : [\(23, 25\)](#)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (II-80)$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme :

$$q_t = \frac{K_2 (q_e)^2 t}{1 + K_2 q_e t} \dots\dots\dots (II-81)$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée au temps t (mole/g).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

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

t : temps (heures).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante :

$$V_i = K_2 q_e^2 \dots\dots\dots (II-82)$$

II.2.2.1.c. Modèle d'Élovich :

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle est convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle peut être exprimée par : ⁽¹⁰⁾

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \dots\dots\dots (II-83)$$

Où :

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

β : La constante de désorption (g /mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \dots\dots\dots (II-84)$$

II.2.2.1.d. Modèle de la diffusion intraparticule :

Ce modèle est représenté par l'équation suivante : ^(10, 26, 27)

$$q_t = k_p t^{1/2} + x_i \dots\dots\dots (II-85)$$

Avec :

K_p : Taux de diffusion intraparticule (mg/g.min^{0.5}) ou (mmol/g.min^{0.5}).

x_i : L'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, elle représente l'épaisseur de la couche limite.

Le coefficient de diffusion intraparticule D a été déterminé à partir de l'équation suivante qui dérive de la loi de Fick's :

$$F(t) = C_0 - C_t / C_0 - C_e = q_t / q_e = [1 - \exp(-\pi^2 Dt / r^2)]^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II-86})$$

Cette dernière devient sous la forme :

$$\text{Ln}[1 - F(t)^2] = -\pi^2 Dt / r^2 \dots\dots\dots(\text{II-87})$$

Où

C_0 : La concentration initiale (mg/dm³)

C_t : La concentration à l'instant t (min) en (mg/dm³)

D : Le coefficient de diffusion intraparticule (m²/s) et r : Le rayon de la particule supposée de géométrie sphérique (m).

Le tracé de $\ln [1-F(t)^2]$ en fonction du temps t est une droite d'une pente égale à $(-\pi^2 D / r^2)$, cette dernière représente la constante de vitesse de diffusion. Cependant, dans les premières phases de contact (entre 0 et 5 min), le système peut être simplifié en supposant que la concentration de l'adsorbat en surface est nulle (diffusion externe pur et une diffusion intraparticule négligeable). Donc le processus de la diffusion externe peut être donné par la formule suivante :

$$[d(C_t / C_0)dt]_{t=0} = -K_f A / V \dots\dots\dots(\text{II-88})$$

$$\Rightarrow \ln C_t / C_0 = -K_f A / Vt = -K_f (6m / d_m r) t \dots\dots\dots(\text{II-89})$$

$$\Rightarrow q_t = (v / m C_0) [1 - \exp(-K_f A / Vt)] \dots\dots\dots(\text{II-89})$$

Où

A : La surface spécifique externe (m²/g)

V : Le volume de la solution (dm³)

m : La masse (g/dm³)

K_f : Le coefficient de la diffusion externe (m/min) et d_m : Le diamètre de la particule.

II.2.3. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Différentes concentrations du 2,6-Dichlorophénol (de 10^{-5} à 10^{-4} mole/l) et chaque échantillon (20mg) ont été préparées dans 50 ml de solution et à pH= 4. Ensuite, ils sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante pendant (60min), au bout duquel l'équilibre est atteint. Les mélanges ont été centrifugés et les surnageants ont été analysés par UV visible à longueur d'onde ($\lambda=276\text{nm}$). Les résultats obtenus sont tracés sous forme $Q_{\text{ads}}=f(C_e)$.

II.2.3.1. Modélisation des isothermes :

Dans cette étude, trois isothermes sont utilisés pour décrire les résultats expérimentaux, les plus fréquemment rencontrés sont : l'isotherme de Freundlich, Langmuir et de DRK. Aussi la description des isothermes peut être basée sur des modèles avec trois paramètres ou plus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon le cas avec une quantité satisfaisante et les coefficients de corrélation étant en générale supérieure à 0.99.

II.2.3.1.A. Modèle de Freundlich :

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

C'est le modèle d'adsorption non linéaire le plus utilisé. Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales, Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation : (26, 28)

$$q_{\text{ads}} = k_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(\text{II-90})$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(Q_{\text{ads}}) = \text{Log}(K_f) + 1/n \text{Log}(C_e) \dots\dots\dots(\text{II-91})$$

Avec

Q_{ads} : quantité adsorbée.

C_e : concentration à l'équilibre.

K_f : coefficient de Freundlich.

n : affinité du soluté pour l'adsorbant.

II.2.3.1.B. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est largement utilisé pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquide et basé sur les hypothèses suivantes:

- L'adsorption a lieu sur des sites homogènes de l'adsorbant.
- Une fois une molécule occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu à ce site.

Il peut être représenté par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \dots\dots\dots (II-92)$$

Avec

K_l : Constante d'équilibre.

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{q_{max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{q_{max}} \right) \right] \dots\dots\dots (II-93)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$ et l'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{q_{max}}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de

l'équilibre: K_L et q_{max} . (22, 29)

Les autres formes linéaires sont : (30)

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \dots\dots\dots(\text{II-94})$$

$$q_{ads} = -\frac{1}{K_L} \frac{q_{ads}}{C_e} + q_{\max} \dots\dots\dots(\text{II-95})$$

$$\frac{q_{ads}}{C_e} = -K_L q_{ads} + K_L q_{\max} \dots\dots\dots(\text{II-96})$$

$$\frac{1}{C_e} = K_L q_{\max} \frac{1}{q_{ads}} - K_L \dots\dots\dots(\text{II-97})$$

II.2.3.1.C. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick) :

L'isotherme de DRK est plus générale que l'isotherme de Langmuir. L'équation de DRK est : (31)

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots\dots\dots(\text{II-98})$$

Ou :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : la quantité adsorbée pour former une monocouche.

β : constance dépend de l'énergie de l'adsorption E (mol^2/KJ^2).

ε : potentiel de *Polanyi* et égale à : $RT \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right]$

La forme linéaire est :

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots(\text{II-99})$$

L'énergie libre pourrait être obtenue comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots\dots\dots(\text{II-100})$$

II.2.3.1.D. Modèle de Sips : (32)

Sips a proposé une équation semblable dans la forme à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite quand la concentration est suffisamment grande :

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{m_s}}{1 + K_s C_e^{m_s}} \dots\dots\dots (II-101)$$

Ou :

K_s : constante d'équilibre de Sips (L/mmol).

m_s : L'exposant du modèle de Sips.

II.2.3.1.E. Modèle de Langmuir-Freundlich :

L'équation de Langmuir-Freundlich est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}} \dots\dots\dots (II-102)$$

Ou :

K_{LF} : constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich (L/mmol).

m_{LF} : paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1.

II.2.3.1.F. Modèle de Fritz-Schlunder :

L'équation de Fritz-schlunder a l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_m C_e^{m_{FS}}} \dots\dots\dots (II-103)$$

Ou :

K_{FS} : constante d'équilibre de Fritz-Schlunder (L/mmol).

m_{FS} : L'exposant du modèle de Fritz-Schlunder.

II.2.3.1.G. Modèle de Radke-Prausnitz :

L'équation de Radke-Prausnitz est :

$$q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPI} C_e}{(1 + K_{RPI} C_e)^{mRPI}} \dots\dots\dots (II-104)$$

Ou :

K_{RPI} : constante d'équilibre de Radke-Prausnitz (L/mmol).

m_{RPI} : L'exposant du modèle de Radke-Prausnitz.

II.2.4. Cinétique en fonction du pH :

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Pour déterminer le meilleur pH nous faisons varier le pH pour la cinétique décrite précédemment. La masse, la concentration et le volume de la solution sont invariables pour les types d'argiles et le 2,6-dichlorophénol. Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH (1M, 99%, Rectapur) et HCl (1M, 36%, organics).

II.2.5. Cinétique en fonction de la masse :

Pour déterminer la meilleure masse, nous faisons varier la masse pour la cinétique décrite précédemment. Le solide a été mélangé avec la solution du 2,6-dichlorophénol de 50ml et de concentration constante ($C_0=10^{-4}$ mole/l).

II.2.6. Cinétique en fonction de la température :

Nous procédons de la même manière que pour les cinétiques vues précédemment sauf que la cinétique d'adsorption a été réalisée à différentes températures avec une masse de 20mg et 50ml de la solution du 2,6-dichlorophénol.

Toutes les concentrations des solutions avant et après adsorption ont été déterminées par la spectroscopie UV-Visible.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] H.Khalaf, O. Bouras, V.Perrichon, Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Materials* 8 (1997) 141-150.
- [2] Farida Bouremad, Contribution à l'étude de l'albumine humaine (HSA) sur une montmorillonite algérienne échangée par différents cations, thèse magister, université FA Sétif (1997).
- [3] 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.
- [4] Nabila Zouaoui, Synthèse et caractérisation d'argile pontées. Application au reformage du n heptane et à la combustion de la suie, thèse magister, université FA Sétif (2004).
- [5] Loic 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, université de Lyon, (2002).
- [6] Hassina Zaghouane, Synthèse et caractérisation de la montmorillonite organophile. Application à l'adsorption de micropolluants organiques. thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [7] Y. You, H. Zhaob, G. F. Vance, Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics, *J.Mater.Chem* 12 (2002) 907-912.
- [8] K. Goha, T. Lima, Z. Dongb, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Research* (2007) 1-23.
- [9] A. Seron, F. Delorme, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007).
- [10] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Xue Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.

- [11] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Coll and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [12] J. Lynch ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2^{ème} édition (2001) 124-300.
- [13] Svetlana Ivanova, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, (2004).
- [14] G.Solomons, C.Fryhle, Chimie organique, Dépôt légal- Bibliothèque nationale du Québec (2000).
- [15] Omar. BOURAS, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, université de Louis Limoges, (2003).
- [16] Christophe VAYSSE, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, thèse de doctorat, université de BORDEAUX I, (2001).
- [17] Carmen MANOLE CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [18] J.Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas, De Boeck, Chimie analytique quantitative de Vogel 6^{ème} édition. (2005).
- [19] Ch.chitour, Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, volume2 (1992).
- [20] F.Rouquerol, L.Luciana, P. Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux.Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation P1050.
- [21] Fu-Ch.Huang, J-F.Lee, Ch-K.Lee, H-Pin.Chao, Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004) 41-47.
- [22] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45-52.

- [23] Saeid Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid and Interface Sci* 276 (2004) 47–52.
- [24] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 337-346.
- [25] B.H.Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* (2008).
- [26] A.L. Ahmad, S. Sumathi, B.H. Hameed, Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 39 (2005) 2483–2494.
- [27] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 204-212.
- [28] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 237-244.
- [29] Qihong Hu, Zhiping Xu, Shizhang Qiao, Fouad Haghseresht, Michael Wilson, Gao Qing Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Coll and Interface Sci* 308 (2007) 191-199.
- [30] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.
- [31] G. Akçay, M. Akçay, K. Yurdakoç, The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *Journal of Coll and Interface Sci* 296 (2006) 428-433.
- [32] O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, Modelling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 401-411.

Chapitre III :
Résultats et leur discussion des caractérisations
physico-chimiques des échantillons

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations physico-chimiques des échantillons

Introduction :

La caractérisation physicochimique des différentes phases préparées est une étape décisive après la synthèse chimique.

Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques et cationiques et de corréler ces propriétés aux propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance interlamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Ssp), la porosité, etc.

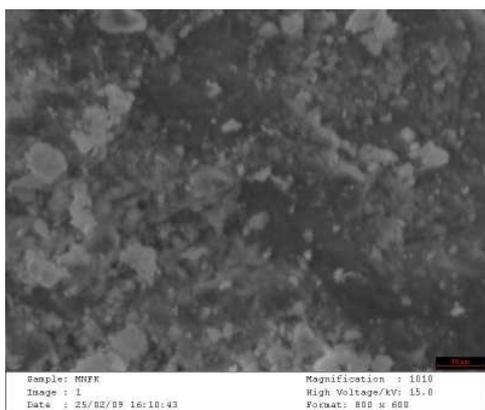
Pour cette étude, nous disposons des techniques de caractérisations suivantes :

- Analyse chimique.
- Diffractions des rayons X (DRX).
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).
- Physisorption d'azote à -196 °C (BET).
- Analyse thermique thermogravimétrique (ATG)

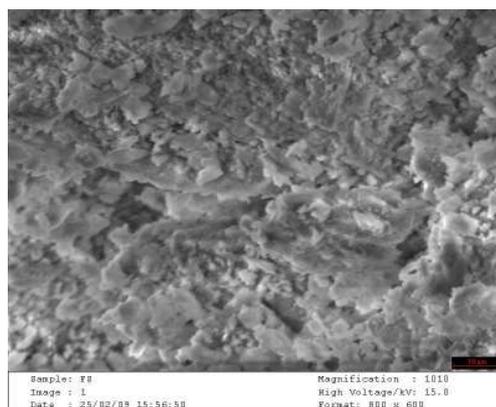
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique élémentaire :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des supports argileux. Les images obtenues pour les différentes argiles étudiées, sont présentées sur la figure (III-1). Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans les tableaux (III-1 et III-2).

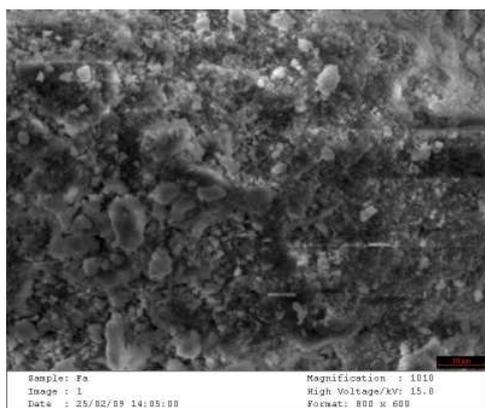
(a)



(b)



(c)



(d)

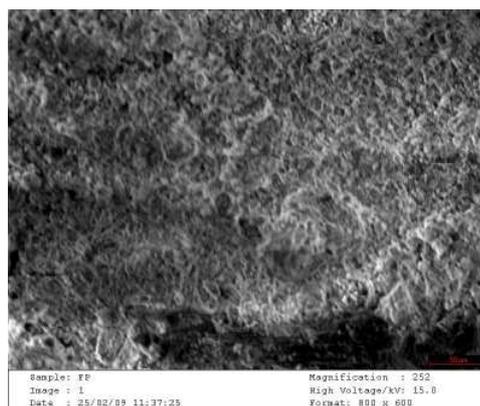


Figure III-1 : Clichés de MEB de : **(a)** Mnt-Na, **(b)** Mnt-HDTMA, **(c)** Act-HDTMA, **(d)** Pont-HDTMA.

Tableau III-1 : Analyses élémentaires des montmorillonites.

	%			
	Mnt-Na	Mnt-HDTMA	Mnt-Act-HDTMA	Mnt-Pont-HDTMA
Si	30.57	25.06	35.31	23.85
Al	10.61	9.69	7.59	14.07
Mg	3.29	2.71	2.13	2.64
Fe	2.16	2.90	1.03	1.97
O	52.44	58.55	53.95	56.85
K	0.93	1.09	-	0.62
R=Si/Al	2.9	2.6	4.7	1.7

Tableau III-2 : Analyses élémentaires de la phase Mg₂-Al-CO₃ avant et après calcination.

	Mg	Al	O	R_{exp}=Mg/Al	R théorique
Mg₂-Al non calciné (%)	23.36	16.94	59.70	1.4	2
Mg₂-Al calciné (%)	29.07	20.14	50.79	1.44	2

D'après les figures, on remarque qu'il y a une différence dans la morphologie des argiles organophiles (sodique organophile, activée organophile et pontée organophile) par rapport à la morphologie de la montmorillonite sodique qui présente des agrégats dispersés. Par contre l'aspect des autres argiles organophiles paraît plus compacte ceci est due probablement à la modification (activation et pontage) ensuite à l'intercalation de l'alkyl amine. ^(1,2)

L'analyse élémentaire présente un pourcentage de Si et un rapport $R = \frac{Si}{Al} = 4.7$ pour la montmorillonite activée organophile plus grand par rapport aux autres pourcentages et aux autres rapports des montmorillonites (sodique, sodique organophile et pontée organophile) respectivement et ceci est due à l'activation. Aussi le pourcentage du Fe est plus faible, ce qui confirme que nos argiles sont bien purifiées.

Pour la phase $Mg_2-Al-CO_3$ le rapport expérimental $\frac{Mg}{Al} = 1.4$ est proche du rapport théorique qui est égale à 2, ceci montre que notre argile a été bien préparée.

III.2. Les argiles anioniques (la phase $Mg_2-Al-CO_3$) :

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) de $Mg_2-Al-CO_3$ préparés à différents pH :

Nous avons représenté sur la figure (III-2) les diffractogrammes DRX des échantillons $Mg_2-Al-CO_3$ synthétisés aux différentes valeurs de pH. Les pH qui ont été étudiés sont : 4, 8, 10 et 12. L'objectif attendu de cette étude est de trouver le meilleur pH pour la synthèse adéquate de l'hydrotalcite. En effet, le pH joue un rôle important dans la cristallisation des hydroxydes doubles lamellaires.

Les spectres de la figure (III-2) montrent que le produit qui a été synthétisé à pH=4 à une faible cristallinité, mais les produits qui sont formés à pH=8, 10 et 12 montrent des pics caractéristiques d'une hydrotalcite, nous observons tous les plans hkl correspondant d'une hydrotalcite (003, 006, 009,...) et nous remarquons que la phase HDL est bien cristallisée aux valeurs élevées de pH. ^(3, 4) Nous voyons que le pH est un facteur déterminant dans la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

Dans la plupart des études, la synthèse des HDL_s a été réalisée à pH constant =10. A ce pH, les matériaux sont bien cristallisés. ^(5, 6) Dans notre cas, nous voyons que le pH=10 est le meilleur pH pour la synthèse.

Nous avons représenté sur la figure (III-3) les diffractogrammes des échantillons Mg₂-Al-CO₃ avant et après un traitement thermique à 500°C pendant 5h ainsi que l'échantillon Mg-Al-SDBS. (Figure III-4)

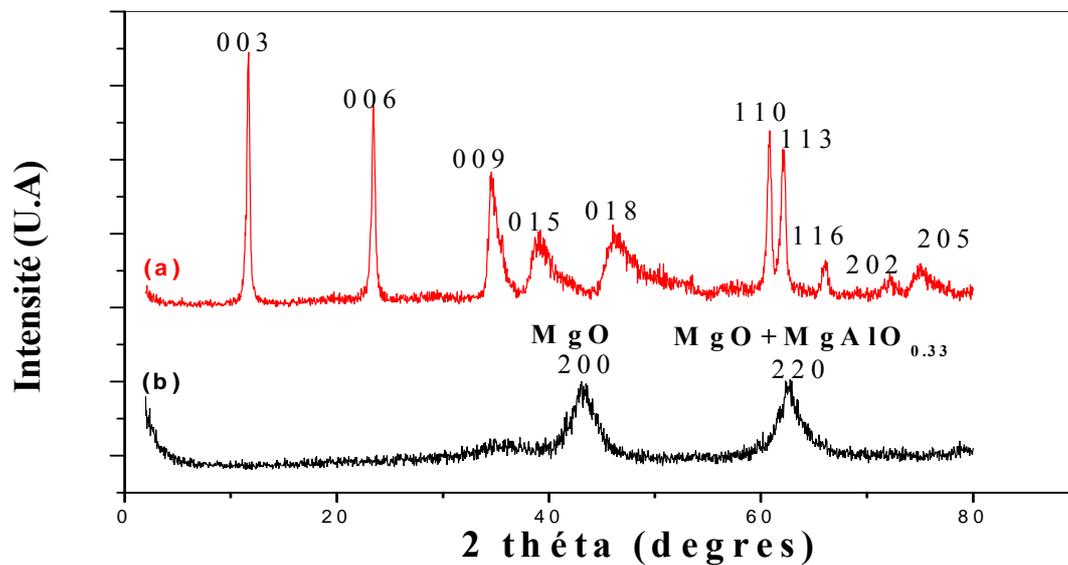


Figure III-3 : les spectres DRX de:
(a) Mg_2-AlCO_3 non calciné, **(b)** Mg_2-Al calciné.

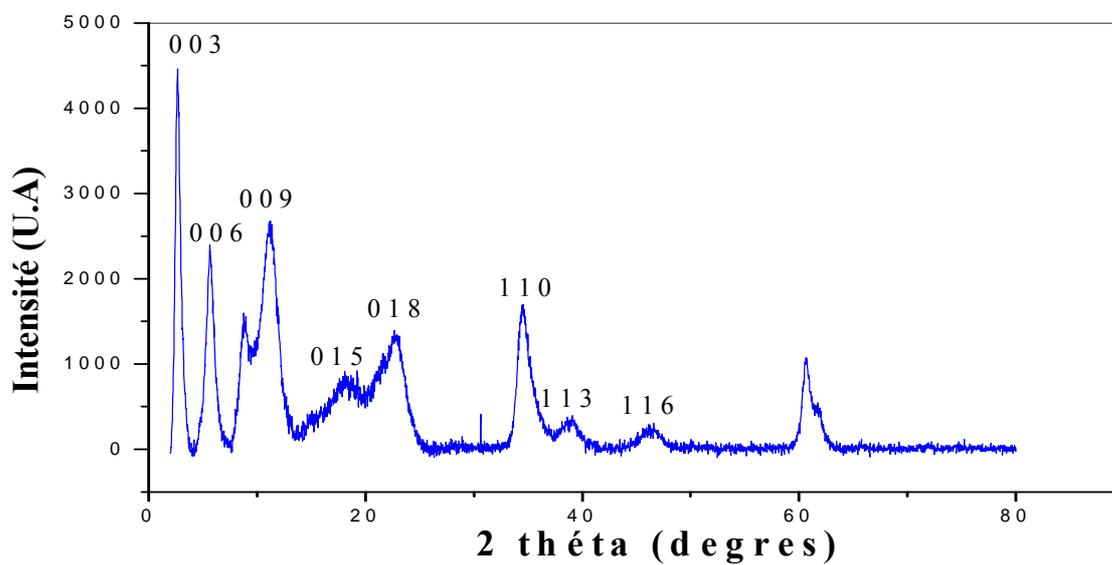


Figure III-4 : le spectre DRX de la phase
 $Mg_2-Al-SDBS$

Le spectre DRX de la phase non calcinée (fig.III-3.a) montre une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé. Au cours de la calcination, la phase est transformée en un matériau amorphe, due à une déshydratation et une décarbonation selon la modification qui apparaît dans le spectre (détection de l'oxyde de Mg) et d'une forme de type spinelle MgAl-O. ^(5, 6)

Après l'intercalation de l'hydrotalcite par l'organophile SDBS, la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL. Toutefois, l'élargissement des pics indique la perte d'un certain degré de cristallinité. Les positions des raies sont décalées vers les grandes valeurs ce qui indique l'expansion de l'espace interlamellaire.

Le spectre de la phase organophile (fig.III-4) montre un pic très intense indiquant qu'on a une expansion avec une valeur $d_{(003)}=32.70 \text{ \AA}$. ^(7, 8, 9) Cette dernière on peut la calculer théoriquement par l'application de l'équation suivante :

$$d_L = 12.9 + 1.27(n_c - 1) (\text{\AA})$$

Ou :

n_c : Le nombre des atomes de carbone de la chaîne d'alkyle.

D'après cette équation, la valeur calculée est de l'ordre de 26.8 Å inférieur à la valeur observée qui est de l'ordre de 32.7 Å. Cette différence est expliquée par la présence des molécules d'eaux avec les molécules du tensioactif. D'après la valeur de l'espace interlamellaire, l'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite peut être illustré sur la figure (III-5), qui indique que l'orientation est perpendiculaire. ⁽⁷⁾

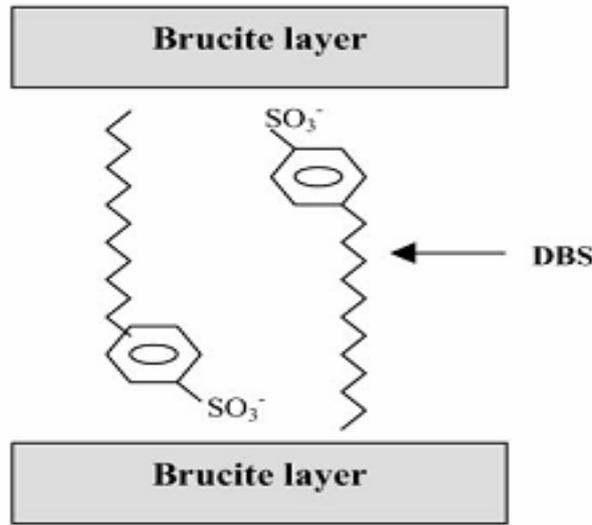


Figure III-5 : schéma montrant l'arrangement possible du SDBS dans LDH.

Les différents paramètres de la diffraction des rayons X de l'échantillon $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après calcination et l'échantillon $Mg_2-Al-SDBS$ sont donnés dans les tableaux (III-3), (III-4), (III-5) et (III-6).

Les tableaux regroupent l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de Miller, le pourcentage de l'intensité I . Le calcul de ces valeurs a été établi par la loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$). Comme l'hydrocalcite cristallise dans une maille hexagonale, l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (III-1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(a^2/c^2)} \right]}} \dots\dots\dots(III.1)$$

Les paramètres de la maille c et a ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2d_{110} \dots\dots\dots(III-2)$$

$$c = d_{003} + d_{006} + d_{009} \dots\dots\dots(III-3)$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (III-6).

Tableau III-3 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée

2θ (°)	hkl	I (%)	d_{hkl} (Å), calculées	d_{hkl} (Å) ⁽⁵⁾ , bibliographiques
11.66	003	100	7.58	7.5-7.94
23.48	006	79	3.78	3.9-3.97
34.56	009	53	2.59	2.56-2.6
39.20	015	30	2.29	2.29-2.3
46.30	018	32	1.95	1.9-1.95
60.80	110	69	1.52	1.53-1.54
62.12	113	62	1.49	1.50-1.51
66.12	116	18	1.44	-
72.18	202	13	1.30	-
75.08	205	17	1.26	-

Tableau III-4 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ calcinée

	Mg/Al calciné		
	2θ (°)	I (%)	d_{hkl} (Å) calculées
d_{200}	43.08	100	2.09
d_{220}	62.72	97	1.48

Tableau III-5 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-SDBS$

2θ (°)	hkl	I (%)	d_{hkl} (Å) ^(7,9) , calculées
2.69	003	100	32.70
5.66	006	51	15.60
11.09	009	59	11.09

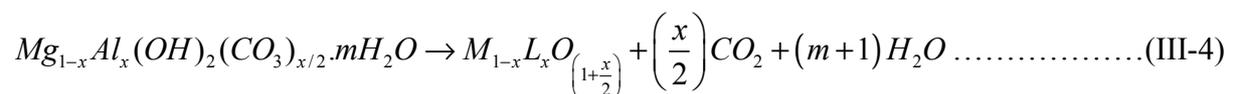
Tableau III-6 : Paramètres de maille de la phase Mg_2-Al non calcinée

	d_{110}	$a=2 d_{110}$	d_{003}	d_{006}	d_{009}	$c=d_{003}+d_{006}+d_{009}$
Mg/Al=2	1.52	3.049	7.58	3.78	2.60	22.84

D'autre part, nous observons que le spectre de la phase non calcinée (fig.III-3.a), montre des raies symétriques selon les plans hkl suivants : (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les réflexions : (009), (015), (018) correspondent à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature. ⁽⁵⁾

L'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interréticulaire est très forte et la valeur obtenue pour la phase Mg₂-Al-CO₃ est 7.58 Å, en accord avec celle trouvée dans la bibliographie et qui est de l'ordre 7.7 Å. ⁽⁵⁾ Après intercalation de l'organophile, la distance interréticulaire est proche de 32.70 Å.

Le spectre de diffraction des rayons X de la phase calcinée (fig. III-3.b) montre après un traitement thermique à 500°C le même spectre DRX que les oxydes MgO et MgAlO_x selon la réaction suivante : ⁽¹⁰⁾



Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui se traduit sur les diagrammes DRX par un élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature.

III.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres IR superposés de la phase Mg₂-Al-CO₃ avant, après calcination et organophilisation sont rassemblés sur la figure (III-6).

Les spectres IR ont été établis entre 500 et 4000 cm^{-1} . Les spectres montrent des bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Afin de faciliter l'interprétation des spectres, nous avons divisé les spectres en 3 domaines distincts :

a- Domaine de 2000-3700 cm^{-1} :

Le spectre IR de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ avant la calcination (Fig. III-6.a) montre une bande d'absorption autour de 3441 cm^{-1} . Cette large bande correspond aux modes de vibrations de valence symétrique des groupements OH^- ($\nu(\text{OH})$ stretching) et les molécules d'eau.

La large bande (l'épaulement) autour 2985 cm^{-1} correspond aux interactions des molécules d'eaux avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène.

Après un traitement thermique à 500°C, on observe une diminution significative de toutes les intensités et on voit une large bande restante dans le domaine 3000-3700 cm^{-1} qui est attribuée aux modes de vibrations de valence des groupements (OH^-).

Pour la phase organophile, la seule différence est la disparition de l'épaulement qui est due aux interactions $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CO}_3^{2-}$ de l'espace interlamellaire. Toutefois, une forte absorption à 2928 et 2850 cm^{-1} dues aux vibrations de C-H ($\nu_{\text{C-H}}$, stretching) de la chaîne linéaire du SDBS intercalé. (7, 9, 11, 12)

De plus nous observons une bande d'absorption des OH à 3441 cm^{-1} .

b- Domaine de 1200-2000 cm^{-1}

Deux pics principaux apparaissent. Le faible pic centré vers 1617 cm^{-1} correspond aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire. L'autre pic vers 1355 cm^{-1} correspond aux modes des vibrations des anions carbonates. L'intensité de ces pics diminue en fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO_3^{2-} (figure III-6.b).

Pour la phase organophile les pics qui apparaissent dans l'intervalle 1600-1700 cm^{-1} indiquent la présence des molécules d'eaux qui sont intercalées durant la reconstruction.

Des pics à 1599 et 1492 cm^{-1} indiquent la présence de (C=C) qui est présent au niveau du noyau benzénique.

Des pics à 1365 et 1462 cm^{-1} indiquent les différents modes de vibration de carbonate. (7, 9, 10, 11, 12)

c- Domaine de 500-1200 cm^{-1}

Dans ce domaine, la plupart des bandes sont attribuées aux modes de vibration des oxydes de Al-O et Mg-O.

Pour le $\text{Mg}_2\text{-Al-SDBS}$ on observe des pics vers 1181, 1133, 1006 et 833 cm^{-1} caractérisant l'existence du groupement sulfonate.

Le pic à 687 cm^{-1} indique la vibration de CO_3^{2-} . (9, 10, 11, 12)

De cette étude par IR, il apparaît que le tensioactif est bien intercalé dans l'espace interlamellaire, comme ça été démontré par DRX.

III.3. Les argiles cationiques :

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR pour la montmorillonite sodique, activée, pontée et les montmorillonites organophiles sont montrés sur les figures (III-7), (III-8) et (III-9).

La figure (III-7.a) montre le spectre IRTF de la montmorillonite sodique, l'examen de ce spectre montre :

- Une bande d'absorption située à 3622 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (elle correspond au mode de vibration de Al_2OH).
- Deux bandes situées à 3444 et 1640 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de valence des groupements OH des molécules d'eaux qui sont présents dans l'argile. La première caractérise l'eau interparticulaire et la deuxième correspond aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux.
- La bande située entre (900 et 1200 cm^{-1}) et centrée vers 1039 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Les bandes de vibrations de déformation liées avec des cations apparaissent entre (500 et 950 cm^{-1}), ces bandes confirment les substitutions dans la couche octaédrique. (13, 14)

Dans les figures (III-7.b), (III-8.b) et (III-9.b), les spectres des montmorillonites organophiles (sodique organophile, activée organophile et pontée organophile) montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion de l'alkylamine dans notre argile. Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine.

- Les bandes situées entre (2800 - 3000 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-H de l'alkyle intercalé. On observe deux bandes antisymétrique à 2927 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et symétrique à 2847 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$).
- Le tensioactif donne deux bandes à 1489 et 1469 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_3 et CH_2 .
- On ajoute, la bande située à 1419 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $(\text{CH}_3)\text{-N}$. (15, 16, 17)

Aussi, l'examen de ces spectres nous permet de tirer :

➤ Pour la montmorillonite activée (fig. III-8.a) :

- Le nombre des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH est le même pour les deux (la montmorillonite sodique et activée) avec une très petite déviation des positions des bandes. Cependant, on voit une réduction des intensités des bandes après le

traitement avec l'acide, ceci est dû à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles reliés avec eux.

- La bande caractérisant la vibration de valence de la liaison Si-O reste dans la même position, mais elle est devenue moins intense.

- L'atténuation des pics caractérisant les vibrations Al₂OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH ce qui montre la diminution de la quantité des cations Fe²⁺ et Mg²⁺. (13)

➤ Pour la montmorillonite pontée calcinée à 450°C (fig. III-9.a), on peut tirer:

- Les bandes centrées vers 3444 et 1640 sont moins intenses ce qui explique la disparition de l'eau.

- La bande de la liaison Si-O située vers 1039cm⁻¹ devient moins large.

- L'échantillon intercalé, présente des bandes à 923 et 621 cm⁻¹, sont attribuées aux vibrations de déformation de (Al₂OH) et de la vibration hors du plan des couples Al-O et Si-O respectivement. (14)

III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X a pour but de déterminer les distances interlamellaires des montmorillonites après activation, pontage et organophilisation. Elle a été réalisée sur un diffractomètre utilisant une radiation Cu (Kα) (longueur d'onde : 1,5406 Å) pour une gamme de 2θ comprise entre 2 et 80°.

A partir de la loi de Bragg, on calcule les distances interfoliaires d₀₀₁ et les plans hkl correspondants. Pour compléter notre connaissance de la structure de ces montmorillonites on utilise la loi de Scherrer, qui permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide. En effet, on peut calculer le nombre de feuillet.

$$n_f = \frac{L}{d} \dots\dots\dots(III.5)$$

Ou :

$$L_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\omega \times \cos(\theta)} \dots\dots\dots(III.6)$$

Avec :

n_f : Le nombre de feuillets.

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å ($\lambda=1.5406$).

L_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

w : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : Angle de Bragg.

Les spectres des différents échantillons ; Mnt-Na, Mnt-HDTMA, Mnt-act, Act-HDTMA, Mnt-pont et Pont-HDTMA sont présentés sur les figures (III-10), (III-11), (III-12), (III-13), (III-14) et la figure (III-15).

Les distances interfoliaires et les nombres de feuillets des différentes montmorillonites sont présentées dans le tableau (III.7).

Ces spectres montrent des raies intenses correspondants aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) caractéristiques de la montmorillonite.

La figure (III-10) représente le spectre de diffraction des rayons X de la Mnt-Na qui confirme une bonne purification de la montmorillonite par exemple le pic qui caractérise le quartz à $2\theta=26.57$ Å a disparu.

Aussi le spectre représente les pics caractéristiques correspondants à des distances réticulaires : 4.49, 2.58 et 1.49 Å.

Le spectre montre un pic intense situé vers $2\theta=6.2$ Å, il nous permet de mesurer la distance interfoliaire ($d_{001}=12.61$ Å) de la Mnt-Na.

La figure (III-11) montre une augmentation du pic principal $d_{001}=14.23$ Å par rapport à celui de la Mnt-Na, alors que le reste de la structure n'est pas beaucoup affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, elle est diminuée. Ce changement dans l'espace interfoliaire résulte de l'intercalation de l'HDTMA dans les galeries interfoliaires. (15, 16)

L'activation introduit des changements dans la structure de la montmorillonite, la figure (III-12) montre une réduction dans les intensités des pics caractéristiques surtout celle qui caractérise la raie principale ou elle est devenue sous forme d'un massif asymétrique (deux raies) à 24.25 Å ($2\theta=3.64$) et 14.79 Å ($2\theta=5.97$) qui montre qu'on a une intercalation par des espèces de différentes dimensions (phase hétérogène qui est un mélange de Na^+ et

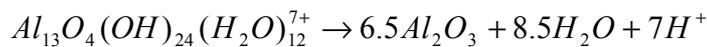
H⁺). L'apparition des nouveaux pics indique la formation de la montmorillonite H⁺ qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. ⁽¹⁸⁾

Aussi le spectre montre une augmentation de l'intensité de la raie correspondante au quartz située à 3.35 Å. On explique cette modification par l'association d'une quantité importante de Al libéré de la couche octaédrique, avec une certaine quantité du quartz déjà existante, pour former une nouvelle phase cristalline. Le pic correspondant à la distance (060) devient moins intense, ce qui montre qu'on a une structure moins cristalline. ⁽¹⁹⁾

La figure (III-14) montre une augmentation du pic principal $d_{001}=17.15$ Å, ce qui montre que les oligomères ont été bien intercalés dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Durant le traitement thermique, l'argile subit une déshydratation et une déhydroxylation qui donnent lieu à la formation d'un matériau amorphe.

Les espèces Al_{13}^{7+} se décomposent selon la réaction suivante :



Après la calcination, ces protons libérés migrent vers les couches octaédriques et équilibrent la charge négative.

On conclut que le pontage nous donne des solides stables thermiquement avec un grand espace interfoliaire.

Les changements dans les espaces interfoliaire (figures (III-11), (III-13), et la figure (III-15)) résultent de l'intercalation de l'HDTMA, ce qui donne des distances variant d'une argile à une autre selon sa modification (activation ou pontage). ^(20, 21)

Tableau III-7 : valeurs attribuées aux différentes montmorillonites étudiées.

	2θ	I	d₀₀₁	L₀₀₁	n_f
Mnt-Na	7.00	82	12.61	82	7
Mnt-act	* 3.64 * 5.97	-	24.25 14.79	-	-
Mnt-pont	5.14	85	17.15	48	3
Mnt-HDTMA	6.20	83	14.23	19	7
Act-HDTMA	5.12	86	17.21	56	1
Pont-HDTMA	5.39	53	16.37	56	3

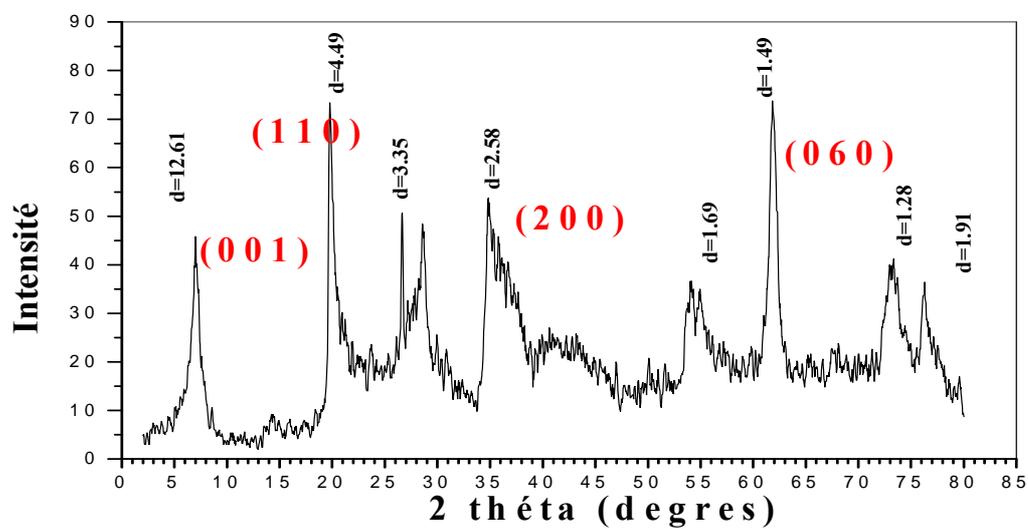


Figure III-10: diffractogramme de la montmorillonite sodique

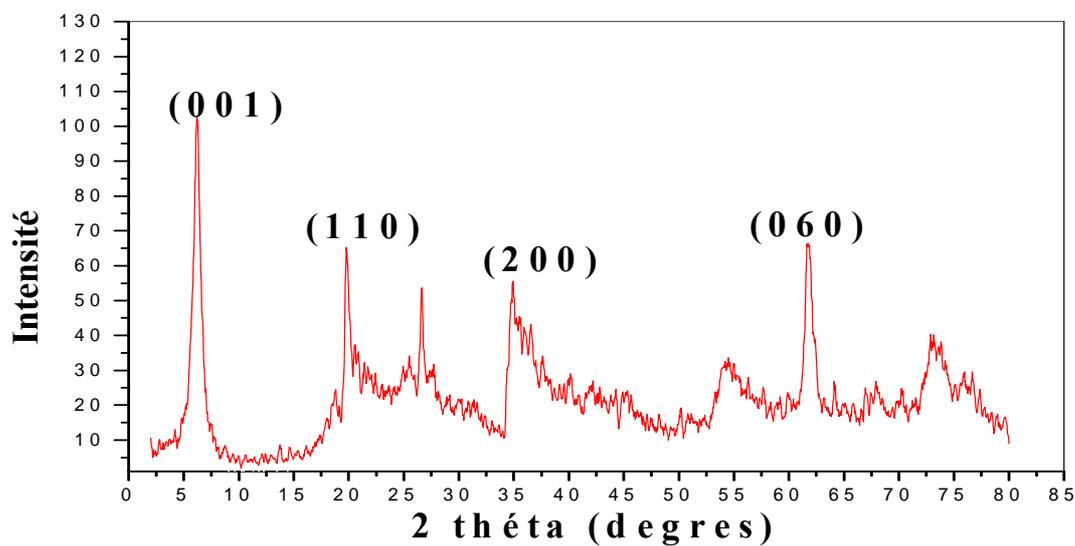


Figure III-11: diffractogramme de la montmorillonite sodique organophile

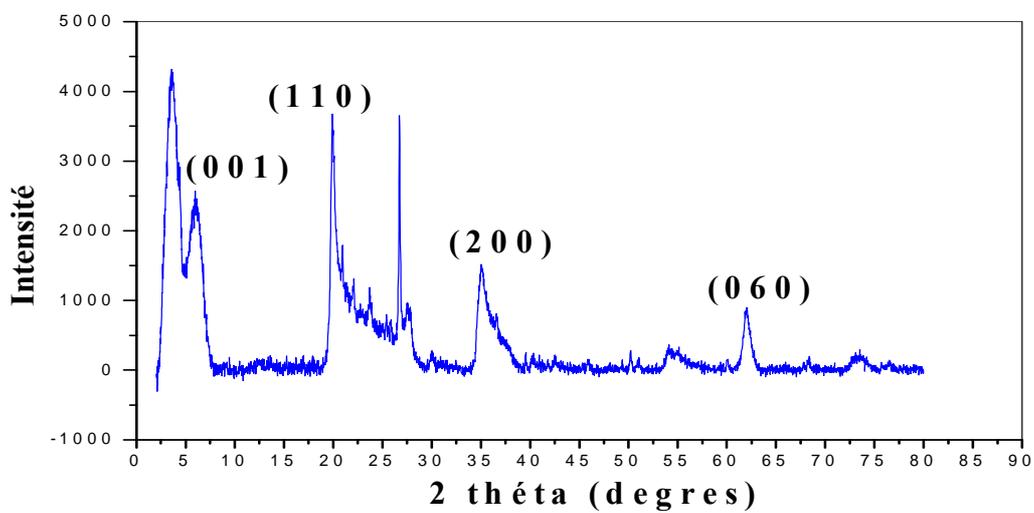


Figure III-12: diffractogramme de la montmorillonite activée

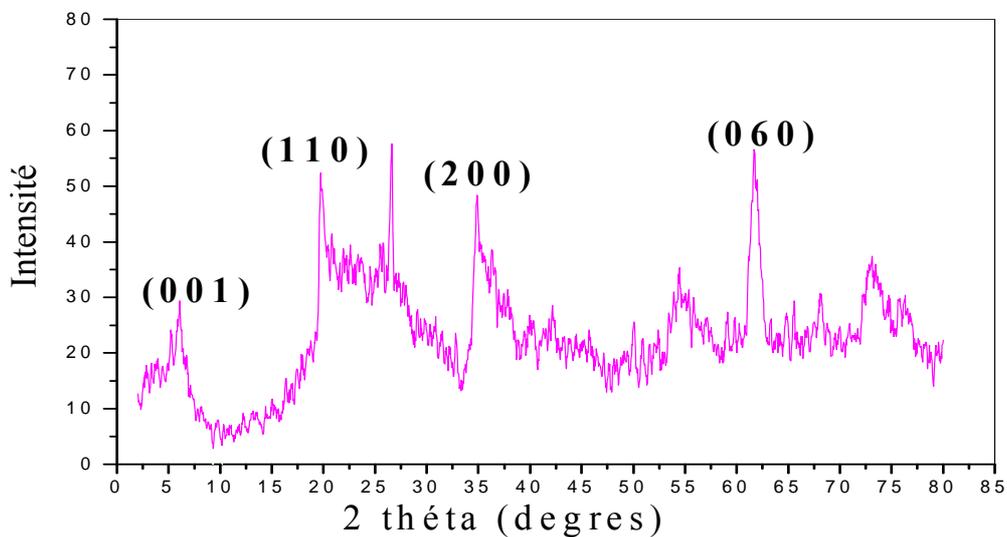


Figure III-13: diffractogramme de la montmorillonite activée organophile.

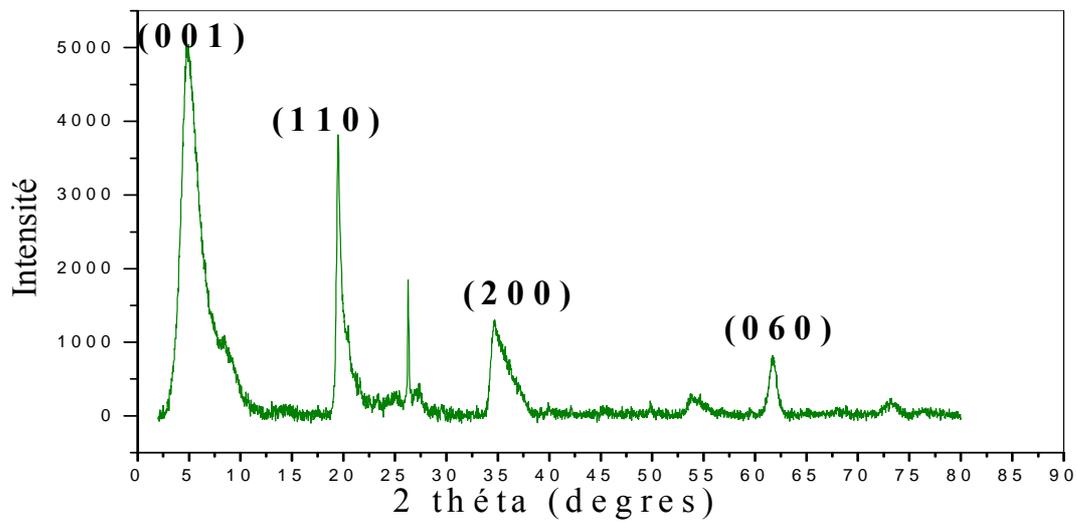


Figure III-14: diffractogramme de la montmorillonite pontée

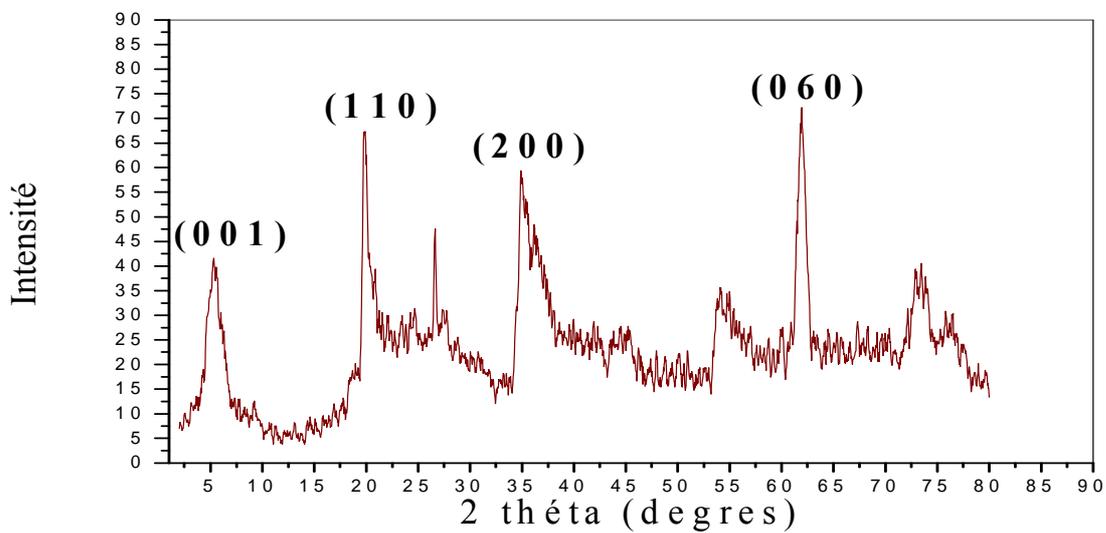


Figure III-15: diffractogramme de la montmorillonite pontée organophile

Chapitre IV :
Etude de l'élimination du 2,6-dichlorophénol
par les argiles cationiques et anioniques
organophiles

Chapitre IV : Etude de l'élimination du 2,6-dichlorophénol par les argiles cationiques et anioniques organophiles

Dans cette partie nous présentons les résultats de l'élimination du 2,6-dichlorophénol par toutes les montmorillonites organophiles (sodique organophile, activée organophile et pontée organophile) et uniquement sur la phase $Mg_2-Al-CO_3$ organophile. Etant donné que $Mg_2-Al-CO_3$ ne présente aucune activité en adsorption.

Plusieurs paramètres physico-chimique qui influent sur l'adsorption du 2,6-dichlorophénol par les argiles ont été étudiés : le pH, la masse d'argile, la température et la concentration. Les expériences suivantes ont pour but de déterminer les meilleures conditions de l'adsorption. Mais avant de faire l'adsorption, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnages des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de pH variant de 2 à 12.

Les différentes courbes d'étalonnages sont présentées dans la partie annexe (I) et les différentes données sont regroupées dans les tableaux (I-1) annexe (I).

IV.1. Détermination du point isoélectrique des argiles cationiques et anioniques :

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos argiles cationiques et anioniques, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives où son principe repose sur les étapes suivantes :

- préparation des solutions de NaCl à 0.01M et à différents pH initiaux allant de 2 à 12, leur pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- Mise en contact des masses (des différentes montmorillonites et de l' HDL calciné) de 100mg avec 50ml des solutions précédentes sous agitation pendant 48h. ⁽¹⁾

Les résultats obtenus de pH_e en fonction de pH_i et $\Delta pH=(pH_e-pH_i)$ en fonction de pH_i pour les montmorillonites et la phase $Mg-Al-CO_3$ sont représentés sur la figure (IV-1).

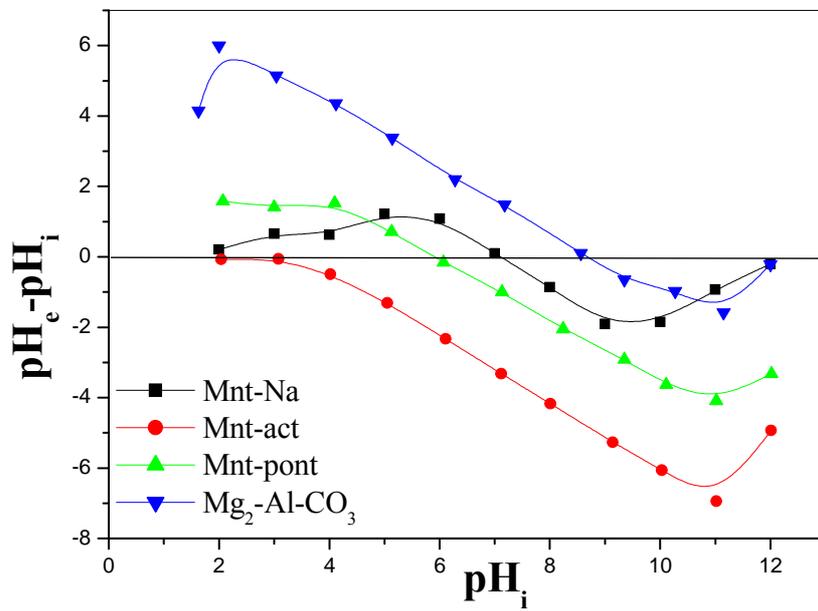
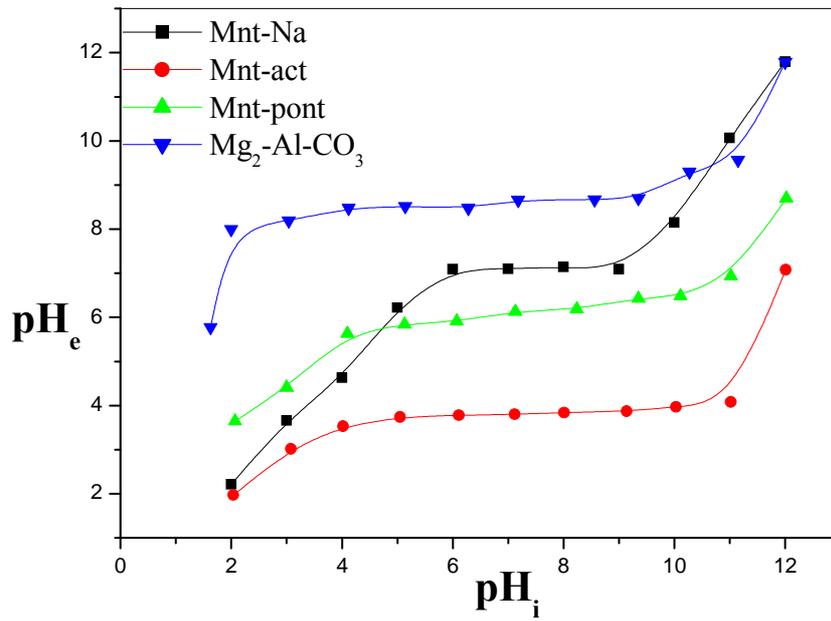


Figure IV-1: graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites et de la phase $Mg_2-Al-CO_3$.

D'après la figure (IV-1), nous remarquons que les domaines de pH sont divisés en trois parties distinctes :

1) Pour l'HDL ($Mg_2-Al-CO_3$) :

Dans le domaine $pH < 4$, le pH_e augmente avec l'augmentation de pH_i , cette augmentation est due à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH^- , due à la consommation des protons par les HDL_s lors de la reconstruction de la structure en feuillets. Donc notre échantillon se comporte comme un échangeur anionique.

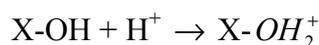
Dans le domaine $4 < pH_i < 9$, le pH_e demeure constant, ceci suggère que (HDL) a un pouvoir tampon. D'après la figure (IV-1) nous pouvons estimer que le point isoélectrique de cette hydrotalcite est égal à 8.7.

Dans le domaine $pH_i > 9$, nous observons que le $pH_e < pH_i$, cette diminution de pH_e peut être expliquée par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons, notre (HDL) devient un échangeur cationique.

2) Pour la montmorillonite sodique :

Ce sont les groupements silanol ($Si-OH$) et aluminol ($Al-OH$), en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution :

Lorsque le milieu est acide, le $pH_e > pH_i$ les sites superficiels $X-OH$ (avec $X=Al$ ou Si) captent un ion hydrogène selon la réaction suivante :



Donc la surface acquiert une charge positive.

Le $pH_e = pH_i$, les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N), qui est égale à 7.1.

Lorsque le milieu est basique, le $pH_e < pH_i$, les sites superficiels $X-OH$ (avec $X=Al$ ou Si) libèrent des protons selon la réaction suivante :



Donc la surface a une charge négative. ⁽²⁾

Il a été montré dans plusieurs études que la modification des argiles (activation, pontage) déplace le PIE vers les pH les plus acides, ce qui est lié directement à la modification

chimique des groupements à la surface de ces solides, elle est de l'ordre de 2.6 pour la montmorillonite activée et 5.9 pour la montmorillonite pontée. Les argiles présentent, en effet, une charge négative à leur surface et ce pour des $\text{pH} > \text{PIE}$.⁽³⁾

IV.2. Cinétique en fonction du pH :

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basique. L'étude de l'adsorption du 2,6-dichlorophénol sur la Mnt-HDTMA et la Act-HDTMA est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée, parce que le pH de la solution est supérieur au $\text{pH}_{(\text{PCN})}$, donc les sites superficiels X-OH libèrent des protons et la charge est négative. En outre, notre molécule dans le milieu basique est sous la forme phénolate ($\text{pH} > \text{pK}_a$), donc il y a répulsion entre les ions phénolates et les ions négatives des oxydes de surface.

Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide.

Les résultats de l'adsorption sont montrés dans les tableaux (II-1, II-2, II-3, II-4, III-1, III-2, III-3, IV-1), annexe (II) et les courbes sont présentées dans les figures (IV-2), (IV-3) et (IV-6).

Sur les figures (IV-2) et (IV-3) nous avons représenté les quantités adsorbées en fonction du pH.

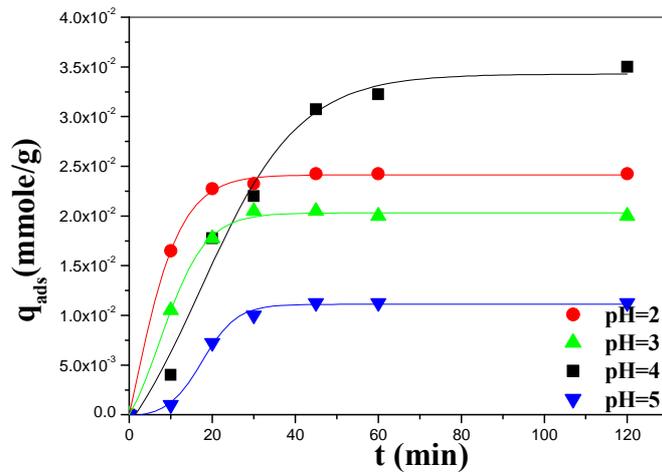


Figure IV-2 : graphe montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP/Mnt-HDTMA aux différents pH ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10^{-4}$ mole/l; $V = 50\text{ml}$; $V_{it} = 60\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

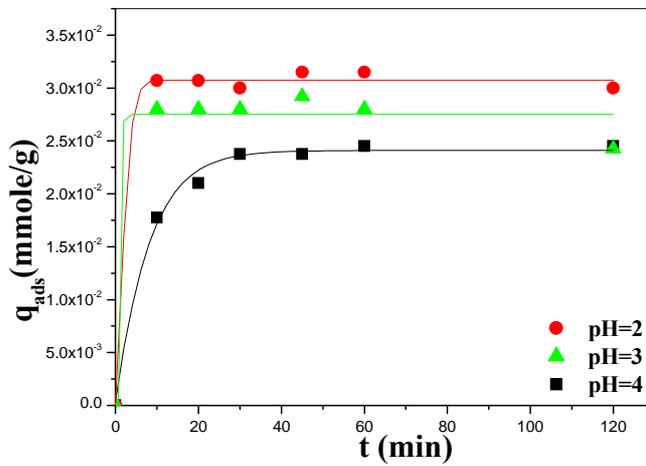


Figure IV-3 : graphe montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP/Act-HDTMA aux différents pH ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10^{-4}$ mole/l; $V = 50\text{ml}$; $V_{it} = 60\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Cette étude a pour objectif principal la détermination de la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption sur les différents supports à différents pH.

Le pH a une influence sur l'adsorption et sur la nature des interactions mises en jeu :

- Lorsque le pH est inférieur au pKa, la forme moléculaire est dominante et les interactions sont de nature dispersive.
- Lorsque le pH est supérieur au pKa, les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique : les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption. ⁽⁴⁾

Les résultats sont donnés sous forme de $q_{ads}=f(\text{temps})$ et $\%adsorbé=f(\text{temps})$. Les deux figures (IV-2) et (IV-3) montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps ou elle atteint une valeur maximale au temps égale à 60 min, au delà il y a presque aucune augmentation supplémentaire dans l'adsorption et elle reste constante. La quantité adsorbée est meilleure pour les deux valeurs de pH=4 et 2 que pour les autres pH pour les deux supports Mnt-HDTMA et Act-HDTMA respectivement. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 60 min.

Le phénol et ces dérivés sont des composés organiques ionisables et sont considérés comme des acides faibles dans les solutions aqueuses. Le degré d'ionisation des chlorophénols dépend du pH du milieu. Il est basé sur la relation suivante : ⁽⁵⁾

$$CP_0 = \frac{CP_T}{(1 + 10^{(pH-pKa)})} \dots\dots\dots(IV-1)$$

Ou :

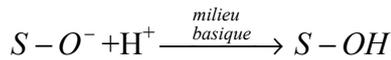
CP_0 : concentration du chlorophénol non ionisé.

CP_T : concentration total du chlorophénol.

En milieu acide le 2,6-DCP est sous sa forme moléculaire (POH), beaucoup de protons sont disponibles en solution, ainsi, ils augmentent les attractions électrostatiques entre les espèces moléculaires du 2,6-DCP et les sites positifs d'adsorption et ainsi augmente son adsorption sur le support. En milieu basique le 2,6-DCP est sous la forme de phénolate (PO^-) selon la réaction suivante : $C_6H_4Cl_2OH \rightarrow C_6H_4Cl_2O^- + H^+$

Plus le pH augmente, plus les charges négatives augmentent sur le deuxième support (Act-HDTMA), ce qui ne favorise pas l'adsorption du 2,6 DCP sous la forme où il se trouve. ⁽⁶⁾ Le comportement du support est :





Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_t = [S-OH_2^+] + [S-OH] + [S-O^-]$$

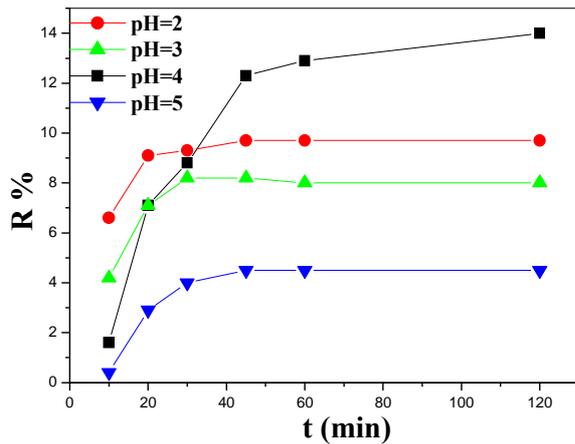


Figure IV-4 : représentation graphique du pourcentage du 2,6-DCP sur Mnt-HDTMA aux différents pH (m=20mg; $C_0=10^{-4}$ mol/l; T=25°C; V=50ml).

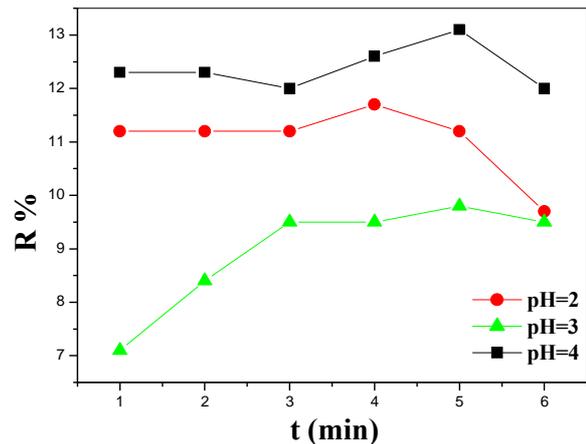


Figure IV-5 : représentation graphique du pourcentage du 2,6-DCP sur Act-HDTMA aux différents pH (m=20mg; $C_0=10^{-4}$ mol/l; T=25°C; V=50ml).

Pour la phase Mg-Al-SDBS, on a étudié aussi l'effet du pH, la figure (IV-6) représente les quantités adsorbées ainsi que les pH finaux en fonction des pH initiaux.

D'après la figure (IV-6-a), nous observons que l'adsorption est favorisée en milieu acide, ceci est dû à l'existence des protons qui augmentent la force d'attraction électrostatique entre les molécules de 2,6-DCP et les sites positifs à la surface de l'adsorbant après le départ des ions OH^- .

En milieu basique, les quantités adsorbées diminuent. Cette diminution est expliquée par l'existence des forces répulsives entre les charges des ions phénolates et les ions OH^- de la surface de l'adsorbant. ⁽⁷⁾

Nous constatons selon la figure(IV-6-a), que le meilleur pH pour l'adsorption du 2,6-DCP est égal à 4, qui correspond à une quantité d'adsorption égale 0.025 mmole/g et ce pH est inférieur au pH_i du support qui est de l'ordre de 8.7. Dans ces conditions, les espèces en présence sont la forme moléculaire du 2,6-DCP et le support chargé positivement.

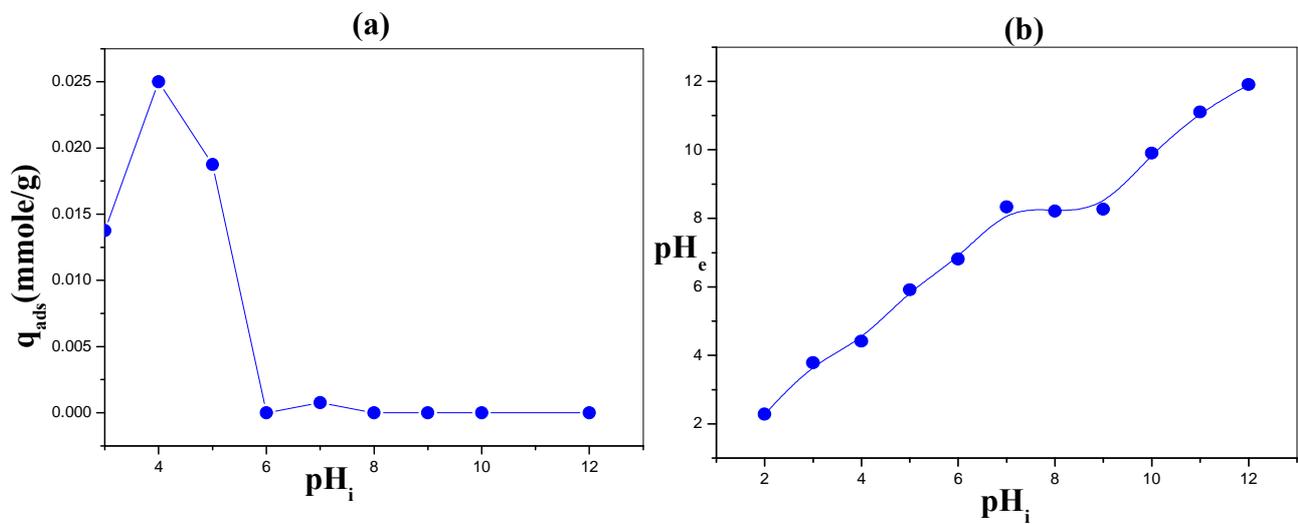


Figure IV-6 : graphes de l'effet du pH sur l'adsorption du 2,6-DCP par $Mg_2-Al-CO_3-SDBS$
 ($m=20mg$, $V=50ml$, $C_i=10^{-4}$ mol/l, $T=25^\circ C$)

IV.3. Cinétique en fonction de la masse :

La figure (IV-7) représente la cinétique d'adsorption en fonction de la masse. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les tableaux (II-5, II-6, III-4, III-5, IV-2, IV-3, IV-4), annexe (II).

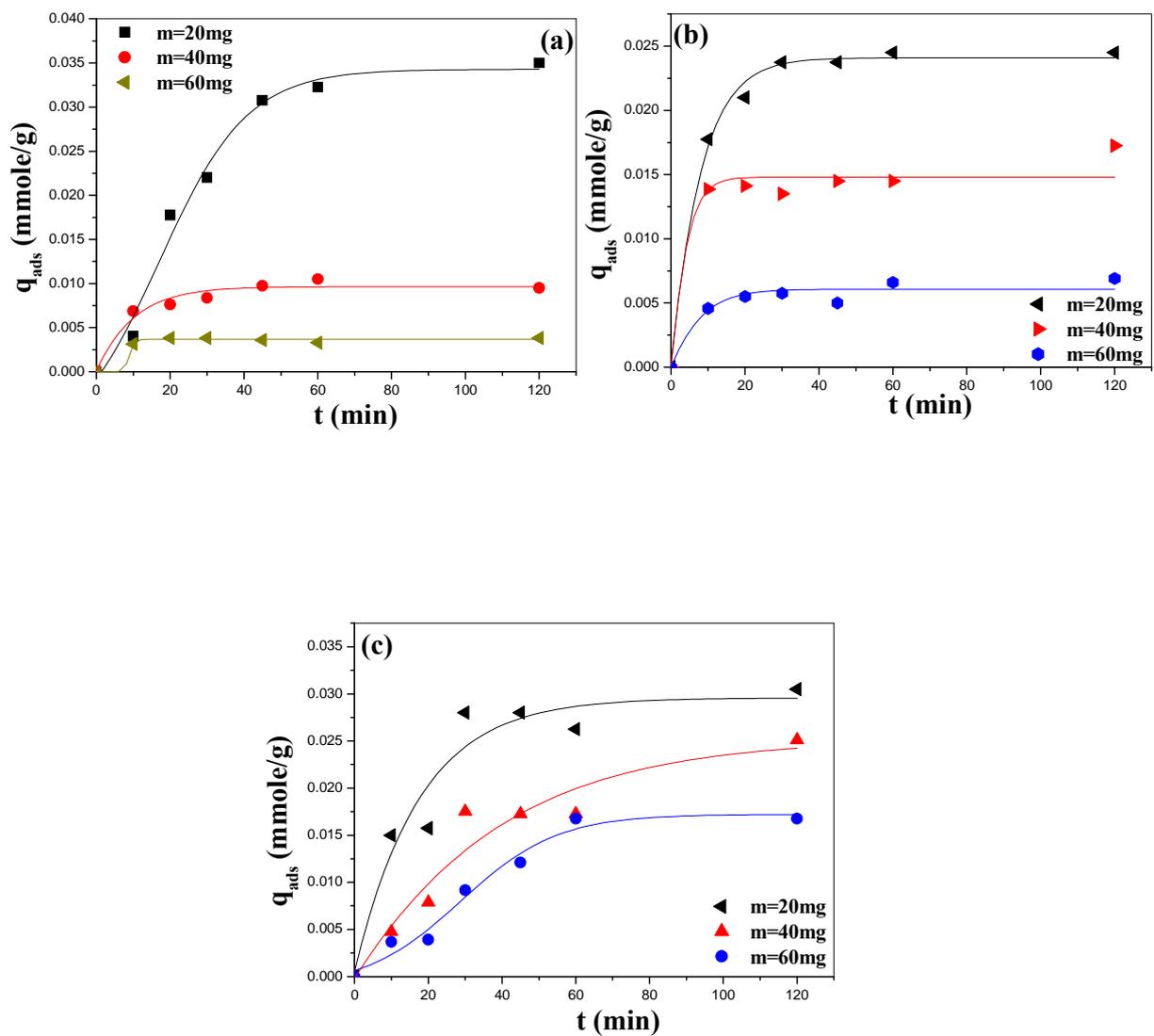


Figure IV-7 : graphes montrant la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la masse : (a) Mnt-HDTMA, (b) Act-HDTMA, (c) Mg₂-Al-SDBS ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_i=10^{-4}\text{mole/l}$; $V=50\text{ml}$; $\text{pH}=4$; $V_{it}=60\text{tr/min}$)

D'après les figures précédentes, nous observons que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse. Pour les premières minutes, l'adsorption est rapide, après 60 min l'équilibre est atteint et nous obtenons le même temps d'équilibre pour les autres cinétiques. La meilleure adsorption du 2,6-DCP est attribuée à une masse d'adsorbant égale à 20 mg. La diminution de la quantité adsorbée en fonction de l'augmentation de la masse est expliquée par l'accroissement de la surface spécifique, dont les sites d'adsorption augmentent en conséquence. ⁽⁸⁾

IV.4. Cinétique en fonction de la température :

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption en générale est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. ⁽⁴⁾ L'étude a été menée aux températures 25, 30, 40 et 50°C. Les résultats sont portés dans les tableaux (II-7, II-8, III-6, III-7, III-8, IV-5, IV-6, IV-7), annexe (II).

La figure (IV-8) représente la cinétique d'adsorption du 2.6-DCP sur les trois adsorbants (sodique organophile, activée organophile et Mg-Al-SDBS) à différentes températures.

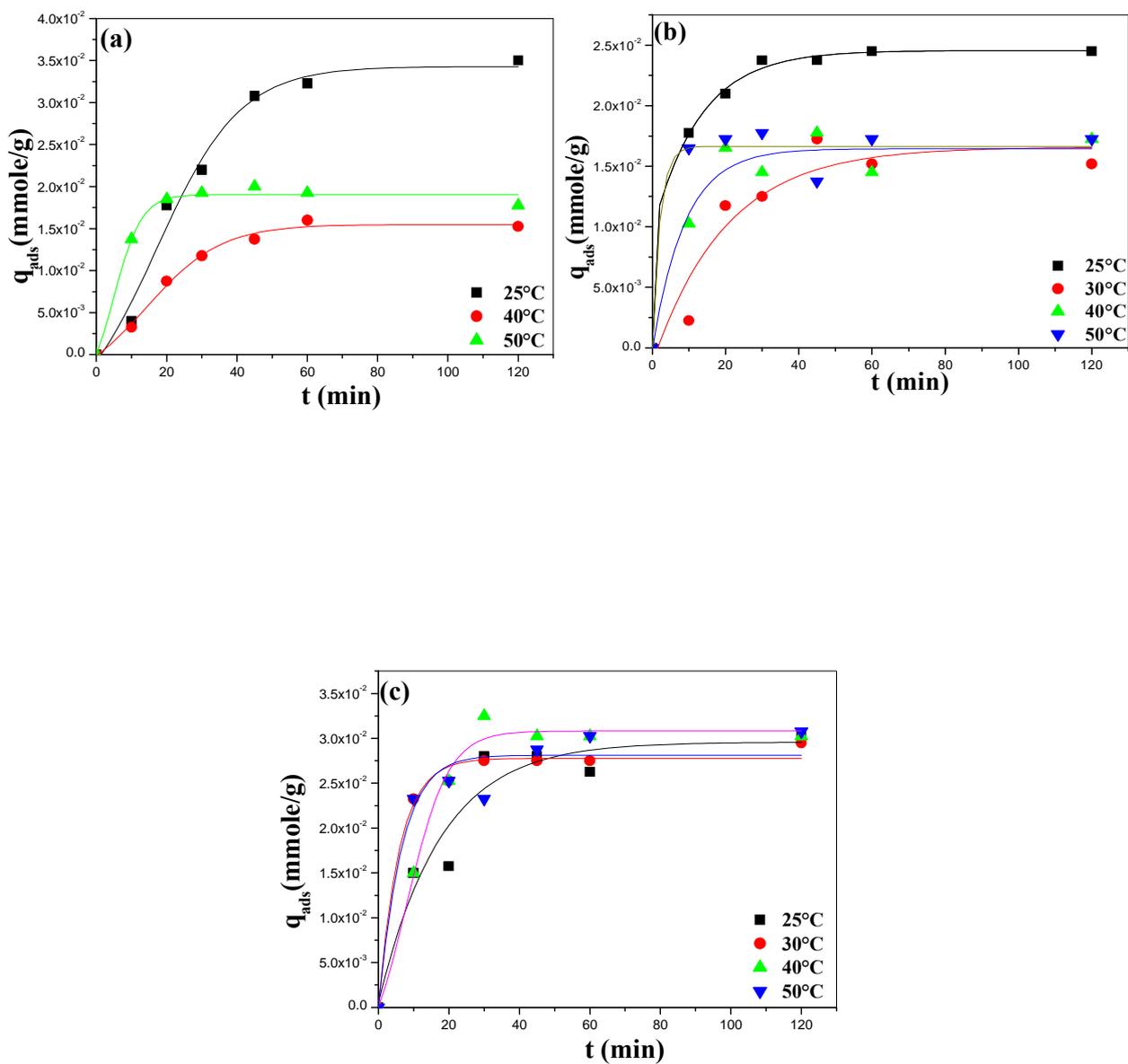


Figure IV-8 : graphes montrant cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la température : (a) Mnt-HDTMA, (b) Act-HDTMA, (c) Mg₂-Al-SDBS ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10^{-4}\text{mole/l}$; $V = 50\text{ml}$; $\text{pH} = 4$; $V_{it} = 60\text{tr/min}$)

D'après les courbes, de part et d'autre du temps d'équilibre, la capacité d'adsorption montre différentes tendances en fonction de la température. Au-dessous du temps d'équilibre, une augmentation du temps mène à une augmentation dans la quantité adsorbée, après le temps d'équilibre, la quantité reste presque constante. Aussi, la quantité adsorbée à basse température 298K est plus élevée que la quantité adsorbée dans les hautes températures. Cette différence peut être due de l'augmentation de la solubilité du 2,6-DCP dans le solvant, par conséquent une diminution de la capacité d'adsorption des différents supports. Donc nous concluons que le processus d'adsorption est exothermique. ⁽⁹⁾ Le même phénomène d'exothermicité a été montré concernant l'adsorption des chlorophénols par les matériaux argileux. ⁽¹⁰⁾

IV.5. Modélisation des résultats de l'adsorption:

IV.5.1 Modélisation de la cinétique :

Pour bien décrire le processus d'adsorption de 2,6-dichlorophénol sur les différents supports, les différents modèles suivants ont été appliqués :

- Le modèle de pseudo-premier ordre (fit linéaire et non linéaire).
- Le modèle de pseudo-second ordre (fit linéaire et non linéaire).
- Le modèle d'Elovich.
- Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les résultats des différents modèles sont représentés sur les figures (IV-9, IV-10, IV-11, IV-12, IV-13, IV-14, IV-15, IV-16). Après analyse, les paramètres de la modélisation sont montrés dans les tableaux (IV-1, IV-2, IV-3, IV-4). Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 .

Le meilleur modèle plausible pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

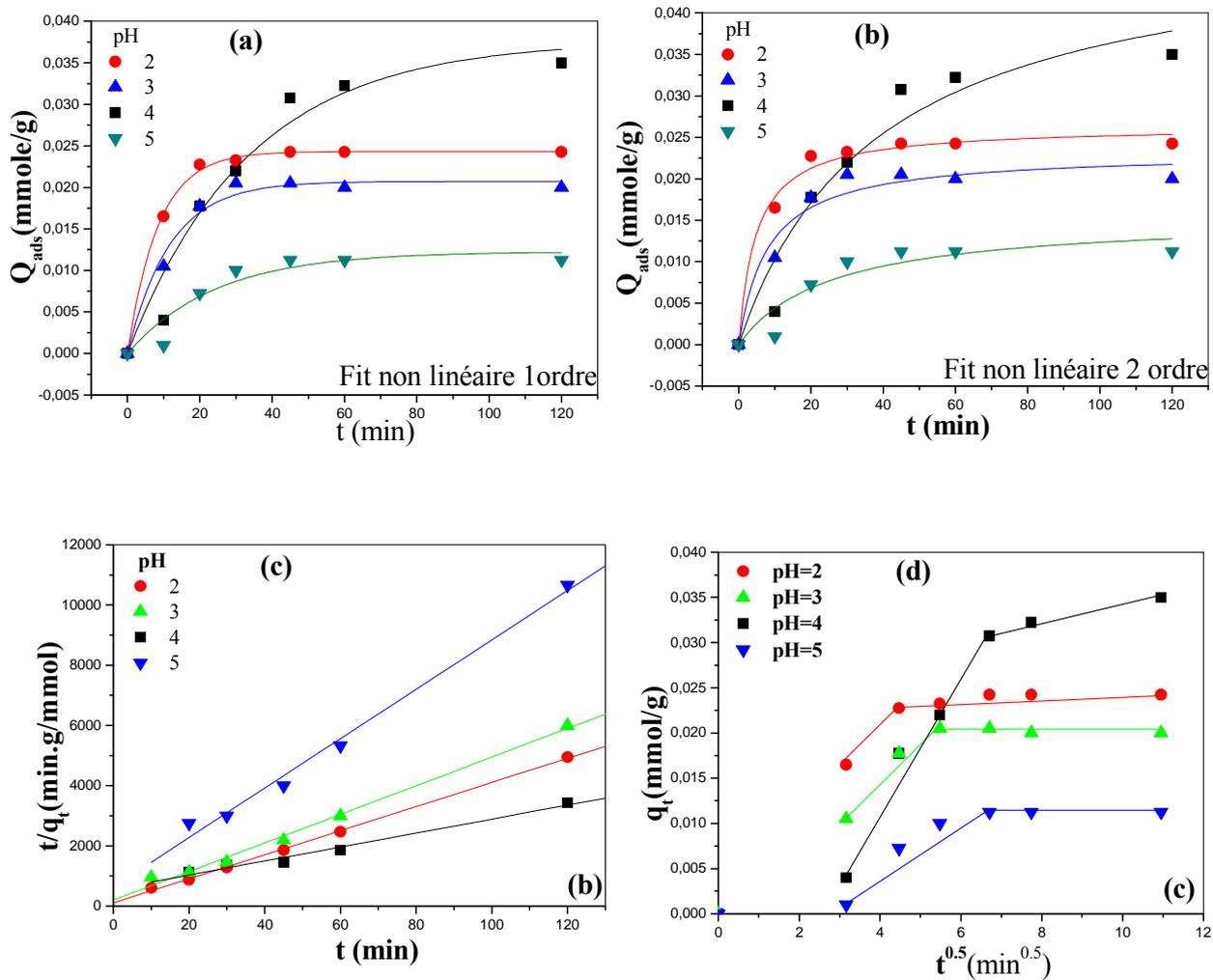


Figure IV-9 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction du pH, pour la Mnt-HDTMA : (a) modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, (b) modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, (c) modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, (d) le modèle de la diffusion intra-particulaire.

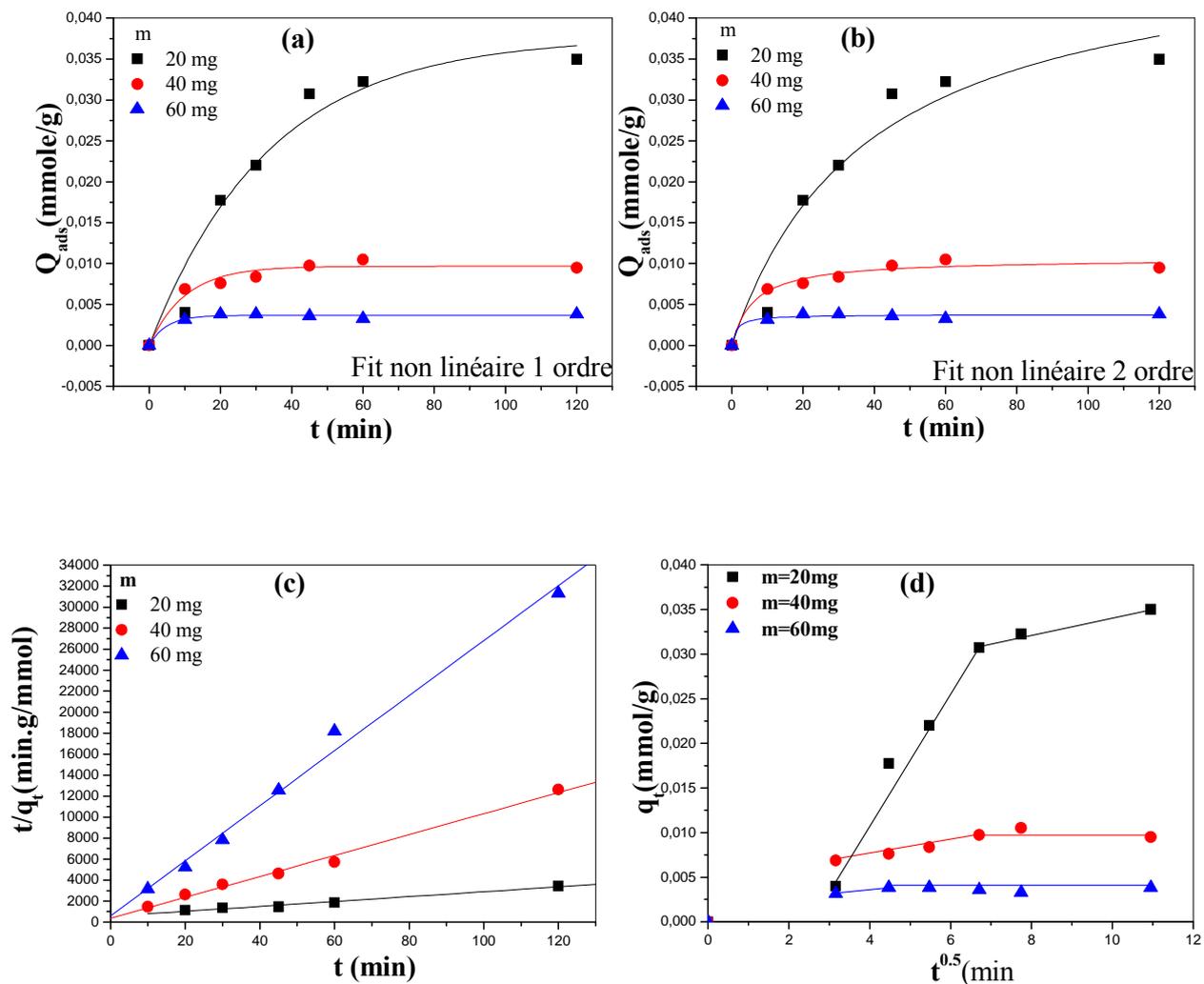


Figure IV-10 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la masse, pour la Mnt-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

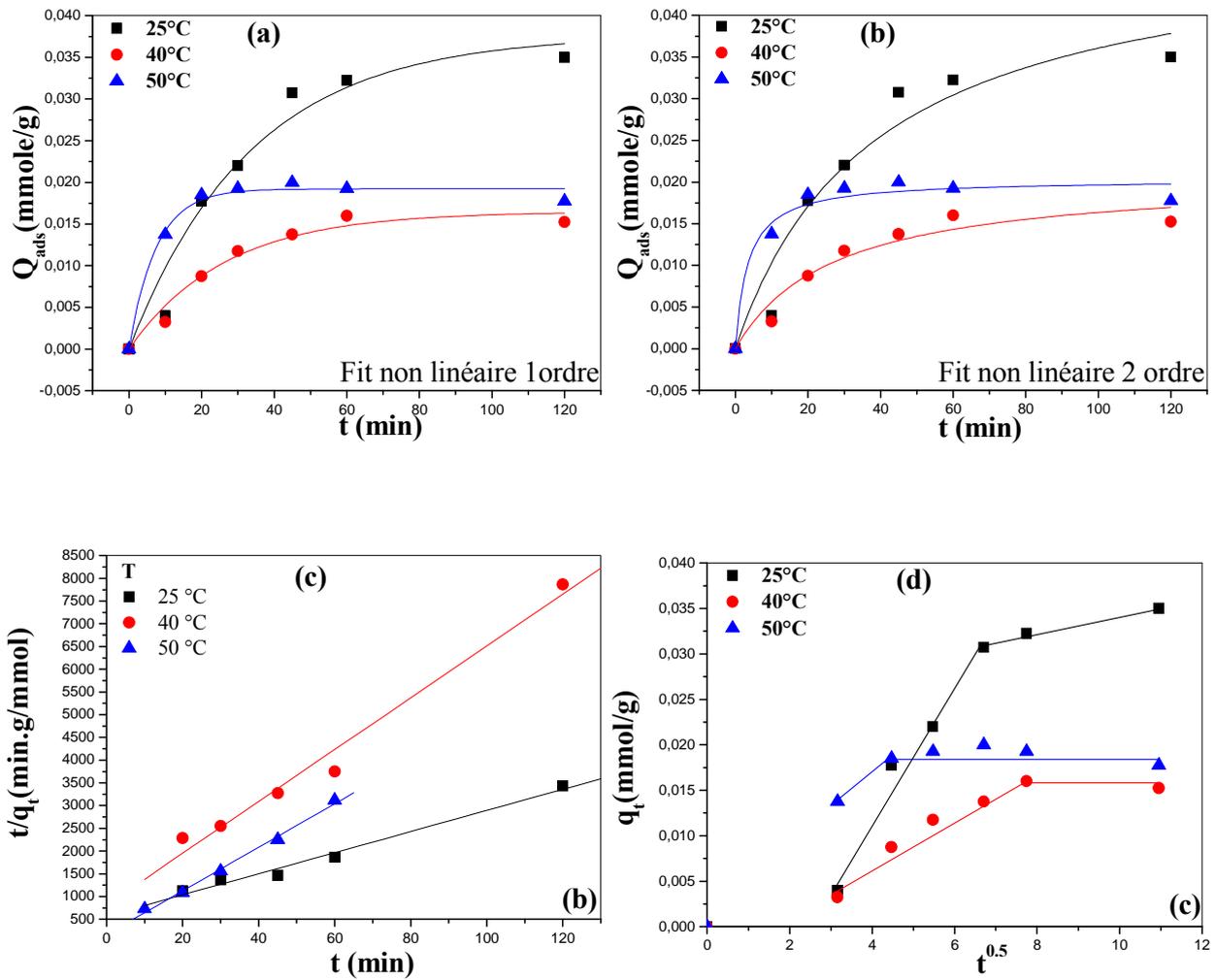


Figure IV-11 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6-DCP en fonction de la température, pour la Mnt-HDTMA : (a) modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, (b) modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, (c) modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, (d) le modèle de la diffusion intra-particulaire.

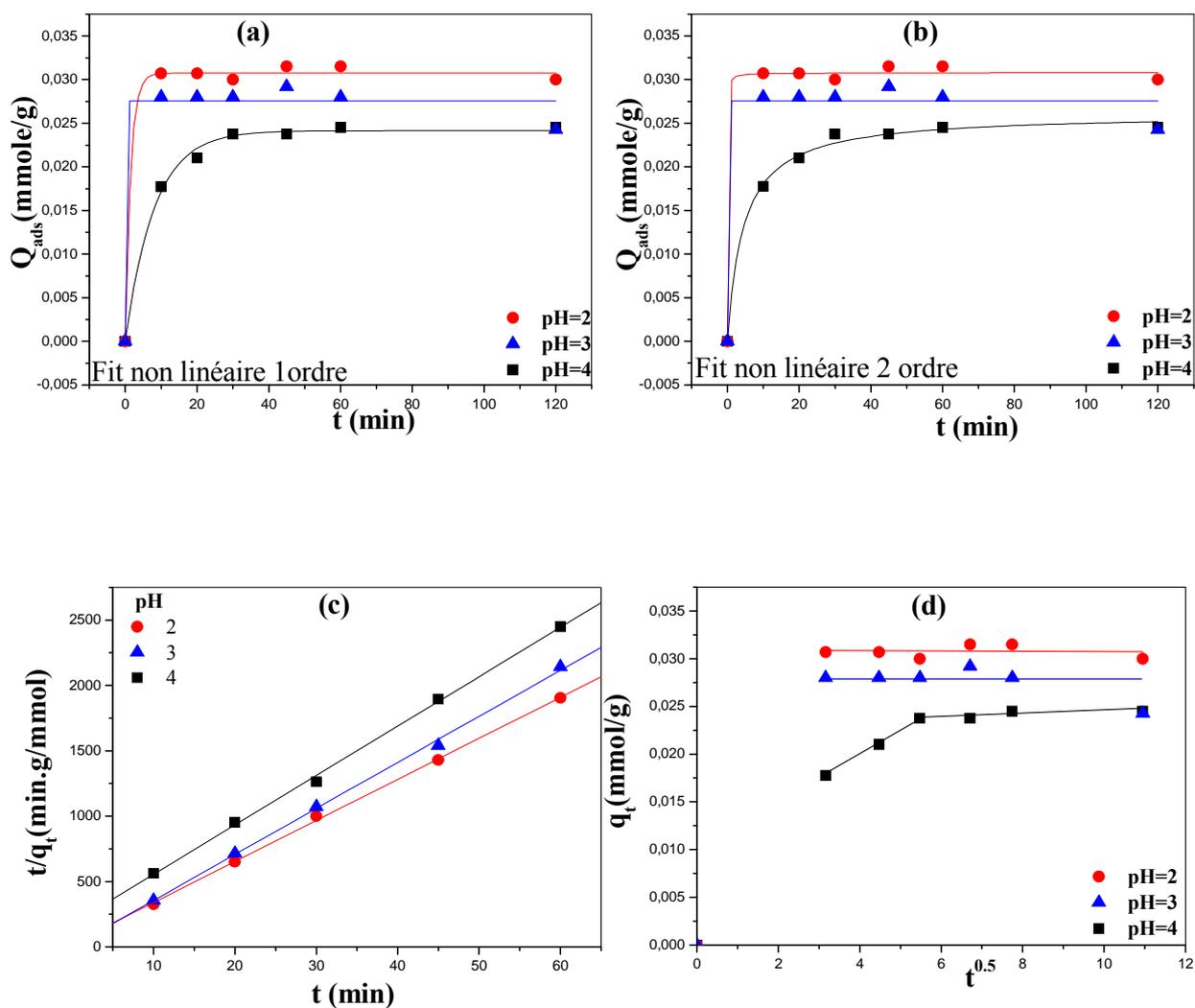


Figure IV-12 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction du pH, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

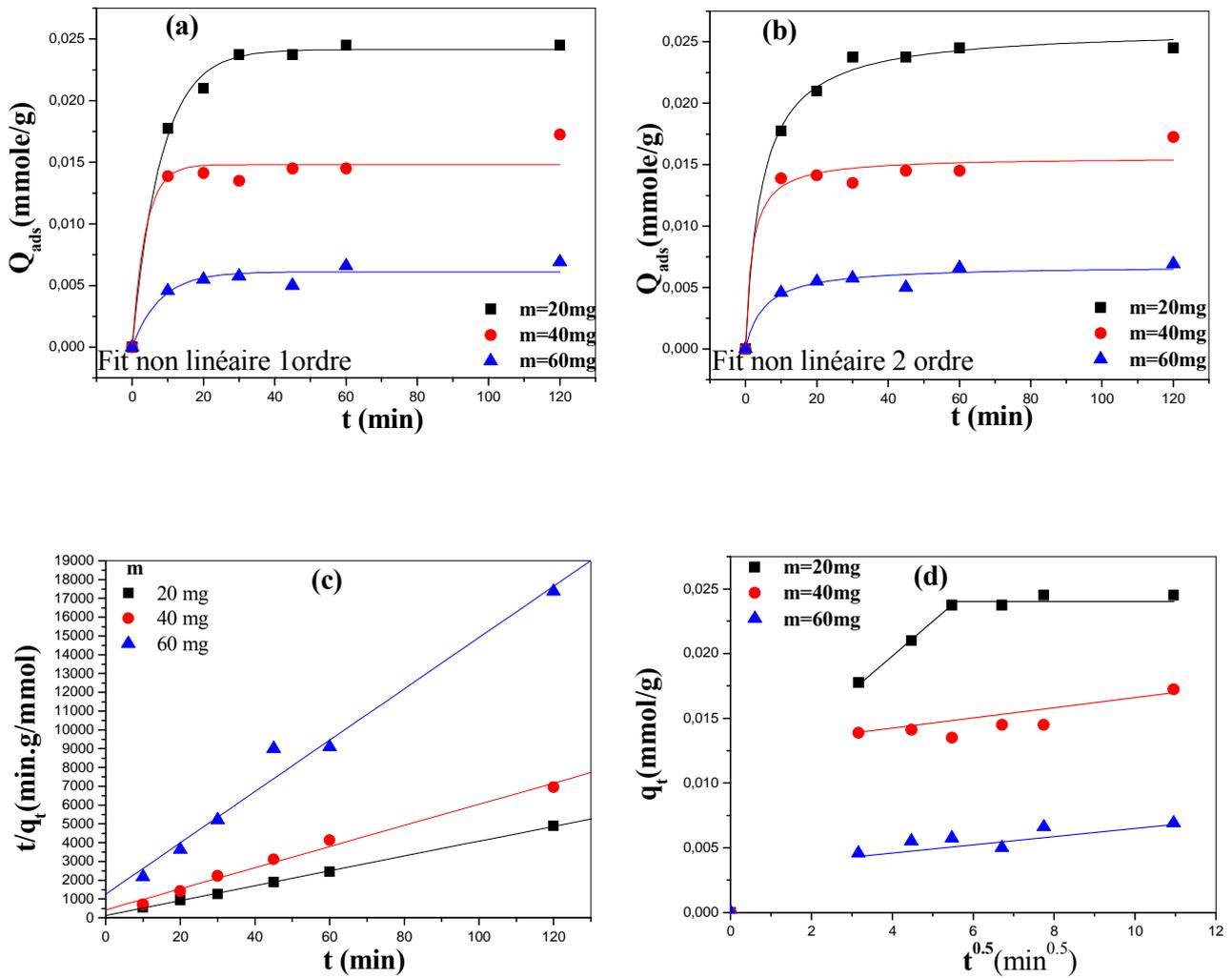


Figure IV-13 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de masse, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire, **(d)** le modèle de la diffusion intra-particulaire.

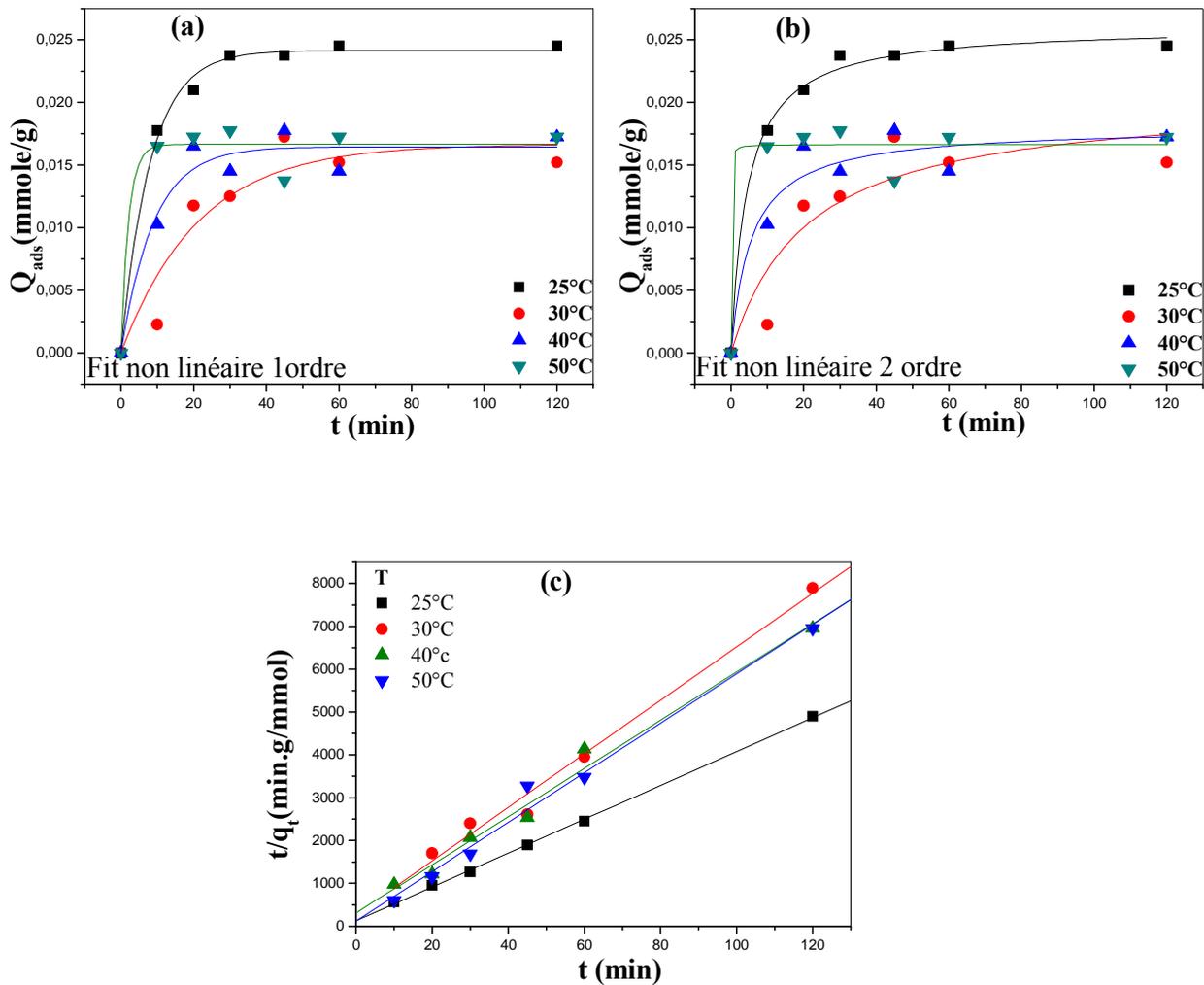


Figure IV-14 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la température, pour la Act-HDTMA : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

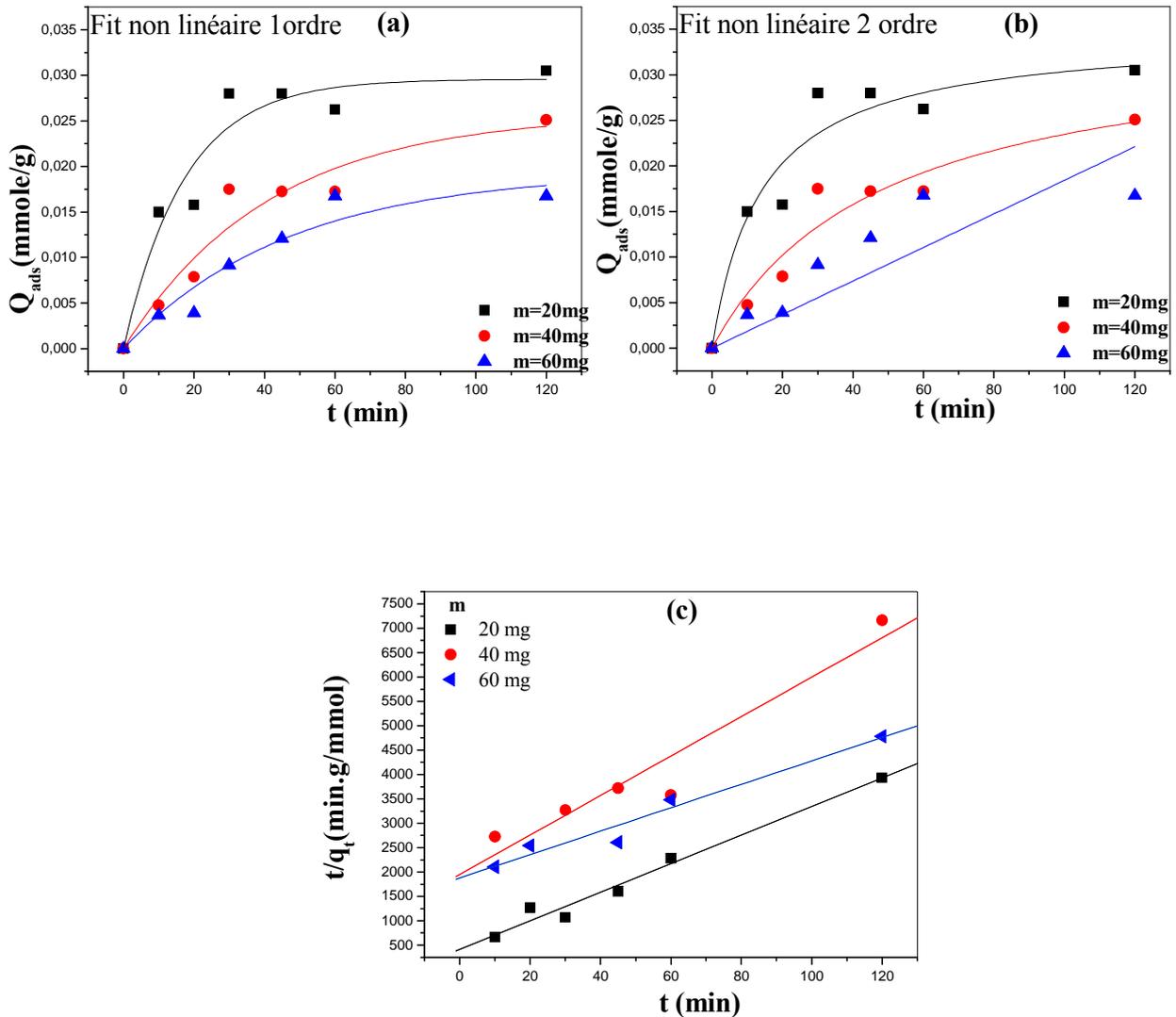


Figure IV-15 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la masse, pour la phase Mg-Al-SDBS : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

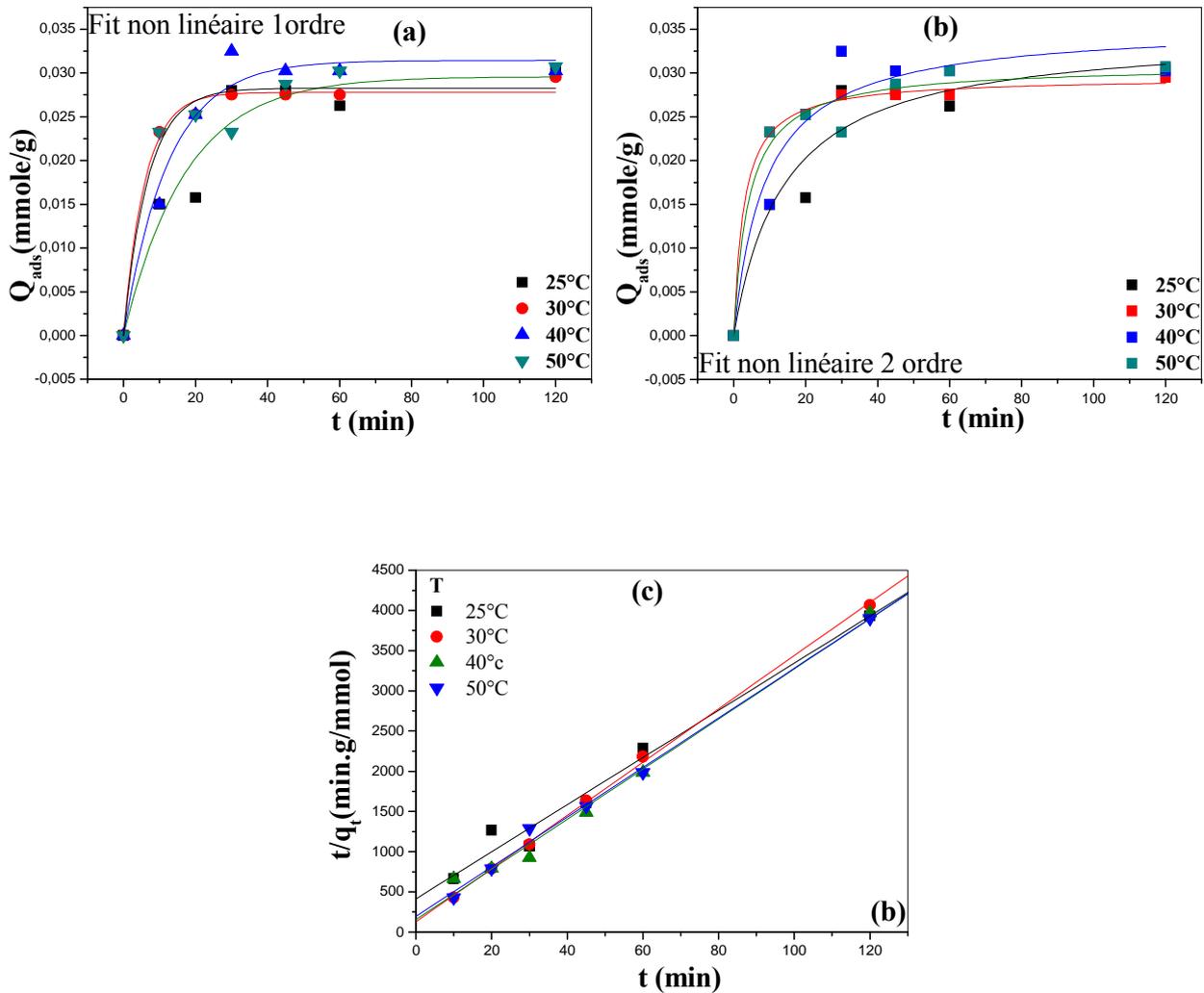


Figure IV-16 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,6 DCP en fonction de la température, pour la phase Mg-Al-SDBS : **(a)** modèle de pseudo-premier ordre, fit non linéaire, **(b)** modèle pseudo-second ordre, fit non linéaire, **(c)** modèle pseudo-second ordre, fit linéaire.

Comme il est montré sur les tableaux (IV-1, IV-2, IV-3 et IV-4), en comparant les différents modèles (le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et Le modèle de la diffusion intra-particulaire), nous constatons que le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre. On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du 2,6-DCP sur les montmorillonites organophiles et sur la phase Mg₂-Al-SDBS avec un coefficient de corrélation R²=0.99, ce modèle préconise l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat. En plus, les valeurs des quantités adsorbées expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées.

En outre, les résultats de la modélisation de la cinétique en fonction de la masse montre que la vitesse initiale d'adsorption V_i diminue de 1.7 à 1.6 mmol/g.min pour la Mnt-HDTMA, de 7.8 à 0.7 mmol/g.min pour la Act-HDTMA et de 2.4 à 0.5 mmol/g.min pour la phase Mg₂-Al-SDBS, lorsque la masse augmente de 20 à 60 mg, ceci est due probablement à l'effet de la surface spécifique disponible aux réactifs.

Aussi, une augmentation dans la température mène à une baisse dans la vitesse initiale d'adsorption.

Le fit non linéaire représente un coefficient de corrélation plus élevé par rapport au fit linéaire dans le modèle de pseudo-premier ordre, suggère l'applicabilité du modèle. Au contraire dans le modèle de pseudo-second ordre ou un meilleur facteur de corrélation (R²) est trouvé par le fit linéaire.

Dans ce travail, le modèle de la diffusion intraparticule est basé sur des théories qui ont été développés par *Weber et Morris*. Les figures presque de tous les échantillons montrent que le tracé de la quantité adsorbée (q_t) en fonction du temps (t^{0.5}) donnent deux ou trois régions linéaires séparées qui confirment que la diffusion intraparticule n'est pas le seul processus appliqué dans ce système. Il a été suggéré que la première peut être attribuée à la diffusion aux bordures des couches, la deuxième à la diffusion intraparticule et la troisième à une réaction chimique. (4, 11)

Comme le modèle de pseudo second-ordre répond au processus d'adsorption, La constante de vitesse k₂ peut être exprimée en fonction de la température par la relation d'Arrhenius :

$$K_2 = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dont la forme linéaire est :

$$\ln K_{2,ads} = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Le tracé de cette équation est une droite, dont la pente $P = -\frac{E_a}{R}$, à partir de cette pente nous pouvons déduire la valeur de l'énergie d'activation pour l'adsorption du 2,6-DCP sur les montmorillonites. Cette énergie donne des informations sur le type d'adsorption chimique ou physique.

Lorsqu'elle est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, ceci indique que le processus d'adsorption est physique, et lorsqu'elle est comprise entre 40 et 80 kJ/mol le processus est chimique. ⁽⁶⁾

Pour le calcul de cette énergie (E_a) nous avons représenté $\ln(K_{2,ads}) = f(1/T)$, sachant que les $K_{2,ads}$ sont les constantes de vitesse du modèle de pseudo-second ordre.

La figure (IV-17) représente les droites avec lesquelles on peut calculer la valeur de (E_a) pour les trois échantillons (sodique organophile, activée organophile et Mg-Al-SDBS).

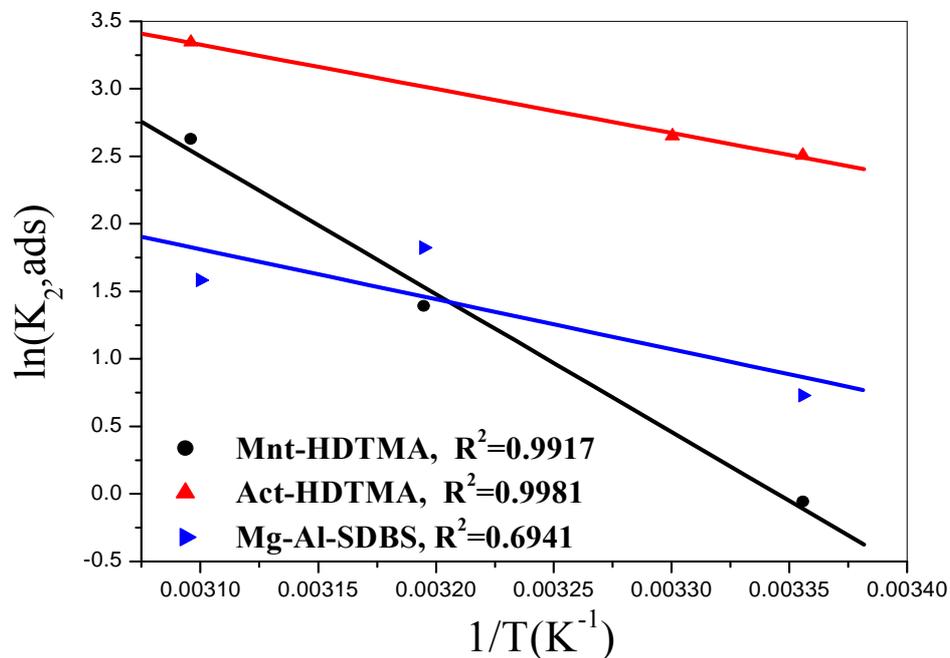


Figure IV-17 : graphe montrant de l'énergie d'activation E_a .

Tableau IV-5 : Valeurs expérimentales de K_2 , E_a pour les montmorillonites organophiles et la phase Mg₂-Al-SDBS.

	K_2 (g/mmol.min)				E_a (kJ/mol)
	298K	303K	313K	323K	
Mnt-HDTMA	0.94	-	4.0	13.9	84.9
Act-HDTMA	12.3	14.2	10.2	28.3	27.2
Mg₂-Al-SDBS	2.0	8.6	6.2	4.9	30.8

D'après les résultats que nous avons obtenus, le processus d'adsorption du 2,6-DCP est physique pour la montmorillonite activée organophile et pour la phase Mg-Al-SDBS et chimique pour la montmorillonite organophile puisque E_a est de 27.1, 30.8 et 84.9 kJ/mol pour les trois supports respectivement.

IV.6. L'isotherme d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_i) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (C_e). L'isotherme renseigne sur la capacité de rétention des adsorbants vis à vis d'une molécule particulière. La forme de l'isotherme peut aider à diagnostiquer la nature du phénomène de l'adsorption.

Dans cette étude, en faisant varier la concentration du 2,6-DCP de 10^{-5} jusqu'à 10^{-4} mole/l, le temps de contact a été fixé à 1h, au bout duquel l'équilibre est atteint.

La figure (IV-18) représente les isothermes d'adsorption du 2,6-DCP sur les montmorillonites organophiles et la phase Mg₂-Al-SDBS.

Selon la classification de *Giles et al.* les isothermes des montmorillonites organophiles et de la phase Mg-Al-SDBS sont de type-S, ce type exprime l'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration et caractérisée par une faible affinité entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. ⁽¹²⁾ L'explication proposé est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisée avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. ⁽¹³⁾

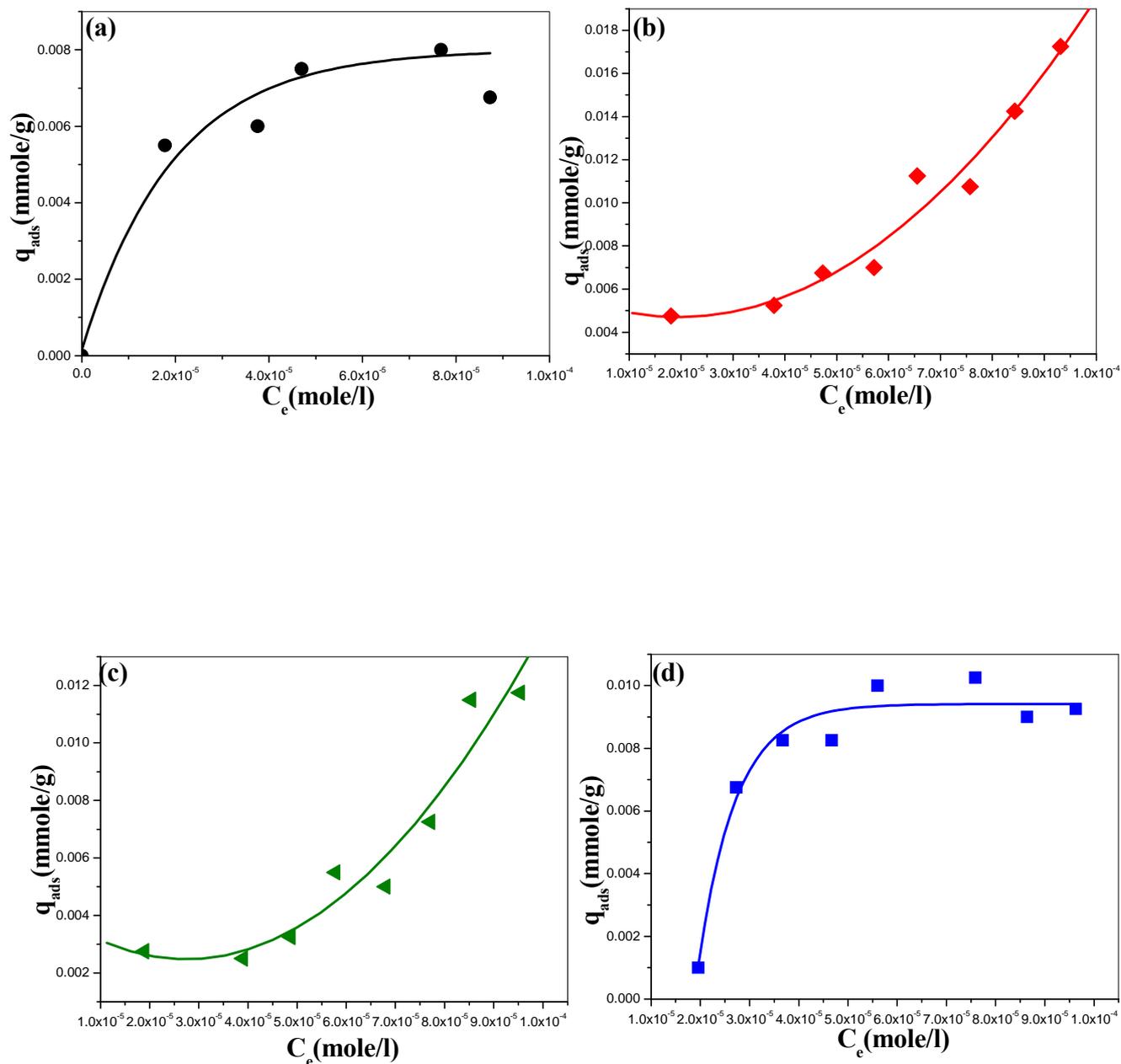


Figure IV-18 : graphes montrant les isothermes d'adsorption du 2,6-DCP sur : **(a)** Mnt-HDTMA, **(b)** Act-HDTMA, **(c)** Pont-HDTMA, **(d)** Mg₂-Al-SDBS (t=1h; T=25°C; m=20mg; V=50ml; pH=4)

IV.6.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme. Ces derniers ont été modélisés par :

- a) Le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de DRK. (modèles à deux paramètres).
- b) Le modèle de Sips, le modèle de Langmuir-Freundlich, le modèle de Fritz-Schlunder et le modèle de Radke-Prausnitz. (modèles à trois paramètres).

Ces derniers, on les trace, en appliquant le fit non linéaire. En outre les modèles à deux paramètres ont montré une limite d'application. De plus, les modèles avec plus de deux paramètres ont été développés pour atténuer des manquements dans les modèles simples avec deux paramètres. ⁽¹⁴⁾

Ces modèles sont représentés sur les figures (IV-19, IV-20).

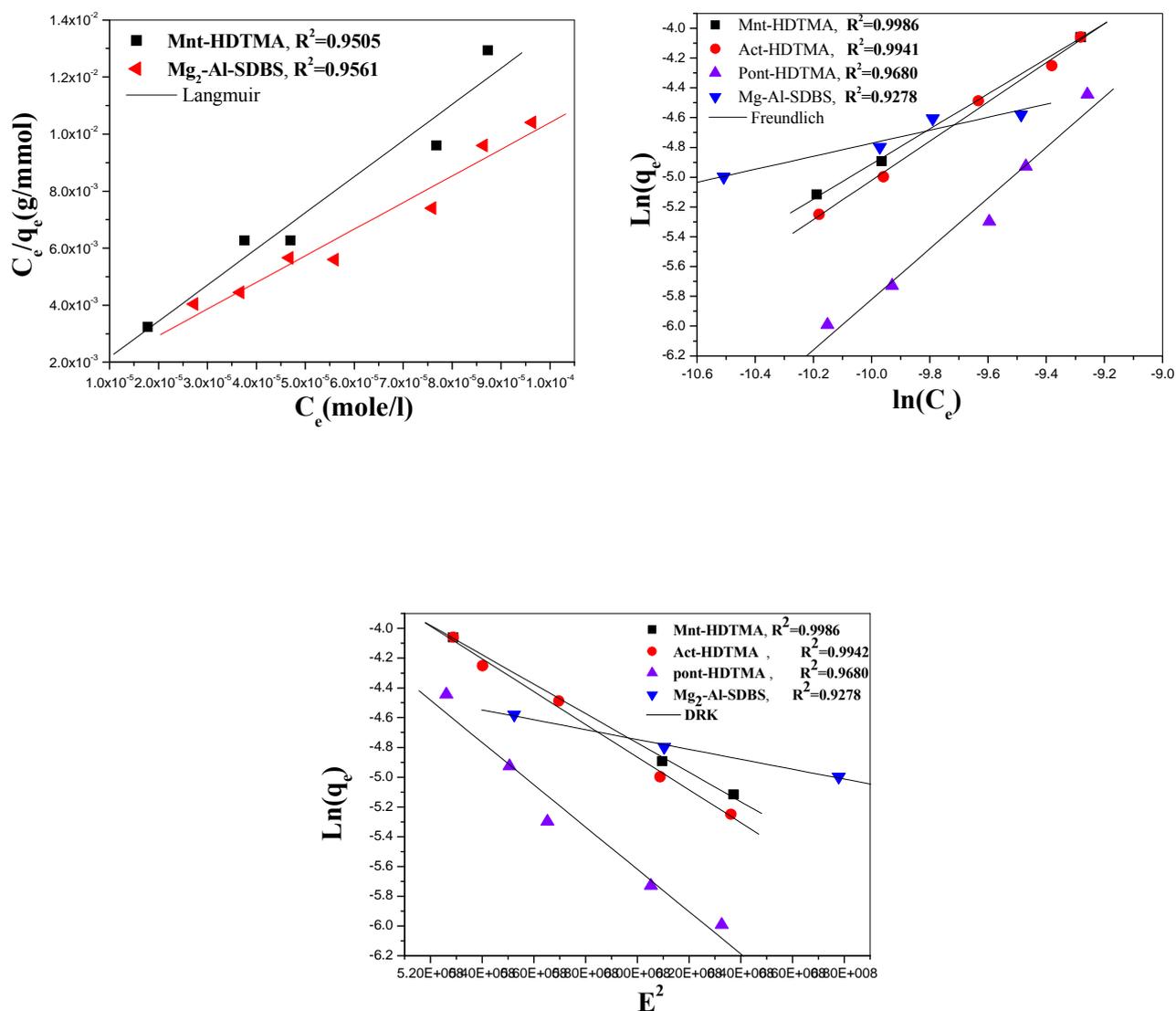


Figure IV-19 : graphes montrant la transformation linéaire de l'isotherme par les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et DRK)

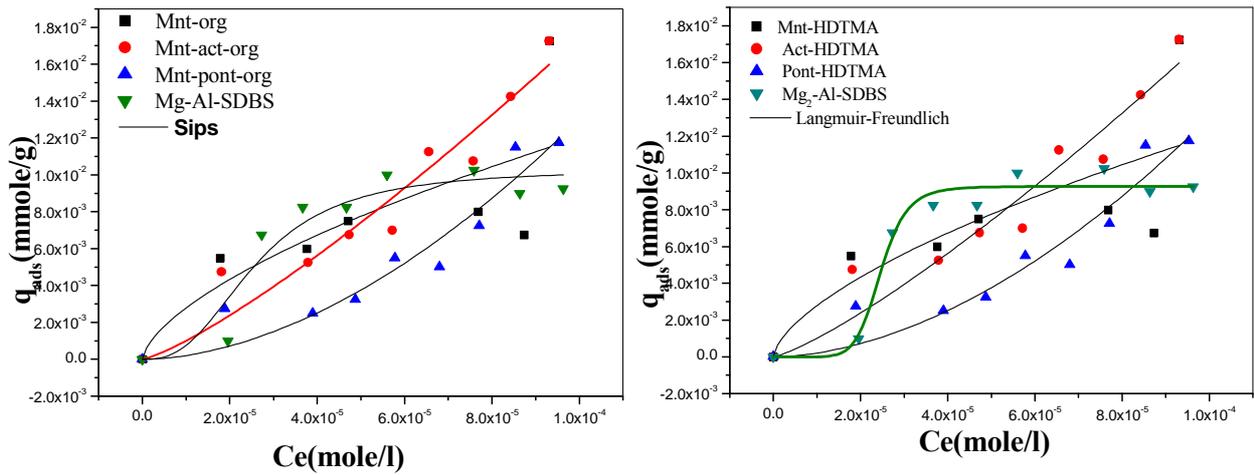


Figure IV-20 : graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme par les modèles à trois paramètres (Sips et Langmuir-Freundlich).

Les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir du fit linéaire et non linéaire des différents modèles sont représentés dans les tableaux (IV-6, IV-7).

D'après les résultats obtenus par la linéarisation et après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et DRK), on observe que le coefficient de corrélation de Freundlich est le meilleur pour tous les isothermes d'adsorption et égal à $R^2=0.998$, les valeurs de K_f et n sont de l'ordre de $9.56 \cdot 10^2$ mmole/g et 0.849 pour la montmorillonite organophile, de $3.40 \cdot 10^3$ mmole/g et 0.760 pour la montmorillonite activée, $7.09 \cdot 10^4$ mmole/g et 0.588 pour la montmorillonite pontée et 0.665 mmole/g et 0.436 pour la phase Mg-Al-SDBS. Les constantes obtenues à partir des différents modèles étudiés sont montrées dans le tableau (IV-6).

D'après le tableau (IV-7), le meilleur modèle de trois paramètres pour la représentation des résultats est le modèle de Langmuir-Freundlich, le coefficient de corrélation est de $R^2=0,964$.

D'autre part la nature de l'adsorption peut être exprimée par un paramètre d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L de Hall et al : [\(1, 15\)](#)

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

Ou :

K_L : est la constante d'équilibre

C_0 : concentration initiale

La valeur de R_L indique le type d'isotherme :

$R_L=0 \Rightarrow$ irréversible

$0 < R_L < 1 \Rightarrow$ favorable

$R_L=1 \Rightarrow$ (linéaire)

$R_L > 1$ et \Rightarrow non favorabl

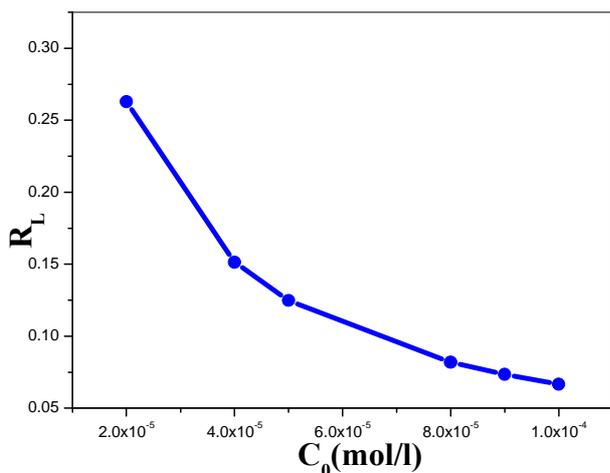


Figure IV-21 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption du 2,6-DCP sur la phase Mnt-HDTMA.

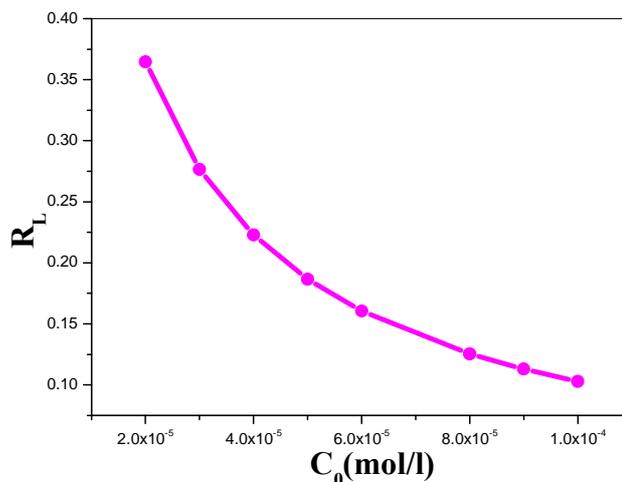


Figure IV-22 : Facteur de séparation R_L de l'adsorption du 2,6-DCP sur la phase Mg-Al-SDBS

Tableau IV-8 : Valeurs expérimentales de C_0 , R_L pour la Mnt-HDTMA et la phase Mg-Al-SDBS.

Mnt-HDTMA		Mg-Al-SDBS	
C_0 (mol/l)	R_L	C_0 (mol/l)	R_L
2.10^{-5}	0.26288	2.10^{-5}	0.36443
4.10^{-5}	0.15133	3.10^{-5}	0.27655
5.10^{-5}	0.12484	4.10^{-5}	0.22282
8.10^{-5}	0.08186	5.10^{-5}	0.18657
9.10^{-5}	0.07343	6.10^{-5}	0.16046
10^{-4}	0.06658	8.10^{-5}	0.12538
		9.10^{-5}	0.11302
		10^{-4}	0.10288

Nous voyons que les valeurs adimensionnelles R_L sont inférieures à 1, ceci montre que l'adsorption est favorable pour les supports Mnt-HDTMA et Mg-Al-SDBS. Les mêmes résultats ont été trouvés dans la littérature pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur le charbon actif avec R_L qui varie entre 0.734 et 0.216 et de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur l'argile activée avec R_L qui varie entre 0.1 et 0.6. ^(1,6)

Conclusion :

L'étude de l'adsorption du 2,6-DCP en fonction des différents paramètres sur les différents supports nous permet de conclure que :

L'adsorption est favorable en milieu acide où la forme moléculaire est plus dominante, donc une grande attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

L'adsorption du 2,6-DCP est contrôlée par un processus exothermique.

Le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$.

Aussi les modèles de Freundlich et Langmuir-Freundlich sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de l'isotherme.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Eng. J.* (2008).
- [2] Koffi Léon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges, (2006).
- [3] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges, (2003).
- [4] Carmen Manole Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [5] M. Sathishkumar, A.R. Binupriya, D. Kavitha, R. Selvakumar, R. Jayabalan, J.G. Choi, S.E. Yun, Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modelling, *Chemical Eng. J.* 147 (2009) 265-271.
- [6] B.H.Hameed, Equilibrium and Kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspect* 307 (2007) 45-52.
- [7] Braham chaouch Lynda, Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type Ni-Al : Adsorption des micropolluants organochlorés, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [8] L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, Xue Duan, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research.* 40 (2006) 735– 743.
- [9] A. S. Özcan and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. of Coll. and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [10] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology* 33 (2003) 1-10.
- [11] L. Lva, J. Heb, M. Weib, D.G. Evansb, Zh. Zhoua, Treatment of high fluoride concentration water by Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies, *Water research* 41 (2007) 1534-1542.

[12] A. Marsal , E. Bautista, I. Ribosa, R. Pons, M.T. García, Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites, Clay Sci. (2009).

[13] Ch. chitour, Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, volume2 (1992).

[14] O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 401-411.

[15] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. of Hazardous Materials 154 (2008) 337-346.

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la recherche et l'application des argiles cationiques et anioniques organophiles dans l'élimination des micropolluants, en particulier les chlorophénols (2,6-DCP) qui sont considérés parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement.

Nous avons synthétisé plusieurs matrices adsorbantes à partir de la montmorillonite purifiée: la montmorillonite sodique organophile, la montmorillonite activée, la montmorillonite activée organophile, la montmorillonite pontée et la montmorillonite pontée organophile. Les supports organophiles ont été préparés par l'intercalation du chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) dans l'espace interfoliaire où des supports très hydrophobes et organophiles ont été obtenus.

Aussi l'adsorbant anionique que nous avons utilisé pour l'élimination du 2,6-DCP est la phase Mg-Al-SDBS. Cette phase a été synthétisée à pH=10, calcinée à 500°C et intercalée par le tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) par la méthode de reconstruction.

Les échantillons obtenus (sodique, sodique organophile, activée, activée organophile, pontée, pontée organophile, Mg₂-Al-CO₃ avant et après calcination et le Mg-Al-SDBS) ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

1/ Par IR, pour les montmorillonites organophiles et la phase Mg-Al-SDBS, nous avons observé l'apparition des bandes caractéristiques du tensioactif prouvant le processus d'intercalation pour les deux types d'argiles respectivement.

2/ Par DRX, il apparaît que nous avons réussi à préparer des montmorillonites organophiles avec des distances interlamellaires égales à : 14.2, 17.2 et 16.4 Å, pour les supports suivants : sodique organophile, activée organophile et pontée organophile respectivement. De même, la distance interlamellaire de la phase Mg₂-Al-SDBS qui a été obtenue est de 32.6 Å, ce qui indique l'expansion de l'espace interfoliaire.

Le pontage nous a donné une distance égale à $d_{003}=17.2$ Å, ce qui indique l'intercalation des oligomères du polycation Al₁₃ dans l'espace interfoliaire.

Aussi, pour la montmorillonite activée, la diminution dans les intensités, l'augmentation de l'intensité de la raie correspondante au quartz et l'apparition d'un massif asymétrique, nous indique que notre argile a été activée.

L'insertion des alkylamines a été confirmée à la fois par les mesures texturales (BET), l'analyse thermique (ATG), la spectroscopie IRTF et la microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, les échantillons dégazés ont donné des surfaces spécifiques très faibles de l'ordre de 12.6 m²/g pour la phase Mg-Al-SDBS et de 41.8, 206.0 et 11.1 m²/g pour Mnt-Na, Mnt-HDTMA, Mnt-act-HDTMA et Mnt-pont-HDTMA respectivement. Cette diminution des surfaces est due essentiellement à l'insertion des tensioactifs dans les espaces interfoliaires provoquant ainsi le remplissage des micropores par ces cations organiques.

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) montre l'existence des molécules tensioactives dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique à travers un pourcentage de perte important qui se situe entre 200-530 °C due à la décomposition de ces espèces organiques.

La microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des montmorillonites organophiles présente une différence par rapport à la montmorillonite sodique. Ceci est due aux différentes modifications (activation, pontage et organophilisation).

L'étude de l'adsorption du 2,6-DCP sur différents supports, nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

L'adsorption du 2,6-DCP est favorable en milieu acide où la forme moléculaire est plus dominante, donc une grande attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Aussi, l'adsorption du 2,6-DCP sur les montmorillonites organophiles est contrôlée par un processus exothermique. En effet, une augmentation dans la température mène à une baisse dans la vitesse initiale d'adsorption.

Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre (Fit linéaire et non linéaire), le modèle de pseudo second ordre (Fit linéaire et non linéaire), le modèle d'Elovitch et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Le modèle de pseudo second ordre fit linéaire est celui qui répond mieux à nos résultats avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$, ceci suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par une chimisorption.

Les données expérimentales de l'isotherme ont été fittées par des modèles de deux et de trois paramètres. Selon les résultats obtenus, les modèles de Freundlich et Langmuir-Freundlich sont les plus plausibles. Les quantités adsorbées théoriques sont très proches des valeurs des quantités adsorbées expérimentales.

Les valeurs de R_L diminuent avec l'augmentation de la concentration du 2,6-DCP et sont inférieure à l'unité, ce qui montre que l'adsorption est favorable pour les supports Mnt-HDTMA et Mg-Al-SDBS.

Il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur :

- l'effet de la concentration et la force ionique.
- une étude comparative entre différents supports organophiles et le charbon actif.

Aussi, l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de nos argiles.

Annexes

Annexe 1

III.4. Mesures texturales :

III.4.1. Les isothermes d'adsorption et désorption de N_2 sur le $Mg-Al CO_3$ et les montmorillonites :

Les figures (III-16, III-17, III-18, III-19) montrent les isothermes d'adsorption et désorption de N_2 à 77 K sur la phase $Mg_2-Al-CO_3$ calcinée et non calcinée et sur les montmorillonites. Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller), et montrent aussi des hystérésis de type H4 ou H3 selon la classification de L'IUPAC. (22)

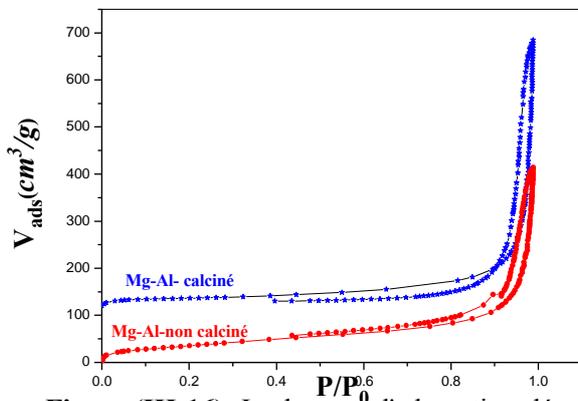


Figure (III-16): Isothermes d'adsorption-désorption de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

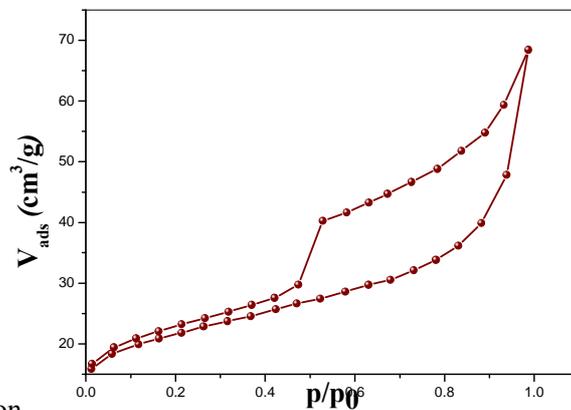


Figure (III-17): Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique

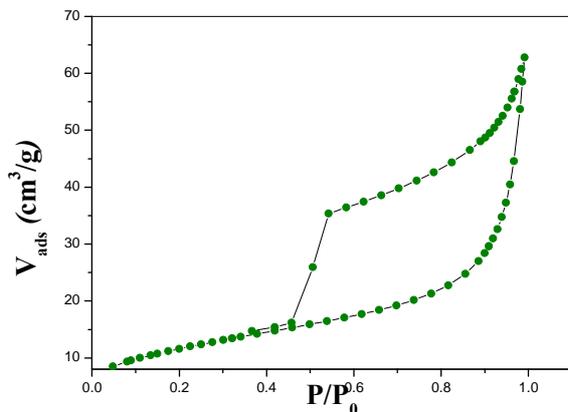


Figure (III-18): Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite organophile

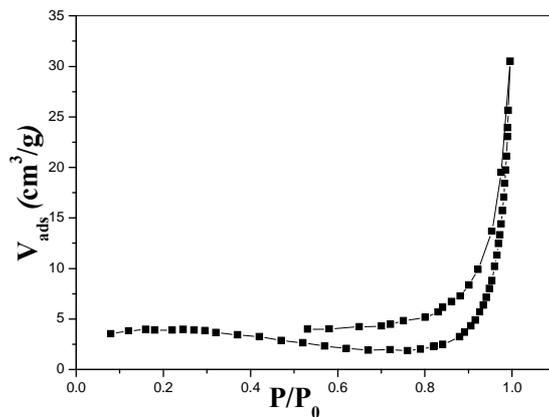


Figure (III-19): Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite pontée organophile

D'après les figures (III-17, III-18, III-19), la capacité d'adsorption de N_2 sur des montmorillonites organophiles diminue par rapport à la montmorillonite sodique. Cette dernière pourrait adsorber le N_2 dans les basses et les hautes pressions relatives, alors que les bentonites organophiles adsorbent principalement dans la gamme de la pression élevée. Cela indique que la montmorillonite sodique possède des micropores, mésopores et macropores, tandis que les montmorillonites organophiles ont peu de micropores. ⁽²³⁾

Le tableau (III-8) regroupe tous les résultats obtenus indiquant :

- La nature de l'échantillon.
- Le volume des monocouches en (cm^3/g)
- La constante C de l'équation BET (S_{BET})
- La surface externe t-plot (a_{ext}) en (m^2/g)
- La surface des micropores ($a_{\mu p}$)
- La surface des mésopores ($S_{més o}$)
- Le volume des pores en (cm^3/g)
- La dimension fractale $D_{fractal}$
- Le diamètre des pores en (nm)

Tableau III-8 : Données expérimentales des études texturales de la phase Mg₂-Al-CO₃ et les montmorillonites.

	Mg ₂ -Al Non cal.	Mg ₂ -Al cal	Mg ₂ -Al- SDBS	Mnt-Na	Mnt- HDTMA	Act- HDTMA	Pont- HDTMA
V _m (cm ₃ /g)	13.5	30.3	2.9	15.7	9.6	47.4	2.6
C	134.3	47	23.5	107.8	103.7	55.1	-34.6
E _i (KJ/mol)	8.8	8.1	7.7	8.6	8.6	8.2	-
S _{BET} (m ² /g)	58.8	131.7	12.6	70,0	41.8	206.0	11.1
S _{ext} (t-plot) (m ² /g)	51,0	167.6	15.8	41.4	-	234.5	-
S _{up} (m ² /g)	7.8	-	-	28.6	-	-	-
D _{fractal}	2.5	2.3	-	2.8	2.7	-	-
d _p (nm)	44.5	16.6	-	-	-	-	-

III.4.2. Méthode BET :

Les surfaces BET ont été calculées en traçant l'évolution de la fraction BET

$\left(\frac{p}{V(P_0 - P)} \right)$ en fonction de la pression relative (Figures : (III-20, III-21, III-22, III-23, III-24, III-25)).

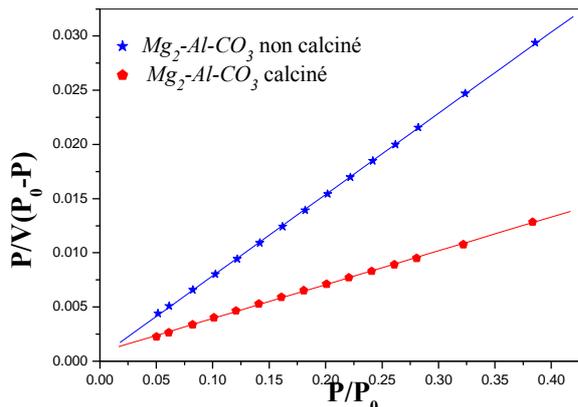


Figure (III-20): Méthode BET pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

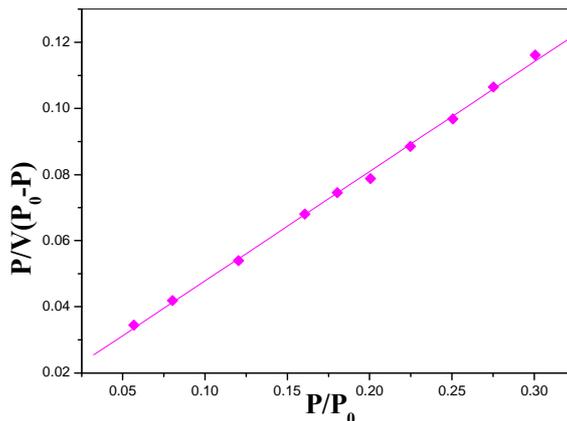


Figure (III-21): Méthode BET pour la phase $Mg_2-Al-SDBS$

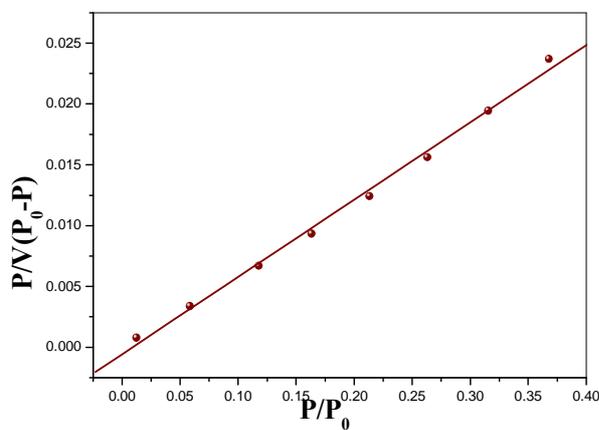


Figure (III-22): Méthode BET pour la montmorillonite sodique

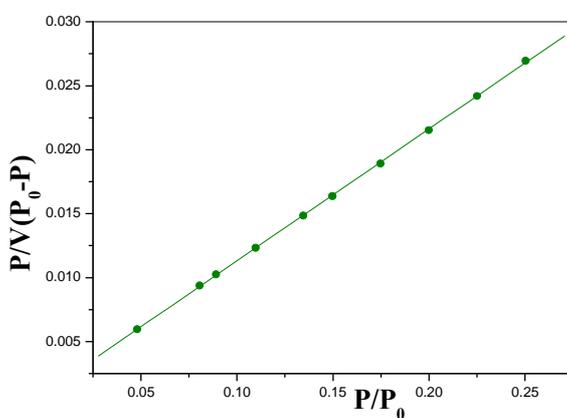


Figure (III-23): Méthode BET pour la montmorillonite organophile

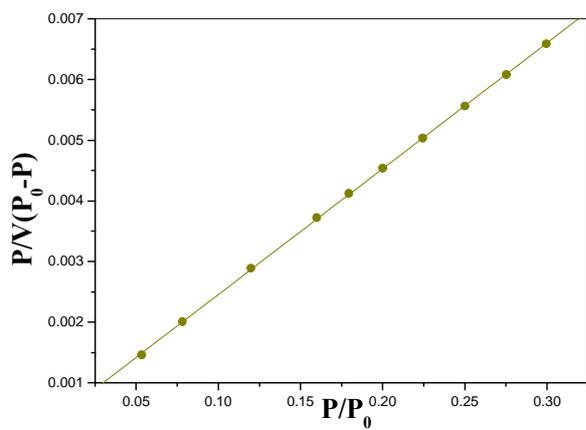


Figure (III-24): Méthode BET pour la montmorillonite activée organophile

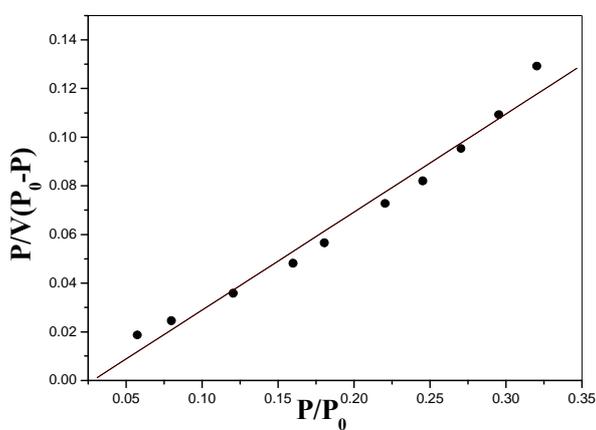


Figure (III-25): Méthode BET pour la montmorillonite pontée organophile

D'après ces figures nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.35, domaine de validité de l'équation BET. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculé les valeurs V_m des monocouches et les constantes C de l'équation BET des différents échantillons.

D'après les résultats du tableau (III-8), nous observons que la surface BET de l'échantillon HDL calciné est plus grande que la surface BET de l'échantillon HDL non calciné. Toute fois la surface BET pour la phase Mg-Al-SDBS est plus faible. Ceci est attribué au traitement thermique de l'échantillon à 500°C et à l'intercalation de tensioactif. Ces résultats sont en accord avec les études bibliographiques. (5, 24) En effet, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 58.8 m²/g pour la phase non calcinée, 131.7 m²/g pour la phase calcinée et 12.6 m²/g pour la phase Mg-Al-SDBS.

En outre, les montmorillonites organophiles montrent des surfaces BET très faibles par rapport à celles des précurseurs, de l'ordre de 41.8 m²/g pour la montmorillonite organophile, 206.0 m²/g pour la montmorillonite activée organophile et 11.1 m²/g pour la montmorillonite pontée organophile, cette diminution est due essentiellement à l'insertion des molécules HDTMA dans les espaces interfoliaires.

III.4.3. Méthode t-plot :

Les surfaces externes $a(t)$ ont été obtenues en représentant les quantités adsorbées en (cm³/g) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t en (nm) selon la méthode (t-plot) de De Boer dans le domaine allant de 0.35 à 0.5. Ces courbes sont données dans les figures (III-26,III-27,III-28,III-29,III-30).

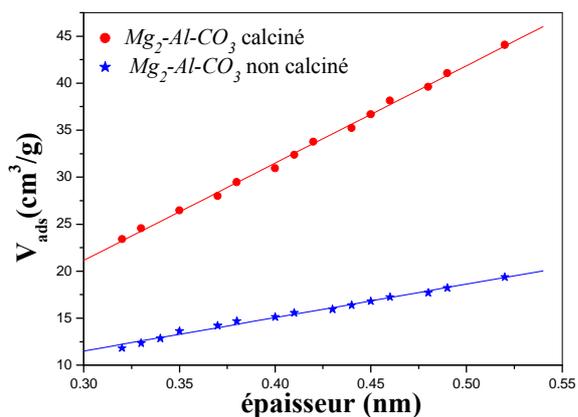


Figure (III-26): Méthode t-plot pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

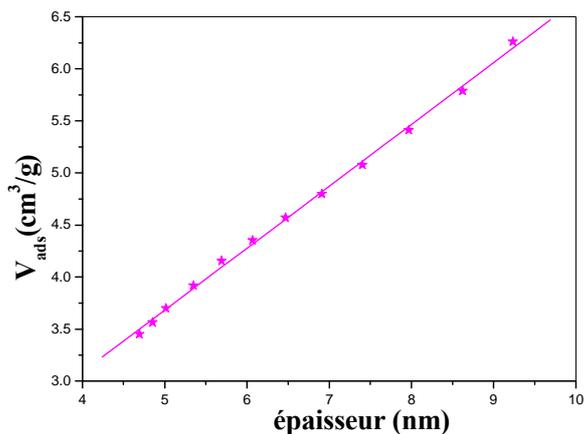


Figure (III-27): Méthode t-plot pour la phase $Mg_2-Al-SDBS$

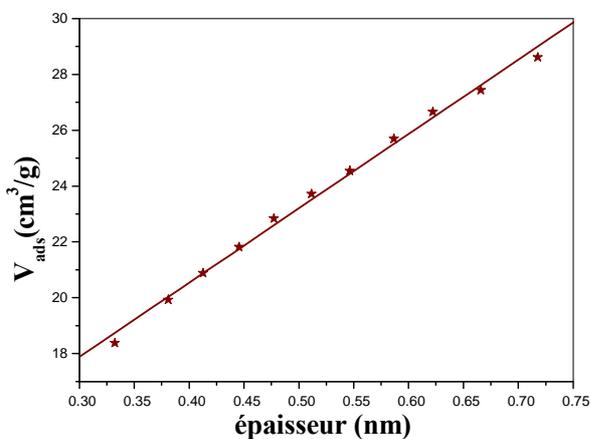


Figure (III-28): Méthode t-plot pour la montmorillonite sodique

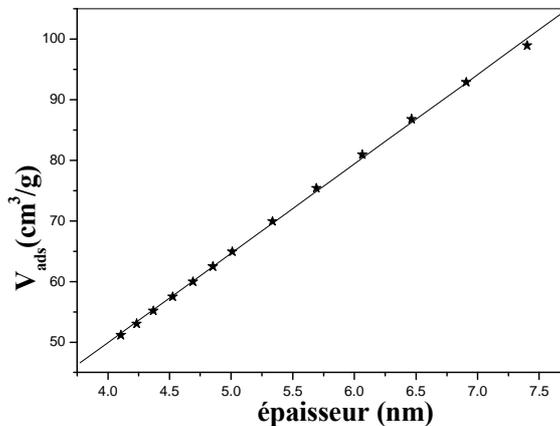


Figure (III-29): Méthode t-plot pour la montmorillonite activée organophile

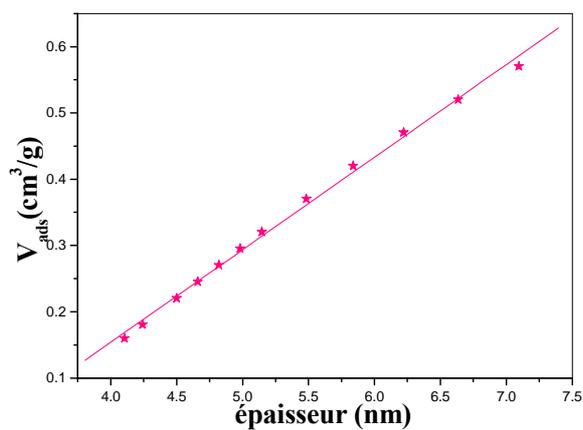


Figure (III-30): Méthode t-plot pour la montmorillonite pontée organophile

Pour la phase Mg-Al-CO₃ non calcinée, la surface externe obtenue par la méthode (t-plot) est inférieure à celle trouvée par la méthode BET. Aussi nous constatons qu'en fonction du traitement thermique, les volumes des monocouches V_m augmentent. Par ailleurs, les valeurs de C diminuent en fonction de la calcination.

Les énergies mises en jeu en adsorption physique sont de l'ordre de 8.8 et 8.1 kJ/mole pour la phase Mg₂-Al-CO₃ non calcinée et calcinée et de 7.8, 8.6, 8.6 8.2 kJ/mole pour la Mnt-Na, Mnt-HDTMA, Mnt-act-HDTMA et Mnt-pont-HDTMA respectivement.

Les volumes de la monocouche sont très sensibles aux traitements thermiques et à l'insertion des alkyl amines. Nous obtenons les valeurs de 30.3 et 13.5 (cm³/g) pour la phase Mg₂-Al-CO₃ calcinée et non calcinée et les valeurs de 15.7, 9.6, 47.4 et 2.6 (cm³/g) pour la Mnt-Na, Mnt-HDTMA, Act-HDTMA et Pont-HDTMA respectivement.

III.4.4. Méthode BJH

Les diamètres de pores de la phase Mg₂-Al-CO₃ calcinée et non calcinée ont été obtenus en appliquant la théorie BJH. La figure (III-31) représente les courbes de distribution des volumes poreux en fonction des diamètres des pores. A partir de ces courbes nous avons déterminé les diamètres des pores moyens correspondant aux volumes les plus élevés pour chaque phase.

Aussi, on observe que le traitement thermique réduit la taille des pores mais augmente leur contribution dans la distribution des volumes poreux.

Les diamètres des pores obtenus sont mentionnés dans le tableau (III-8) pour la phase non calcinée et calcinée et sont de l'ordre de 44.5 et (16.7 et 31 nm) respectivement.

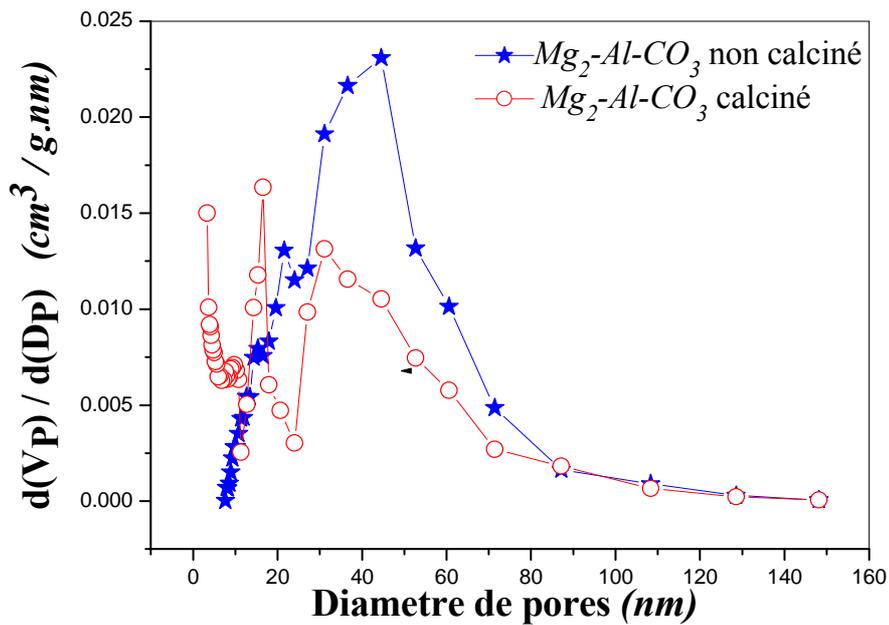


Figure III-31: Méthode *BJH* pour les phases $Mg-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

III.4.5. Méthode Fractale :

Les dimensions fractales des différents échantillons ont été obtenues en portant graphiquement $\ln\left(\frac{V}{V_m}\right)$ en fonction de $\ln\left[\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]$.

La pente $-\frac{1}{m}$ nous permet de calculer D . Les courbes représentatives sont mentionnées sur les figures (III-32, III-33, III-34).

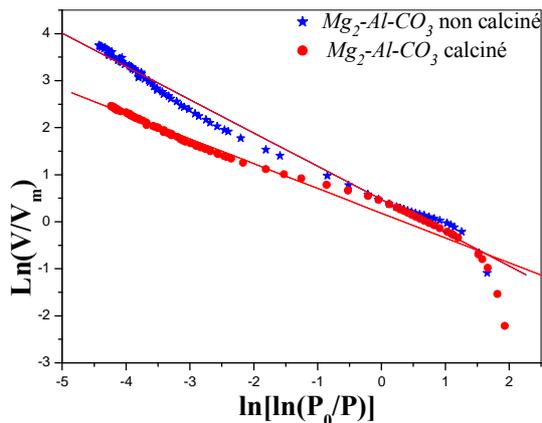


Figure (III-32): Méthode fractale pour les phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

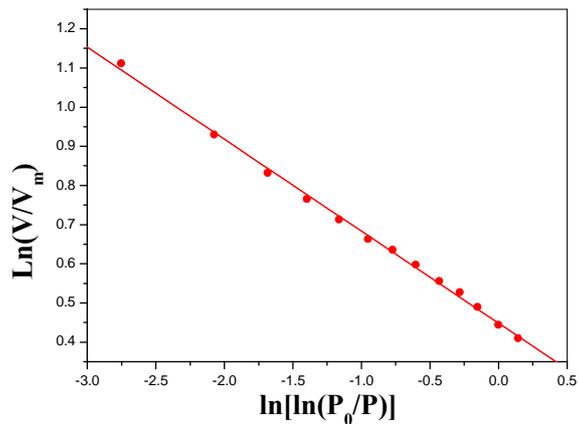


Figure (III-33): Méthode fractale pour la montmorillonite sodique

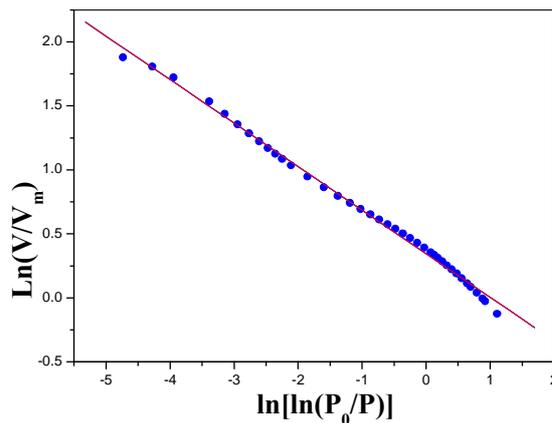


Figure (III-34): Méthode fractale pour la montmorillonite organophile

La valeur de D obtenue pour la phase calcinée est plus élevée par rapport à celle de la phase non calcinée. En effet les valeurs de D sont respectivement pour les deux phases 2.3 et 2.5 montrant l'effet thermique sur la surface fractale. Ces changements de D suggèrent que les surfaces sur le plan énergétique sont hétérogènes et rugueuses.

Aussi, la valeur de la montmorillonite organophile est de l'ordre de 2.7 est faible par rapport à la valeur de D de la montmorillonite sodique qui est de 2.8, ce qui signifie que la surface est plus régulière. Cela peut être attribué au remplissage des pores par l'hexadécyltriméthylammonium-chlorure (HDTMA).⁽²⁵⁾

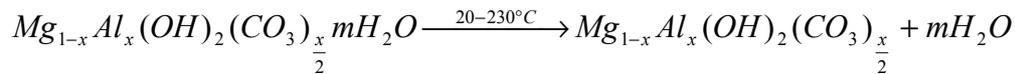
III.5. Analyse thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique.

Le but de cette caractérisation est la détermination de la teneur en eau dans les différentes phases. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont montrés dans les tableaux (III-9, III-10).

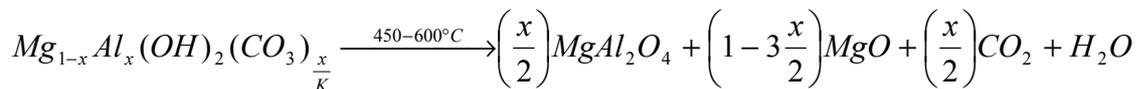
Pour la phase $Mg_2-Al CO_3$ (fig. III-35)

Théoriquement, trois majeures pertes de masse devraient être observées. D'après ces thermogrammes nous remarquons qu'il y a trois étapes de perte, la première commence de 20 jusqu' à 230°C, correspondant au déshydratation de toute l'eau de surface et l'eau intercalée. La perte de masse dans cette étape est de 17 % et peut être exprimée par l'équation suivante :



La deuxième étape de 230 jusqu'à 450°C avec une perte de masse égale à 22 % est attribuée a la déshydroxylation et la décomposition des anions interfoliaires (CO_3^{2-}).

Au delà de 450°C, une perte de 3 %, marquant la fin de la déshydroxylation des matériaux (destruction de la structure lamellaire) et la formation des oxydes mixtes. Ces phénomènes peuvent être exprimés par l'équation suivante : (11, 26)



D'après ces thermogrammes nous remarquons que les pertes de masse des phases calcinées sont nettement plus faibles par rapport aux phases non calcinées dans tout le domaine de température étudié. Ces pertes de masse sont dues probablement à l'hydratation des échantillons pendant leurs conservations.

Pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite organophile

La figure (III-36) représente les courbes ATG de la Mnt-Na et la Mnt-HDTMA. Pour la Mnt-Na, on observe deux étapes de pertes :

La première commence de la température de 20 jusqu'à 200°C traduit la perte de l'eau d'hydratation, la perte de masse dans cette étape est de 9 %. Au delà de 200°C une perte de masse égale à 4 % est attribuée à la déshydroxylation.

Pour la Mnt-HDTMA, une première perte commence de 20 jusqu' à 200°C traduit la perte de l'eau d'hydratation, la perte de masse dans cette étape est de 6 %. La deuxième de 200 jusqu'à 530 °C avec une perte de masse égale à 9 % traduit la destruction des molécules tensioactives HDTMA.

Nous remarquons également pour la Mnt-HDTMA d'autres pertes de masse au delà de 530 °C attribuées à la déshydroxylation égale à 4%.^(27, 28)

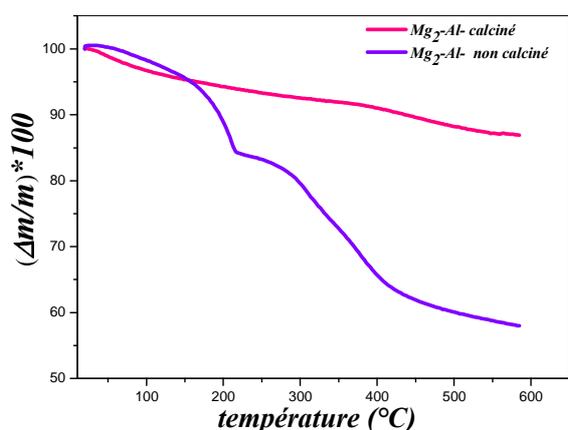


Figure (III-35): thermogrammes des phases $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à 500°C

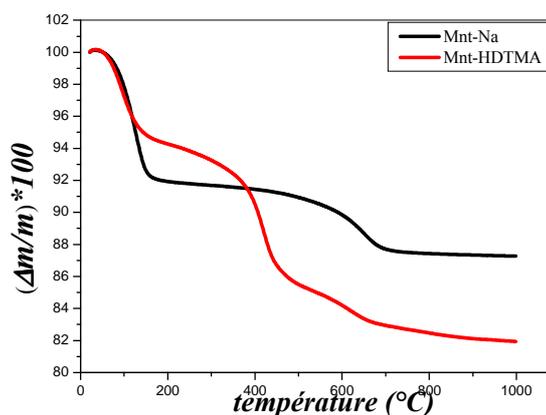


Figure (III-36): thermogrammes de la montmorillonite sodique et montmorillonite organophile

Les tableaux (III-9) et (III-10) regroupent les résultats ATG pour la phase $Mg-Al-CO_3$ et pour les montmorillonites.

Tableau III-9 : Résultats expérimentaux des pertes de masse de la phase Mg₂-Al-CO₃

	20-230 °C	230-450 °C	>450 °C	total
Mg₂-Al CO₃	17 %	22 %	3 %	42 %
Phénomènes observés	Déshydratation (eau de surface et eau intercalée)	Déshydroxylation Des feuillets et libération des anions	Formation des oxydes mixtes	

Tableau III-10 : Résultats expérimentaux des pertes de masse pour la montmorillonite sodique et organophile.

	20-200°C	200-530°C	>200°C >530°C	total
Mnt-Na	9%	-	4%	13%
Mnt-HDTMA	6%	9%	4%	19%
Phénomènes observés	Déshydratation	Destruction des molécules tensioactives HDTMA.	Déshydroxylation des feuillets	

Conclusion :

Dans le chapitre III, nous avons étudié par les différentes techniques physico-chimiques (MEB, DRX, IR, BET et ATG) les échantillons de montmorillonite (sodique, sodique organophile, activée, activée organophile, pontée et pontée organophile) et de l'hydroxyde double lamellaire ($Mg_2-Al-CO_3$ et $Mg_2-Al-SDBS$). De cette étude, les résultats suivants ont été obtenus :

Les spectres DRX des montmorillonites confirment une bonne purification de la bentonite, ainsi l'insertion de l'alkylamine dans les galeries interfoliaires est confirmée par la microscopie à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie IRTF et l'analyse thermique.

Aussi, le spectre de l'échantillon intercalé par le polycation (Al_{13}) donne une distance très importante.

L'apparition d'un massif asymétrique, nous permet de conclure que notre argile est bien activée.

En outre, après calcination et organophilisation de la phase $Mg_2-Al-CO_3$, les surfaces accessibles et les distances interlamellaires ont fortement augmenté.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de l'élimination du 2,6-DCP sur les argiles cationiques et anioniques.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] S.I. Marras, A.Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 520-527.
- [2] H. Hea,b, Ray L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Kloprogge, Changes in the morphology of organoclays with HDTMA surfactant loading, *Applied Clay Science* 31 (2006) 262-271.
- [3] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, Sh. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange, *Journal of Colloid and Interface Science* (2006).
- [4] A. Seron, F. Delorme, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007).
- [5] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Applied Clay Science* 21 (2002) 217-226.
- [6] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics, *J.Mater.Chem* 12 (2002) 907-912.
- [7] F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler and G. Heinrich, Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization, *Applied Clay Science* (2006).
- [8] R. Trujillano, M. J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives, Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer, *Physica B* 373 (2006) 267-273.
- [9] F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich, Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, *Applied Clay Science* (2007).

- [10] L. Lv, J. Hea, M. Weia, D.G. Evansa, X. Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.
- [11] Qi Taoa, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuanb, H. Heb, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.
- [12] R. Trujillano, M. J. Holgado, F. Pigazo, V. Rivesa, Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu–Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer, *Physica B* 373 (2006) 267-273.
- [13] 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.
- [14] J. Pan, Ch. Wang, Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176-181.
- [15] M. Onal, Y. Sarıkaya, Some physicochemical properties of partition nanophase formed in sorptive organoclays, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296 (2007) 216-221.
- [16] M. Kozaka, L. Domka, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 441-445.
- [17] M.onal, determination of some physicochemical properties of a hexylamine treated sodium bentonite, *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B. V.* 48 (2002) 1-12.
- [18] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007) 411-424.
- [19] Nadjat Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs a base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [20] W. Xue, H. He, J. Zhu, P. Yuan, FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes, *Spectrochimica Acta Part A* (2007).

- [21] P. Falaras, F. Lezou, Ph. Pomonis, A. Ladavos, Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes, *Journal of Electro analytical Chemistry* 486 (2000) 156-165.
- [22] L. Xu, L. Zhu, Structure of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol, *Coll. And Sur. Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 1-6.
- [23] R.S. Juang, S.H. Lin, K.H. Tsao, Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2002) 234-241.
- [24] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [25] F. Ch. Huang, J. F. Lee, Ch. K. Lee, H.P. Chao, Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004) 41-47.
- [26] Q. Yuani, M. Wei, Z. Wang, G. Wang, and Xue Duan, Preparation and characterization of L-Aspartic acid-intercalated layered double hydroxide, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 52, No. 1, (2004) 40-46.
- [27] A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria, L. Martín, I. Mondragon, Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, *Applied Clay Sci.* (2007).
- [28] N. Greesh, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson, Adsorption of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and related compounds onto montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* (2007).

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations physico-chimiques des échantillons

Introduction :

La caractérisation physicochimique des différentes phases préparées est une étape décisive après la synthèse chimique.

Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques et cationiques et de corréler ces propriétés aux propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance interlamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Ssp), la porosité, etc.

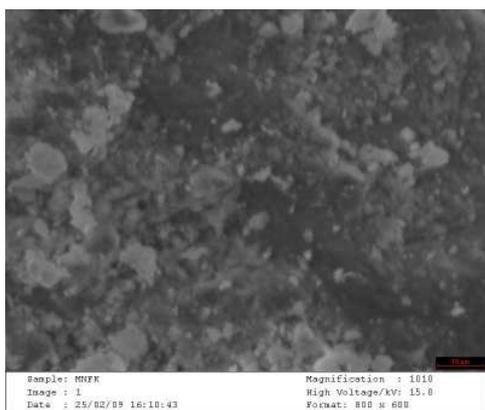
Pour cette étude, nous disposons des techniques de caractérisations suivantes :

- Analyse chimique.
- Diffractions des rayons X (DRX).
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).
- Physisorption d'azote à -196 °C (BET).
- Analyse thermique thermogravimétrique (ATG)

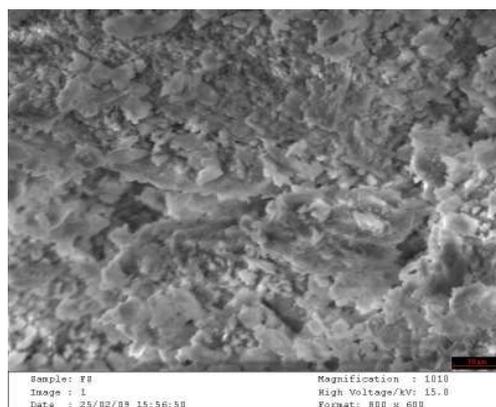
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique élémentaire :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des supports argileux. Les images obtenues pour les différentes argiles étudiées, sont présentées sur la figure (III-1). Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans les tableaux (III-1 et III-2).

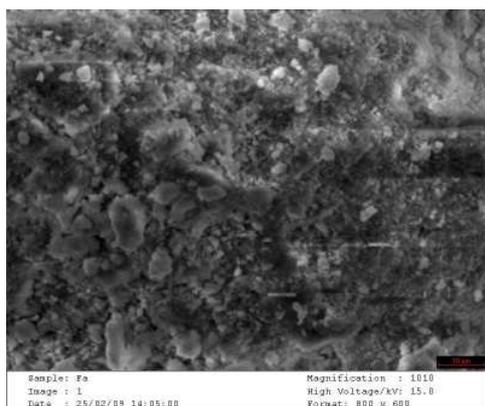
(a)



(b)



(c)



(d)

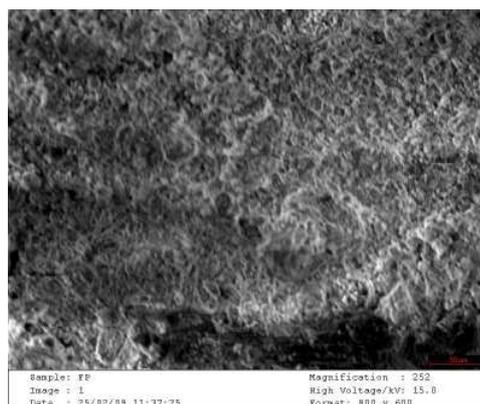


Figure III-1 : Clichés de MEB de : **(a)** Mnt-Na, **(b)** Mnt-HDTMA, **(c)** Act-HDTMA, **(d)** Pont-HDTMA.

Tableau III-1 : Analyses élémentaires des montmorillonites.

	%			
	Mnt-Na	Mnt-HDTMA	Mnt-Act-HDTMA	Mnt-Pont-HDTMA
Si	30.57	25.06	35.31	23.85
Al	10.61	9.69	7.59	14.07
Mg	3.29	2.71	2.13	2.64
Fe	2.16	2.90	1.03	1.97
O	52.44	58.55	53.95	56.85
K	0.93	1.09	-	0.62
R=Si/Al	2.9	2.6	4.7	1.7

Tableau III-2 : Analyses élémentaires de la phase Mg₂-Al-CO₃ avant et après calcination.

	Mg	Al	O	R_{exp}=Mg/Al	R théorique
Mg₂-Al non calciné (%)	23.36	16.94	59.70	1.4	2
Mg₂-Al calciné (%)	29.07	20.14	50.79	1.44	2

D'après les figures, on remarque qu'il y a une différence dans la morphologie des argiles organophiles (sodique organophile, activée organophile et pontée organophile) par rapport à la morphologie de la montmorillonite sodique qui présente des agrégats dispersés. Par contre l'aspect des autres argiles organophiles paraît plus compacte ceci est dû probablement à la modification (activation et pontage) ensuite à l'intercalation de l'alkyl amine. ^(1,2)

L'analyse élémentaire présente un pourcentage de Si et un rapport $R = \frac{Si}{Al} = 4.7$ pour la montmorillonite activée organophile plus grand par rapport aux autres pourcentages et aux autres rapports des montmorillonites (sodique, sodique organophile et pontée organophile) respectivement et ceci est dû à l'activation. Aussi le pourcentage du Fe est plus faible, ce qui confirme que nos argiles sont bien purifiées.

Pour la phase $Mg_2-Al-CO_3$ le rapport expérimental $\frac{Mg}{Al} = 1.4$ est proche du rapport théorique qui est égale à 2, ceci montre que notre argile a été bien préparée.

III.2. Les argiles anioniques (la phase $Mg_2-Al-CO_3$) :

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) de $Mg_2-Al-CO_3$ préparés à différents pH :

Nous avons représenté sur la figure (III-2) les diffractogrammes DRX des échantillons $Mg_2-Al-CO_3$ synthétisés aux différentes valeurs de pH. Les pH qui ont été étudiés sont : 4, 8, 10 et 12. L'objectif attendu de cette étude est de trouver le meilleur pH pour la synthèse adéquate de l'hydrotalcite. En effet, le pH joue un rôle important dans la cristallisation des hydroxydes doubles lamellaires.

Les spectres de la figure (III-2) montrent que le produit qui a été synthétisé à pH=4 à une faible cristallinité, mais les produits qui sont formés à pH=8, 10 et 12 montrent des pics caractéristiques d'une hydrotalcite, nous observons tous les plans hkl correspondant d'une hydrotalcite (003, 006, 009,...) et nous remarquons que la phase HDL est bien cristallisée aux valeurs élevées de pH. ^(3, 4) Nous voyons que le pH est un facteur déterminant dans la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

Dans la plupart des études, la synthèse des HDL_s a été réalisée à pH constant =10. A ce pH, les matériaux sont bien cristallisés. ^(5, 6) Dans notre cas, nous voyons que le pH=10 est le meilleur pH pour la synthèse.

Nous avons représenté sur la figure (III-3) les diffractogrammes des échantillons Mg₂-Al-CO₃ avant et après un traitement thermique à 500°C pendant 5h ainsi que l'échantillon Mg-Al-SDBS. (Figure III-4)

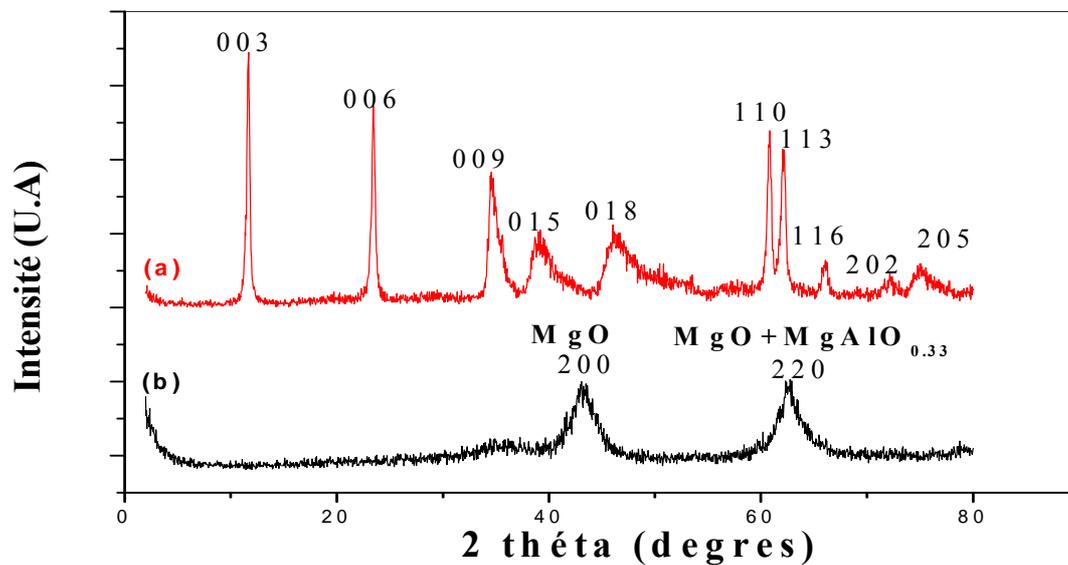


Figure III-3 : les spectres DRX de:
(a) Mg₂-AlCO₃ non calciné, **(b)** Mg₂-Al calciné.

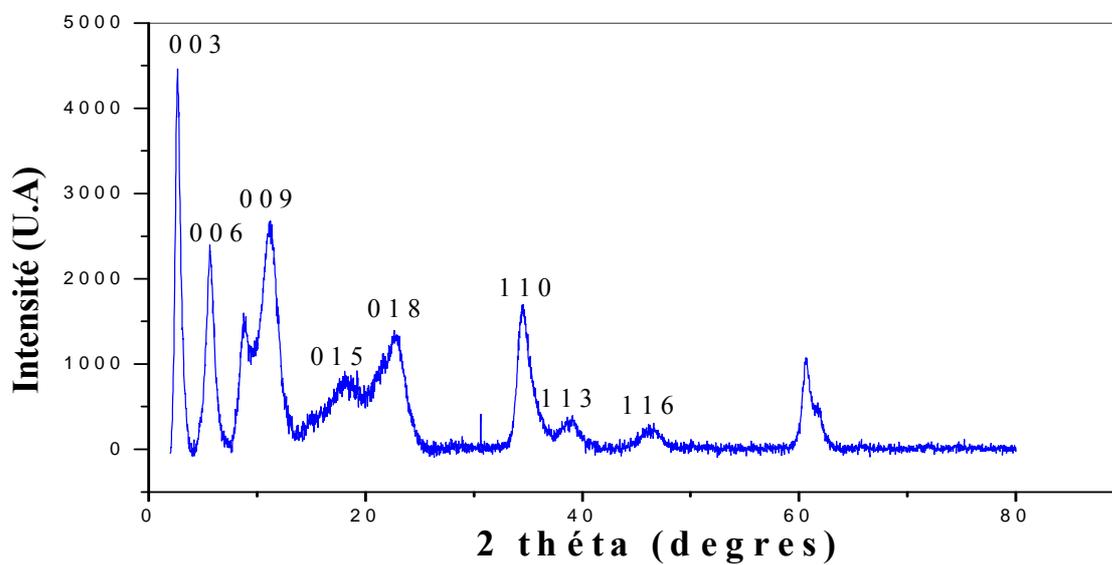


Figure III-4 : le spectre DRX de la phase
Mg₂-Al-SDBS

Le spectre DRX de la phase non calcinée (fig.III-3.a) montre une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé. Au cours de la calcination, la phase est transformée en un matériau amorphe, due à une déshydratation et une décarbonation selon la modification qui apparaît dans le spectre (détection de l'oxyde de Mg) et d'une forme de type spinelle MgAl-O. ^(5, 6)

Après l'intercalation de l'hydrotalcite par l'organophile SDBS, la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL. Toutefois, l'élargissement des pics indique la perte d'un certain degré de cristallinité. Les positions des raies sont décalées vers les grandes valeurs ce qui indique l'expansion de l'espace interlamellaire.

Le spectre de la phase organophile (fig.III-4) montre un pic très intense indiquant qu'on a une expansion avec une valeur $d_{(003)}=32.70 \text{ \AA}$. ^(7, 8, 9) Cette dernière on peut la calculer théoriquement par l'application de l'équation suivante :

$$d_L = 12.9 + 1.27(n_c - 1) (\text{\AA})$$

Ou :

n_c : Le nombre des atomes de carbone de la chaîne d'alkyle.

D'après cette équation, la valeur calculée est de l'ordre de 26.8 Å inférieur à la valeur observée qui est de l'ordre de 32.7 Å. Cette différence est expliquée par la présence des molécules d'eaux avec les molécules du tensioactif. D'après la valeur de l'espace interlamellaire, l'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite peut être illustré sur la figure (III-5), qui indique que l'orientation est perpendiculaire. ⁽⁷⁾

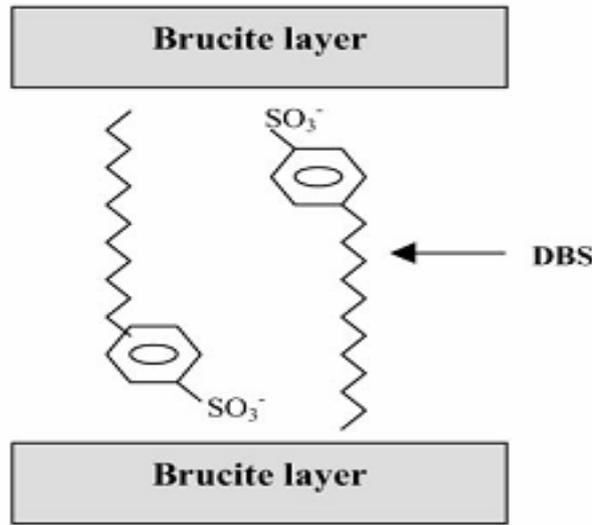


Figure III-5 : schéma montrant l'arrangement possible du SDBS dans LDH.

Les différents paramètres de la diffraction des rayons X de l'échantillon $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après calcination et l'échantillon $Mg_2-Al-SDBS$ sont donnés dans les tableaux (III-3), (III-4), (III-5) et (III-6).

Les tableaux regroupent l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de Miller, le pourcentage de l'intensité I . Le calcul de ces valeurs a été établi par la loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$). Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale, l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (III-1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(a^2/c^2)} \right]}} \dots\dots\dots(III.1)$$

Les paramètres de la maille c et a ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2d_{110} \dots\dots\dots(III-2)$$

$$c = d_{003} + d_{006} + d_{009} \dots\dots\dots(III-3)$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (III-6).

Tableau III-3 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée

2θ (°)	hkl	I (%)	d_{hkl} (Å), calculées	d_{hkl} (Å) ⁽⁵⁾ , bibliographiques
11.66	003	100	7.58	7.5-7.94
23.48	006	79	3.78	3.9-3.97
34.56	009	53	2.59	2.56-2.6
39.20	015	30	2.29	2.29-2.3
46.30	018	32	1.95	1.9-1.95
60.80	110	69	1.52	1.53-1.54
62.12	113	62	1.49	1.50-1.51
66.12	116	18	1.44	-
72.18	202	13	1.30	-
75.08	205	17	1.26	-

Tableau III-4 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ calcinée

	Mg/Al calciné		
	2θ (°)	I (%)	d_{hkl} (Å) calculées
d_{200}	43.08	100	2.09
d_{220}	62.72	97	1.48

Tableau III-5 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-SDBS$

2θ (°)	hkl	I (%)	d_{hkl} (Å) ^(7,9) , calculées
2.69	003	100	32.70
5.66	006	51	15.60
11.09	009	59	11.09

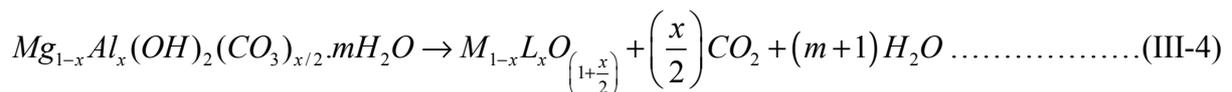
Tableau III-6 : Paramètres de maille de la phase Mg_2-Al non calcinée

	d_{110}	$a=2 d_{110}$	d_{003}	d_{006}	d_{009}	$c=d_{003}+d_{006}+d_{009}$
Mg/Al=2	1.52	3.049	7.58	3.78	2.60	22.84

D'autre part, nous observons que le spectre de la phase non calcinée (fig.III-3.a), montre des raies symétriques selon les plans hkl suivants : (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les réflexions : (009), (015), (018) correspondent à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature. ⁽⁵⁾

L'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interréticulaire est très forte et la valeur obtenue pour la phase Mg₂-Al-CO₃ est 7.58 Å, en accord avec celle trouvée dans la bibliographie et qui est de l'ordre 7.7 Å. ⁽⁵⁾ Après intercalation de l'organophile, la distance interréticulaire est proche de 32.70 Å.

Le spectre de diffraction des rayons X de la phase calcinée (fig. III-3.b) montre après un traitement thermique à 500°C le même spectre DRX que les oxydes MgO et MgAlO_x selon la réaction suivante : ⁽¹⁰⁾



Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui se traduit sur les diagrammes DRX par un élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature.

III.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres IR superposés de la phase Mg₂-Al-CO₃ avant, après calcination et organophilisation sont rassemblés sur la figure (III-6).

Les spectres IR ont été établis entre 500 et 4000 cm^{-1} . Les spectres montrent des bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Afin de faciliter l'interprétation des spectres, nous avons divisé les spectres en 3 domaines distincts :

a- Domaine de 2000-3700 cm^{-1} :

Le spectre IR de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ avant la calcination (Fig. III-6.a) montre une bande d'absorption autour de 3441 cm^{-1} . Cette large bande correspond aux modes de vibrations de valence symétrique des groupements OH^- ($\nu(\text{OH})$ stretching) et les molécules d'eau.

La large bande (l'épaule) autour 2985 cm^{-1} correspond aux interactions des molécules d'eaux avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène.

Après un traitement thermique à 500°C, on observe une diminution significative de toutes les intensités et on voit une large bande restante dans le domaine 3000-3700 cm^{-1} qui est attribuée aux modes de vibrations de valence des groupements (OH^-).

Pour la phase organophile, la seule différence est la disparition de l'épaule qui est due aux interactions $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CO}_3^{2-}$ de l'espace interlamellaire. Toutefois, une forte absorption à 2928 et 2850 cm^{-1} dues aux vibrations de C-H ($\nu_{\text{C-H}}$, stretching) de la chaîne linéaire du SDBS intercalé. (7, 9, 11, 12)

De plus nous observons une bande d'absorption des OH^- à 3441 cm^{-1} .

b- Domaine de 1200-2000 cm^{-1}

Deux pics principaux apparaissent. Le faible pic centré vers 1617 cm^{-1} correspond aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire. L'autre pic vers 1355 cm^{-1} correspond aux modes des vibrations des anions carbonates. L'intensité de ces pics diminue en fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO_3^{2-} (figure III-6.b).

Pour la phase organophile les pics qui apparaissent dans l'intervalle 1600-1700 cm^{-1} indiquent la présence des molécules d'eaux qui sont intercalées durant la reconstruction.

Des pics à 1599 et 1492 cm^{-1} indiquent la présence de (C=C) qui est présent au niveau du noyau benzénique.

Des pics à 1365 et 1462 cm^{-1} indiquent les différents modes de vibration de carbonate. (7, 9, 10, 11, 12)

c- Domaine de 500-1200 cm^{-1}

Dans ce domaine, la plupart des bandes sont attribuées aux modes de vibration des oxydes de Al-O et Mg-O.

Pour le $\text{Mg}_2\text{-Al-SDBS}$ on observe des pics vers 1181, 1133, 1006 et 833 cm^{-1} caractérisant l'existence du groupement sulfonate.

Le pic à 687 cm^{-1} indique la vibration de CO_3^{2-} . (9, 10, 11, 12)

De cette étude par IR, il apparaît que le tensioactif est bien intercalé dans l'espace interlamellaire, comme ça été démontré par DRX.

III.3. Les argiles cationiques :

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR pour la montmorillonite sodique, activée, pontée et les montmorillonites organophiles sont montrés sur les figures (III-7), (III-8) et (III-9).

La figure (III-7.a) montre le spectre IRTF de la montmorillonite sodique, l'examen de ce spectre montre :

- Une bande d'absorption située à 3622 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (elle correspond au mode de vibration de Al_2OH).
- Deux bandes situées à 3444 et 1640 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de valence des groupements OH des molécules d'eaux qui sont présents dans l'argile. La première caractérise l'eau interparticulaire et la deuxième correspond aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux.
- La bande située entre (900 et 1200 cm^{-1}) et centrée vers 1039 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Les bandes de vibrations de déformation liées avec des cations apparaissent entre (500 et 950 cm^{-1}), ces bandes confirment les substitutions dans la couche octaédrique. (13, 14)

Dans les figures (III-7.b), (III-8.b) et (III-9.b), les spectres des montmorillonites organophiles (sodique organophile, activée organophile et pontée organophile) montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion de l'alkylamine dans notre argile. Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine.

- Les bandes situées entre (2800 - 3000 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-H de l'alkyle intercalé. On observe deux bandes antisymétrique à 2927 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et symétrique à 2847 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$).
- Le tensioactif donne deux bandes à 1489 et 1469 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_3 et CH_2 .
- On ajoute, la bande située à 1419 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $(\text{CH}_3)\text{-N}$. (15, 16, 17)

Aussi, l'examen de ces spectres nous permet de tirer :

➤ Pour la montmorillonite activée (fig. III-8.a) :

- Le nombre des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH est le même pour les deux (la montmorillonite sodique et activée) avec une très petite déviation des positions des bandes. Cependant, on voit une réduction des intensités des bandes après le

traitement avec l'acide, ceci est dû à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles reliés avec eux.

- La bande caractérisant la vibration de valence de la liaison Si-O reste dans la même position, mais elle est devenue moins intense.

- L'atténuation des pics caractérisant les vibrations Al₂OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH ce qui montre la diminution de la quantité des cations Fe²⁺ et Mg²⁺. (13)

➤ Pour la montmorillonite pontée calcinée à 450°C (fig. III-9.a), on peut tirer:

- Les bandes centrées vers 3444 et 1640 sont moins intenses ce qui explique la disparition de l'eau.

- La bande de la liaison Si-O située vers 1039cm⁻¹ devient moins large.

- L'échantillon intercalé, présente des bandes à 923 et 621 cm⁻¹, sont attribuées aux vibrations de déformation de (Al₂OH) et de la vibration hors du plan des couples Al-O et Si-O respectivement. (14)

III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X a pour but de déterminer les distances interlamellaires des montmorillonites après activation, pontage et organophilisation. Elle a été réalisée sur un diffractomètre utilisant une radiation Cu (Kα) (longueur d'onde : 1,5406 Å) pour une gamme de 2θ comprise entre 2 et 80°.

A partir de la loi de Bragg, on calcule les distances interfoliaires d₀₀₁ et les plans hkl correspondants. Pour compléter notre connaissance de la structure de ces montmorillonites on utilise la loi de Scherrer, qui permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide. En effet, on peut calculer le nombre de feuillet.

$$n_f = \frac{L}{d} \dots\dots\dots(III.5)$$

Ou :

$$L_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\omega \times \cos(\theta)} \dots\dots\dots(III.6)$$

Avec :

n_f : Le nombre de feuillets.

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å ($\lambda=1.5406$).

L_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

w : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : Angle de Bragg.

Les spectres des différents échantillons ; Mnt-Na, Mnt-HDTMA, Mnt-act, Act-HDTMA, Mnt-pont et Pont-HDTMA sont présentés sur les figures (III-10), (III-11), (III-12), (III-13), (III-14) et la figure (III-15).

Les distances interfoliaires et les nombres de feuillets des différentes montmorillonites sont présentées dans le tableau (III.7).

Ces spectres montrent des raies intenses correspondants aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) caractéristiques de la montmorillonite.

La figure (III-10) représente le spectre de diffraction des rayons X de la Mnt-Na qui confirme une bonne purification de la montmorillonite par exemple le pic qui caractérise le quartz à $2\theta=26.57$ Å a disparu.

Aussi le spectre représente les pics caractéristiques correspondants à des distances réticulaires : 4.49, 2.58 et 1.49 Å.

Le spectre montre un pic intense situé vers $2\theta=6.2$ Å, il nous permet de mesurer la distance interfoliaire ($d_{001}=12.61$ Å) de la Mnt-Na.

La figure (III-11) montre une augmentation du pic principal $d_{001}=14.23$ Å par rapport à celui de la Mnt-Na, alors que le reste de la structure n'est pas beaucoup affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, elle est diminuée. Ce changement dans l'espace interfoliaire résulte de l'intercalation de l'HDTMA dans les galeries interfoliaires. [\(15, 16\)](#)

L'activation introduit des changements dans la structure de la montmorillonite, la figure (III-12) montre une réduction dans les intensités des pics caractéristiques surtout celle qui caractérise la raie principale ou elle est devenue sous forme d'un massif asymétrique (deux raies) à 24.25 Å ($2\theta=3.64$) et 14.79 Å ($2\theta=5.97$) qui montre qu'on a une intercalation par des espèces de différentes dimensions (phase hétérogène qui est un mélange de Na^+ et

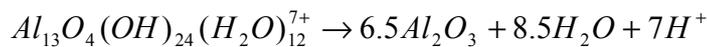
H⁺). L'apparition des nouveaux pics indique la formation de la montmorillonite H⁺ qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. ⁽¹⁸⁾

Aussi le spectre montre une augmentation de l'intensité de la raie correspondante au quartz située à 3.35 Å. On explique cette modification par l'association d'une quantité importante de Al libéré de la couche octaédrique, avec une certaine quantité du quartz déjà existante, pour former une nouvelle phase cristalline. Le pic correspondant à la distance (060) devient moins intense, ce qui montre qu'on a une structure moins cristalline. ⁽¹⁹⁾

La figure (III-14) montre une augmentation du pic principal $d_{001}=17.15$ Å, ce qui montre que les oligomères ont été bien intercalés dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Durant le traitement thermique, l'argile subit une déshydratation et une déhydroxylation qui donnent lieu à la formation d'un matériau amorphe.

Les espèces Al_{13}^{7+} se décomposent selon la réaction suivante :



Après la calcination, ces protons libérés migrent vers les couches octaédriques et équilibrent la charge négative.

On conclut que le pontage nous donne des solides stables thermiquement avec un grand espace interfoliaire.

Les changements dans les espaces interfoliaire (figures (III-11), (III-13), et la figure (III-15)) résultent de l'intercalation de l'HDTMA, ce qui donne des distances variant d'une argile à une autre selon sa modification (activation ou pontage). ^(20, 21)

Tableau III-7 : valeurs attribuées aux différentes montmorillonites étudiées.

	2θ	I	d₀₀₁	L₀₀₁	n_f
Mnt-Na	7.00	82	12.61	82	7
Mnt-act	* 3.64 * 5.97	-	24.25 14.79	-	-
Mnt-pont	5.14	85	17.15	48	3
Mnt-HDTMA	6.20	83	14.23	19	7
Act-HDTMA	5.12	86	17.21	56	1
Pont-HDTMA	5.39	53	16.37	56	3

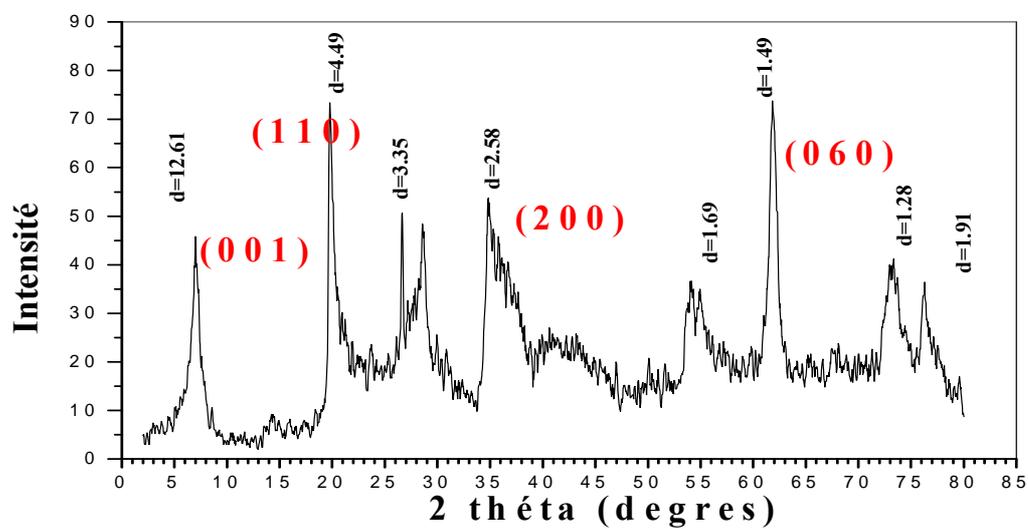


Figure III-10: diffractogramme de la montmorillonite sodique

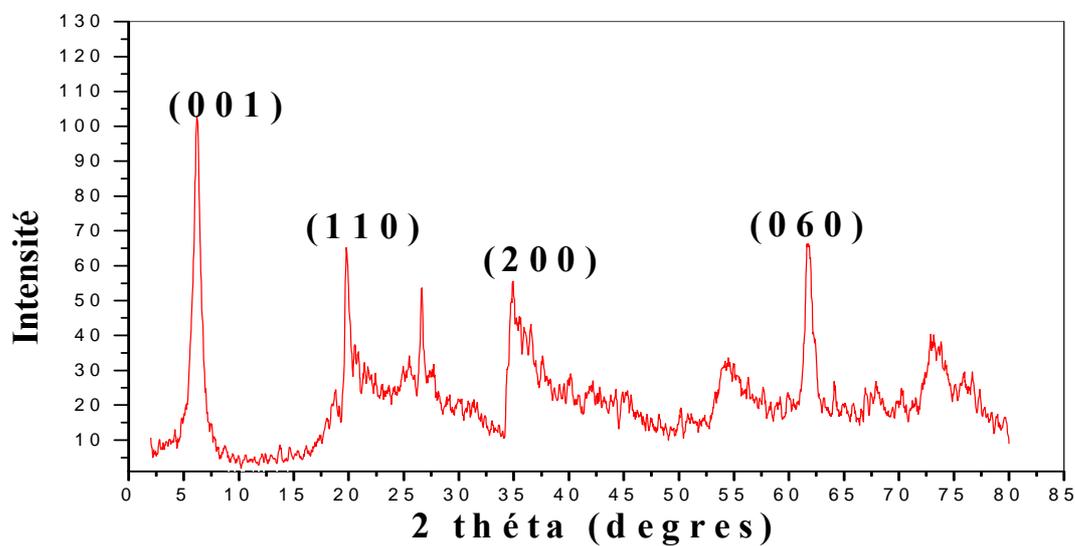


Figure III-11: diffractogramme de la montmorillonite sodique organophile

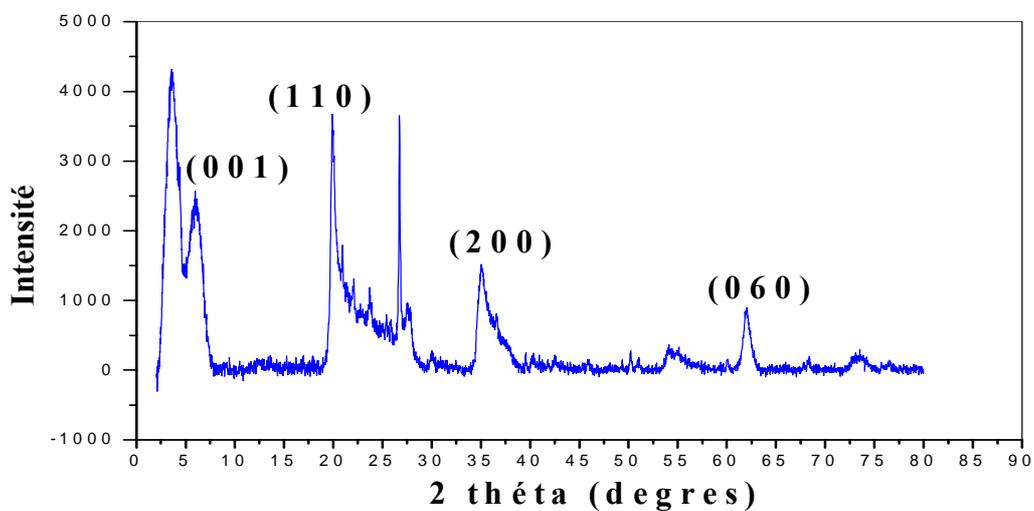


Figure III-12: diffractogramme de la montmorillonite activée

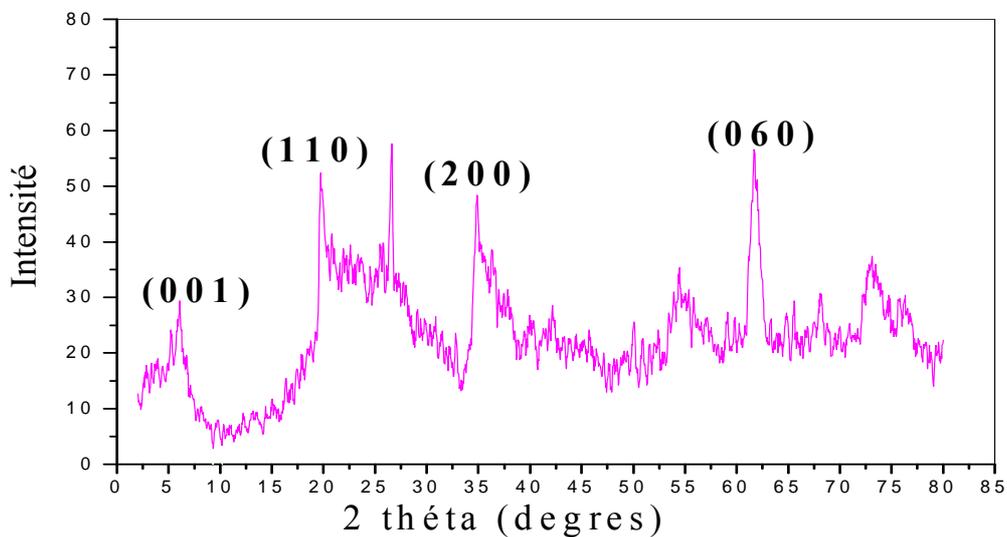


Figure III-13: diffractogramme de la montmorillonite activée organophile.

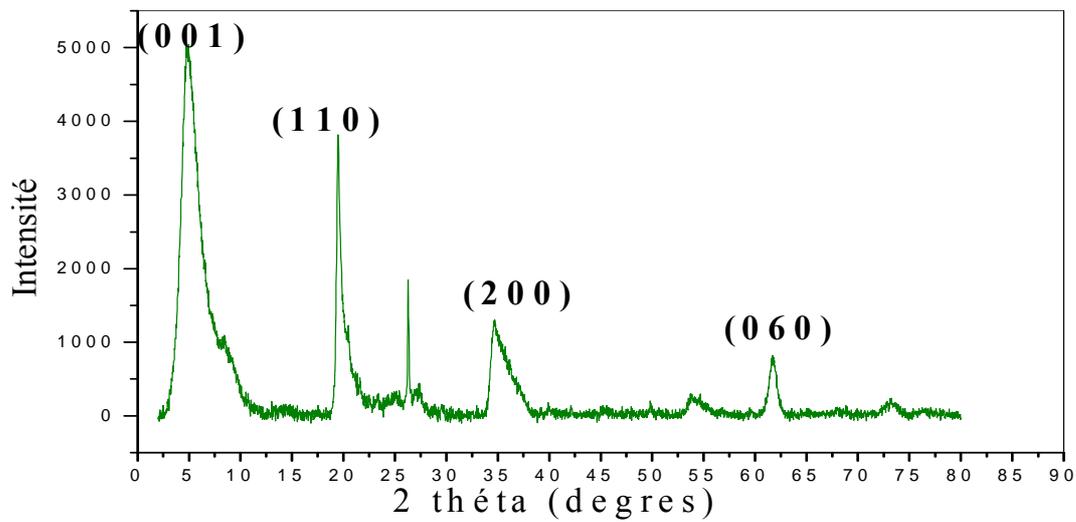


Figure III-14: diffractogramme de la montmorillonite pontée

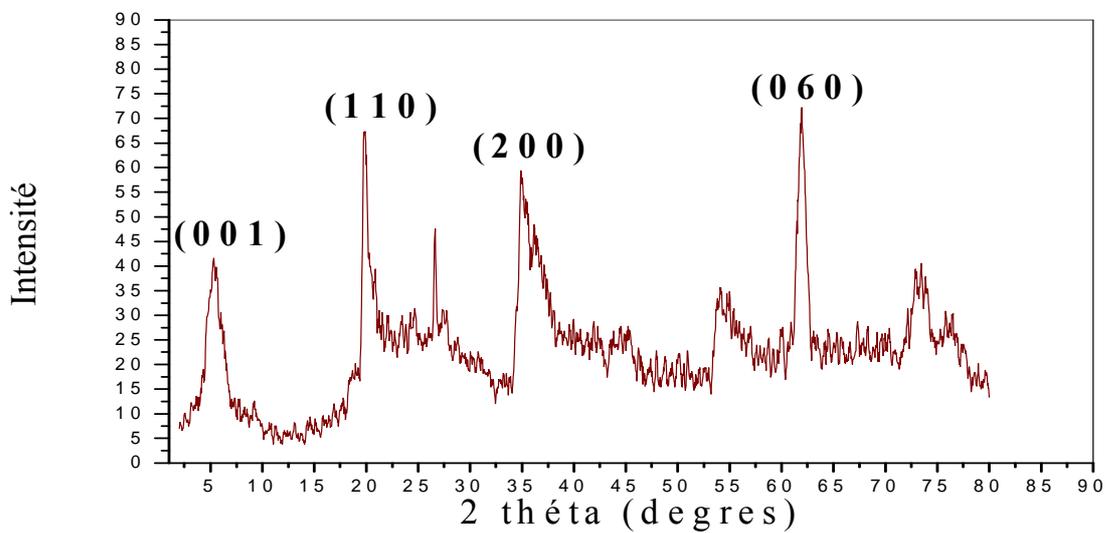


Figure III-15: diffractogramme de la montmorillonite pontée organophile

A)

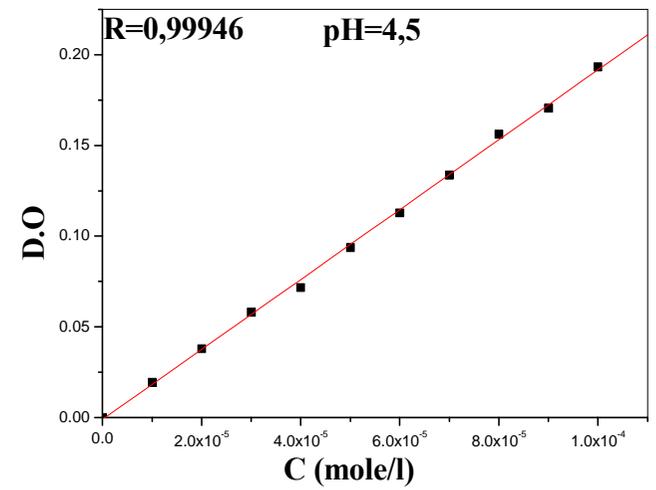
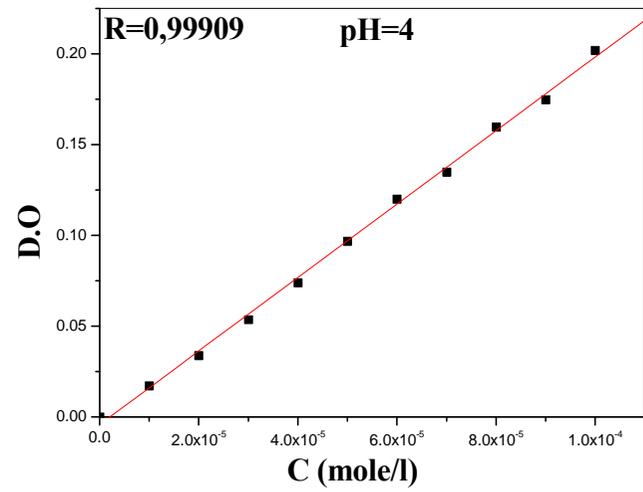
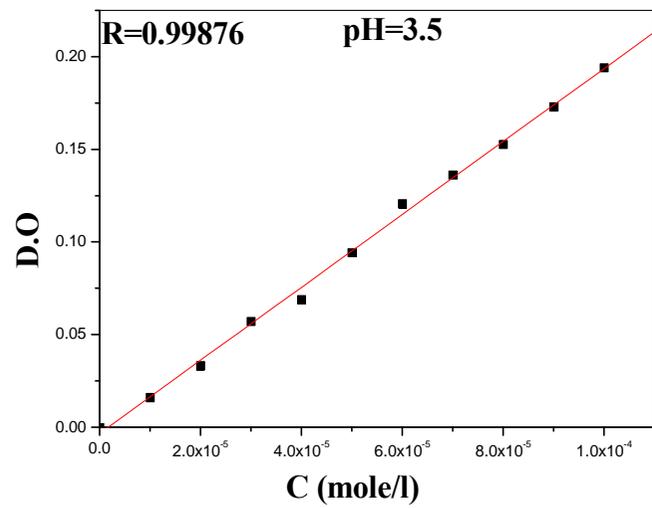
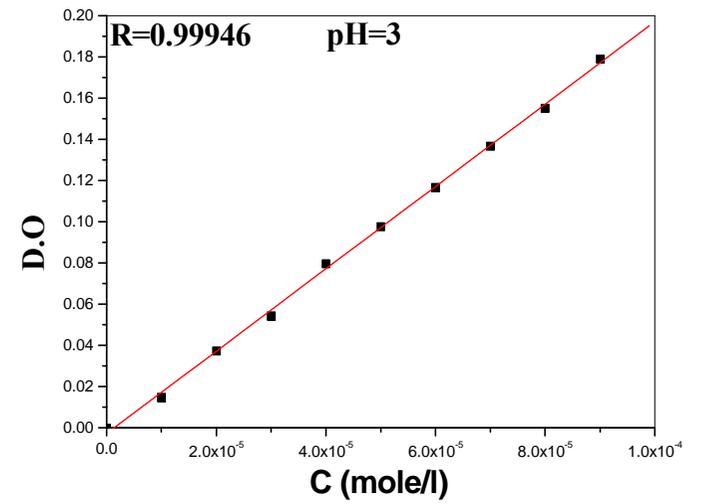
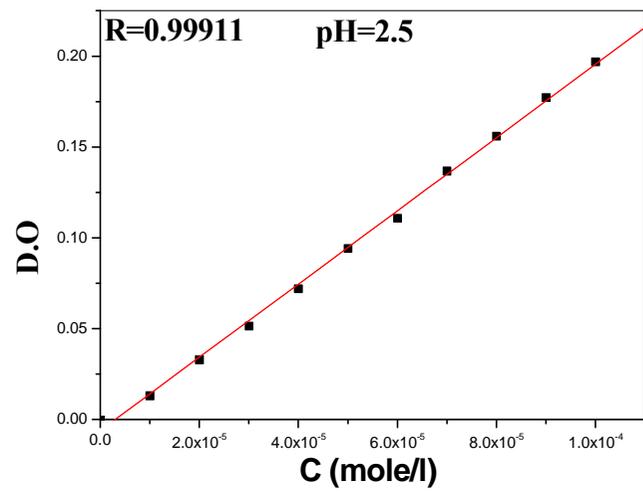
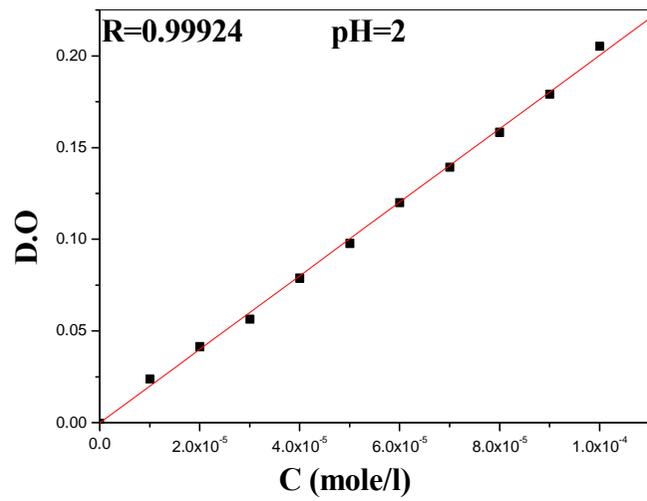
1/Les courbes d'étalonnage de 2,6-DCP : $\lambda_{\max}=276$

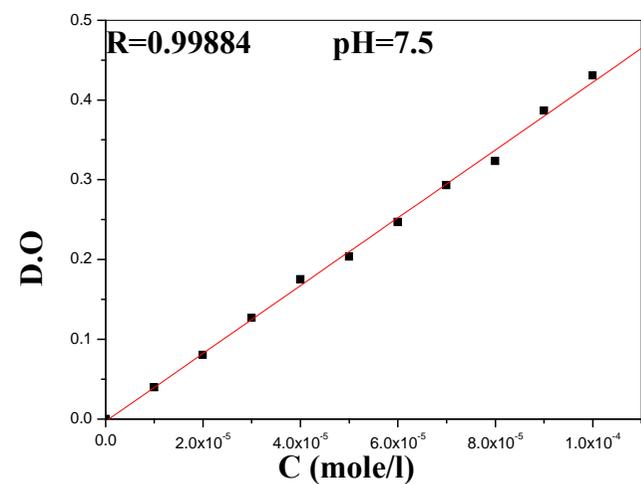
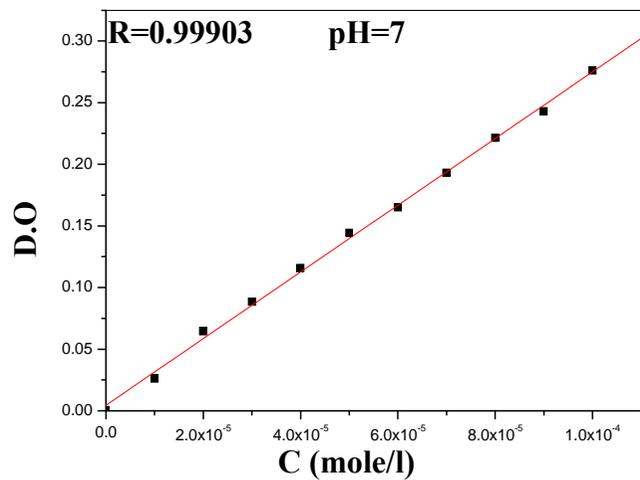
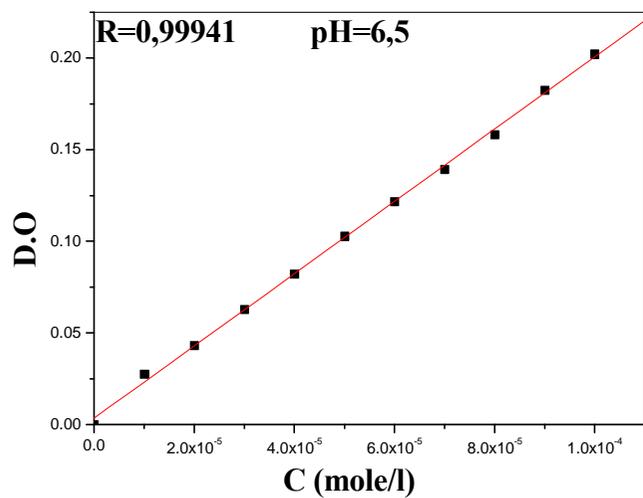
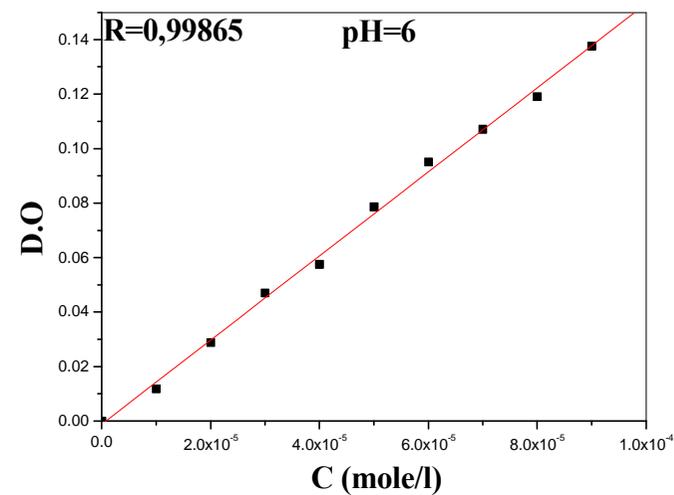
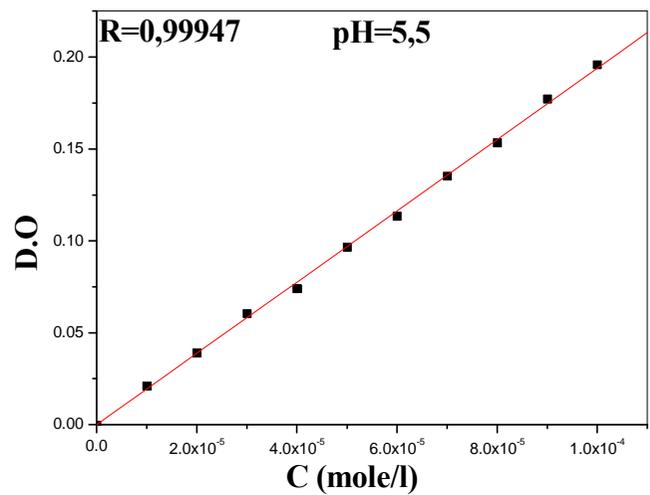
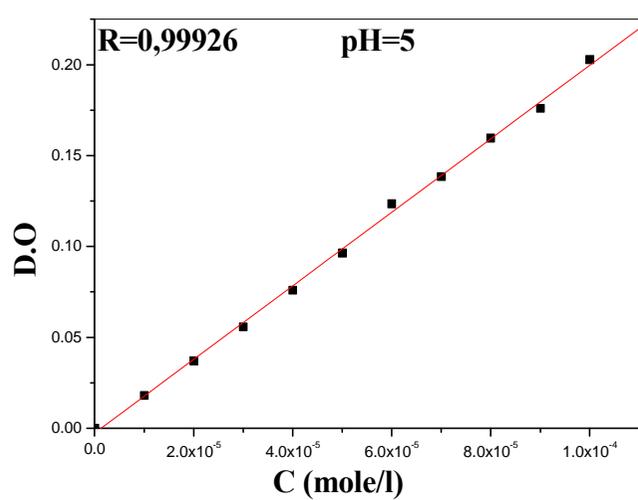
Tableau 1 : les courbes d'étalonnage de 2,6-DCP

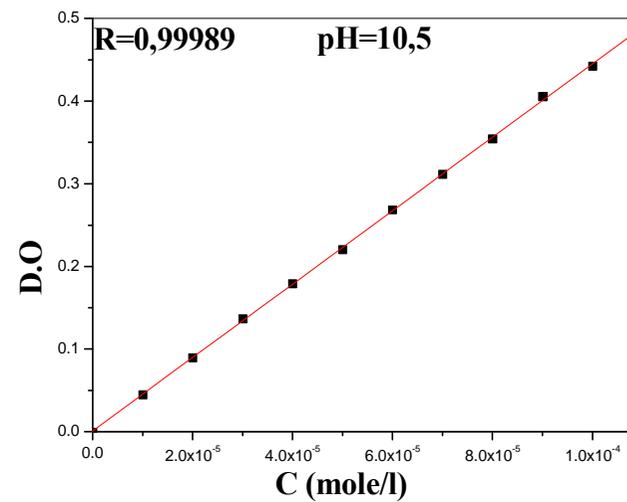
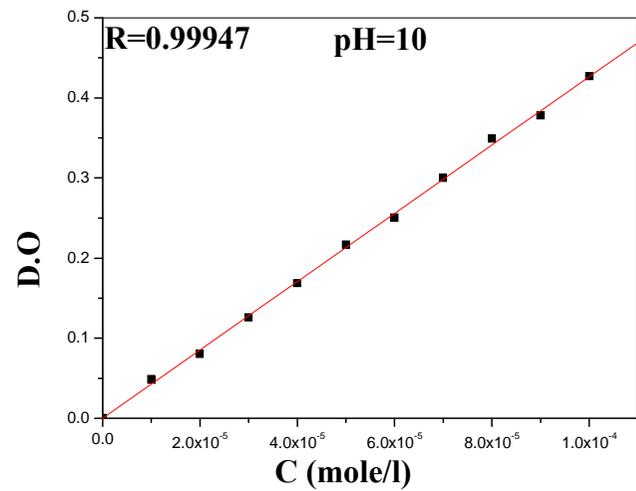
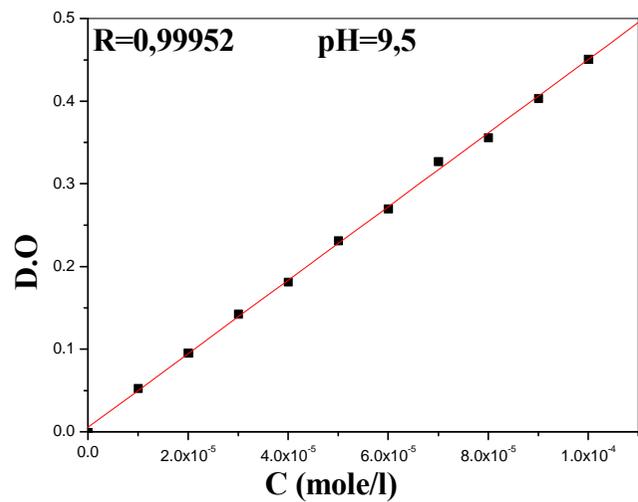
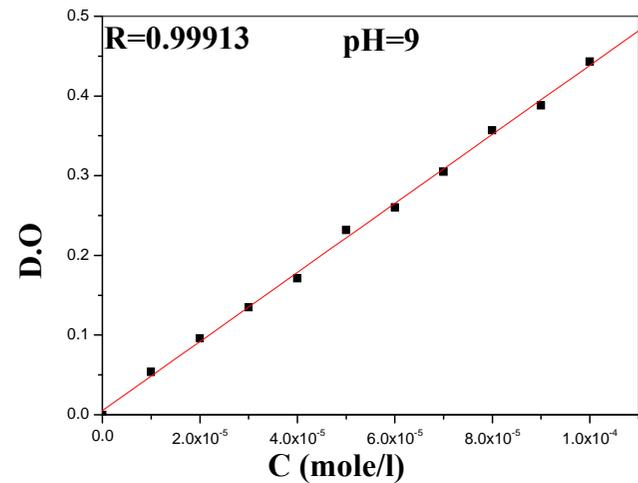
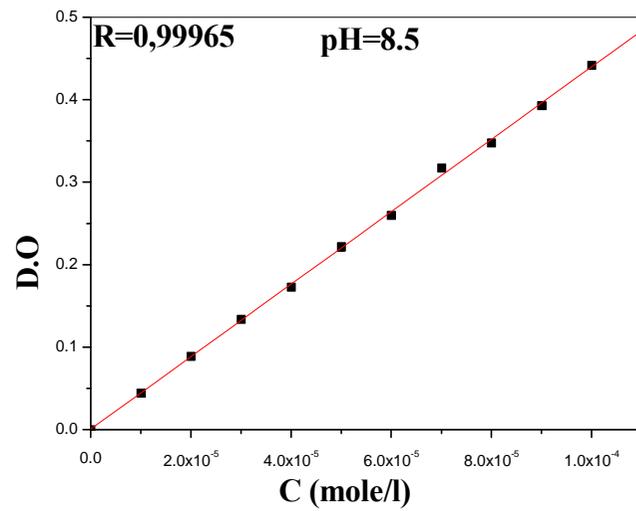
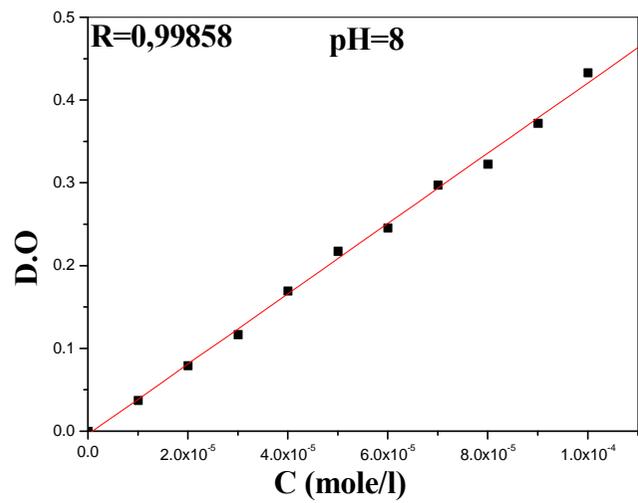
	pH=2	pH=2,5	pH=3	pH=3,5	pH=4	pH=4,5	pH=5
Concentration (mole/l)	D.O						
1E-5	0.0239	0.0132	0.0148	0.0161	0.0173	0.0194	0.0181
2E-5	0.0416	0.0330	0.0374	0.0332	0.0339	0.0380	0.0372
3E-5	0.0566	0.0515	0.0544	0.0571	0.0537	0.0581	0.0558
4E-5	0.0789	0.0720	0.0797	0.0688	0.0740	0.0718	0.0760
5E-5	0.0979	0.0942	0.0977	0.0944	0.0968	0.0939	0.0964
6E-5	0.1202	0.1108	0.1167	0.1207	0.1200	0.1129	0.1235
7E-5	0.1393	0.1368	0.1368	0.1362	0.1349	0.1338	0.1385
8E-5	0.1584	0.1560	0.1552	0.1527	0.1597	0.1564	0.1597
9E-5	0.1793	0.1772	0.1790	0.1730	0.1749	0.1707	0.1761
1E-4	0.2054	0.1969	0.2129	0.1941	0.2020	0.1934	0.2028

	pH=5.5	pH=6	pH=6.5	pH=7	pH=7.5	pH=8	pH=8.5
Concentration (mole/l)	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O
1E-5	0.0211	0.0118	0.0275	0.0260	0.0396	0.0371	0.0444
2E-5	0.0391	0.0289	0.0432	0.0645	0.0802	0.0791	0.0886
3E-5	0.0605	0.0471	0.0629	0.0884	0.1268	0.1168	0.1337
4E-5	0.0740	0.0575	0.0823	0.1158	0.1753	0.1696	0.1726
5E-5	0.0966	0.0787	0.1028	0.1444	0.2034	0.2175	0.2218
6E-5	0.1134	0.0952	0.1216	0.1649	0.2471	0.2457	0.2601
7E-5	0.1353	0.1071	0.1393	0.1929	0.2931	0.2976	0.3171
8E-5	0.1534	0.1191	0.1583	0.2213	0.3234	0.3229	0.3475
9E-5	0.1772	0.1377	0.1826	0.2429	0.3866	0.3723	0.3931
1E-4	0.1958	0.1542	0.2023	0.2760	0.4308	0.4333	0.4419

	pH=9	pH=9.5	pH=10	pH=10.5	pH=11	pH=11.5	pH=12
Concentration (mole/l)	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O	D.O
1E-5	0.0536	0.0521	0.0488	0.0450	0.0477	0.0630	0.0680
2E-5	0.0962	0.0953	0.0804	0.0896	0.0918	0.1288	0.1311
3E-5	0.1348	0.1422	0.1257	0.1368	0.1470	0.1855	0.1887
4E-5	0.1713	0.1812	0.1687	0.1790	0.1801	0.2493	0.2461
5E-5	0.2318	0.2311	0.2168	0.2203	0.2244	0.3138	0.3135
6E-5	0.2603	0.2695	0.2504	0.2683	0.2653	0.3694	0.3700
7E-5	0.3049	0.3269	0.3003	0.3115	0.3094	0.4379	0.4297
8E-5	0.3567	0.3556	0.3490	0.3546	0.3514	0.4944	0.4948
9E-5	0.3879	0.4031	0.3781	0.4056	0.4115	0.5571	0.5563
1E-4	0.4433	0.4510	0.4269	0.4425	0.4415	0.6162	0.6100







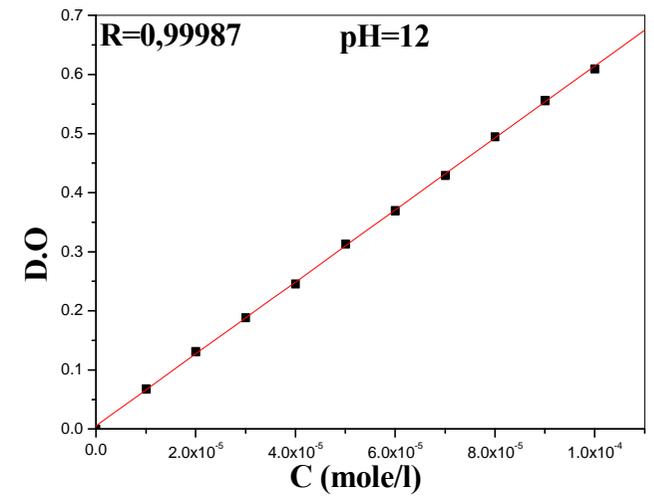
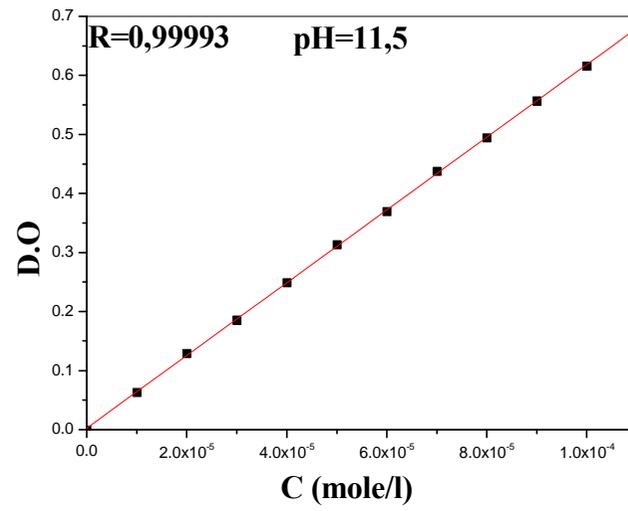
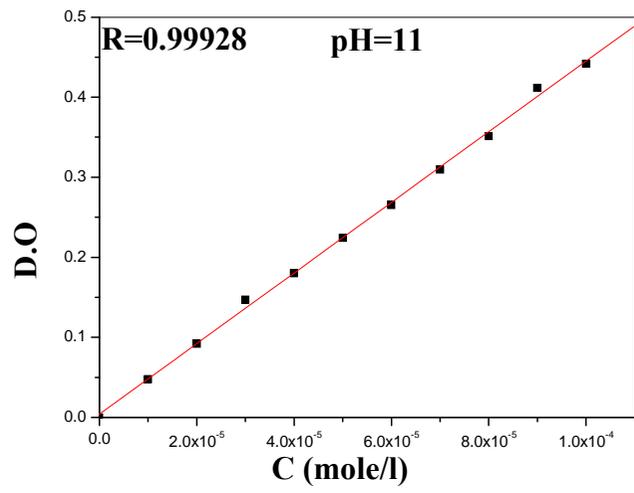


Tableau (IV-1) : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la montmorillonite organophile.

Mnt-HDTMA				Le modèle de pseudo-premier ordre						Le modèle de pseudo-second ordre							
				Fit linéaire			Fit non linéaire			Fit linéaire				Fit non linéaire			
pH	m (mg)	T(°C)	q _{mexp} (mmole/l)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mmol/g)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mmol/g)	R ²	k ₂ (g/mmol min)	q _e (mmole/g)	V _i (mol/g.min)	R ²	k ₂ (g/mmol min)	q _e (mmole/g)	V _i (mol/g.min)	R ²
2	20	25	0.024	0.112	0.022	0.956	0.118	0.024	0.998	14.743	0.024	0.009	0.998	7.897	0.026	0.0053	0.985
3	20	25	0.02	0.029	0.009	0.751	0.085	0.02	0.982	11.296	0.021	0.005	0.992	5.33	0.023	0.0028	0.947
4	20	25	0.035	0.046	0.042	0.972	0.029	0.037	0.952	0.944	0.043	0.0017	0.983	0.522	0.041	0.0008	0.931
5	20	25	0.011	0.075	0.015	0.902	0.041	0.012	0.892	10.487	0.012	0.0015	0.989	2.546	0.015	0.0005	0.849
4	20	25	0.032	0.046	0.042	0.972	0,03	0,037	0.952	0.944	0.043	0.0017	0.983	0,522	0,041	0.0008	0.931
4	40	25	0.010	0.015	0.004	0.530	0,01	0,009	0.958	26.99	0.01	0.0027	0.991	15,57	0,01	0.0015	0.971
4	60	25	0.003	0.03	0.002	0.558	0,208	0,003	0.974	115.	0.004	0.0016	0.991	202,09	0,0037	0.0027	0.965
4	20	25	0.032	0.046	0.042	0.972	0,029	0,037	0.952	0.944	0.043	0.0017	0.983	0,522	0,049	0.0012	0.931
4	20	40	0.016	0.025	0.012	0.906	0,037	0,016	0.964	4.023	0.017	0.0012	0.980	1,782	0,020	0.0007	0.933
4	20	50	0.02	0.012	0.004	0.179	0,133	0,019	0.986	13.855	0.020	0.006	0.994	14,27	0,020	0.0057	0.962

Tableau (IV-2) : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la montmorillonite activée organophile.

Act-HDTMA			Le modèle de pseudo-premier ordre							Le modèle de pseudo-second ordre							
			Fit linéaire			Fit non linéaire				Fit linéaire				Fit non linéaire			
pH	m (mg)	T(°C)	q_{mexp} (mmole/l)	K_1 (min^{-1})	q_e (mmol/g)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mmol/g)	R^2	k_2 (g/mmol min)	q_e (mmole/g)	V_i (mol/g.min)	R^2	k_2 (g/mmol min)	q_e (mmole/g)	V_i (mol/g.min)	R^2
2	20	25	0.031	0.091	0.009	0.450	0,664	0,030	0,996	38.01	0.031	0.0385	0.999	971,21	0,03	0.87	0,996
3	20	25	0.029	0.036	0.005	0.33	26.24*10 ³	0,027	0,974	370.776	0.028	0.29	0.998	-	0,027	-	0,974
4	20	25	0.024	0.081	0.017	0.899	0,123	0,024	0,994	8.075	0.026	0.0056	0.998	8,54	0,026	0.0057	0,995
4	20	25	0.024	0.081	0.017	0.899	0,123	0,024	0,994	12.266	0.025	0.0078	0.999	8,544	0,026	0.0057	0,995
4	40	25	0.017	0.021	0.007	0.474	0,264	0,014	0,948	7.481	0.017	0.0023	0.988	34,75	0,015	0.0078	0,961
4	60	25	0.006	0.039	0.004	0.736	0,127	0,006	0,9188	14.76	0.007	0.0007	0.979	28,07	0,006	0.001	0,944
4	20	25	0.024	0.081	0.017	0.899	0,123	0,024	0,994	12.266	0.025	0.007	0.999	0,117	0,223	0.0058	0,995
4	20	30	0.017	0.017	0.011	0.713	0,046	0,016	0,879	14.159	0.016	0.003	0.985	0,427	0,047	0.0009	0,833
4	20	40	0.017	0.022	0.007	0.639	0,112	0,016	0,937	10.217	0.017	0.003	0.985	0,099	0,180	0.0032	0,923
4	20	50	0.017	0.018	0.003	0.299	0,479	0,016	0,948	28.333	0.017	0.008	0.985	6,33E-4	26,298	0.4375	0,948

Tableau (IV-3) : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur la phase Mg₂-Al-SDBS.

Mg ₂ -Al-SDBS			Le modèle de pseudo-premier ordre							Le modèle de pseudo-second ordre							
			Fit linéaire			Fit non linéaire				Fit linéaire				Fit non linéaire			
pH	m (mg)	T(°C)	q _{mexp} (mmole/l)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mmol/g)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mmol/g)	R ²	k ₂ (g/mmol min)	q _e (mmole/g)	V _i (mol/g.min)	R ²	k ₂ (g/mmol min)	q _e (mmole/g)	V _i (mol/g.min)	R ²
4	20	25	0.030	0.038	0.022	0.661	0,057	0,029	0,925	2.074	0.034	0.0024	0.978	2,043	0,034	0.002	0,921
4	40	25	0.025	0.021	0.023	0.796	0,024	0,025	0,925	0.840	0.024	0.0005	0.925	0,594	0,034	0.0006	0,926
4	60	25	0.016	0.028	0.018	0.938	0,021	0,019	0,923	0.306	0.041	0.0005	0.959	2,41E-7	-	-	0,582
4	20	25	0.030	0.03891	0.022	0.661	0,057	0,029	0,925	2.074	0.034	0.0024	0.978	2,043	0,034	0.002	0,921
4	20	30	0.029	0.040	0.012	0.711	0,168	0,027	0,988	8.595	0.0302	0.0078	0.999	11,935	0,03	0.010	0,996
4	20	40	0.032	0.021	0.014	0.635	0,080	0,031	0,967	6.193	0.032	0.0063	0.989	3,138	0,03	0.002	0,929
4	20	50	0.030	0.059	0.023	0.899	0,148	0,028	0,935	4.872	0.032	0.0051	0.994	7,731	0,03	0.007	0,964

Tableau (IV-4) : Données expérimentales de la modélisation de la cinétique d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports en appliquant le modèle d'Elovitch.

Le modèle d'Elovitch			Mnt-HDTMA			Act-HDTMA			Mg ₂ -Al-SDBS		
pH	m (mg)	T(°C)	α	β (mmol/g)	R ²	α	β (mmol/g)	R ²	α	β (mmol/g)	R ²
2	20	25	13.826	0.013	0.922	-	-	-	-	-	-
3	20	25	2.62.10 ⁴	0.003	0.673	-	-	0.338	-	-	-
4	20	25	1.41.10 ³	0.003	0.612	3.51.10 ⁴	0.0027	0.804	-	-	-
5	20	25	58	0.004	0.761	-	-	-	-	-	-
4	20	25	13.826	0.013	0.922	3.51.10 ⁴	0.0027	0.804	144.85	0.0067	0.754
4	40	25	1.3.10 ⁴	0.0013	0.736	4.6.10 ⁶	0.0012	0.604	22.015	0.0081	0.907
4	60	25	9.78.10 ¹³	1.33E-4	0.152	2.22.10 ⁴	8.75E-4	0.713	23.02	0.0063	0.879
4	20	25	13.826	0.012	0.922	3.51.10 ⁴	0.0027	0.804	144.85	0.0067	0.754
4	20	30	50.95	0.005	0.870	62.864	0.005	0.687	7.8.10 ⁵	0.0024	0.920
4	20	40	2.95.10 ⁶	0.001	0.339	1.16.10 ⁴	0.0022	0.490	562.54	0.0057	0.598
4	20	50	-	-	-	-	-	-	1.54.10 ⁴	0.0034	0.768

Tableau (IV-6) : Données expérimentales de la modélisation des isothermes d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports par les modèles à deux paramètres.

	Le modèle de Langmuir				Le modèle de Freundlich				Le modèle de DRK			
	$q_{exp,cal}$ (mmole/g)	K_1 (l/mol)	q_{max} (mmole/g)	R^2	K_f (mmole/g)	$1/n_f$	n_f	R^2	q_m (mmole/g)	β (mol ² /j ²)	E (Kj/mol)	R^2
Mnt-HDTMA	0.0172	$1.40 \cdot 10^5$	0.0078	0.950	$9.56 \cdot 10^2$	1.177	0.849	0.998	3.173	9.87E-9	7.11	0.997
Act-HDTMA	-	-	-	-	$3.40 \cdot 10^3$	1.315	0.760	0.994	5.722	1.10E-8	6.74	0.994
Pont-HDTMA	-	-	-	-	$7.09 \cdot 10^4$	1.698	0.588	0.968	18.33	1.42E-8	5.93	0.963
Mg-Al-SDBS	0.0102	$8.72 \cdot 10^4$	0.0107	0.956	0.665	0.436	2.291	0.927	0.063	3.32E-9	12.26	0.995

Tableau (IV-7) : Données expérimentales de la modélisation des isothermes d'adsorption de 2,6-DCP sur les différents supports par les modèles à trois paramètres.

	Le modèle de Sips				Le modèle de Lagmuir-Freundlich				Le modèle de Fritz-schlunder				Le modèle de Radke-Prausnitz			
	q_{ms} (mmol/g)	K_s (l/mmol)	m_s	R^2	q_{ms}	K_{L-F} (l/mmol)	m_{L-F}	R^2	q_{mFS} (mmol/g)	K_{F-S} (l/mmol)	m_{F-S}	R^2	q_{mR-P} (mmol/g)	K_{R-P} (l/mmol)	m_{R-P}	R^2
Mnt-HDTMA	5,799	0,722	0,635	0,443	5,265	0,698	0,635	0,443	0.118	1126.024	18.701	0.387	9.56E-5	2.06E7	0.367	0.443
Act-HDTMA	22,222	69,313	1,236	0,909	9,312	62,572	1,237	0,909	1514	7.558E46	-0.234	0.91	-	-	-	-
Pont-org	43,009	4,602*10 ²	1,795	0,887	6,909	305,546	1,797	0,887	670.642	8.982E45	-0.194	0.829	0.277	152.551	-76.674	0.904
Mg₂-Al-SDBS	0,010	1,56E12	2,659	0,884	0,009	4,06*10 ³	8,22	0,964	0.687	-3.762E46	0.547	0.696	53.04	5.519	1994.897	0.799

Résumé:

L'usage des composés organiques synthétisés pour, l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la contamination du sol, de l'air et de l'eau. Les chlorophénols représentent les composés qui posent le plus de problèmes à l'environnement. Pour éliminer ces composés toxiques, nous avons utilisé l'adsorption de ces derniers en particulier le 2,6-Dichlorophénol (2,6-DCP) sur les argiles cationiques et anioniques échangées modifiées et traitées.

Ces argiles ont été synthétisées, puis caractérisées par différentes techniques : DRX, IRTF, BET, ATG et MEB. L'analyse par les différentes méthodes nous permet de confirmer l'intercalation du tensioactif dans l'espace interfoliaire. L'influence des différents paramètres tels que: le pH, la masse, le temps de contact et la concentration sur l'adsorption ont été étudiés. La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du 2,6-DCP sur les montmorillonites organophiles et sur la phase Mg₂-Al-SDBS.

Mots clés: polluants organiques, chlorophénols, argile organophile, HDLs, adsorption.

Abstract:

The use of organic compounds synthesized for, the industry, the agriculture, and the pharmaceutical industry is a major source of contamination of soil, air and water. Chlorophenols are considered compounds that pose the most problems in the environment. To eliminate these toxic compounds, we used adsorption of them in particular 2,6-Dichlorophenol (2,6-DCP) on cationic and anionic clays exchanged.

These clays have been synthesized and characterized by different techniques: XRD, FTIR, BET, TGA and SEM. The analysis by different methods allows us to confirm the intercalation of surfactant in the interlayer space. The influence of various parameters such as: pH, mass, contact time and concentration on adsorption were studied. Modelling the adsorption kinetics showed that the model of pseudo-second order is the one that best describes the adsorption process of 2,6-DCP on organoclay and Mg-Al-SDBS.

Keywords: organics compounds, chlorophenol, organoclay, HDL_s, adsorption.

ملخص:

استعمال المركبات العضوية في الصناعة، الزراعة والصناعة الدوائية يعتبر مصدرا رئيسيا لتلوث التربة والهواء والماء. الكلوروفينول تعتبر المركبات التي تمثل أكبر المشكلات في البيئة. للقضاء على هذه المركبات السامة، قمنا بادمصاص هذه الأخيرة على الغضار الكاتيوني والأنيوني.

هذه الطين حضرت وحددت خصائصها بواسطة عدة طرق ك (الأشعة السينية،.....) حيث بينت تغير خصائصها.

تأثير مختلف العوامل مثل: درجة الحموضة، الكتلة، وقت الاتصال، والحرارة على الادمصاص .

تحليل نتائج الادمصاص وضّح أن نموذج النظام الزائف الثاني يعتبر الأفضل لتحليل النتائج .

الكلمات المفتاحية: الملوثات العضوية، كلوروفينول، الغضار المتبادل، الغضار الأنيوني ، الادمصاص.