République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العاليو والبحيث العلمي Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientif*ique* Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf





Faculté des Sciences Département de Chimie Industrielle

Spécialité: Chimie Industrielle

Option: Elaboration et Mise en œuvre des Matériaux et Application à la Protection de l'environnement

MEMOIRE Présenté par

M^r. NAILI SAID

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Industrielle

Thème

Effet de la Structuration de l'Argile de Maghnia Modifiée sur la Réaction de Dégradation du Phénol

Soutenu le 27/06/2013 devant la commission d'examen composée de :

Président	Mr: Nourredine. BETTAHAR	Professeur	USTO
Encadreur	M ^{me} : Fatiha. MOKHTARI-BELKHADEM	M.conf.A	USTO
Examinateur	Mr: Hocine. ILIKTI	Professeur	USTO
Examinateur	Mr: Ahmed. BEKKA	Professeur	USTO
Membre invité	M ^{me} : Karima. SAHEL	M.conf.B	USTO

Année Universitaire: 2012/2013

<u>Remerciements</u>

Ce mémoire a été réalisé au *Laboratoire des Eco Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés Chimie des Matériaux (LEMFN)*, département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'USTO-MB.

*J*e tiens tout d'abord à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciement à Madame *Fatiha Mokhtari-Belkhadem*, Maître de Conférence au département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'USTO-MB qui a suivi et dirigé ce travail avec beaucoup de patience et de disponibilité, sans jamais cesser de prodiguer son aide et ses précieux conseils, je souhaite que ce document puisse répondre à ses attentes.

J'exprime mon Témoignage à Monsieur *Nourredine Bettaher*, Professeur à l'université USTO-MB, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

*J*e voudrai remercier très sincèrement Monsieur *Hocine Ilikti*, Professeur à l'USTO-MB, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

*J*e tiens à remercier très vivement Monsieur *Ahmed Bekka*, Professeur à l'USTO-MB, pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.

*J*e tiens également à remercier Madame *Karima Sahel*, Maître de Conférences à l'USTO-MB, d'avoir accepté de participer à ce jury, ainsi que pour son aide précieux et ses encouragements.

*J*e tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de prés ou de loin à l'achèvement de ce mémoire et plus particulièrement:

Monsieur *A.Sahnoun*, chef de département SH/DRIZ/QHSE/SE. Monsieur *M.Simrabat*, directeur SH/DRIZ/QHSE.

*J*e remercie profondément et particulièrement, Mademoiselle *Fatima Lehbeb*, doctorante en chimie à l'USTO-MB, de son humeur et ces précieux services.

*M*es sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire (*LEMFN*) de l'USTO-MB, ils ont été très attentifs à l'écoute de toutes mes sollicitations avec une extraordinaire gentillesse et aimabilité. *J*e remercie vivement le personnel DRIZ et particulièrement le département santé et environnement (DRIZ/QHSE/SE), par son encouragement et son aide précieuse.

Je ne pourrai terminer mes remerciements sans y associer ma *famille Naili, Bouri, Smahi* et *Khatir*, et mes *Parents*, qui ont su me donner la confiance et le soutien indispensable pour toujours progresser et prendre de l'avant. Vous m'avez appris à profiter des vents favorables du portant et à louvoyer au près parfois très serré lorsque nécessaire.

Dédicaces

À mon père

À ma très chère mère

À mes frères

À mes belles sœurs

À ma fiancée

À tous ceux qui me sont chers

الملخص

إن استعمال المركبات العضوية في الصناعة يعتبر مصدر أساسي في تلوث المياه. الفينول و اسود ريمازول تعتبر المركبات التي تمثل اكبر المشكلات في البيئة. للقضاء على هذه المركبات السامة, قمنا إمتزاز هذه الأخيرة على طين مغنية, بداية حضرت من مجموعة من أصناف التيتان (كلوررير التيتان, ايزوبروبوكسيد التيتان). هذه الطين حضرت و حددت خصائصها بالأشعة السينية, تحت الحمراء, القدرة من تبادل الكاتيون, و السطح الكامل, و التحليل بمختلف الطرق يؤكد إدراج التيتان في الفراغ الورقي من جهة و من جهة أخرى يبين تأثير العوامل المساهمة في تحضير هذه المواد: مصدر التيتان, تركيز الحامض[HCI], و التقرير (⁺⁴/H⁺¹). المواد التي حضرت اختبرت على القدرة في تثبيت التيتان و اسود ريمازول والنتائج المحصلة عليها في المواد التي حضرت المتعمال طين مغنية المغير في معالجة المياه الملوثة بالملوثات العصوية. <u>الكلمات المفتاحية:</u> المركبات السامة, الطين, إدراج, بونتاج, تيتان, فينول, اسود ريمازول والترائج المحصلة عليها في

<u>Résumé</u>

L'usage des composés organiques synthétisés par l'industrie, est une source importante de la contamination de l'eau. Le Phénol et le Noire Rémazol 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 sur les argiles, initialement préparée et pontée par des espèces de titane à base de deux sources différentes (Chlorure de Titane, Isopropoxide de Titane).

Ces argiles ont été synthétisées, puis caractérisées par différentes techniques tels que la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR, la capacité d'échange cationique, et la surface totale. L'analyse par les différentes méthodes nous permet de confirmer l'intercalation du titane dans l'espace interfoliaire d'une part et d'autre part l'influence de certains paramètres tels que la source de titane, la concentration de l'acide [HCl] et le rapport (Ti⁺⁴/H⁺). Ainsi, nous avons mis en évidence la relation étroite entre les espèces intercalaires et le produit élaboré.

Les matériaux élaborés ont été testés dans une réaction d'adsorption du Phénol et du Noir Rémazol.

Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de l'argile de Maghnia modifiée dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

Mots clés: Composés toxiques, Argile, Intercalation, Pontage, Titane, Phénol, Noir Rémazol, Adsorption.

<u>Abstract</u>

The use of the organic compounds synthesized for industry is an important source of the pollution of water. Phenol and Black Rémazol represent the compounds which pose most problems in environment.

To eliminate these composite toxins, we used the adsorption of these last on loam, initially prepared and decked by kinds of titanium based on two different sources (Chloride of titanium, Isopropoxide of Titanium).

This Clay was synthesized, and then characterized by different techniques: the diffraction of X-rays, spectroscopy IR, the capacity of cationique exchange, and the complete surface, and the analysis by different methods allow us to confirm the intercalation of titanium in the interleaf space. The influence of different parameters such as: the report (Ti^{+4}/H^+) , and the concentration of acid [HCl] on the adsorption being studied.

The elaborate materials were tested in a reaction of adsorption of Phenol and Rémazol Black.

Acquired results showed the practical interest of use the clay of Maghnia changed in the field of the cleanup of waters polluted by the organic pollutants.

Keywords: Composite toxins, Clay, Intercalation, pillared, Titan, Phenol, Black Rémazol, Adsorption.

<u>Sommaire</u>

Introduction Générale

<u>Chapitre I</u> Etude Bibliographique

I. Les Argiles	03
I.1. Généralités	03
I.1.1. Définition des argiles	03
I.1.2. Structure et classification des argiles	04
I.1.2.1. Les argiles phylliteuses	04
1. Type (1/1): minéraux à 7Å	04
2. Type (2/1): minéraux à 10Å	04
3. Type (2/1/1): minéraux à 14 Å	05
I.1.2.2. Type Inter-stratifié	06
I.1.2.3. Type fibreux	06
I.2. Les argiles Montmorillonitiques	09
I.2.1. Définition	09
I.2.2. Structure	10
I.2.3. Microstructure	10
I.2.3.1. Le feuillet	11
I.2.3.2. Particule primaire	11
I.2.3.3. L'agrégat	11
I.2.4. Aptitude au gonflement	12
I.2.4.1. Hydratation par adsorption	12
I.2.5. Capacité d'échange cationique (C.E.C)	12
I.2.6. La surface spécifique des argiles	13
I.2.7. Localisation des cations échangeables	13
I.2.7.1. Cations internes	13
I.2.7.2. Cations superficiels	12
I.2.8. Domaine d'application des montmorillonites	13
I.3. Modification des argiles	14
I.3.1. Définition	14
I.3.2.Echange ionique	14
I.3.3.Traitement des argiles	14

01

I.3.3.1.Traitement alcalin	15
I.3.3.2. Traitement thermique	14
I.3.3.3. Traitement acide	15
I.4. Application des argiles modifiées	15
I.5. Les argiles intercalées	16
I.5.1. Pontage de l'argile	16
I.5.2. Intercalation par les espèces organiques	17
I.5.3. Intercalation par les espèces inorganiques	18
I.6. Pontage au Titane	18
I.6.1. Aspecte théorique du complexe de Titane	19
I.6.1.1. Hydrolyse des métaux	19
I.7. Techniques d'analyses Utilisées	20
I.7.1. Diffraction des rayons X	20
I.7.2. Microscopie électronique à balayage	21
I.7.3. Spectrométrie de fluorescence X	21
I.7.4. Spectroscopie Infra rouge	21
I.8. Adsorption	22
I.8.1. Types d'adsorption	22
I.8.1.1. Adsorption chimique (Chimisorption)	22
I.8.1.2. Adsorption physique (Physisorption)	22
I.8.2. Description du mécanisme d'adsorption	23
I.8.3. Isothermes d'adsorption	23
I.8.4. Classification des isothermes d'adsorption	24
I.8.5. Modèles d'isothermes	25
I.8.5.1. Modèle de Langmuir	25
I.8.5.2. Modèle de Freundlich	25
I.8.6. Modèles Cinétiques	26
I.8.6.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre	26
I.8.6.2. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre	27
I.8.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire	27
I.9. Exemple de polluant	27
I.9.1. Le phénol	27
I.9.1.1. Propriétés physiques et chimiques du phénol	28
I.9.1.2. Utilisation du phénol	28
I.9.1.3. Toxicité du phénol	28

I.9.2. Les colorants	28
I.9.2.1. Classification des colorants	29
I.9.2.2. Les colorants azoïques (Noir Rémazol)	29
I.9.2.3. Propriétés physico-chimiques	30
I.9.2.4. Utilisation et application des colorants	30
I.10. Elimination des polluants par adsorption sur les argiles pontées	30
I.10.1. Adsorption du phénol	30
I.10.2. Adsorption des colorants	31

<u>Chapitre II</u> Intercalation de l'argile de Maghnia par les espèces de Titane

II.1. Nature et origine de l'échantillon	33
II.1.1. Provenance du matériau utilisé	33
II.2. Caractérisations géotechniques	33
II.2.1. Analyse granulométrique	33
II.2.2. Coefficient d'uniformité et coefficient de courbure d'une granulométrie	34
II.2.2.1. Coefficient de Hazen « Cu»	34
II.2.2.2. Coefficient de Courbure« Cc »	34
II.2.3. Indice issu de l'analyse granulaire	34
II.2.3.1. Indice de classement Trask«S ₀ »	34
II.2.3.2. Indice d'asymétrie de Trask, Skewness « S_K »	35
II.2.4. Indice de plasticité (Ip)	35
II.2.5. Teneur en carbonate	36
II.2.6. Masse volumique	37
II.3. Méthode de détermination de la surface totale	37
II.3.1. Mesure de la surface totale par le Bleu de Méthylène	38
II.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C)	40
II.5. Caractérisations physico-chimiques	42
II.5.1. Mesure du pH de la suspension argileuse	42
II.5.2. Analyse Chimique	42
II.5.3.Etude par DRX	42
II.5.4. Microscopie électronique à balayage « MEB »	44
II.5.5. Etude par spectroscopie infrarouge	44
II.5.5.1. Données bibliographiques	44
II.5.5.1. Résultats expérimentaux	43

II.5.6. Conclusion	46
II.6. Préparation des échantillons argileux à base de AMN	46
II.6.1. Purification de l'argile de Maghnia	46
II.6.1.1. Sédimentation	46
II.6.1.1.2. Aspect expérimental	47
II.6.1.2. Élimination des carbonates	47
II.6.1.3. Élimination des matières organiques	47
III.6.2. Caractérisations de l'argile purifiée (AMP)	48
II.6.2.1. Etude par DRX	48
II.6.2.2. Etude par spectroscopie IR	48
II.6.2.3. Mesure de la capacité d'échange cationique (AMP)	49
II.6.2.4. Mesure de la surface totale de AMP	50
II.6.3. Traitement alcalin et acide	50
II.6.3.1.Traitement alcalin	50
II.6.3.2.Traitement acide	50
II.6.3.3. Mesure de la surface totale	51
II.7. Intercalation des matériaux préparés par les espèces de titane	51
II.7.1. Préparation de la solution d'intercalation	52
II.7.1.1. Solution d'intercalation (TiCl ₄ /HCl)	52
II.7.1.2. Solution d'intercalation (Ti(OC ₃ H ₇) ₄ /HCl)	52
II.7.2. Intercalation des échantillons	52
II.7.3. Résultats expérimentaux	53
II.7.3.1. Etude de la variation du pH	53
II.7.3.2. Etude par diffraction RX	54
II.7.4. Détermination de la surface totale par le Bleu de Méthylène	56
II.7.4.1. Surface totale des échantillons intercalés	56
II.7.4.2. Surface totale des échantillons pontés	57
II.7.4.2.1.Traitement thermique	57
II.8. Application à l'argile purifiée	58
II.8.1. Caractérisation des échantillons préparés	58
II.8.1.2. Mesure du pH de la suspension argileuse	58
II.8.1.3. Mesure de la surface totale	59

<u>Chapitre III</u> <u>Adsorption du Phénol et du Noir Rémazol sur l'argile de</u> <u>Maghnia Modifiée</u>

III.1. Introduction	60
III.2. Propriétés physicochimiques des polluants et des minéraux argileux	60
III.2.1. Propriétés physicochimiques des polluants	60
III.2.2. Propriétés texturales des Minéraux argileux	60
III.3. Adsorption du phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux argileux préparés	60
III.3.1. Préparation des solutions	60
III.3.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ max)	61
III.3.1.2.1. Spectroscopie d'absorption UV Visible	61
III.3.1.2.2. Principe de la loi de Beer-Lambert	61
III.3.1.3. Etablissement la courbe d'étalonnage	63
III.4. Cinétique d'adsorption du phénol	64
III.5. Isotherme d'adsorption du phénol	68
III.6. Application aux échantillons épurés et pontés	72
III.6.1. Adsorption des composés sur les échantillons épurés et pontés	72
III.6.2. Adsorption du phénol	73
III.6.2.1. Isotherme d'adsorption du Phénol	74
III.6.2.2. Modélisation de l'adsorption du phénol	75
III.6.2.2.1. Modèle de Freundlich	75
III.6.2.2.2. Modèle de Langmuir	76
III.6.2.3. Ordre de la réaction	77
III.6.2.3.2. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre	77
III.6.3. Adsorption du Noir Rémazol	79
III.6.3.1. Isotherme d'adsorption du colorant Noir Rémazol	81
III.6.3.2. Modélisation de l'adsorption du colorant Noir Rémazol	82
III.6.3.2.1. Modèle de Freundlich	82
III.6.3.2.2. Modèle de Langmuir	83
III.6.3.3. Ordre de la réaction	84
III.6.3.3.1. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre	84
III.6.3.3.2. Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	84
III.6.4. Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du phénol et du Noir Rémazol	86

III.6.5. Dégradation photocatalytique de composés organiques par les échantillons épurés et pontés	88
III.6.5.1. Réacteur photocatalytique utilisé	88
III.7. Discussion générale	91
Conclusion Générale	92
Références Bibliographiques	
Annexes	

Liste de Figures

<u>Chapitre I</u> <u>Synthèse Bibliographique</u>

Figure (I.1) : Structure idéalisée d'argile

- Figure (I.2) : Emplacements des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure d'une argile (a) kaolinite et (b) Smectite
- Figure (I.3): Schéma montrant la structure de la montmorillonite
- **Figure (I.4):** Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2 /1/1 Exemple : le chlorite
- Figure (I.5): Structure de la montmorillonite
- Figure (I.6): Structure multi-échelle de la montmorillonite
- Figure (I.7): Schéma du pontage des argiles
- Figure (I.8): Schéma de description du mécanisme d'adsorption sur un matériau microporeux
- Figure (I.9): Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al
- Figure (I.10): Structure Chimique du Phénol
- Figure (I.11): Colorant diazoïque dissymétrique (Noir Rémazol)

<u>Chapitre II</u> <u>Intercalation de l'argile de Maghnia par les espèces de Titane</u>

- Figure (II.1): Courbe granulométrique de AMN
- Figure (II.2): Abaque de Casagrande
- Figure (II.3): Formule chimique du bleu de méthylène
- Figure (II.4): Mode opératoire de l'essai au bleu de méthylène
- **Figure (II.5):** Dispositif pour la détermination de la CEC (dosage de l'échantillon « Argile + 50ml d'H₂O » par le MgSO₄ 7H₂O)
- **Figure (II.6):** Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄7H₂O) pour l'échantillon AMN
- Figure (II.7): Diffractogramme DRX de AMN
- Figure (II.8): Image obtenue par MEB de AMN
- Figure (II.9) : Spectre d'Infrarouge de AMN
- Figure (II.10): Diffractogramme de AMN (a) et AMP (b)
- Figure (II.11): Spectre d'infrarouge AMP
- **Figure (II.12):** Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄7H₂O) pour l'échantillon AMP
- Figure (II.13): Spectre DRX de AMN-(TiC1₄) avec R=3 ; C=4N

Figure (II.14): Spectre DRX de AMN-Ti(OC₃H₇) avec R=2,5 ; C=3N

Figure (II.15): Programme de calcination

<u>Chapitre III</u> <u>Adsorption du Phénol et du Noir Rémazol sur l'argile de</u> <u>Maghnia Modifiée</u>

- Figure (III.1): Spectre d'absorption du Noir Rémazol en solution aqueuse
- Figure (III.2): Spectre d'absorption du phénol en solution aqueuse
- Figure (III.3): Courbe d'étalonnage du Noir Rémazol
- Figure (III.4): Courbe d'étalonnage du phénol
- **Figure (III.5):** Cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} intercalés
- **Figure (III.6):** Cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} pontés à 200°C
- Figure (III.7): Isotherme d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-T(iOC_3H_7)₄} intercalés
- **Figure (III.8):** Isotherme d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} pontés à 200°C
- Figure (III.9): Variation pH du phénol
- Figure (III.10): Variation de l'absorbance du phénol
- Figure (III.11): Isotherme d'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.12):** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.13):** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.14):** Cinétique du pseudo premier ordre pour la fixation du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- Figure (III.15): Cinétique du pseudo second ordre pour la fixation du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- Figure (III.16): Variation du pH du Noir Rémazol
- Figure (III.17): Variation de l'absorbance du Noir Rémazol
- Figure (III.18): Isotherme d'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.19):** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- Figure (III.20): Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.21):** Réaction de 1^{er} ordre pour la fixation du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.22):** Réaction de 2^{éme} ordre pour la fixation du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.23):** Détermination des coefficients de la diffusion intra particuliaire de l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400°C

- **Figure (III.24):** Détermination des coefficients de la diffusion intra particuliaire de l'adsorption du phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- Figure (III.25): Schéma du réacteur photocatalytique utilisé
- Figure (III.26): Taux de la dégradation photocatalytique du phénol sur les matériaux pontés à 400°C
- **Figure (III.27):** Taux de la dégradation photocatalytique du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C

<u>Liste des Tableaux</u>

<u>Chapitre I</u> <u>Synthèse Bibliographique</u>

Tableau (I.1): Classification des principaux groupes de minéraux argileux

 Tableau (I.2): Classification des phyllosilicates

 Tableau (I.3): Classification des colorants

<u>Chapitre II</u> Intercalation de l'argile de Maghnia par les espèces de Titane

Tableau (II.1): Coefficients et les indices déduits à partir de la courbe granulométrique

Tableau (II.2): Composition chimique de l'argile naturelle (AMN)

Tableau (II.3): Distance inter réticulaire de AMN

 Tableau (II.4): Mesure de surface totale des échantillons argileux

Tableau (II.5): Variation du pH en fonction du temps d'intercalation de AMN-(TiC1₄)

Tableau (II.6): Variation du pH en fonction du temps d'intercalation de
 $AMN-Ti(OC_3H_7)_4$

Tableau (II.7): Distances inter réticulaires des échantillons intercalés

Tableau (II.8): Surface totale des matériaux intercalés (AMN-TiCl₄), (AMN-Ti(OC₃H₇)₄)

Tableau (II.9): Surface totale des matériaux pontés à 200°C et 400°C

Tableau (II.10): pH de la suspension argileuse ponté à 400°C

Tableau (II.11): Capacité d'échange cationique CEC de différentes argiles pontées à 400°C

<u>Chapitre III</u> <u>Adsorption du Phénol et du Noir Rémazol sur l'argile de Maghnia</u> <u>Modifiée</u>

Tableau (III.1): caractéristiques physiques et chimiques du phénol et du Noir Rémazol

Tableau (III.2): Quantités adsorbées du phénol sur les échantillons intercalés

Tableau (III.3): Quantités adsorbées du phénol sur les échantillons pontés à 200°C

Tableau (III.4): Mesure de la surface totale des échantillons argileux pontés à 400°C

- Tableau (III.5): Matériaux pontés à 400°C utilisés dans le test d'adsorption du phénol et du Noir Rémazol
- **Tableau (III.6):** Constants (K_f) et (1/n) de Freundlich, (K_L) de Langmuir, pour le
Phénol adsorbé sur les matériaux pontés à 400°C

- **Tableau (III.7):** Modèle du pseudo 1^{er} et 2^{eme} ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du « Phénol » sur les matériaux étudiés calcinés à 400°C
- **Tableau (III.8):** Constants (Kf) et (1/n) de Freundlich, (KL) de Langmuir, pour le Noir
Rémazol adsorbé sur les matériaux pontés à 400° C
- **Tableau (III.9):** Modèle du pseudo 1 ^{ère} et 2^{éme} ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du «Noir Rémazol » sur les matériaux pontés à 400°C
- **Tableau (III.10):** les coefficients de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du
Phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C
- Tableau (III.11): Taux de dégradation photocatalytique des matériaux pontés à 400°C

INTRODUCTION GENERALE

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 nombreuses et le nombre des contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cessent d'augmenter. On peut citer les espèces minérales tels que les nitrates et les phosphates, les métaux lourds (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.^[2]

Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel. Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement.^[3]

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'élimination de ces polluants ^[4].

Parmi les différents polluants d'écosystème, le phénol, et leurs dérivés (Chlorophénol, nitrophénol... etc.). Considérés comme des polluants prioritaires.^[5]

Il y a beaucoup de méthodes pour le piégeage des polluants organiques tels que: l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique et le traitement par membrane, etc. l'adsorption est la méthode la plus répandue.^[6]

Les recherches des propriétés texturales similaires à celles des zéolites ont fait l'objet de plusieurs études, ainsi, ils ont provoqué le retour des argiles dans le domaine de la catalyse et l'environnement.^[7]

Les argiles intercalées et calcinées (pontées) possèdent des propriétés comparables à celle des zéolites. Au départ ces minéraux argileux possèdent un

réseau bidimensionnel et après pontage, elles deviennent tridimensionnelles. Leur structure poreuse et leur comportement catalytique peuvent être largement diversifiés en changeant la nature de l'espèce intercalée.^[7]

Il est important d'ajouter que les recherches fondamentales sur les argiles Montmorillonitiques montrent que les propriétés des minéraux argileux qui détermine leur emploi, sont étroitement liées à leur structure, et leur composition. C'est ainsi que de nombreuses tentatives ont été entreprises dans le domaine du pontage en intercalant diverses espèces polymériques dont les plus citées sont le Titane, Zirconium, Fer et le Chrome,... etc.^[7]

Alors, notre travail s'inscrit dans ce cadre dont,

- La première partie est consacrée à une meilleure compréhension des argiles plus particulièrement l'argile Montmorillonitique, objet de notre travail et leurs propriétés caractéristiques. Nous développerons aussi, les principaux résultats de la littérature concernant le pontage, en particulier ceux relatifs au Titane, ainsi que certaines techniques de caractérisation DRX, IR ...etc.

- Le second volet porte d'une part, sur la caractérisation de l'argile naturelle de Maghnia et d'autre part, sur la préparation des matériaux argileux (purification, échange au sodium et traitement acide), nous montrerons alors, comment que cette étape peut s'avérer importante dans la mise au point d'un matériau catalytique.

Enfin, la dernière partie est constituée de trois volets :

- Intercalation, pontage et caractérisation des échantillons préparés par des espèces de titane.

- Adsorption du phénol et du Noir Rémazol sur les échantillons intercalés et pontés.

- Dégradation du phénol et du Noir Rémazol.

Et le mémoire est clôturé par la conclusion générale et les annexes.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I. Les Argiles

I.1. Généralités

L'Argile désigne initialement le matériau qui, avec de l'eau donne une pâte souple et malléable, utilisée par les potiers pour ses propriétés élastiques. Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42% du volume de l'écorce terrestre.

Le terme Argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres $(< 2 \ \mu m)$.^[8]

I.1.1. Définition des argiles

En latin, l'argile est définit comme une terre grasse, mole, imperméable et résistante quand elle est imbibée d'eau et durcit à la cuisson de façon irréversible.

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuse bidimensionnelle, ou fibreuse monodimensionnelle ^[9], appartenant au groupe de phyllosilicates.

Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice, et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium ^[10] (*figure I.1*)

Les argiles sont constituées d'un composant minéral de base (kaolinite, Montmorillonite, etc.) et des impuretés tels que le quartz, la cristobalite, la calcite, et les matières organiques ^[11].



Figure (I.1): Structure idéalisée d'argile^[10]

I.1.2. Structure et classification des argiles

Plusieurs théories^[12], ont été proposées, seule une, a été retenue se basant sur la structure, c'est-à-dire, selon les distances inter-foliaires et le nombre de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O).

On distingue alors cinq types:

I.1.2.1. Les argiles phylliteuses

1. Type (1/1) : minéraux à 7Å

La structure des minéraux de ce groupe comprend une couche tétraédrique SiO_4 et une couche octaédrique Al (OH) ₆ dont l'épaisseur du feuillet est de 7Å.

Ces minéraux appartiennent à la famille de la kaolinite dont la formule est :

Si Al₂ O₅ (OH) 4 (figure: I.2)



<u>Figure (I.2)</u>: Emplacements des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure d'une argile Kaolinite (a) et Smectite (b)^[12]

2. Type (2/1): minéraux à 10Å

Dans ce type de minéral, le feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Tétra-Octa-Tétra).

Cette classe d'argile comporte deux familles:

- La famille du Talc exemple: l'Illite
- Les argiles Montmorillonitiques: Ce type de matériau est connu par sa faculté d'avoir plus de molécules d'eau entre les feuillets et un espace interfoliaire, variable suivant la direction (001)^[13,14], exemple: la Montmorillonite (*figure I.3*)



Figure (1.3): Schéma montrant la structure de la Montmorillonite [13, 14]

3. Type (2/1/1) : minéraux à 14 Å

Le minéral est constitué par la superposition de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques ^[10], exemple: les Chlorites (*figure I.4*)



<u>Figure (I.4)</u> : Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2 /1/1 Exemple : le Chlorite ^[10]

I.1.2.2. Type Inter-stratifié

C'est un mélange d'argile selon un empilement régulier et irrégulier.

Exemple : Illite –Montmorillonite

I.1.2.3. Type fibreux

Le type se désigne des autres minéraux argileux par la nature de la structure. Elle se présente sous forme de rubans. Exemple: la Sépiolite.

D'une façon générale, les phyllosilicates englobent presque tous les minéraux argileux.^[9, 10]

Ils présentent le même mode d'organisation multi-échelle, au niveau structural et sont constitués d'agglomérat, ces derniers sont composés de particules, chacune d'elles est constituée d'un empilement de lamelles (feuillets), une lamelle est faite d'une couche planaire formée par un cation en coordinence octaédrique encadrée d'une ou deux couches planaires de silicium en coordinence tétraédrique.

Les phyllosilicates peuvent se définir comme des silices ayant une structure bidimensionnelle tripériodique, ordonnés jusqu'à un ordre mésoscopique (*figure I.5*)



<u>Figure (I.5)</u>: Structure de la Montmorillonite ^[10]

A titre d'exemple, on peut résumer la classification des argiles selon les *tableaux* (*I:1; 2*) Suivants :

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce minéral	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T ▲ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H_2O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O- T-O T-O- T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

<u>Tableau (1.1)</u>: Classification des principaux groupes de minéraux argileux ^[11]

Туре	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 /1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite Nacrite Kaolinite Métahalloysitehalloysite	$\begin{array}{c} Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}\\ Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}\\ Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}\\ Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}\\ 4H_{2}O\end{array}$
	Talc Smectite	Serpentine Pyrophyllite Talc Smectites Dioctaédriques	Antigorite Pyrophilite talc Montmorillonite Saponite	$Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}$ $Al_{2}Si_{4}O_{10}(OH)_{2}$ $Mg_{3}Si_{4}O_{10}(OH)_{2}$ $(Al_{1,67}Mg0_{,33})Si_{4}O_{10}(OH)_{2}$ $Mg_{3}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_{2}$
2/1	Micas	Micas Dioctaédrique Micas Trioctaédrique Chlorite Dioctaédrique	Muscovite Phlogopite Sudoite	$(KAl_{2}(Si_{3}Al)O_{10}(OH)_{2}$ $KMg_{3}(Si_{3}Al)O_{10}(OH)_{2}$ $Al_{4}Si,Al)_{4}O_{10}(OH)_{8}$
2/1/1	Chlorite	Chlorite Trioctaédrique	Espèces différentes	(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈

<u>Tableau (I.2)</u>: Classification des phyllosilicates ^[11]

I.2. Les argiles Montmorillonitiques

I.2.1. Définition

La montmorillonite fût découverte pour la première fois en 1847 dans le département de *Vienne (France)*^[15]

Ce minéral argileux est connu sous le nom commercial *«Bentonite »* qui dérive d'une roche trouvée dans le fort-benton dans le *Wyoming* ^[13, 14] (*figure I.3*)

Les Montmorillonites sont caractérisées par leur surface spécifique, leur capacité d'échange cationique, l'aptitude au gonflement et leur densité de charge surfacique. Par conséquent, ces dernières ont connu un vaste champ d'application qui ne cesse d'évoluer.

I.2.2. Structure

L'étude de la structure de la Montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, seule une hypothèse a été retenue, celle d'*Hoffman*^[16], *Hendricks*^[17] et *Marshal*^[18].

La Montmorillonite est une Smectite dioctaèdrique avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (*figure I:3,5*)

Le feuillet est constitué par une couche médiane d'ions d'aluminium hexacoordonnés entre deux couches d'ions Si⁴⁺ tétraédriques:

 Les ions Si⁴⁺ sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

 Les ions Al³⁺ prennent place à l'intérieur d'un octaèdre et les sommets sont occupés par les oxygènes.

La formule chimique générale de la Montmorillonite à l'état hydraté est :

$$(Si)^{IV}_{8} (Al_{4-x} Mg)^{VI} O_{20} (OH)_{4} M_{X} nH_{2} O$$

<u>Ou:</u>

M : est le cation compensateur.

X : nombre de cations composteurs.

IV et VI: représente les positions Tétra et Octa respectivement.

I.2.3. Microstructure ^[20]

Les différents niveaux d'organisation de la montmorillonite sont en relation directe avec l'échelle d'observation (*figure I.6*), On distingue:

➢ A l'échelle microscopique, les feuillets et les cations forment les éléments structuraux et mesurent une dizaine d'Ängstroms.

A l'échelle mésoscopique, les particules sont constituées par un assemblage de feuillets. Les dimensions de ces particules sont de 20 à 200nm.

A l'échelle macroscopique, les agrégats sont des ensembles de particules d'une taille de l'ordre du micromètre.



Figure (I.6) : Structure multi-échelle de la Montmorillonite ^[20]

I.2.3.1. Le feuillet

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est comparable à un disque où une plaquette, ayant une dimension latérale de l'ordre du micron et une épaisseur de l'ordre du micro et du nanomètre. Ces feuillets sont malléables, déformables avec un caractère d'anisotropie.

Les cations compensateurs à la surface des feuillets des montmorillonites sont généralement des ions de calcium où de sodium, ils peuvent être remplacés par d'autres de taille voisine mais pas nécessairement de la même valence.

I.2.3.2. Particule primaire

Elle est formée par l'empilement de deux à cinq feuillets qui sont reliés par des forces électrostatiques. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètre d'épaisseur. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaèdrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan (*x*;*y*) mais sont tous perpendiculaires à la direction z. ^[10]

I.2.3.3. L'agrégat

C'est un ensemble de feuillets et de particules primaires réunis dans toutes les directions, la taille varie de 0.1 à 10 nanomètre. Comme le montre la *figure (I.6)*, la structure de l'agrégat permet d'avoir différents niveaux de porosité, ainsi la montmorillonite s'approprie des propriétés de gonflement exceptionnel.

L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des propriétés inter particulaires et inter agrégats.^[10]

I.2.4. Aptitude au gonflement

Le gonflement de l'argile est du principalement à quatre principaux phénomènes :

- hydratation par adsorption,
- hydratation par osmose,
- hydratation par capillarité,
- transformations chimiques.

I.2.4.1. Hydratation par adsorption

L'hydratation par adsorption est modélisée par la formation de la double couche, elle est due à la fixation des cations échangeables qui s'installe à la surface des feuillets du fait des forces électrostatiques qui sont les suivantes:

- Force d'attraction de *Van der Waals*^[21] entre les Feuillets voisins.

- Forces de répulsion ayant plusieurs composantes (interaction des doubles couches associées aux deux feuillets, énergie d'hydratation des cations compensateurs).

L'approche de la double couche est la plus utilisée. Elle repose sur les caractéristiques microscopiques des minéraux argileux et sur les propriétés de l'électrolyte.

La formation de la double couche diffuse entraîne le gonflement ou la pression de gonflement du matériau argileux. Cette double couche dépend des caractéristiques des minéraux argileux mais également du chimisme de la solution hydratante.

I.2.5. Capacité d'échange cationique (C.E.C)

On note que la migration de Al^{3+} à la surface des feuillets, et son remplacement par Mg^{2+} engendre un excès de charge négative dans la Montmorillonite. Ce déficit de charge est compensé par des cations Ca^{2+} ou Na^+ , ce qui assure l'électro-neutralité.

Les Montmorillonites compensées par des cations Ca²⁺ sont appelées des montmorillonites calciques, par des cations Na⁺, sont notées par des montmorillonites sodiques. Ces cations échangeables se fixent à la surface des feuillets et assurent la liaison entre eux.

L'intensité de ces liaisons dépend de la valence de ces cations. A titre d'exemple, la valence des cations de sodium Na⁺ est plus faible que celle des cations de calcium Ca²⁺, c'est pour cette raison que la Montmorillonite sodique aura la plus grande surface spécifique, ce qui est propice à la fixation des molécules d'eau et des cations entre ces feuillets.

I.2.6. La surface spécifique des argiles

La surface spécifique est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

I.2.7. Localisation des cations échangeables^[22]

Dans la Mmontmorillonite les cations échangeables se situent entre les feuillets et sur la surface, on distingue :

I.2.7.1. Cations internes

Se sont des cations situés entre les feuillets de l'argile, appelée "cations interlamellaires". L'hydratation interne permet d'échanger ces cations par d'autres cations situés dans le milieu dispersif. Leur capacité d'échange cationique (C.E.C) est de l'ordre de 75-80 meq/ 100 mg d'argile.

I.2.7.2. Cations superficiels

Ces cations se localisent à la surface des particules argileuses, leur capacité d'échange est estimée à 20%.

Ils se divisent en deux types:

Cations localisés sur les surfaces (001) des particules argileuses, ils présentent la même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.

Cations localisés à la périphérie des feuillets.

I.2.8. Domaine d'application des Montmorillonites

Les minéraux argileux ont bénéficié de nombreux travaux ^[23] dans plusieurs domaines à cause de leurs propriétés remarquables. Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...).

Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants, et pour l'écologie, l'argile est utilisée pour la purification de l'eau et aussi pour le stockage des déchets radioactifs.

 La montmorillonite est utilisée en chromatographie comme phase stationnaire dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques pour certaines préparations (smecta, bedelix).

- Utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses. ^[25]

- Et en tant que catalyseur de craquage et d'hydrocraquage dans l'industrie du pétrole. ^[26]

- Dans un autre domaine, la montmorillonite a été utilisée dans la synthèse des zéolithes comme une source de silice ^[27]...etc.

I.3. Modification des argiles

I.3.1. Définition

A leur état naturel, les argiles présentent des propriétés (surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'échange, gonflement...etc.) assez médiocres par rapport à des argiles modifiées. A cet effet des méthodes ont été proposées à fin d'en améliorer ces propriétés, La permutation des cations échangeables, l'activation, l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'étendre leur domaine d'emploi.

I.3.2. Echange ionique

L'opération de l'échange ionique sur le solide consiste à remplacer une partie de ces ions externes (fixés sur la surface accessible) et une partie de ces ions internes (se trouvent à l'intérieur du solide) par d'autres ions fournis par une source extérieure.

Le principe de cette opération repose sur le fait que les liaisons de type *Van Der Waals*^[21] entre les feuillets et les cations échangeables se trouvent faibles, faciles à rompre lors du contact de l'argile et la solution d'intercalation.

$Argile-A + Solution-B \rightarrow Argile-B + Solution-A$

- A : Cation échangeable.
- **B** : Cation intercalaire.

I.3.3. Traitement des argiles

Le traitement des argiles est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

I.3.3.1.Traitement alcalin

Le traitement alcalin est la réaction d'échange de l'argile avec une solution saline d'alcalins (sodium ou potassium).

$$Argile - X + Y \rightarrow Argile - Y + X$$

X : Cation échangeable.

 \mathbf{Y} : Na⁺ ou K⁺.

I.3.3.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est l'exposition d'argile à une source de chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés.^[28,29]

Ce traitement est limité par la résistance des matériaux aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile (Collapse des feuillets et destruction de la structure).

Le traitement thermique provoque des modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau inter foliaire) est presque total à 150°C environ, tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées, à 350°C ^[29,30]. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique ^[30,31] de l'argile, ainsi, la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée. ^[30]

I.3.3.3. Traitement acide

Le traitement à l'acide sulfurique est le plus répandu ^[31-34] Toutefois le traitement à l'acide chlorhydrique est aussi utilisé ^[35-37].

L'acide nitrique a rarement suscité un engouement des chercheurs pour étudier une éventuelle interaction avec les matériaux argileux, son coût étant élevé.

Le traitement chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile, qui sont selon des auteurs ^[31,34] responsables des propriétés d'adsorption.

Le maintien des matériaux sous traitement au delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites ^[31,34].

Selon la littérature ^[31, 35,37] le traitement acide est souvent accompagné par le départ d'abord des éléments Na^+ , Ca^{++} , ensuite, suivront les composés MgO, Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Ceux du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al. ^[37]

I.4. Application des argiles modifiées

Les argiles sont largement utilisées, en égard à leur activité remarquable^[38] dans des réactions catalytiques de craquage.

Nous noterons cependant que les applications sont diverses et la littérature est abondante, nous citerons quelques exemples:

Les argiles traitées par l'acide pourraient se comporter mieux que des simples supports inertes et qu'elles pourraient en fait jouer un rôle en catalysant la décomposition des nitrites au cours des procédés d'oxydation.^[39]

Breen et **Watson** ^[40] se sont intéressés, à l'effet du traitement acide d'argiles intercalées par de gros poly cations organiques en vue de convertir le α -piène en comphène et limonène. Ils ont obtenu des taux de conversion remarquables.

En conclusion, quelque soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral.

I.5. Les argiles intercalées

L'intercalation est la première étape du pontage, c'est une insertion quasi réversible entre les feuillets des argiles gonflantes d'espèces chimiques minérales ou organiques.^[40]

I.5.1. Pontage de l'argile

Le principe du pontage et de prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire gonflant et d'y insérer entre les feuillets des espèces polymériques cationiques.

Après traitement thermique, les poly cations insérés entre les feuillets se décomposent en oxydes pour former des piliers rigides qui confèrent aux argiles une micro porosité importante.^[41]

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par les polymères cationiques sont les suivantes :

- Un écartement A d des feuillets suffisamment important : celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature et à la taille du pilier.

- Une surface totale développée.

- Une micro porosité nue plus importante.

- Et enfin une acidité accrue qui peut être d'origine différente, de *Bronsted ou de Lewis*^[9].

Parmi toutes les espèces chimiques insérées, le seul poly cation dont la composition chimique et structurale est bien définie est le polymère d'aluminium

$[AlO_4 Al_{12} (OH)_{24} (H_2 O)_{12}]^{7+}$

Ce poly cation a fait l'objet de plusieurs travaux ^[42], nous y reviendrons ultérieurement. Nous reportons ci après des exemples tirés de la bibliographie d'intercalation par diverses espèces organiques et minérales.

- 16 -

Les cations étudiés jusqu'à présent sont le *Ni*, *Fe*, *Cr*, *Mg*, *Si*, *Zr*, *Bi*, *Be*, *B*, *Rb*, *Mo*, *Ti*, *Cu*, et le *Ta*...etc.^[42]

Les étapes de la synthèse d'argiles pontées sont représentées sur la figure (I.7)



Figure (1.7): Schéma du pontage des argiles^[1]

I.5.2. Intercalation par les espèces organiques

Lors de l'intercalation des argiles, la distance inter réticulaire observée par DRX peut atteindre plusieurs fois l'épaisseur initiale du feuillet isolé, possibilité d'ouverture qui a été largement exploitée pour utiliser ces argiles comme catalyseurs et adsorbants.

Cependant, cette ouverture ne résiste que rarement à l'augmentation de la température quand l'espace est de nature organique.
En effet, lorsque la température dépasse les 200°C la structure s'effondre en rejetant hors de l'espace lamellaire les espèces organiques intercalées.^[43]

Les publications sur les argiles organophiles sont apparues au début des années 1956. C'est ainsi que de nombreuses études ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature de la tension active insérée, le rapport tension actif argile et le pH du milieu. ^[1]

L'intercalation des smectites par des molécules organiques tels que les poly cations dérivant d'amines, ou le 1,4 diazabicyclo 2, 2,2 octane conduisent à la formation de tamis moléculaires stables jusqu'à plus de 300°C et présentant des ouvertures de 5,3 Å ^[44,45]

Barrer et *AI*^[46] ont séparé les feuillets de l'argile par des ions tétraalkylammonium, ces ions se décomposent après chauffage et l'espace inter lamellaire décroît.

Des études récentes menées par *Lee* et $Al^{[47]}$ sur le traitement des eaux polluées par trois colorants Violet Cibète (VC), Orange Rémazol (OR) et Rouge Phénolique (RP) par l'emploi de montmorillonite intercalée par des halogénures de cetylpyridinium, ils ont constaté de forte affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère organophile de ces matières et ont permis de classer leur affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

Pratiquement, il est possible d'intercaler les argiles par les espèces organiques, mais leur utilisation dans le domaine catalytique reste limitée. Ainsi les recherches sont orientées vers des composés plus stables et des surfaces spécifiques plus importantes.

I.5.3. Intercalation par les espèces inorganiques

L'intercalation des argiles par les espèces chimiques minérales conduit à des matériaux présentant une bonne stabilité thermique et des surfaces spécifiques élevées. On assiste depuis quelque temps à un grand intérêt pour les argiles pontées comme catalyseurs car de nouveaux piliers d'oxydes métalliques rigides et résistants conférant à ces minéraux une stabilité thermique élevée, une surface micro poreuse développée et une grande acidité.^[1]

I.6. Pontage au Titane

Il faut signaler que les premiers travaux effectués sur l'hydrolyse du titane ont été effectués par *Sterte* ^[45] et *Yamanaka* ^[48]. Par ailleurs, d'autres travaux ont également été réalisés sur le titane par *F.Betgaya* ^[49], *P.Grange* ^[50], *A.Bernier* ^[51], *F.Belkhadem* ^[52]

Globalement, ces différents travaux ont montré les principales conditions optimales

de préparation des argiles à piliers de Titane moyennant les conditions suivantes:

- Rapport (Ti^{+4}/H^{+}) .
- Âge de la solution pontante.
- Rapport (Ti/argile).
- Température de calcination.

Le pontage des argiles a deux effets essentiels:

- Diminution de la capacité d'échange.

- Augmentation de l'écartement des feuillets.

La plus part des auteurs ont montré que la diminution de la capacité d'échange est liée à la quantité du polycation fixée. ^[53]

I.6.1. Aspect théorique du complexe de Titane

I.6.1.1. Hydrolyse des métaux

Le complexe du Titane est formé à partir du *Tétrachlorure de Titane (TiCl₄)* ou d'un dérivé organique tel que le *Tétraisopropylorthotitanate (Ti(OC₃H₇)₄)* et d'une solution aqueuse de HCL selon le rapport $R=(H^+/Ti)$ et la concentration d'HCL. Les espèces présentent lors de l'hydrolyse du titane sont: (Ti (OH))³⁺, (TiO)²⁺, (TiO(OH))⁺, etc....

H.Einaga^[54] a suivi par potentiomètre la formation d'un complexe de titane $((TiO)_8(OH)_{12})^{4+}$ lors de la réaction d'hydrolyse.

$$8(TiO)^{2+} + 12H_2O \implies (TiO)_8(OH)_{12})^{4+} + 12H^{+}$$

Les cations tétravalents de titane, à cause de leur charge élevée, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide. ^[54]

L'ion *Ti* (*IV*) existe à pH = 0 sous la forme [*Ti* (*OH*) (*H*₂*O*)₅]³⁺ en équilibre avec le complexe [*Ti*(*OH*)₂(*H*₂*O*)₄]²⁺. Peu de données sont rapportées dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère [*Ti*₈ (*OH*)₁₂(*H*₂*O*)_x]⁴⁺ dont la structure est mal connue. ^[54]

Le cation Ti (IV) est très polarisant pour former l'hydroxyde $Ti(OH)_4$ stable. La déshydratation spontanée par oxolation conduit à l'oxyde TiO₂ qui mène soit à la phase la plus stable (rutile) soit à la phase métastable (anatase) selon la série de réactions suivante :

$$Ti(OH)_4 \implies TiO(OH)_2(H_2O) \implies TiO(OH)_2 + H_2O \implies TiO_2 + 2 H_2O$$

I.7. Techniques d'analyses Utilisées

Dans cette partie ont décrit les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de ce travail et qui peuvent être classées en deux groupes :

- D'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physicochimiques de la phase solide (les argiles) pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par diffraction des Rayon X, et spectroscopie infrarouge (IR) et à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X.

I.7.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Ces rayons sont des ondes électromagnétiques qui provoquent un déplacement de nuage électronique. Cette analyse non destructive de la matière est fondée sur la loi de *Bragg (Eq: I.1)*^[55]

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

 d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å

 θ : Angle de Bragg

 λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

La diffraction des rayons X permet, entre autre, d'établir la composition d'un matériau ainsi que sa structure moléculaire et cristalline. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des argiles.

Dans les diffractogrammes de rayons X des argiles, les raies les plus intenses (001) correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets.

Les distances réticulaires déduites de la position de ces raies (001) permettent d'accéder aux distances interfoliaires. D'autre part, la régularité dans l'empilement à longue distance des feuillets augmente au sein des tactoïdes. Plusieurs ordres sont observés pour les raies (001), dont le nombre permet une évaluation de la régularité des structures pontées.

Les raies correspondantes aux plans (hk0) et (0k0) sont représentatives de la structure du feuillet de l'argile et peuvent être exploitées pour suivre la stabilité du réseau lors des traitements thermiques.

Les spectres de la diffractométrie des rayons x ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type *PW.1830.Phylips*.

I.7.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (*MEB*)^[56] équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été utilisé d'une part pour :

- l'observation morphologique de surface des argiles et des pesticides,

- la détermination qualitative de la composition en éléments chimiques.

L'analyse Microscope électronique à balayage a été réalisée sur l'appareil *JEOL JSM-6340F*.

I.7.3. Spectrométrie de fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique des échantillons très variés: minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres: c'est la fluorescence.

Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité. ^[57]

L'analyse de la composition chimique a été effectuée sur l'appareil *Philips (Magi XPRO)*.

I.7.4. Spectroscopie Infra Rouge

La technique de spectroscopie infrarouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée ^[58].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones ^[59]:

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou v = 4000 à 12500 cm-1).

- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou v = 400à 4000 cm--1).

- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou v =10 à 400cm-1).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type *MATISON GENES*.

I.8. Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide ^[60]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât ^[61].

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

I.8.1. Types d'adsorption

I.8.1.1. Adsorption chimique (Chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide ^[62]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. ^[63,64]

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.8.1.2. Adsorption physique (Physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. ^[64-68]

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou *Van der Waals*.^[11]

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

I.8.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La *figure (I.8)* représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



<u>Figure (I.8)</u> : Schéma de description du mécanisme d'adsorption sur un matériau microporeux ^[69]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.8.3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.8.4. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La *figure (1.9)* illustre la forme de chaque type d'isothermes.





<u>Où</u>

Type S : (isotherme sigmoïde : adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbant- adsorbât).

Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

Type L : (isotherme de Langmuir : le plus utilisé).

L'isotherme de Langmuir indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles.

L'intérêt de cette isotherme est de décrire l'adsorption avec des concentrations du soluté très faibles.

Type H : (isotherme à haute affinité : forte interaction entre adsorbat et adsorbant).

Type C : (isotherme de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'au un palier).

Ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites avec toujours un partage constant. Ce type concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses: ^[70] - Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.8.5. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.8.5.1. Modèle de Langmuir

Ce modele est largement utilisé pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquide. Il se base sur les hypotheses suivantes:

- L'adsorption a lieu sur des sites homogenes de l'adsorbat.
- Une fois qu'une molécule occupe un site, aucune adsorption supplementaire ne peut avoir lieu sur ce site.

Il peut etre representé par l'équation (Eq:I.2) suivante :

$$q_{ads} = \frac{q_{\max}K_lC_e}{1+K_lC_e}$$

Avec

 K_l : Constante d'equilibre.

q_{max} : Capacite maximale d'adsorption.

La linearisation de l'équation (*Eq:I.3*) est donnée sous la forme: ^[71]

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

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $(l/q_{max} K_L)$ et l'ordonnée à l'origine $(1/q_{max})$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre: (K_L) et (q_{max}) .

I.8.5.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique.

Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. ^[72] Il peut être représenté par l'équation (*Eq:I.4*) suivante:

$$q_{\rm ads} = k_f C_e^{1/n}$$

Les paramètres (K_f) et (n) sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation (Eq:I.5) implique un passage des termes sous forme logarithmique: ^[71]

$$Log (Q_{ads}) = Log (K_f) + 1/n Log (C_e)$$

Avec

Qads: quantité adsorbée.

C_e: concentration à l'équilibre.

K_f: coefficient de Freundlich.

n: affinité du soluté pour l'adsorbant.

I.8.6. Modèles Cinétiques

I.8.6.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle, la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) , et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.^[73]

La linéarisation de l'équation de *Lagergren*^[74] (modèle pseudo premier ordre), est exprimée par l'équation (*Eq:I.6*) suivante:

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1.t$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme (Eq: I.7):

$$q_t = q_e(1 - e^{K_{1.t}})$$

Avec :

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

- \mathbf{q}_t : quantité adsorbée au temps t (mole/g).
- k_1 : constante de vitesse (temps-1).

I.8.6.2. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (*Ho* et *Mckay*).^[75]

Le modèle de cinétique de pseudo second ordre exprimé par la relation suivante (*Eq: I.8*):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme (Eq: I.9) :

$$q_{t} = \frac{K_{2}(q_{e})^{2} t}{1 + K_{2}q_{e}t}$$

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).

I.8.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire

La cinétique de diffusion intraparticulaire est exprimée par la relation de *Morris et Weber*^[76], elle est représentée par l'équation (*Eq: I.10*) suivante:

$$Q_{t} = K_{diff} t^{1/2} + C$$

Avec

 \mathbf{Q}_t : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

 \mathbf{K}_{diff} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min⁻¹)

t: temps de contact.

C: épaisseur de la couche limite.

I.9. Exemple de polluant

I.9.1. Le phénol

La croissance des activités industrielles a causé un rejet croissant de polluants toxiques organiques en environnement. En particulier, le phénol, avec une production annuelle mondiale d'environ 3 millions de tonnes. Le phénol est un produit chimique perturbant le système endocrinien, ayant de la propriété cancérigène, tératogène, mutagène.^[77]

Le phénol est représenté par la structure chimique suivante (figure I.10)



Figure (I.10): Structure Chimique du Phénol

I.9.1.1. Propriétés physiques et chimiques du phénol

Les produits phénoliques constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène. On peut séparer du goudron, de la houille et d'importantes quantités de phénol.

Les procédés les plus employés consistent à sulfoner ou à chlorer le benzène, puis introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte ^[77].

Le phénol pur est un solide à 20°C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge ^[77,78].

I.9.1.2. Utilisation du phénol

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines ^[79]:

- Industries des matières plastiques (phénoplastes)

- Industries des fibres synthétiques (polyamides)
- Raffinage des pétroles
- Industries pharmaceutiques
- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, ...etc.

I.9.1.3. Toxicité du phénol

Le phénol est absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Il est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dériver sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal.

I.9.2. Les colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc....). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

I.9.2.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects ^[80]: La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

La classification selon le mode d'utilisation et d'application, dépend à son tour du groupe auxochrome (*Tableau: I.3*)

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques Les colorants indigoïdes Les colorants xanthènes Les phtalocyanines Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants acides ou anioniques Les colorants basiques ou cationiques Les colorants de cuve Les colorants directs Les colorants à mordants Les colorants réactifs Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

<u>Tableau (I.3)</u>: Classification des colorants ^[80]

I.9.2.2. Les colorants azoïques (Noir Rémazol)

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo $(-N=N-)^{[81]}$.

Le Noir Rémazol est un colorant diazoïque ayant la structure suivante (figure:I.11)



Figure (1.11): Colorant diazoïque dissymétrique (Noir Rémazol)^[81]

I.9.2.3. Propriétés physico-chimiques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). L'introduction de groupes (azo) entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome).

L'introduction de groupes amine ou phénol à également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (*figure: I.9*): colorant diazoïque).^[81]

I.9.2.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants ^[82]:

- l'industrie textile.
- l'industrie de matières plastiques (pigments).
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- l'industrie pharmaceutique (colorants).
- l'industrie des cosmétiques.
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.10. Elimination des polluants par adsorption sur les argiles pontées

I.10.1. Adsorption du phénol

Les argiles sont largement utilisées, en égard à leur activité remarquable ^[83] dans des réactions catalytiques.

Nous noterons cependant que les applications d'adsorption sont diverses et la littérature est abondante, nous citerons quelques exemples:

Barrault et *Collont* ^[84] ont utilisé également une bentonite pontée à l'Al-Fe en milieu aqueux et en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ils ont montré qu'au bout de deux heures et à70°C et sous 1 atm, 80% de la quantité initiale du phénol, a été convertie en CO_2 .

S. Letaîef et *Coll*^[85] ont étudié le comportement du pilier mixte Al-Fe comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol, sous le chauffage conventionnel ou l'irradiation hertzienne.

Ils ont remarqué que la présence des centres rédox dans les couches ou dans les galeries des matériaux, ainsi qu'un environnement acide de Bronsted dans les galeries du piler

(Fe-Al) induit à des conversions de phénol de prés de 70% sous l'irradiation hertzienne au bout de 5 minutes.

Dubey et *Coll* ^[86] ont réussi à synthétiser des catalyseurs par la technique de coprécipitation, utilisant des nitrates en métal et un mélange de NaOH/Na₂CO₃ pour l'hydroxylation du phénol, ils ont trouvé, qu'au bout de 10 minutes, 90% du phénol a été converti, et ont constaté que lorsqu'ils augmentent le temps de réaction, la conversion ne varie pas de manière significative.

F.Xiao et *Coll*^[87] ont déshydraté le complexe d'oxyde de Cu₂ (OH) PO₄ pour former le Cu₄O (PO₄)₂, les données catalytiques ont montré une activité élevée. De divers facteurs influencent la réaction catalytique, tels que le solvant, la température de réaction, le temps de réaction, l'aspect du catalyseur, sa quantité, le rapport molaire de phénol à H_2O_2 et le mode d'addition de H_2O_2 . Ils ont constaté que les hydroxyles radicaux du catalyseur Cu (OH) PO₄ résultent probablement de Cu et de H_2O_2 qui était les intermédiaires importants pour la formation du catéchol et de l'hydroquinone pour l'hydroxylation du phénol.

L.Norenâ et *Colt*^[88] ont étudié la réaction d'hydroxylation du phénol dans des milieux aqueux d'acétonurie. Les résultats obtenus indiquent que l'hydroxylation sélective du phénol avec H_2O_2 passe par un mécanisme radicalaire de substitution et produit trois produits principaux de réaction : Catéchol ; Hydroquinone et Benzoquinone.

I.10.2. Adsorption des colorants

Quel que soit le type de colorant utilisé et le protocole adopté pour la teinture des fibres textiles, les eaux usées de cette industrie représentent un danger croissant pour l'environnement. Plusieurs types de traitements ont été proposés, notamment l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes ou encore l'oxydation chimique utilisant le chlore ou l'ozone. Ces procédés se sont révélés efficaces mais très coûteux.

Les procédés de traitement a faible coût, utilisant des matériaux comme l'argile, la tourbe ou encore le bois.

La liste des travaux concernant l'adsorption de colorants sur différents matériaux étant importante, nous ne citons ici que quelques exemples de travaux menés sur l'adsorption de colorants sur charbon actif et argile organophile.

Pour les colorants acides, *Poots* et *al*^[89], ont montré qu'il peut y avoir une très bonne décoloration après un temps de contact de 20 heures.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, *El Guendi* ^[90], *Lebk* et *al* ^[91], *Choi* et *al* ^[92] se sont intéressés de leur coté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

De nos jours, les charbons actifs et les argiles modifiées sont devenus les matériaux les plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux ^[93].

Chapitre II Intercalation de l'argile de Maghnia par les espèces de Titane

II.1. Nature et origine de l'échantillon

II.1.1. Provenance du matériau utilisé

Le matériau argileux, objet de notre étude provient du gisement de *Hammam Boughrara*, situé au nord-est de Maghnia et nous le désignerons par AMN (Argile de Maghnia Naturelle).

II.2. Caractérisations géotechniques

II.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est la détermination de la répartition en poids des éléments d'un matériau selon ses dimensions. Quelque soit la procédure d'analyse, elle est caractérisée par une courbe donnant les pourcentages des tamisas en fonction des dimensions des passoires, et dont le paramètre essentiel est le diamètre d_{50} correspondant à 50 % de tamisas et qui est totalement différent du diamètre moyen des grains Elle comprend deux opérations, le tamisage pour les particules supérieures à 80 µm et la sédimentation pour les particules inférieures à 80 µm dont les résultats sont donnés ci-dessous (*figure: II.1*)



Figure (II.1): Courbe granulométrique de AMN

La *figure (II.1)* révèle la variabilité de la boue en particules de taille différente. On constate en premier lieu la présence du gravier (27%), du sable (15,18%) et passant 0,08mm (71,98%). On note que notre matériau est une argile avec un peu de sable et gravier.

II.2.2. Coefficient d'uniformité et coefficient de courbure d'une granulométrique

La forme de la courbe granulométriques permet de préciser le degré d'étalement de la granulométrie ou encore son uniformité, cette uniformité est exprimée par le coefficient d'uniformité ou coefficient de *Hazen* ^[94].

II.2.2.1. Coefficient de Hazen^[94] « Cu»

Le Coefficient de Hazen (Cu) et définit par le rapport suivant :

$$\mathbf{Cu} = \frac{\mathbf{d_{60}}}{\mathbf{d_{10}}}$$

Ce coefficient est donc immédiatement calculé à partir de la courbe granulométrique.

Dans le cas ou:

- *Cu* <2 : granulométrie uniforme.
- *Cu* > 2 : granulométrie continue.

II.2.2.2. Coefficient de *Courbure* ^[95] « *Cc* »

Il traduit la forme plus au moins régulière de la courbe et vaut:

$$\mathbf{Cc} = \frac{(\mathbf{d}_{30})^2}{\mathbf{d}_{10}.\,\mathbf{d}_{60}}$$

II.2.3. Indice issu de l'analyse granulaire

A partir des courbes granulométriques semi-logarithmiques on utilisant la méthode graphique qui permet d'évaluer des différents indices caractéristiques d'un sédiment à partir des paramètres classiques ; la médiane (d_{50}), centile supérieur (d_{99}) et les quartiles (d_{75} et d_{25}), ainsi la forme des grains grâce au (d_{60} et d_{10}).

II.2.3.1. Indice de classement *Trask* ^[96] «S₀»

L'indice de classement et définit par la formule suivante:

$$S_0 = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}}$$

- L'indice de classement est lié aux valeurs données ci-dessous
- $S_0 < 2$: sédiment très bien classé.
- $2 < S_0 < 2, 6$: sédiment bien à moyennement classé.
- S₀>2,6 : sédiment mal à très mal classé.

II.2.3.2. Indice d'asymétrie de *Trask*, *Skewness*^[97] « S_K »

Il exprime la symétrie par rapport à la médiane

$$\mathbf{S}_{\mathbf{K}} = \frac{(\mathbf{d}_{75}, \mathbf{d}_{50})^{0,5}}{\mathbf{d}_{50}}$$

Dans le cas ou:

- $S_K < 1$: le classement est maximum vers les fines.
- $S_K=1$: la symétrie est parfaite.
- $S_K > 1$: le classement est maximum vers les grossiers

Les résultats de calcul des paramètres cité ci-dessus sont reportés sur le tableau (II.1)

Tableau (II.1) : Coefficients et les indices déduit à partir de la courbe granulométrique

Си	Сс	S ₀	S _K
1,33	1,17	1,13	1,10

D'après les résultats du *tableau (II.1)* on peut avancer que l'argile (AMN) est décrite comme un sédiment bien à moyennement classer, avec une symétrie maximale vers les grosses particules.

II.2.4. Indice de plasticité (Ip)

C'est l'indice essentiel des argiles, les propriétés plastiques étant liées à la teneur en eau, c'est à partir de celle-ci que l'on a apprécié la plasticité en fixant les humidités correspondantes à des types de comportements. Ce qu'on appelle les limites de plasticité.

Néanmoins, on utilise généralement les limites définies en 1911 par *Atterberg* ^[98] qui classe les sols comme suit:

- *Ip* < 7% : plasticité faible.

- 7% < *Ip* <17% : plasticité moyenne.
- *Ip* > *17%* : plasticité élevée.

L'indice de plasticité a été déterminé par l'appareil de *Casagrande*^[99].

Le résultat est représenté sur la *figure (II.2)*



Figure (II.2): Abaque de casagrande ^[99]

L'indice de plasticité de AMN est: Ip = 50,82%, et d'après le classement d'*Atterberg*^[98], nous sommes en présence d'une argile de *plasticité élevée*.

II.2.5. Teneur en carbonate

La teneur en carbonate de calcium est la détermination du pourcentage de carbonate de calcium (CaCO₃) contenu dans l'argile.

$$%CaCO_3 = \frac{Volume \ de \ CO_2 \ dégagé \ par \ 0.5g \ d'échantillon \ sec}{Volume \ de \ CO_2 \ dégagé \ par \ 0.5g \ de \ CaCO_3 \ pur} x \ 100$$

L'essai consiste à mesurer le volume de gaz carbonique dégagé après attaque par l'acide chlorhydrique d'une certaine quantité de matériau sec ^[100].

La détermination du % de CaCO₃, contenu dans AMN a été effectuée par *calcimétrie*^[100].

La valeur obtenue est : $%CaCO_3=1$,51%, et d'après ce résultat, on note que parmi les impuretés existantes au sein de notre argile la présence de carbonate.

II.2.6. Masse volumique

La masse de l'échantillon naturel AMN a été déterminée par *pycnomètrie* ^[101]. La masse volumique est :

$$p = \frac{m}{v_p - v_B} = \frac{m}{v_p - \frac{m_B}{P_B}}$$

0ù

 V_B : Volume du benzène en ml.

m_B: Masse du Benzène en (g).

 $\mathbf{p}_{\mathbf{B}}$: Masse volumique du Benzène à la température de mesure (25 °C) = 0.8810 g/cm³. La valeur obtenue est : $P = 2.63 \ g/cm^3$.

La masse volumique de notre échantillon ne diffère pas des valeurs bibliographiques qui s'échelonnent, selon le cas entre 2 et 3 g/cm^{3 [102]}.

II.3. Méthode de détermination de la surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates, les plus habituellement utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est primordial que le réactif utilisé, développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de recouvrir toute la surface, et en particulier les surfaces interfoliaires.

Le bleu de méthylène, dont nous présentons la formule chimique sur la *figure (II.3)*, est un cation fréquemment utilisé. Le colorant étant préférentiellement adsorbé par les argiles, les matières organiques et les oxydes de fer, cette capacité rend compte globalement de l'activité de surface de ces éléments. Les interactions électrostatiques entre les électrons π de ces cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface.

L'essai consiste à injecter successivement des doses élémentaires d'une solution de bleu de méthylène dans un bain aqueux contenant la prise d'essai. L'adsorption est

contrôlée après chaque ajout en effectuant une tache sur un papier filtre. La « valeur de bleu » essai à la tache (vbta) est la quantité en gramme de bleu adsorbé par 100g d'argile.

On note aussi que l'éthylène glycol est également utilisé et dans ce cas, des liaisons hydrogène sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface.



Figure (II.3): Formule chimique du bleu de méthylène

Kahr et *al* ^[103] ont montré que la méthode utilisant le bleu de méthylène était plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la montmorillonite, la surface du feuillet est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion bleu de méthylène.

Dans le même ordre d'idées, *Helmy* et *al*^[104] ont récemment mis en évidence que la valeur de la surface mesurée est dépendante du réactif chimique utilisé. Dans le cas où le produit développe des interactions spécifiques, les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur, mais ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues.

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu les interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives de la surface externe des phyllosilicates.

II.3.1. Mesure la surface totale par le Bleu de Méthylène

Lautrin^[105] a défini la valeur du bleu de méthylène étant la masse nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire de la surface des particules argileuses.

Par ailleurs, *Trom Ngoc Lan*^[106] a mis en évidence la quantité du bleu de méthylène fixée et la nature du matériau. Plus la quantité du bleu de méthylène fixée est grande, plus le matériau est riche en argile et elle est active.

Mode opératoire

Le mode opératoire est schématisé selon la figure (II.4)



Figure (II.4): Mode opératoire de l'essai au bleu de méthylène

La surface totale de notre matériau utilisé (AMN) est déterminée par la formule suivante:

$$(ST) = 20,93.V_{BM}/m_s (m^2/g)$$

<u>Où</u>

V_{BM}: le volume de la solution de bleu utilisée.

m_s: la masse de l'argile.

20,93: la surface correspondant à 10 cm³ au bleu méthylène.

La valeur obtenue est : $(ST)=224,75 \ (m^2/g)$.

Selon les règles de grandeur des valeurs du *bleu de méthylène des sols* ^[106], on constate que notre matériau est un *limoneux argileux*, ce qui conforme les résultats de la granulométrie.

II.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C)

On rappelle que la détermination de la CEC de AMN peut être déterminée par plusieurs méthodes, parmi elles, la technique du *chlorure de cobaltihexammine* ^[107], en effectuant un échange de cation puis en détermine la CEC par la mesure de la concentration dans le filtrat des ions cobalt libre. La méthode qu'on a choisit est la saturation par des cations de baryum Ba²⁺ puis on les déplace par le magnésium Mg²⁺ en se faisant un suivi par la méthode *Conductimétrique* ^[107].

Mode opératoire

On met en suspension 1g d'argile séchée dans 100ml d'eau déminéralisée pendant 20mn. On ajoute à la suspension 150 ml d'une solution de BaCl₂ (1M) tamponnée à pH =8.2 par la triéthanolamine, le mélange est maintenu sous agitation et à une température de 70°C pendant 4h, on répète cette opération 4 fois afin d'assurer la saturation complète de l'échantillon, ce dernier est lavé jusqu'au test négatif de nitrate d'argent AgNO₃ et séché à 60°C, on obtient ainsi l'échantillon AMN-Ba. On disperse 0.5g de AMN-Ba dans 50ml d'eau déminéralisée, la suspension obtenue est dosée par une solution de MgSO₄ à 0.1158M (*figure II.5*)



<u>Figure (II.5)</u>: Dispositif pour la détermination de la CEC (dosage de l'échantillon « Argile + $50ml d'H_2O$ » par le $MgSO_4 7H_2O$)

Au cours du dosage, nous avons obtenue une courbe de titrage dont le point équivalent est déterminé par l'intersection de deux demi-droites.

La *figure (II.6)* représente la variation de la conductivité électrique (en μ S/Cm) en fonction du volume de MgSO₄7H₂O.



<u>Figure (II.6)</u>: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄7H₂O) pour l'échantillon AMN.

La capacité d'échange cationique CEC est déterminée par la relation suivante :

 $CEC = C. M_{gSO4.7H2O} . 2. V. 100/m$

<u>Où</u>

C = 0,1158M: la concentration de la solution de (MgSO₄ 7H₂O).

2 : La valence de Mg^{2+}

V=0,87ml : Le volume ajouté au point d'inflexion.

m=0,3gr : la masse de l'argile.

La valeur obtenue est: *CEC* = 67,16 meq/100g d'argile.

La capacité d'échange cationique de notre échantillon est faible par rapport aux valeurs théoriques, ceci est dû à la présence des impuretés d'une part et d'autre part, les phases minérales.

II.5. Caractérisations physico-chimiques

II.5.1. Mesure du pH de la suspension argileuse

La mesure d'acidité met en évidence les sels solubles existant au sein de notre suspension argileuse, pour cela nous avons utilisé la méthode électrométrique, on utilisant une électrode de verre.

Le résultat de la mesure a donné un pH=8,96.

On note que le pH de notre suspension argileuse AMN est basique. La teneur assez élevée provient de la présence des cations alcalins et alcalino-terreux dans l'espace interfoliaires d'une part et d'autre part la présence des carbonates ^[108].

II.5.2. Analyse Chimique

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables.

C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon. Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire, plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique. L'analyse chimique de notre échantillon AMN effectué par fluorescence X est donnée sur le *tableau (II.2)*

Composition chimique	SiO ₂	AlO ₃	MgO	FeO ₃	Na ₂ O	<i>K</i> ₂ <i>O</i>	CaO	SO ₃	Cl	SiO ₂ / AlO ₃
AMN % (poids)	65,2	16,06	4,30	4,09	2,51	1,35	0,86	0,23	0,167	4,06

<u>Tableau (II.2)</u>: Composition chimique de l'argile naturelle (AMN)

Certaine auteurs ^[53] présentant le rapport (SiO_2/AlO_3) comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5notre rapport est de 4,06, ce qui montre que notre matériau est une argile Montmorillonitique associée aux impuretés. On constate aussi, la présence d'une teneur notable de magnésium et de fer. La quantité de sodium est plus importante que celle de calcium.

II.5.3.Etude par DRX

Dans le diffractogramme des RX de l'échantillon AMN, la raie la plus intense correspond aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets, et donc

représentative des distances d_{001} . L'identification des minéraux argileux est obtenue grâce à la raie principale d_{001} . Les résultats sont représentés sur la *figure (II.7)*



<u>Figure (II.7)</u>: Diffractogramme DRX de AMN

<u>Où</u>

M: Montmorillonite, Q: Quartz, C: Calcite, Ct: Cristobalite, D: Dolomite.

La diffraction des RX de AMN (figure II.3) montre que notre argile est constituée d'un mélange inter stratifié Montmorillonite-Illite. Elle contient également de nombreuses impuretés telles que: la Dolomite, la Calcite, la Cristobalite, et le Quartz dont les résultats sont résumés sur le *tableau (II.3)*

La raie la plus intense de distance 15.62 A située à 2Θ =5,6 est indexée comme étant la raie (001) caractéristique de la montmorillonite.

Minéraux	d (A)	Plan hkl	Impuretés	d (A)	Plan hkl
	15,62	(001)	Ore meter	3,34	(101)
	4,45	(020)	Quartz Cristokalita	1,54	(211)
Montmorillonite	3,77	(004)		3.25	(111)
	2,57	(200)	Crisioballie	-,	()
	1,49	(060)	Dolomite	2,23	(113)
Illite	9,42	(003)	Calcite	3,039	(011)

Tableau (II.3): Distance interétéculaire de AMN

II.5.4. Microscopie électronique à balayage « MEB »

La planche de la microscopie électronique à balayage (MEB) de AMN (*figure II.8*) présente l'organisation des particules d'argile sous forme d'un assemblage d'agrégats qui est dû à la présence d'impuretés.



Figure (II.8): Image obtenue par MEB de AMN

II.5.5. Etude par spectroscopie infrarouge

Cette étude a été essentiellement entreprise dont le but de compléter les résultats de l'analyse chimique, de DRX, et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles d'exister au sein de la structure de l'échantillon d'argile.

II.5.5.1. Données bibliographiques ^[109]

La superposition des vibrations de valence des groupements OH du minéral ainsi que des molécules d'H₂O absorbées entre les feuillets conduit à une bande large entre 3200 et 3800cm⁻¹.

Certain épaulement, par exemple à 3635 cm^{-1} est caractéristique de la Montmorillonite alors que 3617 cm^{-1} révèle la présence de la Kaolinite.

Les molécules d'eau absorbées, donnant lieu à une bande de déformation angulaire à $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

Une bande large entre 900 et 1200 cm⁻¹ est obtenue pour tous les silicates lamellaires. Certains auteurs ^[110] attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, d'une part à la présence d'ions trivalents en site tétraédrique en quantité

notable et d'autre part à la présence d'ions ferriques en site octaédrique perturbant ainsi les vibrations Si-O.

L'ensemble des pics entre 600 et 400 cm⁻¹ correspond aux déformations angulaires des liaisons Si-O-M (M= Al, Mg, Fe, Li).

La déformation angulaire dépend de la nature du cation situé en couche octaédrique, elle est donc fonction de la longueur de la liaison Li- (O-Si) et de la charge du cation. Elle diminue quand le rayon du cation augmente.

La fréquence et l'intensité de la bande diminuent lors de la substitution par les cations divalents en couche octaédrique. Ces derniers possèdent un pouvoir polarisant faible.

II.5.5.2. Résultats expérimentaux

Le spectre de la spectroscopie d'I.R enregistré entre 400 et 4000 cm⁻¹ est donné sur la *figure (II.9)*, on confirme la nature de silicate lamellaire de notre matériau comme le montre la bande large caractéristique des liaisons Si-O, centrée à 1188,90 cm⁻¹ d'une part et d'autre part, dans le domaine 3000-4000 cm⁻¹

A 913,13cm⁻¹, on observe les bandes de vibrations H...O...Al dont le déplacement par rapport à la valeur théorique de 935 cm⁻¹ est du à la substitution de l'Al en position octaédrique par le fer.

Le spectre de ce matériau (AMN) est caractérisé par une bande aux alentours de 3632,27 cm⁻¹, attribuée à Mg-OH. Parmi les vibrations de déformations angulaires, la bande à 530,33 cm⁻¹ peut être également attribuée à la présence de Mg en couche octaédrique.

Par ailleurs, on note la présence d'une bande dans le domaine 1800- 1900 cm⁻¹et à 793,56 cm¹caractéristique respectivement de la matière organique ou des carbonates associés à AMN.



Figure (II.9) : Spectre d'Infrarouge de AMN

II.5.6. Conclusion

Les résultas des différentes méthodes d'analyses effectuées sur l'échantillon AMN, nous permettent de conclure qu'il s'agit d'un aluminosilicate lamellaire et que le principal constituant argileux de ce dernier est l'argile Montmorillonitique. Les différentes analyses font également apparaître la proportion importante d'impureté qui se compose essentiellement du quartz, cristobalite, calcite, et de la dolomite.

II.6. Préparation des échantillons argileux à base de AMN

Dans l'étude des propriétés physico-chimiques des minéraux argileux, la préparation des échantillons révèle une grande importance. La nécessité d'une certaine purification doit être respectée afin d'éliminer au maximum des impuretés.

II.6.1. Purification de l'Argile de Maghnia

Dans ce procédé, nous allons utiliser un ensemble de traitements chimiques ayant pour but d'éliminer les carbonates et les matières organiques.

II.6.1.1. Sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant pour un liquide donné, entre la taille des particules et leur vitesse de chute.

La vitesse de sédimentation d'une particule est donnée par la formule de *stockes*^[112].

 $V=2gr^2(\rho-\delta)/9\eta$

Avec:

- **r** : rayon de la particule supposée sphérique (en cm).
- ρ : masse volumique de la particule (en g/cm³).
- **δ** : masse volumique de l'eau (à 20°C, δ =1 gr/cm³).
- **η**: viscosité de l'eau (à 20°C, $η = 10^2$ Poises).

On peut déduire de cette relation que : $V = K \cdot r^2 cm/s$

<u>Avec:</u> K=35400 (C.G.S) à T=20°C

Et le diamètre des particules est donc égal à: $d = 10^2 \sqrt{v}$

Pour les argiles, ce calcul reste approché car les particules sont supposées sphériques^[111].

II.6.1.1.2. Aspect expérimental

La sédimentation va nous permettre de séparer, le quartz par exemple de l'argile.

Mode opératoire

La méthode consiste à prendre 10gr d'argile broyée finement et séchée à une température de 100°C, qu'on disperse dans un litre d'eau durant deux heures, puis on laisse reposer pendant 17 heures dans une éprouvette d'un litre. Le prélèvement de la fraction supérieure se fait sur une hauteur de 15cm, en recueillant des particules dont le diamètre est inférieur ou égal à 1,6 μ m. On répète le même procédé, jusqu'à l'apparition d'une solution limpide sur cette hauteur. La surface surnageante prélevée est lavée jusqu'au test négatif de chlorure puis séchée à une température ambiante. L'échantillon est désigné par *AMS*.

II.6.1.2. Élimination des carbonates

Mode opératoire

10 gr d'argile naturelle, sédimentée et broyée sont dispersés dans 250 ml de solution d'acide HCl 0,05 l ;,,M. Le mélange est mis sous agitation durant 4 heures. Cette opération est répétée 2 fois avec des lavages successifs afin d'éliminer les chlorures dont les traces sont détectées par AgNO₃.

II.6.1.3. Élimination des matières organiques

Mode opératoire

Le culot d'argile est dispersé dans 450 ml de H_2O_2 , à 30v sous agitation durant 17 heures. Puis chauffé pendant 30 min à 70°C. Ensuite, on effectue un lavage à l'eau

distillée. Après ces traitements l'échantillon ainsi préparé prend le nom d'argile purifiée (AMP).

II.6.2. Caractérisations de l'argile purifiée (AMP)

II.6.2.1. Etude par DRX

Le spectre donné sur *figure (II.10)* montre que l'épuration de l'argile de Maghnia naturelle (AMN) conduit au départ des raies 3,34 A attribuée au quartz et 3,25A attribuée à la cristobalite, avec une diminution des raies caractéristiques de la calcite, la dolomite. On constate également que l'échantillon AMP présente une raie caractéristique de la montmorillonite lisible, individualisé.



Figure (II.10): Diffractogramme de AMN (a) et AMP (b)

II.6.2.2. Etude par spectroscopie IR

L'analyse spectroscopique d'IR de AMP montre les bandes caractéristiques des groupements OH structuraux à 3668,92 cm⁻¹ propre à la montmorillonite, des groupements OH de l'eau d'hydratation à 3321,01 cm⁻¹ et des groupements Si-O-Si situé à 518,61 cm⁻¹ et celle du groupements Si-O avec une intensité plus élevé que celle de l'Argile naturelle AMN (*figure:II.11*)



<u>Figure (II.11)</u>: Spectre d'infrarouge AMP

II.6.2.3. Mesure de la capacité d'échange cationique (AMP)

On applique la méthode conductimétrique comme a été décrite dans le paragraphe

(II.4). Les résultats sont représentés sur la *figure* (II.12)



<u>Figure (II.12)</u>: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄7H₂O) pour l'échantillon AMP

L'argile purifiée (AMP) présente une capacité d'échange cationique de **78.74 mEq/100g**. On constate que cette dernière est plus importante que celle de AMN, qui était de **67,16 mEq/100g** d'argile. Ceci est du à l'élimination des impuretés.

II.6.2.4. Mesure de la Surface totale de AMP

On applique toujours la méthode de l'essai au bleu de méthylène qui nous a permis précédemment de calculer la surface totale de l'échantillon AMN (paragraphe (II.3.1).

La valeur obtenue est: $ST = 287.45 \ (m^2/g)$. La valeur de la surface totale de notre échantillon (AMP) est supérieure à celle de AMN.

Enfin, la purification semble être le traitement idéal pour améliorer les propriétés de l'argile de départ. En effet, la valeur maximale de la capacité d'échange cationique et la surface totale a été obtenue pour l'argile purifiée AMP, ainsi on note une élimination d'une quantité importante d'impuretés.

II.6.3. Traitement alcalin et acide

II.6.3.1. Traitement alcalin

L'échange au sodium consiste à faire disperser des cations Na⁺ dans l'espace interfoliaire afin de rendre l'argile homoionique.

Mode opératoire

Une fois l'argile est sédimentée, traitée par HCl et H_2O_2 , elle est échangée par du sodium selon le protocole suivant :

On disperse 5 gr d'argile dans 11itre de NaCl à 0,5M. L'ensemble est mis sous reflux (70-80°C) et sous agitation durant 4 heures. On répète l'opération quatre fois après avoir effectué un lavage à l'eau distillée chaude afin d'éliminer les chlorures. L'argile récupérée par centrifugation est séchée puis broyée et désignée par AMP-Na⁺.

II.6.3.2.Traitement acide

On a procédé à un traitement de AMP par l'acide sulfurique (H_2SO_4) à deux concentrations (10%- 20%).

Mode opératoire

Dans un ballon tricol d'un litre muni d'un réfrigérant on introduit 4gr de AMP broyé et séché à 100 °C et 400ml d'H₂SO₄ respectivement à 10% et 20%. La suspension est maintenue sous agitation durant 4heures à 80 °C. Le produit ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à la disparition des sulfates (test au chlorure de baryum). Enfin l'échantillon traité est séché à température ambiante et broyé finement. Nous les désignerons respectivement par AMP-H⁺ 10%, AMP-H⁺ 20%.

II.6.3.3. Mesure de la surface totale

Les résultats des différentes surfaces totales de nos matériaux argileux sont portés sur le *tableau (II.4)*

Echantillons	AMP-Na ⁺	AMP-H ⁺ (10%)	AMP-H ⁺ (20%)
ST (m ² /g)	309.23	348.19	373 .45

Tableau (II.4): Mesure de surface total ST des échantillons argileux

L'échantillon AMPH⁺-(20%) présente la plus grande surface totale importante par rapport aux autres, ceci est du d'une part, à la séparation des carbonates sensibles à l'attaque acide et d'autre part à l'effet du traitement sur le réseau de l'échantillon argileux, provoquant la destruction légère des sites octaédriques d'Aluminium.

II.6.4. Discussion

Les procédés de purification et de traitement ont permis d'éliminer le quartz, la calcite et la dolomite ce qui implique l'existence d'une grande proportion de la phase argileuse qui contient essentiellement la Montmorillonite.

L'argile purifiée et acidifiée à 10% et 20% présente une surface totale plus élevée que celle de AMP, et de AMP-Na⁺, cette différence s'explique par l'élimination d'une quantité du quartz au cours de la purification.

Par ailleurs, on note que l'argile acidifiée à 10% possède une structure assez ordonnée par rapport à celle de 20%. Alors, les traitements effectués sur l'argile naturelle de Maghnia ont permis d'éliminer des impuretés d'une part et d'autre part d'augmenter la surface spécifique.

Généralement, le traitement acide dans des conditions douces provoque l'augmentation de la surface totale, du fait que la surface spécifique croit d'une part et le développement de la mésoporosité. Ceci s'explique par le fait que les protons H⁺ remplacent les cations interfoliaires (les cations échangeables).

II.7. Intercalation des matériaux préparés par les espèces de titane

Comme nous avons décrit précédemment, la préparation des argiles pontées consiste en premier lieu à disperser une certaine quantité d'argile dans l'eau pour permettre l'hydratation sur les faces internes et externes des feuillets, puis cette suspension argileuse est mise en contact avec l'espèce cationique intercalaire. L'intercalation est suivie par la calcination qui donne par déshydroxylation des structures pontées, rigides. Lors de l'intercalation, l'espèce cationique diffuse dans l'espace intercalaire.

Durant la calcination, le complexe se décomposera pour former des ponts par déshydratation et déshydroxylation. On sait que le pontage d'une façon générale dépend de la nature et de la source de l'espèce intercalaire ^[52].

Nous avons utilisé deux sources différentes de Titane :

- Isopropoxyde de Titane «Ti(OC₃H₇)₄»

- Chlorure de Titane «TiCl₄»

II.7.1. Préparation de la solution d'intercalation

II.7.1.1. Solution d'intercalation (TiCl₄/HCl)

Mode opératoire

La solution d'intercalation est préparée en ajoutant goutte à goutte le tétrachlorure de titane TiCl₄ pur sur une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations [HCl]= (3M; 4M; 6M) sous agitation constante durant 2 heures. A ce mélange, on ajoute de l'eau distillée pour avoir une concentration finale en titane de 0,82M et en acide chlorhydrique de 0,2M selon le rapport R (Ti/H⁺)= (2; 2,5; 3) et avec (Ti/Arg) = 5mEq/gr.

II.7.1.2. Solution d'intercalation (Ti(OC₃H₇)₄/HCl)

Mode opératoire

On mélange sous agitation à température ambiante un volume de $Ti(OC_3H_7)_4$ et un volume d'acide chlorhydrique à différentes concentrations [HCl]= (3M ; 4M ; 6M), selon le rapport R (Ti/H⁺)= (2; 2,5; 3). Le mélange est maintenu sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution transparente.

II.7.2. Intercalation des échantillons

Mode opératoire

On disperse une masse d'argile dans un volume d'eau distillée sous agitation constante durant une heure. Tout en maintenant l'agitation, on y ajoute goutte à goutte la Solution d'intercalation (TiC1₄/HC1) ou (Ti(OC₃H₇)₄/HCl) fraîchement préparée à la suspension argileuse selon le rapport R (Ti/H⁺)= (2 ; 2,5 ; 3) et avec le rapport (Ti/argile)=5mmole/g.
Après ajout de la solution d'intercalation, l'ensemble est abandonné sous agitation durant 17 heures à température ambiante. Les échantillons ainsi préparés sont filtrés, lavés et séchés sous la forme d'un film à température ambiante puis broyée.

II.7.3. Résultats expérimentaux

II.7.3.1. Etude de la variation du pH

Les valeurs du pH des suspensions obtenues à l'issu de chaque étape d'intercalation sont indiquées sur les *tableaux (II:5; 6)* pour les matériaux argileux AMN-(TiC1₄/HCl) et AMN-(Ti(OC₃H₇)₄/HCl).

	Après 02 heures d'agitation [AMN + (TiC14/HCl)]			Après 17 heures d'agitation [AMN + (TiC14/HCl)]		
R=H ⁺ /Ti	[HCl]				[HCl]	
	<i>3M</i>	<i>4M</i>	6M	<i>3M</i>	<i>4M</i>	6M
2	1,95	1,46	1,26	1,55	1,23	1,11
2,5	1,88	1,43	1,19	1,54	1,18	1,09
3	1,69	1 ,22	1,13	1,42	1,07	0,96

Tableau (II.5) : Variation du pH en fonction du temps d'intercalation de AMN-(TiCl₄)

<u>Tableau (II.6)</u>: Variation du pH en fonction du temps d'intercalation de AMN- $(Ti(OC_3H_7)_4)$

	Après [AMN	02 heures / + (Ti(OC	s d'agitation [3H7)4/HCl)]	I'agitationAprès 17 heures d'agitat H_7 $[AMN + (Ti(OC_3H_7)_4/He)]$		
R=H ⁺ /Ti	[HCl]			[HCl]		
	<i>3M</i>	<i>4M</i>	6M	<i>3M</i>	<i>4M</i>	6M
2	2,16	1,85	1,55	1,89	1,69	1,22
2,5	1,94	1,70	1,39	1,71	1,53	1,18
3	1,86	1,63	1,25	1,62	1,40	1,14

Dans les *tableaux* (**II**:5;6), on constate que les valeurs du pH des échantillons intercalés aux espèces de titane (TiC1₄, Ti(OC₃H₇)₄) préparés à base de AMN, montre que le milieu est acide avec une variation de pH (2,16; 1,13) après 02h et de 1,89 à 0,96

après 17h d'agitation. On remarque aussi que AMN-($TiC1_4/HCl$) présente un caractère plus acide que AMN- $Ti(OC_3H_7)_4/HCl$), ceci est du au caractère acide des chlorures.

II.7.3.2. Etude par diffraction RX

La réaction d'intercalation est caractérisée par l'évolution de la raie (001) directement lié à la distance inter foliaire.

Les différents diffractogramme des rayons X des échantillons intercalés aux espèces {TiC1₄, Ti(OC₃H₇)₄} selon le rapport R (H⁺/Ti) = (2; 2,5 et 3) et avec [HCl]= (3; 4 et 6) sont représentés sur les Annexes. A titre d'exemple, on présente quelques spectres (figures: II.13; 14).

Les résultats des distances inter réticulaires des échantillons intercalés aux espèces de titane sont donnés sur le *tableau (II.7)*



<u>Figure (II.13)</u>: Diffractogramme DRX de AMN-(TiC1₄) avec R=3; C=4N



<u>Figure (II.14)</u>: Diffractogramme DRX de AMN-Ti(OC_3H_7)₄ avec R=2,5; C=3N

D'après les valeurs du *tableau (II.7)* on note une évolution des raies (001) en fonction du rapport R (H⁺/Ti) et C (HCl) des échantillons intercalés {AMN-Ti(OC₃H₇)₄}.

Cette variation est due à la présence des poly cations du titane, suite à leurs insertions dans l'espace inter foliaire. On remarque aussi que les raies des plans (001) diminuent d'intensité et s'élargissent, quelque soit la source de titane. Ces phénomènes sont dus à la délamination des feuillets argileux et en comparant l'évolution de cette distance par rapport aux différents matériaux intercalés.

Par ailleurs, on constate la présence des plans (060), ce qui confirme la désorganisation des feuillets (001) et non la destruction de la structure.

Echantillons Paramètres		AMN-(Ti	C1₄/HCl)	AMN-(Ti(OC ₃ H ₇) ₄ /HCl)	
$R(H^+/Ti)$	C (HCl)	$d_{001}\left(A ight)$	$d_{060}\left(A ight)$	$d_{001}(A)$	$d_{060}\left(A ight)$
	3	Plan désorganisé	1,552	15.106	
2	4			17.886	
	6			17.681	1,539

Tableau (II.7) Distances inter réticulaires des échantillons intercalés

	3			22.509	1,494
25	4			17.164	1,601
2,0	6			15.988	
	3		1,495		
3	3 4	 17.966	1,495 1,391	 17.964	

D'une façon générale on observe un désordre au niveau des plans (001), ceci ne peut être expliqué que par la compétition et la taille des espèces cationiques d'insertion.

II.7.4. Détermination de la surface totale par le Bleu de Méthylène

II.7.4.1. Surface totale des échantillons intercalés

Selon le paragraphe (II.3), on a mesuré les surfaces totales des différents matériaux préparés. Les résultats sont donnés sur le *tableau (II.8)*

Ec Paramètre	chantillons	AMN-TiCl4	AMN-Ti(OC ₃ H ₇) ₄
$R(H^+/Ti)$	C [HCl]	ST	(m^2/g)
	3	230.23	305.58
2	4	376.74	293.02
	6	284.65	439.53
	3	234.42	389.3
2,5	4	355.81	327.9
	6	251.16	326.51
	3	244.18	347.44
3	4	301.39	329.16
	6	280.46	439.95

Tableau (II.8) : Surface Totale des matériaux intercalés (AMN-TiCl₄), (AMN-Ti(OC₃H₇)₄)

L'argile de départ AMN présentait initialement une surface totale de l'ordre de 224,75 (m²/g), l'évolution de cette dernière après insertion des espèces de titane {TiCl₄, Ti(OC₃H₇)₄} et dus à la libération des sites provoquée par le remplacement des cations échangeables par les espèces de titane.

La réaction d'intercalation est bien mise en évidence par une augmentation de la surface totale. Toutefois ces surfaces dépendent du {R (H^+/Ti) et C [HCl]}.

II.7.4.2. Surface totale des échantillons pontés

II.7.4.2.1. Traitement thermique

La calcination a été effectuée à partir des échantillons intercalés, sous forme de poudre, répandue en lit mince dans une nacelle en porcelaine selon le programme donné sur la *figure (II.15)*



Figure (II.15): Programme de calcination

Les résultats de la Surface totale des échantillons pontés sont représentés sur le *tableau (II.9)*

Echantillons Paramètre		AMN-TiCl ₄		$AMN-Ti(OC_3H_7)_4$	
$R(H^+/Ti)$	C (HCl)	200°C	400°C	200°C	400°C
	3	-	-	288.83	343.25
	4	389.3	426.79	-	-
2	6	242.79	-	-	-
	3	-	-	401.86	647.9
25	4	364.18	393.84	644.64	403.25
2,5	6	267.90	-	-	-
	3	409.3	476.97	376.74	-
	4	430.69	642.60	576.32	619.89
3	6	301.39	-	314.89	464.41

<u>Tableau (II.9)</u> : Surface totale des matériaux pontés à 200 C et 400 C

D'après les résultats des différents matériaux argileux résumés sur le *tableau (II.9)* ci-dessus, on note que la surface totale est en fonction du rapport R (H⁺/Ti), C ([HCl]) et la température de calcination (200° C, 400° C). On constate que par exemple, pour le matériau (AMN-TiCl₄), une concentration C=4M et un rapport R=3 on a obtenu respectivement une surface totale de 642.60 m²/g, de 430.69m²/g après pontage à 400 °C et 200 °C. Le matériau {AMN-Ti(OC₃H₇)₄}, présente une surface totale importante, ce qui met en évidence l'influence de la source de titane sur le pontage de l'argile.

D'une façon générale, les résultats de la surface totale de nos échantillons, nous ont permis de sélectionner pour la suite de notre étude les échantillons suivants:

- AMN-Ti(OC₃H₇)₄, le rapport (R=2,5 et 3) et la concentration [HCl]= (4M, 3M).
- AMN-TiCl₄, un rapport (R=3) et (C=4M)}.

II.8. Application à l'Argile purifiée

Notre choix s'est porté sur les échantillons suivants :

- AMPH⁺ (10%)-TiCl₄
- AMPNa⁺-Ti (OC₃H₇)₄
- $AMPH^+$ (20%)-Ti (OC₃H₇)₄
- R (Ti/H⁺)= (2,5 et 3)
- [HCl]=(4M, 3M)
- Température de calcination 400 °C

II.8.1. Caractérisation des échantillons préparés

II.8.1.2. Mesure du pH de la suspension argileuse

Les pH des suspensions argileuses pontés à 400 °C sont mesurés et reportés sur le *tableau (II.10)*

	Paran		
Suspension Argileuse	$R(Ti/H^+)$	C[HCl]	pН
AMPNa ⁺ - Ti (OC ₃ H ₇) ₄	3	414	5,19
AMPH ⁺ (10%)-TiCl ₄		4101	4,42
AMPH ⁺ (20%)-Ti (OC ₃ H ₇) ₄	2,5	3M	3,06

<u>Tableau (II.10</u>): pH de la suspension Argileuse pontés à 400[•]C

Selon les résultats cités ci-dessus (*tableau II:10*), on constate que les valeurs du pH des suspensions argileuses préparés à base de AMP, est acide avec une variation de pH (3,06-5,19). On note aussi que AMPH⁺ (20%)-Ti (OC₃H₇)₄ présente un caractère plus acide (3,06) que AMPNa⁺-Ti (OC₃H₇)₄/HCl) (5,19) et AMPH⁺ (10%)-TiCl₄ (4,42), ceci est du à l'environnement du titane, c'est-à-dire une source minérale plus acide qu'une source organique.

II.8.1.3. Mesure de la surface totale

Les surfaces spécifiques totales de nos échantillons argileux pontés à 400 °C sont résumées sur le *tableau (II.11)*

Echantillons	AMPNa ⁺ -	AMPH ⁺ (10%)-	AMPH ⁺ (20%)-
	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	TiCl ₄	Ti(OC ₃ H ₇) ₄
$ST(m^2/g)$	322.75	391.22	412 .62

Tableau (II.11): Mesure de surface totale des échantillons argileux pontés à 400 C

L'argile de départ AMP (argile de Maghnia purifiée) avait une surface de l'ordre de 287.45 m/g, l'évolution de cette dernière après insertion des espèces ($Ti(OC_3H_7)_4$, $TiCl_4$).

On remarque que l'échantillon AMPH⁺ (20%)-Ti(OC₃H₇)₄ présente la surface la plus importante 412,62(m²/g) par rapport aux autres, ceci est du d'une part au traitement acide et d'autre part à la source de titane ^[52]

La diffraction des rayons X et les données texturales indiquent clairement qu'un nouveau type d'argiles intercalées par des espèces de Titane est obtenu par réaction du matériau argileux avec des solutions de titane de source minérale et organique, préparées selon des concentrations d'HCl et des rapports (Titan/HCl) différents.

Nos matériaux présentent une structure désorganisée des plans (001), ceci est dû à la distribution en taille des espèces intercalaires et / où les empilements des couches du matériau ne sont pas réguliers. L'évolution de la surface totale montre qu'effectivement nos échantillons ont été intercalés.

Cette partie nous a permis d'étudier l'influence de la préparation sur l'intercalation de titane préparé différemment.

Chapitre III Adsorption du Phénol et du Noir Rémazol sur l'argile de Maghnia Modifiée

III.1. Introduction

Depuis quelques années, de nombreuses études ^[4] ont démontré la présence croissante de polluants organiques dans les eaux de surface et souterraine.

Ces composés, que ce soit des aromatiques, des antibiotiques, des herbicides etc., résistent aux procédés de traitements qui reviennent onéreux. Il est nécessaire de développer un traitement moins coûteux, capable d'éliminer ces espèces présentes même à de très faibles concentrations.

En ce qui concerne notre travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du *phénol* et du *Noir Rémazol* sur certains matériaux argileux préparés précédemment (*Chapitre II.7*)

III.2. Propriétés physicochimiques des polluants et des minéraux argileux **III.2.1.** Propriétés physicochimiques des polluants

Quelques caractéristiques physiques et chimiques des polluants étudiés sont rassemblées sur le *tableau (III.1)* suivant:

Propriétés physico-chimiques	Noir Rémazol	phénol			
Formule moléculaire brute Masse moléculaire Solubilité dans l'eau	C ₂₆ H ₂₁ Na₄N₅O ₁₉ S ₆ 991,88 g·mol ^{−1} 160 g·l ^{−1} à 20°C	C ₆ H ₆ O 94,11 g∙mol ⁻¹ 67 g∙l ⁻¹ à 20°C			

Tableau (III.1): Caractéristiques physiques et chimiques du phénol et du Noir Rémazol

III.2.2. Propriétés texturales des Minéraux argileux

Les échantillons choisis sont : (AMN-TiCl₄) et AMN-Ti(OC₃H₇)₄ intercalés, et pontés à 200°C selon le rapport R (Ti/H+)= (2 ; 2,5 et 3), et la concentration [HCl]= (3M, 4M, 6M). Leurs propriétés sont résumées sur le *tableau* (*II:9,10*) (*Chapitre II.7.4:1; 2*)

III.3. Adsorption du phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux argileux préparés

III.3.1. Préparation des solutions

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise pour chaque polluant que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin d'élaborer la courbe d'étalonnage. L'étude a porté sur l'adsorption des solutions synthétiques diluées de molécules simples aromatiques comme le phénol et le Noir Remazol.

La solution aqueuse du Noir Rémazol et du phénol est préparée respectivement à partir d'une solution de concentration égale à 38 mg/1 et 50 mg/1.

III.3.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) III.3.1.2.1. Spectroscopie d'absorption UV Visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

III.3.1.2.2. Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration (C) contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur (I) (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.^[112]

La loi de Beer Lambert permet de définir deux grandeurs: *Transmitance (T) exprimée en %:*

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_0} = e^{-\epsilon \mathbf{I}\mathbf{C}}$$

Absorbance A:

$$A = Log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.1.C$$

Avec:

 I_0 : intensité du faisceau incident,

- I : intensité du faisceau émergeant de la solution,
- ε: Coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm),
- l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),
- C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière, elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de *Beer-Lambert* n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage A = f(C).

Le type d'appareil utilisé est : SHMADZU EUROPA GMBH (UV-1201)

Mode opératoire

Un balayage sur un intervalle allant de 280 à 780 nm à été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une cuve de 1 cm de largeur a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance, (λ_{max}) pour une solution du colorant Noir Rémazol (NR) à une concentration de 38 mg/1 à un pH de 6.5 et un autre balayage pour le phénol de 220 à 400 nm à une concentration de 50 mg/1 à un pH de 5,9. Les résultats sont reportés sur la *figure (III:1; 2)*



Figure (III.1): Spectre d'absorption du Noir Rémazol en solution aqueuse



Figure (III.2): Spectre d'absorption du phénol en solution aqueuse

D'après le spectre d'absorption, on note une longueur d'onde maximale du colorant Noir Rémazol est de *660 nm* et celle du phénol est de *270 nm*.

III.3.1.3. Etablissement la courbe d'étalonnage

Les solutions allant de 10 à 38 mg/1 ont été suivies par la mesure d'absorbance à 660 nm pour le colorant Noir Rémazol et à 270 nm pour le phénol, dans un intervalle de concentrations de 5 mg/1 à 50 mg/l. Les graphes de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés sur les *figures (III:3; 4)* suivante:



Figure (III.3): Courbe d'étalonnage du Noir Rémazol



Figure (III.4): courbe d'étalonnage du phénol

La relation entre les concentrations et les absorbances suit une linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2=0.996$ pour le Noir Rémazol et $R^2=0.991$ pour le phénol.

III.4. Cinétique d'adsorption du phénol

Mode opératoire

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Pour étudier les cinétiques d'adsorption des adsorbats à 20°C, un volume de 375ml de solution de phénol à une concentration initiale de 50mg/1 est mis en contact, au temps t = 0, avec une quantité de 50 mg des échantillons argileux intercalés par les espèces de titane préparés précédemment (*Chapitre II.7*). Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par minute.

Pour déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps, la suspension est centrifugée pendant 10 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par le spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde déjà déterminée (λ_{max} =270 nm). Les résultats sont donnés sur les *figures (III : 5; 6)*



Figure (III.5) : Cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} intercalés

La *figure (III.5)* montre que la cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons intercalés par le polymère de titane {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC_3H_7)₄} avec les concentrations de [HCl]= (3M ; 4M ; 6M) et les rapports Ti/H⁺= (2 ; 2,5 ; 3) est rapide et une quantité importante de phénol est adsorbée, puis le palier de saturation est atteint, ce qui traduit l'équilibre.

Dans le cas de l'échantillon AMN-Ti(OC_3H_7)₄ (rapport: Ti/ H^+ = (2 ; 2,5 ; 3), [HCl]= 6M), on note une grande quantité de phénol adsorbée de 17 à 20 mg/g. Ceci est du aux propriétés texturales de ce matériau. Ce qui constitue une étroite relation entre l'adsorption et la structure de l'adsorbant d'une part et d'autre part la source de titane.

On note aussi que les différentes courbes obtenues montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 15 à 20 minutes de contact.

Le *tableau (III.2)* regroupe les quantités adsorbées du phénol sur les échantillons intercalés.

Echantillons Paramètres		AMN-(Tit	C14/HCl)	AMN-(Ti(OC ₃ H ₇)4/HCl)	
$R(H^+/Ti)$	C (HCl)	$Q_m(mg/g)$	t (min)	$Q_m(mg/g)$	t (min)
	3	12.62	60	16.73	30
2	4	10.22	60	10.12	90
	6	8.35	30	17.28	60
	3	13.83	60	14.93	30
2,5	4	7.79	60	12.51	90
	6	13.11	30	20.09	60
	3	13.84	60	14.86	30
3	4	10.17	60	14.82	90
5	6	14.92	20	17.63	60

Tableau (III.2): Quantités adsorbées du	phénol sur les échantillons intercalés
---	--

Par ailleurs, cette même cinétique a été réalisée sur ces matériaux pontés à 200°C dont les résultats sont représentés sur la *figure (III.6)*



Figure (III.6): Cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} pontés à 200°C

La *figure (III.6)* montre que la quantité du phénol adsorbé sur les échantillons $\{AMN-TiCl_4 \text{ et } AMN-Ti(OC_3H_7)_4\}$ pontés à 200°C est plus élevée à celle obtenue dans le cas de l'adsorption du phénol sur les échantillons intercalés, ce qui montre que l'augmentation de la quantité adsorbée est due au traitement thermique à 200°C.

On note aussi que l'échantillon AMN-(TiC1₄/HCl) (rapport:Ti / H⁺= (2 ; 2,5 ; 3), [HCl]= 3M), présente une quantité élevé de phénol adsorbée de l'ordre de 33mg/g. Cette même quantité est observée pour l'échantillon AMN-(Ti(OC₃H₇)₄/HCl) du rapport:(Ti/H⁺)= (2 ; 2,5 ; 3), et de la [HCl]= 4M, Ceci est du aux propriétés texturales de ces matériaux.

Le *tableau (III.3)* regroupe les quantités adsorbées du phénol sur les échantillons pontés à 200°C.

Echantillons Paramètres		AMN-(TiC14/HCl)		AMN-(Ti(OC ₃ H ₇)4/HCl)			
			200°C				
$R(H^+/Ti)$	C (HCl)	$Q_m(mg/g)$	$Q_m(mg/g)$ $t(min)$ $Q_m(mg/g)$ $t(min)$				
	3	33.15	60	28.75	60		
2	4	18.83	120	33.82	180		
	6	28.19	90	32.11	60		
	3	32.17	100	23.69	60		
2,5	4	23.52	100	31.93	180		
	6	27.63	90	23.15	60		
	3	31.76	60	26.34	60		
3	4	23.11	120	28.13	180		
	6	29.87	90	20.19	60		

 Tableau (III.3): Quantités adsorbées du phénol sur les échantillons pontés à 200°C

III.5. Isotherme d'adsorption du phénol

Mode opératoire

Toutes les manipulations d'adsorption du phénol ont été menées dans un bêcher de 250 ml sous agitation à la température ambiante [20-25°C].

On introduit dans le bêcher, 250m1 du phénol de concentration 50 mg/1 et les matériaux préparés. Des prélèvements toutes les 15mn pour la mesure du pH, les échantillons sont filtrés pour mesurer l'absorbance sur spectromètre UV-Visible.

Les *figures (III:7; 8)* représentent respectivement les isothermes d'adsorption du phénol sur les échantillons AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC_3H_7)₄ intercalés et pontés à 200°C.



Figure (III.7): Isotherme d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} intercalés



Figure (III.8) : Isotherme d'adsorption du phénol sur les échantillons {AMN-TiCl₄ et AMN-Ti(OC₃H₇)₄} pontés à 200 °C

D'après la classification de *Giles* et *Col*^[70], les isothermes représentés sur les figures (III:14; 15) de l'adsorption du phénol sur les échantillons intercalés et pontés à 200°C sont des isothermes de type L.

Ce type exprime l'augmentation de la quantité adsorbée du phénol en fonction des rapports (H^+/Ti) et les concentrations [HCl] d'une part et d'autre part, il traduit que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement favorise l'occupation des sites d'adsorption.

III.6. Application aux échantillons épurés et pontés

On rappelle sur le tableau (II.4), certaines caractérisations des échantillons préparés à partir de l'argile épurée et pontés à 400°C (*Chapitre II: 8.1.4*)

Tableau (III.4): Mesure de surface totale ST des échantillons argileux pontés à 400 °C

Echantillons	AMPNa ⁺ -	AMPH ⁺ (10%)-	AMPH ⁺ (20%)-	
	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	TiCl ₄	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	
$ST(m^2/g)$	322.75	391.22	412 .62	

III.6.1. Adsorption des polluants sur les échantillons épurés et pontés

Dans la suite de cette partie, les échantillons utilisés dans le test d'adsorption du phénol et du Noir Rémazol sont nommés comme c'est indiqué sur le *tableau (III.5)* suivant:

Polluants Noir Rémazol (10mg/l) Phénol (50mg/l) **Echantillons** $R(Ti/H^+)$ C(HCl) $T(^{\bullet}C)$ 0.5gr AMPNa⁺-Ti(OC₃H₇)₄ *C1* 3 **4M** 400°C *C2* 0.5gr AMPH⁺ (10%)-TiCl₄ 0.5gr AMPH⁺ (20%)-Ti(OC₃H₇)₄ *C3* 2,5 **3M**

Tableau (III.5): Adsorption du phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400 °C

Toutes les manipulations d'adsorption du phénol et du Noir Rémazol ont été menées dans un bêcher de 250 ml sous agitation à la température ambiante.

III.6.2. Adsorption du phénol

En se basant sur l'adsorption du phénol sur les matériaux préparés à partir de C1, C2, C3, nous avons choisi une concentration de 50 mg/1 et un pH=10. Des prélèvements toutes les 20mn ont été effectués afin de voir le comportement de nos matériaux vis-à-vis du phénol, en se basant sur les mesures de pH. Après centrifugation des prélèvements, les solutions surnageantes sont dosées par UV Visible à λ = 270nm. Les résultats sont reportés sur la *figure (III.9)*



Figure (III.9): Variation pH du phénol

On constate que le pH de la solution surnageante c'est-à-dire après adsorption du phénol sur C1, C2, C3 décroît très lentement jusqu'au pH proche de 8.

Par ailleurs on a mesuré l'absorbance de nos prélèvements décrits ci-dessus dont les résultats sont donnés sur la *figure (III.10)*



Figure (III.10): Variation de l'absorbance du phénol

On observe la stabilité de l'absorbance après 360 mn et une décroissance rapide du matériau C3 qui atteint le zéro à partir de 240 mn. Alors, il en résulte que le matériau C3, est plus rapide que les matériaux C1 et C2.

III.6.2.1. Isotherme d'adsorption du Phénol

Nous avons utilisé les matériaux [C1:{AMPNa⁺-Ti(OC₃H₇)₄}, C2: {AMPH⁺(10%)-TiCl₄}, C3: {AMPH⁺(20%)-Ti(OC₃H₇)₄}] pontés à 400°C.

Mode opératoire

Pour étudier les isothermes d'adsorption des adsorbats à 20°C, un volume de 375ml de solution du phénol à une concentration initiale de 50mg/1 est mis en contact, au temps t = 0, avec une quantité de 0.5 g des échantillons argileux (C1, C2 et C3) pontés à 400°C. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution. La vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par minute, et avec un temps de contact de 15min.

Pour déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps, la suspension est centrifugée pendant 10 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde déjà déterminée (λ_{max} =270 nm). Les résultats sont donnés sur la *figure (III.11)*



Figure (III.11): Isotherme d'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400 ^{0}C

Les courbes des isothermes d'adsorption représentées sur la *figure (III.11)* sont des isothermes de type L (isotherme de Langmuir). C'est-à-dire, l'isotherme de Langmuir indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. L'intérêt de cette isotherme est de décrire l'adsorption avec des concentrations du soluté très faibles ^[70].

On note aussi que la quantité fixée du phénol sur le matériau C3 (38.19 mg/g) est plus élevée que celle fixée sur les matériaux C1 (23.15 mg/g) et C2 (26.84 mg/g).

III.6.2.2. Modélisation de l'adsorption du phénol

L'application des modèles de Freundlich et de Langmuir sur les isothermes obtenues permet de définir le mécanisme d'interaction polluant/matériau. Les données de sorption du phénol sur les matériaux sont traitées suivant les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich.

III.6.2.2.1. Modèle de Freundlich

En rappelle que le modèle de Freundlich est selon la relation suivante $(Q_e = K_f C_e^{1/n})^{[72]}$. En traçant $log(Q_e)$ en fonction de $log(C_e)$, on obtient les courbes représentées sur la *figure (III.12)*



Figure (III.12): Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400°C

III.6.2.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est exprimé par la relation suivante :

 $(1/Q_e) = [(1/Q_e K_L) (1/C_e) + (1/Q_e)]^{[71]}$. En traçant $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ on obtient les courbes données sur la *figure (III.13)*



Figure (III.13): Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400 °C

Le *tableau (III.6*), ci-dessous rassemble le cœfficient de régression et les constantes (K_f) et (1/n) de Freundlich, (K_L) de Langmuir.

Matériaux	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
étudiés	$Q_m(mg/g)$	K _L	R^2	1/n	K _f	R^2
СІ	27.92	0.25	0,983	0,1006	40.691	0,986
<i>C2</i>	36.35	0,667	0,976	0,4108	43,32	0,987
СЗ	42,17	0,849	0,996	0,4830	45,19	0,987

Tableau (III.6): Constantes (K_f) et (1/n) de Freundlich, (K_L) de Langmuir, pour le Phénol adsorbé sur les matériaux pontés à $400^{\circ}C$

Le *tableau (III.6)* montre que le tracé des isothermes de fixation selon les deux modèles nous a donné des résultats convenables, avec des coefficients de régression (\mathbf{R}^2) très proches de 1, indiquant une bonne adéquation.

D'après les valeurs de régression (\mathbf{R}^2), le modèle le plus vérifié est celui de Freundlich pour les matériaux C1, C2 (coefficient de régression linéaire de l'isotherme de Freundlich est supérieur à celle de l'isotherme de Langmuir), et pour le matériau C3, l'adsorption est régie par le modèle de Langmuir (coefficients de régression linéaire de l'isotherme de Langmuir est supérieur à celle de l'isotherme de Freundlich).

La valeur de la constate (K) pour les matériaux (C2, C3) est supérieure à celle du matériau (C1), ceci peut être expliqué par le taux de phénol fixé sur ces matériaux.

III.6.2.3. Ordre de la réaction

III.6.2.3.1. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre

En appliquant l'équation du pseudo premier ordre $[log (Q_e-Q_t) = log Q_e - k_1 t]^{[74]}$ pour décrire la réaction, le tracé de $log (Q_e-Q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente (k_I) et d'ordonnée à l'origine $log(Q_e)$ (*figure (III.14*)

Les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_I) , la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre (Q_e) , et le coefficient de corrélation (R_I^2) sont regroupées sur le *tableau (III.7)*



Figure (III.14): Cinétique du pseudo premier ordre pour la fixation du phénol sur les matériaux pontés à 400 °C

III.6.2.3.2. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre

En appliquant l'équation du pseudo second ordre $[(t/Q_t) = (1/K_e Q_e^2) + (t/Q_e)]^{[75]}$, pour décrire la réaction, le tracé de (t/Q_t) en fonction du temps (t) donne une droite de pente $(1/Q_e)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/K_e Q_e^2)$ figure (III.15)

Les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_2) , la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre (Q_e) , et le coefficient de corrélation (R_2^2) sont regroupées sur le *tableau (III.7)*



Figure (III.15): Cinétique du pseudo second ordre pour la fixation du phénol sur les matériaux pontés à 400 °C

Le *tableau (III.7*), ci-dessous rassemble les constantes (*K*) et les coefficients de corrélation (\mathbb{R}^2) de la réaction 1^{ère} et 2^{éme} ordre.

Modèle du pseudo 1 ^{ère} ordre				Modèle du pseudo 2 ^{éme} ordre				
	Qe (µmol/g)	Qt (µmol/g)	$\begin{array}{c} K_{I} \\ (min^{-1}) \end{array}$	R_1^2	Qe (µmol/g)	Qt (µmol/g)	$\begin{array}{c} K_2 \\ (min^{-1}) \end{array}$	R_2^2
C1	11,54	1,80	0,023	0,9566	11,54	10.93	0.21	0.9818
<i>C</i> 2	14,92	1,94	0,049	0,9364	14,92	13.33	0.32	0.9796
СЗ	17.74	2.35	0.06	0,9536	17.74	16.31	0.10	0.9893

Tableau (III.7): Modèle du pseudo 1^{er} et 2^{eme} ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du « Phénol » sur les matériaux pontés à 400°C

Bien que les facteurs de corrélation des équations du modèle pseudo 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption du phénol sur les matériaux pontés dépassent le 0.9364, notre cinétique ne peut être décrite par le modèle de pseudo 1^{er} ordre puisque les constantes de vitesses ne sont pas indépendantes de la concentration initiale. De plus, les quantités du Phénol fixées sur les matériaux (C1, C2, C3) calculées par ce modèle ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement. Un second modèle sera donc testé, c'est celui du pseudo second ordre.

Le modèle du pseudo second ordre semble bien s'appliqué pour les cinétiques d'adsorption du phénol sur les matériaux étudiés. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.979 et il y a une bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Par ailleurs, on remarque que l'augmentation des valeurs des constantes (K_2), des coefficients de corrélation (R_2^2) reste supérieure à celles obtenus lors de l'application du modèle cinétique du 1^{er} ordre.

Donc le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du phénol sur les matériaux étudiés par rapport au modèle du premier ordre.

III.6.3. Adsorption du Noir Rémazol

En se basant sur l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux préparés à partir de C1, C2, C3, nous avons choisi une concentration de 10 mg/1 et un pH=9.

Des prélèvements toutes les 20 mn ont été effectués afin de voir le comportement de nos matériaux vis-à-vis du Noir Rémazol en se basant sur les mesures de pH.

Après centrifugation des prélèvements sont effectués, les solutions surnageantes sont dosées par UV Visible à λ = 660nm. Les résultats sont reportés sur la *figure (III.16)*



Figure (III.16): Variation du pH du Noir Rémazol

D'après le graphe, on observe une décroissance du pH pour les matériaux C1, C2 et C3 et un milieu basique.

Par ailleurs, on a mesuré l'absorbance de nos prélèvements décrits ci-dessus dont les résultats sont donnés sur la *figure (III.17)*



Figure (III.17): Variation de l'absorbance du Noir Rémazol

On constate que la stabilité de l'absorbance après 300 mn et une décroissance rapide pour les matériaux C1, C2, et C3, atteint le zéro à partir de 240 mn, ce qui explique la décoloration rapide de la solution du Noir Rémazol mise sous les rayonnements ultra violet (UV).

III.6.3.1. Isotherme d'adsorption du colorant Noir Rémazol

Nous avons utilisé les matériaux [C1:{AMPNa⁺-Ti(OC₃H₇)₄}, C2: {AMPH⁺(10%)-TiCl₄}, et C3:{AMPH⁺(20%)-Ti(OC₃H₇)₄}] pontés à 400°C.

Mode opératoire

Pour étudier les isothermes d'adsorption des adsorbats à 20°C, un volume de 375ml de solution du Noir Rémazol à une concentration initiale de 38 mg/1 est mis en contact, au temps t = 0, avec une quantité de 0.5 g des échantillons argileux (C1, C2 et C3) pontés à 400° C. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par minute, et avec un temps de contact de 20min.

Pour déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps, la suspension est centrifugée pendant 10 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde déjà déterminée (λ_{max} =660 nm). Les résultats sont donnés sur la *figure (III.18)*



Figure (III.18): Isotherme d'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400 C

D'après l'isotherme d'adsorption du colorant Noir Rémazol sur les matériaux (C1, C2, C3) (*figure: III.18*), on constate que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente. Ces isothermes sont de type L selon la classification de *Giles* et *al* ^[70]. La comparaison des quantités d'adsorption sur les matériaux pontés et dans l'ordre suivant: C3 (13,83 mg/g) > C2 (13,59 mg/g) > C1 (11,80 mg/g)

En comparant ces résultats à ceux de l'adsorption du Phénol sur ces mêmes matériaux (*figure:III.11*), on note que la quantité adsorbée dans le cas du phénol est plus importante que celle du Noir Rémazol, ceci peut être expliqué par les interactions physicochimiques entre les sites d'adsorption et les polluants et d'autre part, l'encombrement stérique de la molécule du Noir Rémazol.

L'application des modèles de Freundlich et de Langmuir sur les isothermes obtenues permet de définir le mécanisme d'interaction polluant/matériau.

III.6.3.2. Modélisation de l'adsorption du colorant Noir Rémazol III.6.3.2.1. Modèle de Freundlich

En traçant $[log(Q_e)]$ en fonction de $[log(C_e)]$, on obtient les courbes représentées sur la *figure (III.19)*



Figure (III.19) Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400 C

III.6.3.2.2. Modèle de Langmuir

En traçant $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ on obtient les courbes représentées par la *figure (III.20)* correspondant à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.



Figure (III.20) Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400 °C

Le *tableau* (*III.8*), ci-dessous rassemble les constantes (K_f) et (1/n) de Freundlich, (K_L) de Langmuir.

	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
Matériaux	$Q_m (mg/g)$	KL	R^2	1/n	K _f	R^2	
C1	11.80	0.223	0.9813	1,1086	39.21	0.9538	
C2	13.59	0,564	0.9891	1,3407	32,17	0.9666	
СЗ	13,83	0,637	0.9981	1,3726	34,23	0.9624	

Tableau (III.8): Constantes (Kf) et (1/n) de Freundlich, (KL) de Langmuir, pour le NoirRémazol adsorbé sur les matériaux pontés à 400 C

Le *tableau (III.8)* montre que, pour le Noir Rémazol, le modèle le plus vérifié est celui de Langmuir (coefficient de régression linéaire proche de (1). D'après les valeurs de (1/n) de l'isotherme de Freundlich qui sont supérieure s à 1, on peut dire que l'adsorption est défavorable.

III.6.3.3. Ordre de la réaction

III.6.3.3.1. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre

En appliquant l'équation du pseudo premier ordre $[log (Q_e-Q_t)=log Q_e-k_1t]^{[74]}$, pour décrire la réaction, le tracé de $(log(Q_e-Q_t))$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente (k_1) et d'ordonnée à l'origine $(log Q_e)$ (figure:III.21)

Les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_I) , la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre (Q_e) , et le coefficient de corrélation (R_I^2) sont regroupées sur le *tableau (III.7)*



Figure (III.21): Réaction de 1^{er} ordre pour la fixation du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400^oC

III.6.3.3.2. Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

En appliquant l'équation du pseudo second ordre $[(t/Q_t) = (1/K_e Q_e^2) + (t/Q_e)]^{[75]}$, pour décrire la réaction, le tracé de (t/Q_t) en fonction du temps (t) donne une droite de pente $(1/Q_e)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/K_e Q_e^2)$ (*figure: III.22*)

Les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_2) , la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre (Q_e) , et le coefficient de corrélation (R_2^2) sont données sur le *tableau (III.9)*



Figure (III.22) Réaction de 2^{éme} ordre pour la fixation du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C

Tableau (III.9): Modèle du pseudo 1 ^{ère} et 1	2 ^{éme} ordre appliqué aux cinétiques d'adsorption du
«Noir Rémazol » sur	les matériaux pontés à 400 C

Modèle du pseudo 1 ^{er} ordre				Моа	lèle du pseu	do 2 ^{éme} ora	lre	
	q _e (μmol/L)	q _t (µmol/L)	$\frac{K_1}{(min^{-1})}$	R_{I}^{2}	q _e (μmol/L)	q _t (µmol/L)	$\frac{K_2}{(min^{-1})}$	R_2^{2}
C1	01.17	0,008	0,039	0,95960	01.17	01.3	0.34	0.9762
<i>C2</i>	04.62	0.089	0,046	0,9535	04.62	03.93	0.42	0.9822
С3	06.54	0.475	0.077	0,9091	06.54	05.81	0.25	0.9748

Bien que les facteurs de corrélation des équations du modèle pseudo 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux étudiés dépassent le 0.9091, notre cinétique ne peut être décrite par ce modèle puisque les constantes de vitesses ne sont pas indépendantes de la concentration initiale.

De plus, les quantités du Noir Rémazol fixés sur les matériaux (C1, C2, C3) calculées par ce modèle ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement. Un second modèle sera donc testé, c'est celui du pseudo second ordre.

Le modèle du pseudo second ordre semble bien s'appliquer pour les cinétiques d'adsorption du Noir Rémazol sur nos matériaux. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à (0.9748) et il y a une bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales des quantités maximales fixées du Noir Rémazol sur les matériaux étudiés.

Par ailleurs on remarque que l'augmentation des valeurs des constantes (K_2) et des coefficients de corrélation (R_2^2) reste supérieure à ceux obtenus lors de l'application du modèle cinétique du 1^{éme} ordre. Alors le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux étudiés par rapport au modèle du premier ordre.

III.6.4. Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du phénol et du Noir Rémazol

En rappelle que le modèle de diffusion intraparticulaire est exprimée par la relation de *Morris et Weber*^[76], il est représenté par l'équation suivante: ($Q_t = K t^{0.5}$). En traçant (Q_t) en fonction de ($t^{0.5}$), on obtient les courbes représentées sur les *figures* (**III**: 23; 24)



Figure (III.23): Détermination des coefficients de la diffusion intra particuliaire de l'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à 400 °C



Figure (III.24): Détermination des coefficients de la diffusion intra particulières de l'adsorption du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400 °C

Le *tableau (III.10*), ci-dessous, rassemble les coefficients de la diffusion intra particuliaire de l'adsorption du Phénol et du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400° C selon le modèle de *Morris* et *Weber*.

Tableau (III.10): Coefficients de la diffusion intra	particulière de l'adsorption du Phénol et
du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400	C selon le modèle de Morris et Weber

	Phén	ol	Noir Rén	nazol
Coefficients Matériaux	$\frac{K}{(mg^{-1}.min^{0.5})}$	R^2	$\frac{K}{(mg^{-1}.min^{0.5})}$	R^2
<i>C1</i>	0.121	0.973	0.057	0.971
<i>C</i> 2	0.172	0.977	0.082	0.984
СЗ	0.221	0.986	0.108	0.976

D'après les coefficients de corrélations du modèle étudié, on peut dire que l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert des adsorbats à travers la couche limite en solution vers l'espace interfoliaire constituant les matériaux utilisés.
III.6.5. Dégradation photocatalytique des composés organiques par les échantillons épurés et pontés

Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique.^[113]

Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques à l'exception des composés du phénol et du Noir Rémazol.

L'intérêt de cette étude est de déterminer le taux de la dégradation photocatalytique de ces composés organiques par les échantillons épurés et pontés à 400°C.

III.6.5.1. Réacteur photocatalytique utilisé

La dégradation photocatalytique des polluants étudiés a été réalisée dans un réacteur photochimique à immersion de forme cylindrique. Il présente des ouvertures latérales, l'une pour introduire de l'air ou de l'oxygène et une deuxième qui sert à faire des prélèvements. Dans la jaquette thermostatée est logée une lampe UV en position axiale (*figure: III.25*) l'eau servant à éliminer les radiations infrarouges. Le réacteur est initialement chargé avec 500 ml de la solution à traiter. Au cours de l'expérience, le mélange est maintenu sous agitation continue au moyen d'un agitateur magnétique.



Figure (III.25): Schéma du réacteur photocatalytique utilisé

Mode opératoire

Dans un bécher de 500mL, on introduit des solutions du phénol ou du Noir Rémazol de volume égal à 375 ml, de concentration respectivement égale à 50 mg/1et 38 mg/1 en présence de 0,5g/l de matériaux pontés à 400°C (C1, C2, C3). Les mélanges (solutions/matériaux) sont homogénéisés par agitation. L'irradiation des suspensions (solutions/matériaux) est précédée par une étape d'adsorption des composés à traiter sur les matériaux pontés en absence totale de lumière. Cette étape, essentielle pour établir un équilibre (solutions/matériaux), est d'une durée de 30 minutes.

Les irradiations des composés organiques démarrent par la suite, sur une durée allant de 0 à 300 minutes. Des prélèvements d'échantillons sont effectués à intervalles réguliers, centrifugés, puis dosés en UV-visible.

Nous avons suivi le taux de dégradation du phénol et du Noir Rémazol en fonction du temps. Les *figures (III:26; 27)* rapportent les résultats obtenus.



Figure (III.26): Taux de la dégradation photocatalytique du phénol sur les matériaux pontés à 400°C



Figure (III.27) : Taux de la dégradation photocatalytique du Noir Rémazol sur les matériaux pontés à 400°C

Le *tableau (III.11*), ci-dessous rassemble le taux de dégradation photocatalytique des matériaux pontés à 400°C.

Echantillons	Taux de la dégradation photocatalytique en %		
Composés	<i>C1</i>	<i>C</i> 2	С3
phénol	41,47	50,22	51,06
Noir de Rémazol	47,04	53,23	59,13

Tableau (III.11): Taux de dégradation photocatalytique des matériaux pontés à 400 C

Les *figures (III:27, 28)* montrent que le taux de la dégradation photocatalytique des composés organiques (phénol, Noir Rémazol) augmente avec le temps puis apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 180 min pour le phénol et de 240 min pour le Noir Rémazol.

Par ailleurs, les résultats du *tableau (III.11)* montrent que le matériau C3 semble être le meilleur des trois matériaux préparés car il montre un bon taux de la dégradation photocatalytique des composés organiques par rapport aux autres matériaux utilisés C2 C1. Alors on met en évidence la structure de l'argile pontée sur la dégradation photocatalytique.

II.7. Discussion générale

L'étude du phénomène de l'adsorption du Phénol et du colorant Noir Rémazol sur les différents matériaux intercalés par les espèces de titane en fonction des paramètres {Rapport = (Ti/H⁺), C[HCl]}, nous montrent que les cinétiques d'adsorption du phénol sur les échantillons intercalés et pontés à 200°C à base de polymère de titane, montrent que ces matériaux sont de bons adsorbants de polluant en solution aqueuse.

Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés: le rapport (H⁺/Ti)= (2 ; 2,5; et 3) et la concentration [HCl]= (3M ; 4M et 6M). L'évolution des courbes d'élimination du phénol par les échantillons intercalés et pontés à 200°C peuvent être décomposées en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

L'influence de la température calcination sur les cinétiques d'adsorption du phénol par les différents types échantillons pontés, provoque une augmentation dans la capacité d'adsorption du phénol sur les matériaux pontés à l'équilibre ceci est du à la distribution et le nombre de piliers de titane TiO₂ homogène au sein de la structure malgré que certains matériaux montrent une structure délaminée.

Les cinétiques d'adsorption du phénol et du colorant Noir Rémazol sont de même ordre (pseudo second ordre), et le modèle de Langmuir est le plus plausible pour décrire les données expérimentales de l'isotherme.

L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de cinétique d'adsorption du phénol et du Noir Rémazol par le modèle d'intraparticulaire, a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire.

On conclue alors, selon cette étude préliminaire que le matériau C3 { $AMPH^+(20\%)$ -Ti(OC_3H_7)₄} ponté à 400°C selon le rapport de (Ti/ H^+)=2,5 et de C[HCl]= 3M semble être le meilleur des trois matériaux préparés pour l'adsorption et la dégradation photocatalytique du phénol et du Noir de Rémazol.

Conclusion Générale

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux.

Nous avons dans un premier temps, exposé dans ce mémoire les caractérisations géotechniques et physico-chimiques de l'échantillon de départ AMN (Argile de Maghnia) à l'état naturel. Il ressort de ces caractérisations que l'argile de Maghnia est un minéral inter stratifié montmorillonite.

Notre travail a consisté alors à tenter d'intercaler notre matériau à l'état naturel préparé par des espèces de titane à deux différentes structures connues {TiCl₄ et Ti(OC₃H₇)₄} et avec une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations [HCl]= (3M ; 4M et 6M)} selon le rapport R (Ti /H⁺)= (2 ; 2,5; et 3).

Les résultats de caractérisations montrent que les échantillons intercalés et pontés présentent une augmentation de certaines distances inter foliaires et des surfaces totales importantes selon les conditions de préparation, liées essentiellement au rapport R (Ti/H^+) et la concentration [HCl]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une intercalation réalisée selon les paramètres du rapport R (Ti/H^+)= (2,5 et 3) et de la [HCl]= (4M, 3M).

Nous avons synthétisé des matériaux intercalés aux différents polycations de titane à partir de la montmorillonite purifiée sodée et acidifié à 10% et 20%, selon le rapport R $(Ti/H^+)=(2,5 \text{ et } 3)$ et [HCl]=(4M, 3M).

L'étude du comportement des matériaux intercalés et pontés à base de titane a différentes structures dans l'adsorption du phénol et Noir Rémazol nous a révélé des propriétés de structure remarquables.

Les comportements des nos matériaux à l'état naturel intercalés aux espèces titane vis-à-vis du phénol ont montré que les différentes cinétiques et isothermes d'adsorption sont liés aux paramètres d'intercalation tels que le rapport R(Ti/H⁺) et la concentration de l'acide [HCl].

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'influence de la température calcination sur les cinétiques d'adsorption du phénol par les différents types d'échantillons pontés, provoque une augmentation de la capacité d'adsorption du phénol sur ces derniers.

Les cinétiques d'adsorption du phénol et du colorant Noir Rémazol sur les échantillons pontés à 400°C { $AMPNa^+-Ti(OC_3H_7)_4$, $AMPH^+(10\%)-TiCl_4$, $AMPH^+(20\%)-Ti(OC_3H_7)_4$ } selon le rapport (Ti/H^+)= (2; 3) et [HCl]= (3M; 4M) sont de même ordre (pseudo second ordre), et le modèle de Langmuir est les plus plausible pour décrire les données expérimentales de l'isotherme.

L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de cinétique d'adsorption du phénol et du Noir Rémazol par le modèle d'intraparticulaire, a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire.

L'obtention des résultats du test de la dégradation photocatalytique sont encourageants et satisfaisants, ils nous permettent de conclure que notre matériau même à l'état naturel modifié possède de réelles potentialités en photocatalyse.

Références

Bibliographiques

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>

- [1] O.Bouras, Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Thèse Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [2] F.Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Thèse de Magister, Université ferhat abbas- Setif- UFAS (2010).
- [3] 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).
- [4] You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 205-161-172 (2002).
- [5] A.Khenifi, Z.Bouberka, F.Sekrane, N.Bettahar, Z.Derriche, Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammoniumbromide, Chemical Engineering Journal, volume 136,issues 2-3, 1, pages 295-305, March (2008).
- [6] S.Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Technology 33, 1-10. (2003).
- [7] A.Ghrib, Hydroxylation du phénol par une argile modifiée intercalée aux espèces mixtes (Al- Fe). Thèse de Magistère, Université d'Oran .Es-senia (2001).
- [8] D. Leveque. Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement. Paris, Lavoisier tec & do édition, (1984).
- [9] S.Caillere et S.Henin, M.Rautureau, Minéralogie des argiles, 1^{ere} addition, 2^{éme} édition, Tome I, II, Masson-Paris (1982).
- [10] Nibambin Siaka Soro, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite». Thèse de Doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges : Université de Limoges. Juin (2003).
- [11] K .Jasmund, G.Lagaly «Ton-minerale und Tone. Structuren, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag, Darmstadt (1992).
- [12] R.E. Grim Applied Clay Mineralogy, McGraw–Hill, New York, (1962). 2nd
 Edition. 596 p, (1968).
- [13] C.W.Davis et H.C.Vacher, Technical Papier N°438.U.S Bureau Minis Wachington, (1928).
- [14] J.H.Erylander, Rev.Prod.Chim et Acta.Sc, 32, 325, (1929).

- [15] G.W.Brindley, Min.Soc Great Britan Monograph, Londres, 345, (1951).
- [16] H.Hoffman, K.Endel, D.Wiln et Z.Krist, 86, 340-348, (1933).
- [17] S.B.Hendricks, J.Geol, 50, 276-296, (1942).
- [18] C.E.Marshal et Z.Krist, 91, 433-439, (1935).
- [19] Encyclopedia, "Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy with a picosecond laser: gold and copper colloids" University Nº 2, (1992).
- [20] Le Pluart, Loïc, Nanocomposites Epoxyde/amine/Montmorillonite: rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat. Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002).
- [21] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5, Elsevier, New York (1980).
- [22] Bendeddouche.C.K, « étude des propriétés catalytiques de la bentonite échangée au Cu II. Application à la réaction de cyclopropanation d'oléfines ». Thèse de Magister. Université d'Es-Senia (2001).
- [23] Guerraoui F., Zamama, M. et, Ibnoussina, M, Caractérisation minéralogique et géotechnique des argiles utilisées dans la céramique de Safi (Maroc). African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series (9) 1, 1-11. (2008).
- [24] P.Meunier, Vineta, Bull.Soc.Chim.Biol, 25, 327, (1943), Larrocaj et M.Buriagen,J.Amer Pharm Assoc Scient Ed, 34, 302, (1945).
- [25] J. L.Bersillon, P.A.Hsu & F.Fiessinger, Characterization of hydroxyaluminum solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 630-634. (1980).
- [26] R.Swarnaker, B.Brandtand et A.Kydd, Applied Catalysis A: General, 142, 61-71, (1996).
- [27] J.OJiang, C.Cooper et S.Ouki, Chemosphère, 47, 711-716, (2002).
- [28] F.Caturla, M.Molina-Sabio, F.Rodriguez-Reinoso. Applied clay science 15pp.367-380 (1999).
- [29] K.Emmerick, F.T.Madsen, G.Kahr.Clays and clay minerals. 47pp (5).591-604 (1999).
- [30] K.Emmerick, M. Plotz, G. Kahr. Applied clay science. 19pp.143-154 (2001).
- [31] Y.Sarikaya, M.Onal, B.Baran, T.Alemdaroglu.Clays and clay minerals18 (5) pp.557-562 (2000).
- [32] P. Kumar, R.V.Jasra, T.S.G.Bhat. Industrial and engineering chemistry research 34(4) pp.1440-1448 (1995).

- [33] P. Falaras, I. Kovanis, F.Lezan, G.Seivagakis .Clay minerais. 34(2) pp 221-232 (1999).
- [34] E.Ganzlez-Pradas, E.Villafranca-Sanchez, M.VillafrancaSanchez, F.Del.Del.Rey-Bueno, A.Valverde.Garcia, A.Garcia-Rodriguez. Journal, of chemical technology and biotechnology. 52pp.211-218 (1991).
- [35] W.Granquist, T.Gardner, G.Sumner .Clays and clay minerais. 6pp.292-308 (1959).
- [36] B.Osthaus. Clays and clay minerais. 4pp.301-321 (1956).
- [37] W.P.Gates, J.S.Anderson, M.D.Raen, G.J.Churchman. Applied clay science. 20(4-5) pp.189-197 (2002).
- [**38**] D.W.Breck. Ed.Twonsnd .391-422 (1980).
- [**39**] J.Masson, D.R.Brown.Appl catal. 172, p259 (1998).
- [40] C.Breen, R.Watson. Appl clay science. 12, p479 (1998).
- [41] D.E.W.Vaughan, R.J.Lussier et J.S.Magee.U.S.Patent 4,271-243 (1980).
- [42] A.Decarreau. Matériaux Argileux. Structure, propriétés et applications. Masson, Paris, (1990).
- [43] B.L.Khalfallah, A.Ghorbel, H.Amri & F.Figueras, Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)hex-2-én-1-ol, C. R. Acad. Sci. Chem., 4, 67-72. (2001).
- [44] J.Shabtai, N.Frydmann, R.Lazan, proc 6^{ffi} int cong catalysis. London, the chemical society London. 660p, (1976).
- [45] J.Shabtai. Chim Ind, in press. Milon, (1979).
- [46] R.M.Barrer. Academic press. London Ch 8, 407p (1978).
- [47] S.H.Lee, D.I.Song, Y.W.Zeon.Environ. Technol. 22,247-254 (2001).
- [48] S.Yamanaka, T.Nishkara, M.Htouri and Y.Suzuki, preparation and propertie of titan pillared clay. Materiels chemistry and Physics, 17.87-101. (1987).
- [49] F.Brgaya, The Meaning of surface Area and porosity Measurements of clay and pillared clay, journal of porous M ateriels, 2, 91-96, (1995).
- [50] P.Grange, H.L.Del Castillo, preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite, Applied Catalysis A: general, 103.23.34, (1995).
- [51] Bernier, L.F. Admai and P. Grange, Synthesis and charactirization of titanium pillared clay. Influence of the temperature of preparation, Applied Catalysis 77.269.281, (1991).
- [52] F. Mokhtari. Thèse de Doctorat d'état, Université D'Oran .Es-senia (2006).
- [53] F.Mokhtari. Synthèse et caractérisations d'argiles pontées à l'aluminium et au titane, Thèse de Magistère. Université D'Oran .Es-senia (1991).

- [54] H.Einaga, J.Chem. Soc.Dalton .Trans. (1971), (1976).
- [55] Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989).
- [56] M.Tholomier, pratique microscope électronique à balayage, chapitre C.6,174-182. (1984).
- [57] Ouahes R. Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France (1990).
- [58] Horn A. Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, NewYork (1998).
- [59] Lecloux A. Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [60] Al-Degs Y, Khraisheh M A M, Allen S J, Ahmad M N, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Water Research 34, 927-935. (2000).
- [61] M.S. El Guendi, Ads. Sci. Technol. 13, 295-303. (1995).
- [62] J. Lebek, W. Wardyslaw, Cell. Chem. Technol., 30, 213-221. (1996).
- [63] Y.S. Choi, J.H. Cho, Environ. Technol., 17, 1169-1180. (1996).
- [64] Davies, R. A., Kaempf, H. J. and Clemens, M. "Removal of organic material by adsorption on activated carbon". Chem. Ind. 9, 827-831 (1978).
- [65] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [66] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 499-528. (1991).
- [67] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31, 385-427. (1980)
- [68] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14, 1880-1886. (1998).
- [69] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [70] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47; 755-765. (1974)
- [71] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [72] Memento technique, (1989).
- [73] Calvet R, le sol propriétés et fonction- tome 1, constitution phénomène aux interfaces, Edition France Agricole, (2003).
- [74] Allen.S.J, Mckay G, Khander K.Y.H. Equilibre adsorption for basique dyes into lignite. JChemical Technology and biotechnol. Vol 45. PP 291-302. 1989
- [75] Ho, Y.S. and McKay, G. "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat". Chem. Eng. J. 70: 115-124. (1998).

- [76] J.C Morris and W.J Weber. Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption in: Advances in water pollution research. Pergamon Press, New York, 2, 231-366. (1962).
- [77] C. Marjorie. Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris. (1977).
- [78] J. Rodier, L'analyse de l'eau. Edition Dunod, Paris. (1996).
- [79] Degremont E.G, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique:Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France. (1996).
- [80] J. Swamy. The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungustrametes versicolor", These Doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March. (1998).
- [81] F.Harrleks, thèse de doctorat l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2008).
- [82] Crepy M.N, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiched'allergologiedermatologie professionnelle hôpital Cochin. (2004).
- [83] D.W.Breck. Ed.Twonsnd .391-422 (1980).
- [84] Y.S.Han, S.Yamanaka, J.H.Chay. App catalysis Général. 174, 83-90 (1998).
- [85] S.Letaîf, B.Casal .P.Aranda, M.Angeles, M.Luengo et E.Ruiz-Hitzky. Applied Clay Science, Volume 22, Issue 6, 263-277 (2003).
- [86] A.Dubey, V.Rives, S. Kannan. Journal of molecular catalysis, A : chemical volume 181, issues 1-2, pages 151-160 (2002).
- [87] F.Xiao, J. Sun, X. Meng, R. Yu, H. Yuan, .T. Xu, T.Song, D. Jiang, R. Xu. Regular article (2002).
- [88] L. Norenâ. Franco; I. Hernandez. Perez ; J. Aguilar-pliego and A.Manbert. Franco. Catalysis today, volume 75 issues 1-4 pages 189-195 (2002).
- [89] J.Wang; p.Jung-Nam; W. Xian -young; 1. Chulwee. Chem. Commun. 628-629 (2003).
- [90] H.Liu, G.Lu, Y.Guo and J. Wang.Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor an article from: Chemical Engineering Journal (2005).
- [91] L.Wang, A.Kang, B.Chen, H.Ding, Y.Shan, M.He. Journal of molecular catalysis A.Chemical, 108-187-192. (2005).
- [92] A.L.Villa, C.A.Cavo, C.M.D.Correa. Journal of molecular catalysis A: Chemical (2005).
- [93] Poots, V.J, G. Mckay and J.J. Healy, The removal of acid dye from effluent using natural adsobents-II wood. Water Re, 10: 1061-1066. (1976).

- [94] A. Hazen, Hydraulic fill dams. American Society of Civil Engineers-Transactions, 83:1713–1745, (1920).
- [95] J. Sandoz, Mechanical Assessment of wood poles. Gradny and quality. International Conference on poles and piles, Colorado State University PP 113-123, (1992).
- [96] Trask, Mechanical analyses of sediments by centrifuge: Eco Geology, V.25, P 581-599, (1930).
- [97] Trask, Skewness, Geology of the other creek quadrangle, Montana, P 67, (1923).
- [98] J.M.Tchouninana, M.CallaudCours de mécaniques des sols. Tome 1. (2004).

[99] R.Wolf .Amer.Mine So.1, 240(1965).

- [100] C.Bachir .Thèse de Magister. Université d'Oran. Es-Sénia (2002).
- [101] A.Bakhti, Z.Derriche, A.Iddou & M.Larid, A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites, *Eur. J. Soil Sci.*, 52, 683-692. (2001)
- [102] S.Caillère et S.Henin, «Minéralogie des argiles », 1^{ère}édition Masson, Paris, (1963).
- [103] K.Khatib, C. H. Pons, J.Y. Bottero, Fronçois M., I. Baudin, Study of the structure of dimethyldioctadecyllamonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering, J colloid interf. Sci, 172, 317-323, (1995).
- [104] Helmy A.K., Ferreiro E.A., De Busseti S.G., surface area evolution of montmorillonite, J.Colloid interf.Sci, 210, 167-171, (1999).
- [105] D. Lautrin, Une procédure rapide d'identification des argiles, Bull, liaison Labo.P. et Ch,152, nov- déc, pp. 75-84, (1987).
- [106] Tran.Ngoc.Lan, Utilisation de l'essai au bleu de méthylène en terrassement routier, Bull, liaison Labo. P. et Ch.111, Janv. - fév. pp. 5-16, (1981).
- [107] J.Gregg et K.S.W.Sing, « Adsorption, surface area and porosity », 2nd, Acad.Press, New York, (1982).
- [108] L.S.Belaroui, Thèse de Magistère. Université d'oran. Es senia (1998).
- [109] H.W.Van Der Marel. H. Beutelspacher. Atlas of infrared Spectroscopy of clay Minerals and their Admixtures. Elsevier. Amsterdam, 396 p, (1976).
- [110] C.A.Jouenne, « Traité de céramiques et matériaux minéraux », 7èmeédition, Dunod Paris, 200 P, (1975).
- [111] A.Matrob Bachi; preparation et proprieties physico-chimique d'une montmorillonite au zirconium ; thèse de doctorat Montpellier France (1985).

- [112] Williams D.H and Fleming I. Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York. (1973).
- [113] S.Belal, Thèse de Magistère, Dégradation photocatalytique de composés organiques en utilisant différents photocatalyseurs, Université USTO,(2010).

Annexes

<u>Annexes</u>







































CEC (AMP-Na⁺)= 0,8 . 0,1158. 2 .100/0,3 = 61.74 meq/100g



CEC (AMP-H⁺(10%)= 2,5. 2. 0,1158 .100/0,9 = 64.33 meq/100g



CEC(AMP-H⁺ (20%)) = 1,5 . 0,1158 . 2 .100/0.5=69.48 meq/100g