<u>Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique</u> <u>Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAf »</u>

> <u>Faculté des sciences.</u> Département de chimie industrielle

<u>Spécialité :</u> chimie industrielle

Option : physicochimie des matériaux minéraux

Mémoire présenté par

M^{elle} BOUZID Samia

Pour l'obtention du diplôme de magister

Thème

Adsorption des différents polluants sur des argiles

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président :	M ^r . Nourredine	. BETTAHAR	Professeur	USTO-MB.
Rapporteur :	M ^r .Zoubir.	DERRICHE	Professeur	USTO-MB.
Examinatrice	e: M ^{me} . Zohra.	BOUBERKA	MCA	USTO-MB.
Examinateur	: M ^r Abdelkader.	CHOUIAH	MCA	Mostaganem.
Invité : M^r	Abdellah	BENHAMOU	MCB	USTO-MB.

Promotion 2010

Thèse Bouzid Samia

C'est une « aventure » scientifique et humaine de deux ans, soumise à des contingences infinies et diverses (matérielles, techniques, psychologiques ...etc), constituée d'attentes stimulantes, de doutes utiles et féconds, de résultats parfois décevants dont il faut comprendre le pourquoi, mais aussi de réussites bienvenues et rassurantes qui réactivent l'enthousiasme jamais perdu.

Ces deux années de partenariat entre moi, le directeur de thèse et la chaîne d'intervenants impliqués dans les manipulations ont pour espace principal le « labo », ses paillasses et appareils, ses équipes, ses personnels.

Remerciement

La réalisation de cette thèse fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. Je ne saurais pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail. Je reconnais que chacune, à des degrés divers, mais avec une égale bienveillance, apporté une contribution positive à sa finalisation. Mes dettes de reconnaissance sont, à ce point de vue, énormes à leur égard.

Cette thèse n'aurait vu le jour sans la confiance, et la générosité de mon directeur de recherche, *Mr DERRICHE ZOUBIR* professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, que je veux vivement remercier. La pleine confiance qu'il m'a accordée dès mon arrivée, Je voudrais aussi le remercier pour le temps qu'il m'a accordée et la patience qu'il m'a montrée tout au long de ce parcours, et de m'avoir fourni d'excellentes conditions logistiques, ses remarques successives ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail. De plus, les conseils qu'il m'a prodiguée tout au long de la rédaction, ont toujours été clairs et succincts, me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Mes plus sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à M^{me} **ZOHRA BOUBERKA** Maître de conférence à l'université des sciences et de la technologie d'Oran. Pour la finesse de ses attitudes sur le plan aussi bien humain que scientifique. Je suis très honorée par le fait qu'elle ait acceptée d'avoir à juger mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **NOURREDINE BETTAHAR**, professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **CHOUIAH** .A, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de participer au jury de mon magistère

Je suis également très honorée que Monsieur **ABDELLAH BENHAMOU**, maître de conférence à l'université des sciences et de la technologie d'Oran pour sa présence à ce jury.

Je tiens à remercier **M^{le} Faiza YAKHOU**, Technicienne supérieure du laboratoire de physico-chimie des Matériaux, pour son aide précieuse et sa grande disponibilité.

C'est avec un grand plaisir que je profite de cette occasion pour remercier toute l'équipe de notre laboratoire M^r Bennabou khalil; M^{elle} Bentalleb Kahina; M^{elle} Ait Mahamed Halima; Melle Khenifi Aicha; M^r Hammani Houari; M^r Belmaki Brahim; M^{elle} Grada Nacera; M^{elle} Chirane ouardia; M^{elle} Berrahou ghizlene; Madame Beldjilali Hafida; Madame Tabet Aoul Saleha et Madame Belaroussi Amel,

Dédicace

A mes chers parents

A mon frère

A la mémoire de ma très chère grande mère, toujours vivante dans mon cœur.

A mes tantes et oncles.

Surtout à mes très chers amis du club scientifique « le souk d'Oran », à tout les soukistes.

Et à mes chers amis de ma troupe théâtrale PACT.

BOUZID SAMIA

Résumé

Les études rapportées dans ce travail contribuent à l'étude d'interaction de deux tensio-actifs le bromure de méthyle triphényl phosphonium, MTPB et le bromure n- hexyl triphenyl phosphonium, n HTPB sur un argile du type bentonite commercialisé par l'ENOF provenant du gisement de Roussel, Hammam Boughrara, Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications. Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....), l'effet du pH, les isothermes de l'adsorption et la cinétique montre que le n HTPB se fixe mieux que le MTPB.

Puis nous avons abordé dans la deuxième partie l'interaction des deux phosphoniums sur des argiles échangés avec divers cations de compensation pour étudier l'effet du cation de compensation sur l'adsorption du tensioactif. Les résultats de la diffraction des rayons X et l'adsorption montrent qu'il y a peu d'effet du cation compensateur sur l'adsorption.

La troisième partie de ce travail concerne l'adsorption de polluants organiques le 2.4 dichlorophénol, et le 2.4.6 trichlorophénol sur des argiles échangée aux phosphoniums utilisés ainsi qu'avec le bromure de Cétyl triméthyl ammonium (CTAB) pour comparer les propriétés d'adsorption des matériaux modifiées différemment

Mots Clefs : Phosphonium, argile, ammonium, cations compensateurs, adsorption, échange

Summary

The studies reported in this work contribute to the study the interaction of two surfactants, the methyl triphényl phosphonium bromide, MTPB, and the n hexyltriphenyl phosphonium bromide, nHTPB, on bentonite produced by the company of ENOF (bentonite Roussel of Hammam Boughrara). This raw clay is purified before using. This pretreatment of natural bentonite consists of removing the impurities as the crystalline phases (quartz, feldspar, calcite.....). The isotherms of adsorption and the kinetics show that n HTPB is fixed better than the MTPB.

In the second part, the interaction of the two phosphoniums with the exchanged clays with various compensation cations was studied to see the effect of the cation on the adsorption of the surfactants choose. According to the results obtained by the diffraction of x-rays and adsorption we can conclude that the compensation cations have a little effect on the adsorption.

The final part of this work relates to the adsorption of organiques pollutants, as 2.4 dichlorophénol, and 2.4.6 trichlorophénol on clays modified with two phosponiums used and Cétyl triméthyl ammonium bromide (CTAB), to compare to adsorption properties of phosphoniums and ammoniums.

Keys of word: Phosphonium, clay, ammonium, cations, adsorption, exchange

Sommaire

Introduction	1
I.1 Définition des argiles	3
I.2 Structure des minéraux argileux	3
I.2.1 Couche tétraédrique	3
I.2.2 Couche Octaédrique	4
I.3 Classification des minéraux argileux	5
I.3.1 Famille du Kaolin ou série 1.1 (T.O) minéraux à 7Å	5
I.3.2 Famille des Smectites et des Micas ou série 2.1 (T.O.T) : minéraux à 10	
Å	6
I.3.3 Famille des Chlorites ou série 2.1.1 (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å	7
I.4 La montmorillonite	8
I.4.1 Structure de la montmorillonite	9
I.4.2 Propriétés caractéristiques des montmorillonites	9
I.4.2.1Propriétés Colloïdales	9
I.4.2.2 Capacité d'échange cationique(CEC)	10
I.4.2.2.1 Mesure de la capacité d'échange cationique par le bleu de méthylène	12
I.4.2.2.2 Mesure de la capacité d'échange cationique par titrage conductimétrique	13
I.4.2.3 Surface spécifique.	13
I.4.2.4 Degré d'hydratation	16
I.4.3 Application des argiles	17
I.5 les tensioactifs	17
I.5.1 Définition des tensioactifs	17
I.5.2 Classification des tensioactifs	18
I.5.2.1 Tensioactifs cationiques	18
I.5.2.2 Tensioactifs anioniques	19
I.5.2.3 Tensioactifs amphotères	19
I.5.2.4 Tensioactifs non ioniques	19
I.6 Définition des phosphoniums.	20
I.6.1 Propriétés des phosphoniums	20
I.6.2 Application des phosphoniums	20
I.7 les argiles organophiles	20
I.7.1 Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants cationiques	20
I.7.2 Echange des cations interfoliaires par des cations organiques	21
I.7.2.1 Influence de la nature de l'argile	22
I.7.2.2 Influence de la densité de charge.	
I.7.2.3 Influence du cation compensateur	
I 7 2 4 Influence de la nature de l'ion alkylammonium	23
L7.3 Organisation des jons alkylammonium à la surface des feuillets	
L7.4 Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications	
I.8 Notion d'adsorption	
I 9 Mécanisme d'adsorption	<u>2</u> e 27
I 9 1 Adsorption de composés ioniques	27
I 9 2 Adsorption de composés non ioniques	27
I.10 Isotherme d'adsorption	
L10.1 L'isotherme concave de type S	29
L10.2 L'isotherme convexe d'adsorption de type L	30
I 10.2 L'isotherme de type H	30
I 10.4 L'isotherme linéaire de type C	30
110.1 E isolienne incure de type commensations and the second sec	

I.11 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	
I.11.1 Equation de Langmuir	
I.11.2 Equation de Freundlich	
I.12 Etudes cinétiques	
I.12.1 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)	
I.12.2 Modèle cinétique du deuxième ordre	34
I.12.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	35
•	
II.1 Matériels utilisés	
II.1.1 Les réactifs	36
II.1.2 Matériaux	
II.1.2.1 Argile échangée au sodium	
II.1.2.1.1 L'argile	
II.1.2.1.2 La purification de l'argile	
II.1.2.1.3 sédimentation de la bentonite	
II.1.2.1.4 Traitement chimique de la bentonite.	
II.1.2.2 Argile échangée aux différents métaux (K^+ , Ba^+ , Cu^{2+} , Al^{3+})	
II 1 2 3 Argiles organophiles	40
II 1 2 3 1 Argile échangée au CTAB	41
II 1 2 3 2 Argile échangée au MTPB/ nHTPB	42
II 2 protocoles expérimentaux	<u>+2</u> 42
II 2.1 méthode d'adsorption	+2
II 2.2 Appareillage analytique	42
II.2.2 Apparentage analytique	4 3 44
II.2.5 Chiefque a adsorption	
II.2.4 Isothermes a adsorption	
II.2.3. Effet du pri	
II.2 1 Diffraction des revens V (DRV):	43
II.3.1 DIIIIactioni des l'ayons A (DKA)	43
II.3.2 Spectroscopie Infra-rouge :	45
III 1 Caractárisation des metárious átudiás	16
III. 1 Caractérisation de l'argile échangée au codium	
III.1.1 Caracterisation de l'argne échangée au socium	
III.1.1 La granuloineure.	
III.1.1.2 Capacité d'écnange cationique CEC, pH et conductance de la bentoi	inte40
III.1.1.2.1 Le pH et conductance d'une suspension d'argite	
III.1.1.2.2 La CEC :III. 1.2.2 La CEC :	
III.1.1.2.2.1 : Methode de titrage par bleu de méthyléne	
III.1.1.2.2.2 : Methode par titrage conductimétrique :	
III.1.1.3 Composition chimique	
III.1.2 Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)	
III.1.3 Spectroscopie infrarouge	

III.1.3 Spectroscopie infrarouge	
III.2 Caractérisation de la bentonite modifiée	
III.2.1 Diffraction des RX	55
III.2.1.1 Argile organophile	55
III.2.1.2 Argile modifiée par $(k+, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+})$	56
III.2.2 Spectroscopie IR.	

IV adsorption de MTPB et de n HTBP. .59 IV.1 Effet du pH. .59 IV. 2 Cinétique d'adsorption. .60 IV.2.1 Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption. .60
IV.2.2 Effet de la température sur la cinétique d'adsorption
IV.3 Isotherme d'adsorption sur Na-Bentonite74
IV.4. Effet du cation compensateur sur l'adsorption de MTBP/ou n HTPB sur l'argile
échangée aux différents cations compensateurs
IV.5 Adsorption de 2,4 dichlorophénol et 2,4,6 trichlorophénol sur une argile échangée au
MTPB/nHTBP
IV.5.1 Introduction
IV.5.2 Adsorption du 2,4 dichlorophénol (2,4 DCP) et du 2,4,6 trichlorophenol (2,4,6
TCP) sur l'argile modifiée
IV.5.2.1 2,4 Dichlorophenol (2,4 DCP)
IV.5.2.2 2, 4,6 Trichlorophenol (2, 4,6 TCP)
IV.5.2.3 Caractérisation par IR après adsorption du 2,4 DCP et 2,4,6 TCP90
Conclusion

Notation

 q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (g/g).

 q_{max} : Capacité d'adsorption maximale (g/g).

 C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (g/L).

b : Constante de Langmuir.

 C_0 : Constante initiale du surfactant (g/L).

 k_f : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat (L/g).

*R*² : Coefficient de corrélation.

 $\frac{1}{n}$: Terme exponentiel caractérisant l'affinité du micro polluant pour

l'adsorbat.

: Constante de vitesse du premier degré (mn⁻¹).

t : Temps de contact (mn).

 q_t : Quantité adsorbée (g/g) par unité de masse à l'instant t.

CEC : Capacité d'échange cationique de l'argile.

m : Masse d'argile.

V : Volume de la solution.

MTPB : Méthyle triphényl phosphonium de bromure.

nHTPB : n- hexyl triphenyl phosphonium de bromure.

CTAB : Cétyl triméthyl ammonium de bromure.

2.4*DCP* : 2,4 dichlorophénol.

2.4.6TCP : 2, 4,6 trichlorophénol.

K-Bentonite : Bentonite échangée au potassuim.

Na-Bentonite : Bentonite échangée au sodium.

Cu-Bentonite : Bentonite échangée au cuivre.

Ba-Bentonite: Bentonite échangée au barium.

Al-Bentonite: Bentonite échangée à l'aluminium.

Thèse Bouzid Samia « adsorption des différents polluants sur des argiles »

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles d'autres familles argileuses.

Tableau II.1 caractéristiques des polluants choisis

Tableau III.1 : Analyse granulométrie de la montmorillonite naturelle par laméthode de tamisage

Tableau III.2 : Propriétés conductimétriques de la bentonite

Tableau III.3 : Composition chimique de la montmorillonite sodée utilisée (% en poids)

Tableau III.4 : Capacité d'échange cationique de l'argile sodée déterminée par les trois méthodes

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre sur la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration du MTPB et n HTPB sur Na-Bentonite.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques du pseudo- second ordre sur la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration du MTPB et n HTPB sur Na-Bentonite.

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire sur la cinétique en fonction de la concentration d'adsorption du n HTPB et MTPB sur Na-Bentonite.

Tableau IV.4 : Les quantités adsorbées en fonction de la température.

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du pseudo- premier ordre sur la cinétique en fonction de la température d'adsorption du n HTPB et MTPB sur Na-Bentonite.

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du pseudo- second ordre sur lacinétique en fonction de la températured'adsorption du n HTPB et MTPBsur Na-Bentonite.

Tableau IV.7 : paramètre d'isothermes de Freundlich sur l'adsorption duMTPB et n HTPB sur Na –Bentonite.

Tableau IV.8 : paramètre d'isothermes de Langmuir sur l'adsorption duMTPB et n HTPB sur Na-Bentonite.

Tableau IV.9 : paramètre d'isothermes de Langmuir sur l'adsorption du MTPB et n HTPB sur bentonite échangée aux différents cations compensateurs.

Tableau IV.10 : Paramètre de Langmuir et Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du 2.4 DCP sur n HTPB-Bentonite, MTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite.

Tableau IV.11 : modèle de Langmuir sur l'adsorption du 2.4.6 TCPSur CTAB-Bentonite.

Liste des figures

Figure I.1 : Disposition des feuillets dans un grain argileux.

Figure I.2 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.

Figure I.3 : Structure de la Kaolinite.

Figure I.4 : Structure des smectites et micas.

Figure I.5 : Structure des Chlorites.

Figure I.6 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

Figure I.7 : Molécule de bleu de méthylène.

Figure I.8 : Surface des particules argileuses, internes et externes (exemple de la surface de la montmorillonite).

Figure I.9 : Gonflement de la montmorillonite de Wyomming.

Figure I.10 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

Figure I.11 : Tensioactif amphotère.

FigurevI.12 : Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly.

Figure I.13 : Classification de isothermes d'adsorption selon C.H. Giles

Figure II.1 : Organigramme de la purification de l'argile brute.

Figure II.2 : Dispositif expérimentale en mode statique utilisée.

Figure III.1 : Adsorption de bleu de méthylène sur Na-Bentonite.

Figure III.2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄) ajouté à l'argile sodée.

Figure III.3 : Diffractogrammes RX de l'argile brute et argile sodée.

Figure III.4 : spectre IR de l'argile sodée.

Figure III.5 : diffractogramme RX de l'argile échangée aux n HTPB, MTPB et CTAB.

Figure III.6 : diffractogramme RX de la bentonite modifiée par les métaux.

Figure III.7 : Spectre IR de la bentonite modifiée par le n HTPB, MTPB et CTAB.

Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption, en fonction du pH, de MTPB (▲) (100 mg/L) et du nHTPB (■) (300 mg/L) sur Na-Bentonite (1g/L).

Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption de MTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et C0 = (●) 150, (■) 300 et (▲) 450mg/L).

Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption de nHTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\blacksquare)$ 300, (\blacktriangle) 500 et (•) 700 mg/L.

Figure IV.4 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\bullet)$ 150, (**•**) 300 et (**▲**) 450mg/L).

Figure IV.5 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du nHTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 =$, (**n**) 300 et (**A**) 500 ; (**•**) 700 mg/L).

Figure IV.6 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du MTPB sur

Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\bullet)$ 150 , (**n**) 300 et (**A**) 450mg/L).

Figure IV.7 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale sur l'adsorption du nHTPB sur

Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\blacksquare) 300$ et (\blacktriangle) 500 ; (•) 700 mg/L).

Figures IV.8 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire en fonction de concentration à l'adsorption MTPB par Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\bullet)$ 150, (**n**) 300 et (**A**) 450mg/L).

Figures IV.9 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire en fonction de concentration à l'adsorption nHTPB par Na-Bentonite $(m/V=1g/L, pH=7, T=20^{\circ}C \text{ et } C_0 =, (\blacksquare) 300 \text{ et } (\blacktriangle) 500 ; (\bullet) 700 \text{ mg/L}).$

Figures IV.10 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀=300 mg/L, (\blacksquare) 10° et (\blacktriangle) 20° ; et (\bullet) 30°C).

Figures IV.11 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du
n HTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7 ,C₀= 300mg/1; T= (■) 30° (▲) 20° et
(●) 10°C).

Figure IV.12 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la température initiale de l'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀=300 mg/L, (\blacksquare) 10° et (▲) 20° ; et (\bullet) 30°C).

Figure IV.13 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la température initiale à l'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀= 300 mg/l; T= (**n**) 30° (**A**) 20° et (**•**) 10° C).

Figure IV.14 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la température initiale de l'adsorption MTPB sur Na-Bentonite $(1g/L, pH=7, C_0=300 \text{ mg/L}, (\blacksquare) 10^\circ \text{ et } (\blacktriangle) 20^\circ; \text{ et } (\bullet) 30^\circ\text{C}).$

Figure IV.15 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre sur l'effet de la température initiale de l'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. $(1g/L, pH=7, C_0= 300mg/1; T= (\blacksquare) 30^\circ (\blacktriangle) 20^\circ$ et (•) 10°C).

Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite

(m/V=1g/L, pH= 7, C₀=10-400mg/L et T= (**■**) 30°, (**▲**) 20° et (**●**) 10°C).

Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite

(m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T=, (**■**) 30° et (**▲**) 20°; (**●**) 10°C).

Figure IV.18 : Application du modèle de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30° et (\blacktriangle) 20° ; (\bullet) 10°C).

Figure IV.19 : Application du modèle de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Figure IV. 20 : Application du modèle de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Figure IV.21: Application du modèle de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Figure IV.22 : isotherme d'adsorption du MTPB sur la bentonite échangée aux différents cations (1g/L, pH=7, C₀= 10-400 mg/l; T= 20°C (■) Ba
(▲) Na (●) Cu et (♦) Al.

Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption du n HTPB sur la bentonite échangée aux différents cations (1g/L, pH=7, C0= 100-900 mg/l; T= 20°C (■) Ba (▲) Al (•) Cu, (•) Na et (*) K.

Figure IV.24 : Application du modèle de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du MTPB sur la bentonite échangée aux différents cations. $(m/V=1g/L, pH=7, C_0=10-400mg/L \text{ et } T=20^{\circ}C (\blacksquare) Ba (\blacktriangle) Na (\bullet) Cu \text{ et } (\bullet) Al.$

Figure IV.25 : Application du modèle de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur la bentonite échangée aux différents cations. $(m/V=1g/L, pH= 7, C_0=10-400mg/L \text{ et } T=20^{\circ}C (\blacksquare) Ba (\blacktriangle), Na (\bullet), Cu, (\bullet) Al et (-) K.$

Figure IV.26 : Isotherme d'adsorption du 2.4 DCP sur n HTPB-Bentonite, MTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite (m/V=1g/L, pH= T=20°C et C₀=0,5mmole/L, (\blacksquare) MTPB-Bentonite (\blacktriangle) n HTPB-Bentonite (\bullet) CTAB-Bentonite.

Figure IV.27 : Isotherme d'adsorption du 2.4.6 TCP sur MTPB-Bentonite, n HTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= T=20°C et C₀=0,5mmole/L, (\blacksquare) MTPB-Bentonite (\blacktriangle) n HTPB-Bentonite (\bullet) CTAB-Bentonite.

Figure IV.28 : Spectre IR après adsorption du 2 .4 DCP et 2.4.6 TCP sur des MTPB-Bentonite, n HTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite.

Introduction

Thèse Bouzid Samia

« adsorption des différents polluants sur des argiles »

Introduction

La fin du XXe siècle a été marquée par la prise de conscience de l'énorme importance de notre patrimoine naturel et des conséquences néfastes de la pollution humaine sur l'environnement et la santé. Historiquement, des sites industriels avaient contaminé certains secteurs par émission d'effluents gazeux dans l'atmosphère contenant des particules chargées en espèces métalliques qui se sont déposées sous forme de poussières sur les sols et aussi par émission d'effluents liquides chargés en espèces métalliques et composés organiques. Bien que les sources de pollutions aient été maîtrisées dans les dernières décennies, il est indispensable d'étudier le devenir des secteurs pollués pour envisager leur remédiation.

Des évolutions notables ont eu lieu ces dernières années dans le domaine de la lutte contre la pollution industrielle. Les démarches restent encore insuffisantes pour atteindre le bon état des eaux. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

En raison de leurs propriétés de surfaces, les surfactants intéressent depuis quelques années la communauté des chimistes pour la modification des propriétés de matériaux initialement hydrophiles. Les plus utilisés à ce jour sont les ammoniums quaternaires qui sont largement utilisés lors de l'intercalation des argiles.

Les phosphoniums sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, ils possèdent une tension de vapeur très faible, voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. ils peuvent être facilement régénérés et recyclés, ont une stabilité chimique et thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles a synthétiser. Ils offrent, de plus, une forte solvatation pour un grand nombre de solutés organiques et inorganiques, et ont une conductivité élevée.

Les argiles ainsi préparées sont organophiles et sont destin

ées à la réduction de la pollution des milieux naturels par les liquides organiques hydrophobes. Ces produits sont préparés par la réaction de tensioactifs cationiques sur des argiles, Ils seront utilisés pour la collecte et l'élimination des sols et des eaux de surface, des polluants liquides hydrophobes.

Ce travail a donc pour objectif de préparer et de caractériser des argiles intercalées aux polycations inorganiques et aux tensioactifs et les tester dans l'adsorption.

Ce travail est divisé en quatre parties :

La première partie présente un aperçu bibliographie sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles, les argiles intercalées et leurs domaines d'applications

La deuxième partie est consacrée au matériel et méthodes utilisés .Elle comprend la purification de l'argile de Maghnia utilisée, suivi ensuite par la préparation des argiles intercalés aux différents cations compensateurs ainsi qu'aux différents tensioactifs utilisés (n HTPB ,MTPB ,CTAB) .nous présenterons enfin les méthodes de caractérisations utilisées .

La troisième partie porte sur la caractérisation par différentes techniques physico-chimiques des matériaux utilisées (Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infra-rouge, Analyse chimique...).

La quatrième partie est consacrée à l'adsorption des tensioactifs en particulier des phosphoniums choisis, sur notre argile sodée ou échangée par différents cations. L'obtention de ces matériaux hydrophiles sera testée pour la fixation de deux molécules organiques souvent rencontrées dans les eaux usées. Le temps de contact et différents paramètres : concentration initial du tensioactif, concentration d'adsorbants, pH et température seront étudiés.

Chapitre I Généralité sur les argiles

I.1 Définition des argiles

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : l'altération physique est due à des variations de température, alors que l'altération chimique qui provient du contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines (*Caillére et Hénin, 1982*).

La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à $2\mu m$ (*Caillére et Hénin, 1982*).

En tant que roche et matière première brute, l'argile est le plus souvent mélangée à des espèces non argileuses telles que la silice (quartz et cristobalite) ; les carbonates (calcite et dolomie), les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium et les matières organiques.

Dans la nature on a généralement affaire à des systèmes (argile- eau) dont les propriétés varient fortement avec le contenu en eau. L'absorption de celle-ci s'accompagne généralement d'une augmentation importante du volume *(Decarreau 1990).*

I.2 Structure des minéraux argileux

La particule argileuse est constituée par l'empilement d'un nombre variable de feuillets élémentaires (**Figure I.1**). Chaque feuillet est caractérisé, par la superposition d'un nombre constant de couches tétraédriques et octaédriques. L'espace interfoliaire peut être vide comme il peut contenir des cations anhydres ou hydratés d'alcalins et d'alcalino- terreux. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres (*Khenifi, 2002*).

I.2.1 Couche tétraédrique

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al⁺³ (Figure I.2)

I.2.2 Couche Octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg) (Figure I.2).



Figure I.1 : Disposition des feuillets dans un grain argileux.



Figure I.2 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.

La littérature propose deux caractères aux argiles (Khenifi, 2002) :

Caractère dioctaédrique : deux sites octaédriques adjacents sur trois sont occupés par des cations trivalents.

Caractère trioctaédrique : trois sites sur trois sont occupés par des cations divalents.

Les feuillets adhérents les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals et éventuellement par des ponts hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent *(Taracevitch et Outcharenko, 1975)*.

I.3 Classification des minéraux argileux

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 3 familles :

I.3.1 Famille du Kaolin ou série 1.1 (T.O) minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1.1). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite (Figure I.3). Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{3+} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe. Le feuillet est donc électriquement neutre et sa capacité d'échange cationique (CEC) est très faible (0.03 à 0.15 meq/g) (Decarreau 1990).



Figure I.3 : Structure de la Kaolinite.

I.3.2 Famille des Smectites et des Micas ou série 2.1 (T.O.T) : minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T.O.T ou 2/1) (Figure I.4). La distance entre deux feuillets peut varier de 10 à 17.5 Å. Cette série est représentée par la famille des smectites et des micas. On peut distinguer deux types de ce matériau : les dioctaédriques et les trioctaédriques (*Decarreau 1990*).



Figure I.4 : Structure des smectites et micas.

I.3.3 Famille des Chlorites ou série 2.1.1 (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å

Elle comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2.1, une couche octaédrique de type brucite qui s'insère dans l'espace interfoliaire (On a présence d'un quatriéme feuillet de type octaédrique à base d'aluminium, de magnésium ou de fer) (Caillére et Hénin, 1982). La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å (Figure I.5).



Figure I.5 : Structure des Chlorites.

I.4 La montmorillonite

La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de montomorillon de la vienne (France). La bentonite est une roche tendre ayant à peu prés la consistance du kaolin, elle se présente en masse onctueuse, blanc à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide (*Caillére et Hénin, 1982*).

La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates (Figure I.4), dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d₀₀₁). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régie par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets *(Caillére et Hénin, 1982).*

I.4.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparées par des molécules d'eau. Les paramètres de la maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques. Le cristal est monoclinique :

a= $5.18A^{\circ}$ b= $8.95 A^{\circ}$ c= $5.12 A^{\circ}$ β = 90°

La structure a été définie par HOFMAN, elle répond à la formule générale

Al_{2-x} Mg_x Si_{4-y} Al_y O₁₀ (OH) ₂ M $_{x+y}$ + n H₂O

M : cations échangeables

Sa formule simplifiée est: 4 SiO₂ Al₂O₃ H₂O n H₂O

L'empilement tétraédrique correspond à un groupement (SiO₄) dont l'atome de silicium tétravalent occupe le centre d'un tétraèdre tandis que les atomes d'oxygène sont placés aux quatre sommets. L'empilement octaédrique est constitué par un atome trivalent ou bivalent Al ou Mg (du point de vue valence 2Al= 3 Mg), situé au centre d'une cavité octaédrique dont les six (O6) sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou de groupement OH.

La liaison couche octaédrique- couche tétraédrique se fait par l'intermédiaire des plans d'oxygène ou d'hydroxyles qui servent à la fois de bases aux tétraèdres et des sommets aux octaèdres les charges sont déterminées par un ensemble de motifs en partant de quatre atomes de silicium

I.4.2 Propriétés caractéristiques des montmorillonites

I.4.2.1 Propriétés Colloïdales

La colloidalité de l'argile vient du fait qu'une couche dense négative est présente à la surface des particules. Cette couche est elle-même entourée d'un nuage de charges de signe contraire, constitué d'ions positifs adsorbés, le plus souvent ions H⁺ et cations métalliques Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, Na⁺, NH⁴⁺.

Dans l'état de dispersion, les ions entourant les particules argileuses sont très peu nombreux. Les charges électriques négatives entourant les particules les contraignent à se repousser et se disperser dans tout le liquide.

Mais si l'on introduit un acide, qui libère des ions H⁺, ou un sel de calcium, qui libère des ions Ca⁺⁺, ces ions positifs repoussent vers les micelles les ions positifs qui les entouraient. Ceux-ci, venant s'y accoler, neutralisent les charges négatives des micelles, qui peuvent alors s'agglutiner et se déposer. C'est la floculation, ou précipitation : les micelles argileuses se regroupent et se séparent aisément de l'eau.

A l'inverse, un apport de bases libère des ions OH-, et provoque la dispersion, car ces ions négatifs éloignent les cations des micelles, qui de nouveau se repoussent mutuellement. Ces deux états, dispersion et floculation, sont donc réversibles. L'argile floculée peut se disperser à nouveau, si elle perd ses ions floculants. Les cations n'ont pas le même pouvoir floculant dans les sols argileux. Parmi les cations métalliques du sol, Na⁺, K⁺ et NH4⁺ sont monovalents. De plus, ils sont, surtout Na⁺, entourés d'une couche d'eau importante. Le sodium agit sur l'eau pour former de la soude, base forte très dissociée, de sorte que la quantité d'ions OH- s'élève, ce qui rend le milieu alcalin, et disperse l'argile. Le sodium a donc une action dispersante. Néanmoins, l'excès de sodium flocule l'argile. En revanche, Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ est nettement plus hydraté), ils assurent donc une floculation énergique de l'argile.

I.4.2.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

La propriété essentielle des argiles est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure I.6).

Chaque type d'argile est caractérisé par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g de minéral calciné. Il y a deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe *(Glaeser 1953).*



Figure I.6 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaire hydratés.

La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)

La plus fréquente est la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile *(Caillére, Hénin, Rautureau, 1982)* la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

Les phénomènes de bordure (CEC externe)

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

Plusieurs méthodes ont été proposées consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfolliaire par d'autres éléments, puis de doser les concentrations résiduaires de ces derniers. Parmi les procédés utilisés pour la mesure de la CEC, on peut citer la méthode d'échange par le chlorure d'ammonium dosé par la méthode de Kjeldhal (Bergaoui et al 1995, Meyer 1994), la méthode au Co (II) (Rhodes, Brown 1994) ou la méthode conductimétrique (Chiu et Al 1990).

Dans notre travail nous avons évalué la CEC de notre argile purifiée par la méthode au bleu de méthylene et par titrage conductimérique. *(Kahr, Madsen 1995, Bakhti, 1997)*.

I.4.2.2.1 Mesure de la capacité d'échange cationique par le bleu de méthylène

Le colorant de bleu méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux. La formule chimique est $C_{16}H_{18}CIN_3S$, avec un poids moléculaire correspondant à 319.87 g/mol. La (Figure I.7), montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement. (Valencia, 2008).



Figure I.7 : Molécule de bleu de méthylène.

La méthode consiste à échanger le sodium de l'argile par le cation de bleu de méthylène, puis à doser le bleu de méthylène restant dans le surnageant par une méthode colorimétrique.

La valeur de la CEC est déterminée à partir du plateau de l'isotherme où l'on a l'adsorption maximum du bleu de méthylène.

En outre la surface totale de l'argile est calculée au point de floculation optimum qui correspond à une déviation de 45° par rapport à la droite (point d'intersection entre les deux droites). En ce point il y aurait un recouvrement mono moléculaire de bleu de méthylène

La surface totale est obtenue par l'équation :

S totale =
$$q.\sigma.N$$

Où

q : quantité de bleu de méthylène fixée par 100gr d'argile ;

 σ : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène en A°²

N : nombre d'avogadro.

I.4.2.2.2 Mesure de la capacité d'échange cationique par titrage conductimétrique

Principe

On effectue l'échange des cations retenus par un échantillon d'argile par des cations Ba²⁺ d'une solution molaire de chlorure de baryum. Après lavage, on déplace le baryum fixé par un sel de magnésium. L'enregistrement de la courbe donnant la conductivité électrique en fonction du volume du réactif permet la détermination du point équivalent correspondant à la CEC *(Chiu et al 1990).*

Ba – Argile + (Mg^{+2}, SO_4^{-2}) \longrightarrow BaSO₄ + Mg - argile

I.4.2.3 Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules *(Velde, 1995)*. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (**Figure I.8**).



Figure I.8 : Surface des particules argileuses, interne et externe (exemple de la surface de la montmorillonite).

Le **Tableau I.1** compare les surfaces des smectites à celles d'autres argiles *(Eslinger, Peaver, 1988).* Les smectites ont les surfaces totales maximales Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorite

Tableau I.1 : Comparaison de la surface spécifique des smectites parrapport à celles d'autres familles argileuses.

Minéral	Surface interne	surface externe	surface tota	ale C.E.C
	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(meq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
chlorite	0	100-175	100-175	10-40

Thèse Bouzid Samia

« adsorption des différents polluants sur des argiles » 14

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique des phyllosilicates. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé.

Les interactions électroniques entre les électrons ð de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol est également utilisé. Dans ce cas, des liaisons d'hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface *(Gherardi, 1998 ; Kahr et al. 1995)*, ont démontré 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 de feuillet par charge déficitaire 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.1999* ont mis en évidence que la valeur de la surface mesurée est dépendante du réactif chimique utilisé pour la mesure. 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 d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates *(Gherardi, 1998)* Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m²/g *(Medout et al, 1998)*.

I.4.2.4 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation (Velde, 1995) varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. Les minéraux gonflants ont une structure en feuillets à 1 nm. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0.25 ou 0.52 nm d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. L'étude de l'hydratation de la montmorillonite (*Pauling, 1930*) a mis en évidence la propriété de gonflement de ce minéral. Et montré que le phénomène de gonflement est lié à la charge de la couche, à la concentration et à la nature des cations échangeables situés dans l'espace interfoliaire.

L'eau est donc attirée par les cations échangeables et s'y organise en couches moléculaires planes (1er couche, 2eme couche, 3eme couche, 4eme couche) et écarte les feuillets avec des espacements de 12,5 A° - 15,5 A° - 18,5A°.





I.4.3 Application des argiles

L'emploi des argiles est connu depuis longtemps, elles étaient utilisées dans la fabrication artisanale comme par exemple la poterie, les produits céramiques etc *(Farmer et Russel, 1967)*, La première utilisation industrielle des argiles a été la décoloration des huiles *(Tanaka et Odasawara 1972)*.

Après plusieurs études, ces propriétés remarquables tels que l'échange d'ion, la plasticité etc , offrent aux argiles un vaste champ d'application par exemple : dans le traitement des eaux résiduaires *(Rhodes et Brown 1994)*, comme boue de forage, comme catalyseur pour des réactions chimiques après activation acide, par modification par pontage (Al et Ti) ou échange ionique au (Zn⁺², Cr⁺³) , dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans la fabrication du Savon et en Chromatographie *(cases, Villieras, 1992)*.

I.5 les tensioactifs

I.5.1 Définition des tensioactifs

Les tensio-actifs sont très couramment associées dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces.

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distincte : une tête polaire hydrophile qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir (Figure I.10), la tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau –air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a par conséquence de modifier l'énergie de l'interface.



Figure I.10 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles.

I.5.2 Classification des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse.

I.5.2.1 Tensioactifs cationiques

La partie hydrophile est chargée positivement Ces surfactifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles.

Exemple : Le triméthydécylammonium de chlorure


I.5.2.2 Tensioactifs anioniques

La partie hydrophile est chargée négativement. Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin.

Exemple : le dodécylsulfonate de sodium $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$

I.5.2.3 Tensioactifs amphotères

La partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle. Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkyl aminoacides et les bétaïnes. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides.

En milieu acide, ils se comportent comme des cationiques.



Figure I.11 : Tensioactif amphotère

I.5.2.4 Tensioactifs non ioniques

La molécule ne comporte aucune charge nette. Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

Ce type de tensioactif se forme par condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène

$$ROH + nCH_2 \longrightarrow RO - (CH_2CH_2O)_nH$$

Exemple : dodécanol hexaéthoxylé n - C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₆H

I.6 Définition des phosphoniums

Les composés phosphoniums sont des produits chimiques (sels organiques) qui possèdent, comme leurs équivalents à base d'azote, presque les mêmes propriétés. Cependant les composés phosphoniums ne conduit pas à une tendance excessive au moussage.

I.6.1 Propriétés des phosphoniums

Les phosphoniums sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distinctes : Une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir.

I.6.2 Application des phosphoniums

Ils sont utilisés dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nano structurés.

Ils sont bien connus comme matières ayant une activité biologique et sont utilisés contre les bactéries, Les moisissures et en particulier les algues, dans les systèmes d'eau de refroidissement industriels et dans des systèmes consommant de l'eau, pour la lutte contre le développement microbiologique.

I.7 les argiles organophiles

I.7.1 Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants cationiques

L'adsorption des surfactants cationiques sur l'argile est d'un grand intérêt et d'une importance fondamentale. Elle a suscité beaucoup de travaux de recherches *(Larpent, 1995)*. L'adsorption des surfactants sur des substrats minéraux est régie principalement par des interactions électrostatiques et hydrophobiques qui incluent à la fois l'interaction entre le surfactant et la surface du substrat et l'interaction mutuelle entre les molécules du surfactants. A faible recouvrement de surface, les cations du surfactants s'adsorbent physiquement comme ions individuels sur les sites de surface à charge négative. Dans cette première étape d'adsorption les cations s'échangent avec des protons ou cations présents à l'interface solideliquide. Le surfactant se fixe sur la surface par sa partie hydrophile une fois la charge de la surface compensée, la force motrice d'adsorption du surfactant est affaiblie. La surface devient hydrophobe.

Si ce type de recouvrement n'est pas capable de former une monocouche sur la surface de l'argile, un recouvrement supplémentaire aura lieu grâce à des forces de Van Der Waals. Les molécules de surfactants se fixent à la surface par leur partie hydrophobe.

I.7.2 Echange des cations interfoliaires par des cations organiques

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, c'est à dire compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Parmi les méthodes de modification organophiles, l'échange cationique est celle la plus couramment mis en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les feuilles entraîne une augmentation de la distance interfoliaire (*Nogueira Duarte 2005*). Pour rendre une argile organophile, il faut tenir compte (*Wang et Al 1998*) : - de la nature de l'argile ;

- de sa densité de charge ;

- de la nature des cations de compensation ;

- de la nature des cations que l'on souhaite intercaler ;

- les conditions de mise en oeuvre (la concentration de la solution, la durée de la réaction, la température,...).

I.7.2.1 Influence de la nature de l'argile

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minérale argileux.

Par exemple, dans le cas de vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas de micas. Cependant, la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites.

En effet, la diffusion de molécules dans les espaces interfoliaires peut être limitée par un encombrement stérique trop important *(Lan et Al 1995).*

I.7.2.2 Influence de la densité de charge

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Ceci présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace interfoliaire, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieux aqueux.

I.7.2.3 Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par *(Mac Atee , Am 1959).* Il a prouvé que pour un même ion alkyl ammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs le plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

I.7.2.4 Influence de la nature de l'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle important sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, est liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium *(Pinnavaia et Al 1996)*. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire (*Roland et Weiss 1963*). Les résultats des travaux de *Mac Atee, Am (1959)* ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

I.7.3 Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire *(Lagaly 1986)*, le type

d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption décrit les conformations classiques. Lagaly a probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches, en bicouches, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique (Figure I.12).





Gherardi. 1998 Par ailleurs. а décrit l'organisation d'ions alkylammonium de chaînes carbonées possèdant plus de douze groupements méthylène, dans le cadre d'adsorption supérieure à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. L'auteur constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules

primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction de rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. *Vaia et Al (1994)* ont montré en mesurant par spectrométrie Infra Rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, et ont affirmé que cette hypothèse n'était pas vérifiée.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de *Hackett et al (1998)* ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les espaces interfoliaires une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de la matière organique dans cette espace reste faible. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudo-trimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans l'espace interfoliaire. *Pospisil et al (2002)* ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffines dans l'espace interfoliaire

I.7.4 Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications

Pour la plupart, plus la quantité de la matière organique d'un organo argile augmente, plus la capacité d'adsorption augmente aussi. En outre, les cations à chaîne alkyl linéaire possèdent de plus hautes capacités d'adorption que celles des cations cycliques similaire *Jaynes et Vance* (1996), Soule et Susan (2001) ont démontré quand la chaîne carbonée est longue, l'adsorption des composés organiques non ionique passe d'un mécanisme d'adsorption à celui d'un partage.

I.8 Notion d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide par divers mécanismes. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont *(Mechrafi 2002 ; Montacer 1999)*:

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif quelle que soit son origine, qu'il soit sous forme de grains ou de poudre *(Coronado et al, 2002).* Cependant, sa moindre capacité de fixation comparée à celle des résines limite son utilisation. De nouveaux matériaux, parfois hybrides (organique inorganique), ont été étudiés. On peut ainsi noter l'utilisation expérimentale de zéolithe (aluminosilicate) comme adsorbant de thorium et d'uranium *(Newton et al, 1995)*, de montmorillonite sur laquelle sont greffées des fonctions thiol afin d'adsorber le cadmium et le zinc *(Mercier et Detellier, 1995)* ou d'un matériau hybride ferrihydrite (FeO/Fe₃O₄)/akermanite (Ca₂MgSiO₇) *(Gao et al, 1995)* alors que des sources naturelles originales de carbone, telles que les coquilles d'oeufs *(Suyama et al, 1994)*, sont également utilisées . De plus, les phénomènes d'adsorption et d'échange d'ions pourraient être combinés au sein d'un même matériau *(Hodi et al, 1995)*.

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la molécule organique adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les molécules organiques s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène *(Israelachvili 1992 ; Tadros 2003).*

I.9 Mécanisme d'adsorption

I.9.1 Adsorption de composés ioniques

Des interactions électrostatiques ont lieu entre les molécules chargées et les sites d'adsorption, en plus de réactions d'échanges *(Schwarzenbach, Gschwend, 1993)* Ces interactions s'établissent entre les surfaces du solide et produits organiques de charges opposées. Les ions organiques s'accumulent dans le film d'eau entourant la particule solide. Dans le second type d'interaction, il y apparition de liaisons chimiques entre le composé organique et la surface solide, ceci peut se faire par le déplacement de ligands précédemment liés à la surface tel que les hydroxyles. Ces réactions incluent une énergie libre supplémentaire due à l'échange.

Certains composés organiques font intervenir la partie hydrophobe de leur structure dont le transfert vers la région prés de la surface est favorisé même en l'absence de charges ou de sites réactifs à la surface. Une telle sorption requiert le co-transfert du contre ion (ex : Na⁺ avec R⁻) pour maintenir l'électro-neutralité locale. Dans ce cas, l'expérience montre que les isothermes d'adsorption de composés organiques chargés est aussi affectée par plusieurs facteurs tel que :

- Le pH de la solution, ce facteur jouant un rôle important dans la présence de charges à la surface du solide mais aussi dans une fraction de la quantité adsorbée sous forme ionisée,
- La force et la composition ionique, qui entraînent une compétition entre ions organiques et inorganiques pour les mêmes sites d'adsorption.

I.9.2 Adsorption de composés non ioniques

Le principal résultat qui apparaît selon différentes études de l'adsorption de composés non ioniques sur les surfaces solide est que ce phénomène est généralement endothermique. Il n'existe donc pas de fortes interactions molécules- surface, ce phénomène étant décrit comme étant une adsorption chimique neutre. L'adsorption de tels composés dépend beaucoup de l'état et du type de la surface ; en effet, un grand nombre de surfaces comportent des groupements hydroxyles qui forment avec les composés adjacents des liaisons hydrogène.

En pratique, l'affinité de la molécule organique pour l'adsorbant est caractérisée à température constante par des isothermes d'adsorption. Ces derniers représentent la quantité adsorbé (adsorbat) en fonction de la concentration en polymère libre dans le milieu dispersant, appelée concentration en polymère à l'équilibre Ce. Pour normaliser ces isothermes, on rapporte la quantité de produit adsorbé q_e à l'unité de surface accessible

Ou à l'unité de masse adsorbante si la surface spécifique n'est pas déterminée.

I.10 Isotherme d'adsorption

En général, la détermination de la quantité fixée à la surface des particules argileuses q_e se fait d'une manière indirecte par différence des quantités introduite et restante dans le surnageant. Dans ce cas, La quantité adsorbée est alors déterminée par différence des teneurs initiale et finale en appliquant la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V$$

Avec :

Ci : concentration initiale en polymère (g/L) ;

Ce : concentration en polymère du surnageant (g/L);

m : masse d'argile introduite (g) ;

V : Volume total de l'échantillon.

Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par *Giles (1960)*. **La Figure I.13** reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification.





I.10.1 L'isotherme concave de type S

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption *(Osciz, 1982)*. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme.

I.10.2 L'isotherme convexe d'adsorption de type L

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à une diminution de l'adsorption. Les sites d'adsorption se réduisent ce qui explique l'intérêt de cette isotherme pour décrire l'adsorption avec des concentrations de soluté très faibles.

I.10.3 L'isotherme de type H

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certain cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles.

I.10.4 L'isotherme linéaire de type C

La ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec un partage constant.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier particulier correspondant à la formation de monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer la formation d'un film compact condensé, ou bien la formation de multicouche.

I.11 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développées. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

I.11.1 Equation de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 *(EPA, 1999).* Le modèle repose sur trois hypothèses :

- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une mono-couche;
- 2- tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- 3- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- 4- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- 5- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'intéractions entre espèces adsorbées).

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m \ b \ C_e}{1 + b \ C_e}$$
 Equation I.1

Avec

 q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (g/g) ;

 q_{max} : capacité d'adsorption maximale (g/g) ;

 C_e : concentration du soluté à l'équilibre (g/L) ;

b: c'est un paramètre qui croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant et dépend de la température (L/g).

L'équation de Langmuir est largement utilisée par les systèmes biphasiques liquide-solide.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme « *b* » sont déterminés à partir des formes linéaires de l'équation de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{b q_{\text{max}}} \times \frac{1}{C_e}$$
 Equation I.2

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max }b}} + \frac{C_e}{q_e}$$
Equation I.3

Une caractéristique essentielle de l'équation de langmuir exprimée par le facteur de séparation R_L est définie par l'expression

$$R_L = 1/(1+b C_0)$$
 Equation I.4

 C_0 (g/L) : constante initiale du surfactant

K_L: constante de Langmuir

Pour les valeurs R_L comprise entre 0 et 1, on dit que l'adsorption est favorable (*Hall et al 1966*).

I.11.2 Equation de Freundlich

Le modèle de Freundlich est aujourd'hui presque aussi utilisé que l'équation de Langmuir bien qu'il soit empirique. L'affinité est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface. Cette supposition peut être plus proche de la réalité que les autres modèles.

L'équation prend la forme suivante :

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$
 Equation I.5

 k_f : constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat (L/g)

 $\frac{1}{n}$: Terme exponentiel caractérisant l'affinité du micro polluant pour l'adsorbat

 q_e : la quantité adsorbée du soluté par unité de l'adsorbant (g/g)

 C_e : concentration du soluté à l'équilibre (g/L)

Les constantes k_f et $\frac{1}{n}$ sont déterminés par linéarisation de l'équation (Equation I.5)

Thèse Bouzid Samia « adsorption des différents polluants sur des argiles »32

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad Equation I.6$$

Selon les valeurs de $\frac{1}{n}$, on distingue :

- $\frac{1}{n} = 1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $\frac{1}{n}$ >1 l'isotherme est concave de type S ;

•
$$\frac{1}{n} < 1$$
 l'isotherme est convexe de type L ;

• $\frac{1}{n}$ << 1 l'isotherme de type H ;

Plus $\frac{1}{n}$ est important plus l'affinité de l'adsorbat pour le support est grande

grande.

I.12 Etudes cinétiques

Le mécanisme d'adsorption sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren du pseudo premier ou second ordre *(Mittal, Gupta* 1996)

La diffusion intra particulaire est également un phénomène que l'on retrouve fréquemment pour expliquer l'adsorption sur les silico-aluminates.

I.12.1 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre est traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$
 Equation I.7

 q_t et q_e (g/g) : sont respectivement les quantités du polluant adsorbés à un temps t et à l'équilibre.

 K_1 (min⁻¹): constante de vitesse du premier ordre. Par intégration de l'équation (IV.7) entre les instants t = 0 et t = t on obtient l'expression suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$
 Equation I.8

En se basant sur la méthode de régression linéaire on peut déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre qe.

Avec :

k₁ : constante de vitesse du premier degré (min⁻¹)

t: temps de contact (min)

 q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

 q_t : quantité adsorbée (g/g) unité de masse du solvant à l'instant t.

I.12.2 Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de *Ho et* M_C *Kay* (1999) peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
 Equation I.9

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 Equation I.10

Avec :

 k_2 : constante de vitesse apparente du second degré (g. g⁻¹.mn⁻¹),

 q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (g/g)

 q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (g/g)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

Thèse Bouzid Samia

I.12.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes :

> Transport dans la solution

Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;

 Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;

> Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistance qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, *Weber et Morris,(1963)* ont indiqué que dans le cas ou l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, 1/2

la rétention d'un adsorbat q_t varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C$$

Où

ki : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire $(g/g.mn^{2})$ L'ordonnée à l'origine, C, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de C correspond à une couche limite épaisse.

Chapitre II Matériel et méthod

II.1 Matériels utilisés

II.1.1 Les réactifs

Les phospohoniums utilisés, le bromure de méthyle triphényl phosphonium, MTPB, et le bromure n- hexyl triphenyl phosphonium, n HTPB sont fourni par Aldrich, leur pureté est de 100%.

Les deux chlorophénols,le 2,4 dichlorophénol (2,4 DCP) et le 2, 4,6 trichlorophénol (2, 4,6 TCP) sont fournis par Fluka, leur pureté est de 98% et100% Respectivement.

La structure chimique et la masse molaire des polluants choisis sont récapitulés dans le **tableau II.1**

Tableau II.1 caractéristiques des polluants choisi

Espèce	СТАВ	МТРВ	nHTPB	2,4DCP	2,4,6 TCP
Formule chimique	$C_{19}H_{42}BrN$	$C_{19}H_{18}BrP$	$C_{24}H_{28}$ Br P	$C_6H_4Cl_2O$	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
Masse molaire g/mole	364,45	357.24	427.39	163.00	197.45

Formule chimique



$\lambda_{ m max}$		265 nm	265 nm	280 nm	285nm
Solubilité	13	400	174	4.5	0.800
(g/L)					

*Acide chlorhydrique, HCl, Normapur®,37%.

*Acide nitrique, HNO₃, PROLABO[®], 30%.

*Soude, NaOH, SIGMA Aldrich®, 97% .

*Chlorure d'aluminium AlCl₃, Biochem chemopharma,97%.

* bromure de Cétyl triméthyl ammonium (CTAB) CH₃-(CH₂)₁₅-N(CH₃)₃Br, Aldrich, pur.

*Chlorure de potassium KCl, LABOSI, pur.

* Chlorure de Sodium :NaCl, Biochem chemopharma ,99,5%.

II.1.2 Matériaux

Trois principaux types d'adsorbants synthétisés ont été utilisés pendant cette étude :

- Argile échangée au sodium

-Argile échangée aux différents métaux (K⁺, Cu²⁺, Ba²⁺, Al³⁺)

-Argile organophile (échangée au MTPB, échangée au nHTPB et échangée au CTAB)

II.1.2.1 Argile échangée au sodium

II.1.2.1.1 L'argile

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite commercialisée par l'ENOF provenant du gisement de Roussel, Hammam Boughrara (à 15 Km à l'Est de la ville de Maghnia, Wilaya de Tlemcen. situé à l'ouest d'Algérie).

Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications. Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) et matières organiques mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

II.1.2.1.2 La purification de l'argile

La purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes :

- a) Elimination des grosses particules solides
- b) Broyage de l'argile

- c) Lavage de l'argile plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux, car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles.
- d) Séparation des particules argileuses (fines <2µm) des agrégats de taille plus grande tel que le quartz.
- e) Traitement chimiquement
- f) Séchage dans une étuve à 110°C

II.1.2.1.3 sédimentation de la bentonite

La sédimentation permet de séparer l'argile à $2\mu m$. Le temps de sédimentation est alors beaucoup trop long, en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions.

50g de bentonite brute lavée, sont placés dans une bonbonne d'eau et dispersée totalement dans 10litres d'eau distillée par agitation mécanique forte pendant 2heures. Ensuite on laisse reposer le tout pendant 2h. Le filtrat est versé dans des éprouvettes de1 litre, gardés à température ambiante. Les particules inférieures à $2\mu m$ de bentonite se trouvent situées à 10cm de la surface et sont séparées par siphonage.

II.1.2.1.4 Traitement chimique de la bentonite

La suspension contenant la fraction argileuse à $2 \mu m$. est attaquée par une solution d'acide chlorhydrique 0.5 M. pendant 2 heures sous forte agitation (traitement pour la destruction des carbonates), après l'argile est lavée jusqu'à élimination des chlorures. Le traitement à l'eau oxygénée permet d'éliminer les impuretés organiques.

La figure II.1, schématise toutes ces étapes de purification de l'argile.



Figure II.1 : Organigramme de la purification de l'argile brute.

Thèse Bouzid Samia

L'argile ainsi obtenue est essentiellement formée de Montmorillonite (> 95%) comme le montrent les analyses présentées au chapitre suivant.

La saturation de la bentonite par des ions Na⁺ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution de NaCl 1M. Ce traitement est répété 5 fois, puis des lavages à l'eau distillée sont effectués pour éliminer les chlorures excédentaires jusqu'au test négatif au nitrate d'argent. L'argile obtenue est notée Na-Bentonite.

II.1.2.2 Argile échangée aux différents métaux (K⁺,Ba⁺, Cu²⁺, Al³⁺)

Les ions métalliques, (K⁺,Ba⁺,Cu²⁺,Al³⁺) ont été choisi , pour étudier le comportement de MTPB/nHTPB vis-à-vis de la bentonite échangée avec ces métaux.

L'échange de la bentonite sodique par ces métaux est réalisé selon une procédure classique qui fait appel à un échange cationique : A une suspension de Na-bentonite, à 1g/L initialement bien homogénéisées pendant une heure, on ajoute sous agitation rapide la solution de sel métallique 1M. L'opération est répétée 3 fois. L'insertion des métaux est assurée après 4 heures environ. Les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée, séchées dans l'étuve à 30°C pendant 24heures.

II.1.2.3 Argiles organophiles

La bentonite naturelle est un adsorbant inefficace pour les composés organiques non polaires dans l'eau bien qu'elle possède une grande surface spécifique (Boyd et Al, 1988 ; Sheng, Boyd, 2000). En remplaçant les ions de compensation par des ions alkylammonium, la surface argileuse est ainsi convertie d'un état initialement hydrophile à un état hydrophobe, qui est en mesure de donner lieu à des interactions fortes avec des molécules organiques. De tels matériaux ont été utilisés pour purifier l'eau de consommation, le traitement des eaux usées, la remédiation des sols contaminés (Zhao et al 1989). Tous les résultats obtenus jusqu'ici, concernant les différents interactions des argiles organophiles envers les Polluants organiques tels que le benzène, le toluène, le phénol et ses dérivés chlorés, l'acide tannique ont montrés la grande efficacité d'adsorption de ces matériaux. *(Lee et al, 1990 ; Jayne Boyd 1990).*

II.1.2.3.1 Argile échangée au CTAB

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi un surfactant cationique fréquemment utilisé, le bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB)

Le tensioactif cationique possède une chaîne alkyle à seize atomes de carbone .

L'argile organophile a été préparée en échangeant le cation compensateur de l'argile par le cation ammonium quaternaire pour un rapport de 100% la CEC de l'argile selon la méthode préconisée par Bartelt et al(2003). La quantité de cation organique ajoutée est déterminée par la relation suivante :

$$f = \frac{M_{cation}}{CE \bigotimes M_{argle} \times GM \underset{cation}{W} \times X}$$

Où

f = est la fraction satisfaisant la capacité d'échange cationique par le cation organique ;

M $_{\rm cation}$ = masse du cation organique exigé pour réaliser la fraction de la CEC désirée ;

CEC = capacité d'échange cationique de l'argile (équivalent gramme / gramme d'argile) ;

 M_{argile} = masse d'argile utilisée ;

GMW_{cation} = poids moléculaire du cation organique (g/mol) ;

X = nombre de mole de charge équivalente pour les cations utilisés.

Pour préparer l'argile échangée au CTAB nous avons procédé comme suit :

A une suspension argileuse de 1g/ 50 ml d'eau distillée est ajoutée sous agitation à température ambiante, 0,25g de tensioactif. Cette concentration ajoutée, correspond à 1 fois la CEC.Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 heures. Une fois l'équilibre atteint, La suspension est centrifugée, l'échantillon solide est récupéré et lavés 3 fois. Le matériau noté CTAB-Bentonite est séché à 30°C.

II.1.2.3.2 Argile échangée au MTPB/ nHTPB

La montmorillonite naturelle a été modifiée avec des phosphoniums quaternaires pour produire de nouvelles classes d'argile organophiles. .

La préparation de ces matrices est préparée en réalisant les opérations suivantes :

homogénéiser, grâce une agitation magnétique à une température de 60C° pendant 24heures, une suspension d'argile de 3g de Na-bentonite dans 300ml d'eau distillée

 préparer une solution de 1,54g de nHTPB dans 50 ml d'eau distillé et de 1,08g de MTPB dans 50 ml d'eau distillé

Nous ajoutons ensuite goutte à goutte la solution de phosphonium pour satisfaire la CEC à la suspension d'argile à l'aide d'une pompe péristaltique. A la fin de la titration, nous poursuivons encore l'agitation du mélange à la température de 60°C pendant 24h.

Les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée, centrifugés, puis séchés et broyés.

II.2 protocoles expérimentaux

II.2.1 méthode d'adsorption

Cette méthode d'étude des interactions permet de s'affranchir de la composante hydrodynamique, pour se concentrer sur les interactions physico-chimiques. Les principaux avantages de l'approche en mode statique, sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expériences.

Les essais en batch sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités, dans des erlenmeyers en pyrex. Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue. Les modes opératoires relatifs à chacune des expériences d'adsorption sont présentés dans les paragraphes suivants.



Figure II.2 Dispositif expérimental utilisé.

II.2.2 Appareillage analytique

Le spectrométre UV-visible SAFAS à double faisceau mc², a été utilisé pour mesurer l'absorbance UV des composés étudiés (MTPB, nHTPB, 2,4DCP et 2, 4,6TCP). Les cellules en verre de chemin optique 10 mm, ont été utilisées pour une grande partie des dosages des surnageants après centrifugation des solutions étudiés.

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque produit est obtenue à partir d'un balayage du spectre du produit dans le domaine UV visible.

A partir d'une solution mère, nous avons préparé soigneusement une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètrie UV-visible. Ceci permet d'établir la droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'adsorption , en fonction de la concentration C , la validité de la loi de Beer Lambert étant respectée.

II.2.3 Cinétique d'adsorption

Toutes les études cinétiques d'adsorption de MTPB, nHTPB et de 2,4DCPou de2, 4,6TCP ont été menées dans un réacteur en pyrex de 1 L. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique et sa température est contrôlée par un thermostat. La température peut varier de -20 à 80 °C.

La plage de variation de température choisie pour cette étude a été de 10°C à 30°C, pour simuler les températures qu'il est possible de rencontrer couramment dans une rivière ou dans un bassin de collecte d'effluents.

Des solutions de concentrations d'adsorbat (phosphonium, CTAB, chlorophénols sont préparées et placées dans un thermostat jusqu'à équilibre thermique, l'adsorbant (1g/L) et ensuite ajouté. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à des intervalles de temps déterminés. La teneur de polluant adsorbé restant dans le surnageant est déterminée par spectroscopie UV visible.

II.2.4 Isothermes d'adsorption

Dans une série de flacons, des suspensions de 50mg d'argile échangé au sodium sont ajoutées à des solutions de concentrations différentes de MTPB/nHTPB à pH 7, et mises sous agitation pendant 60 min, puis centrifugées. Les surnageants sont ensuite analysés par spectroscopie UVvisible.

II.2.5. Effet du pH

Dans une série de flacons, des suspensions de bentonite échangée au sodium sont ajoutés a des solutions de MTPB/nHTPB à 50m/L et à pH comprises entre 2 et 10 et mises sous agitation pendant un temps d'équilibre déterminé puis centrifugées. Les surnageants sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

La concentration en MTPB ou nHTPB est déterminée à 265nm. La concentration en 2,4DCP et 2, 4,6 TCP sont déterminées à 280 et 285 nm respectivement.

II.3 Techniques physicochimiques :

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle nécessaire. Nous avons utilisé essentiellement la diffraction des RX et l'Infra rouge.

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Siemens D5000 utilisant la raie Cu K α de longueur d'onde λ =1.54056Å. La vitesse de rotation est de 0.01°/s avec un pas de 0.02°. Les spectres sont en général enregistrés pour des angles 20 de 2 à 40°.

II.3.2 Spectroscopie Infra-rouge :

Les spectres infra-rouge des composés étudiés ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre infra-rouge à Transformée de Fourrier NICOLET 5700. Les mesures ont été effectuées en réflexion totale atténuée (ATR). Les composés sous forme de poudre sont déposés à la surface d'un cristal en diamant.

Chapitre III Caractérisation des matériaux

III.1 Caractérisation des matériaux étudiés

III.1.1 Caractérisation de l'argile échangée au sodium

Dans ce chapitre, nous allons exposer seulement les caractérisations de l'argile de départ et des échantillons de bentonite modifiée. Nous nous sommes d'abord intéressé aux caractères intrinsèques de l'argile tels que la granulométrie, le pH, la conductance, la CEC et la composition chimique

III.1.1.1 La granulométrie

L'analyse granulométrie permet de connaître les proportions des composants minéraux dans notre échantillon. Notre échantillon a été broyé dans un broyeur à billes et tamisé à travers un tamis de maille 2mm de diamètre pour éliminer les grosses particules.

Un échantillon de 100g d'argile récupéré est séché à 110°C, rebroyé et tamisé à travers plusieurs tamis de mailles différentes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.1**. Les échantillons ayant un diamètre inférieur à 40 μ m sont traités par sédimentation afin d'obtenir des particules inférieures à 2 μ m.

d (mm) > 0.16	44%
0.10 < d < 0.16	12%
0.08 < d< 0.10	10%
0.04 <d 0.08<="" <="" td=""><td>11.5%</td></d>	11.5%
d < 0.04	21.5%

Tableau III.1 : Analyse granulométrie de la montmorillonite naturelle par la méthode de tamisage.

III.1.1.2 Capacité d'échange cationique CEC, pH et conductance de la bentonite

III.1.1.2.1 Le pH et conductance d'une suspension d'argile

Thèse Bouzid Samia

Avant de procéder à la détermination de la CEC de l'argile nous avons mesuré la conductance (χ) et le pH de l'argile. Les mesures ont été répétées trois fois, les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.2** selon le protocole proposé par la norme AFNOR (1987).

Tableau III.2 : Propriétés conductimétriques de la bentonite.

	Bentonite	Bentonite purifiée
pH pour 10g/L	9,1	10,7
χ (en μ s) pour 0,5g/L	46,9	66,4

III.1.1.2.2 La CEC :

Comme il a été signalé précédemment, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres cations et la quantité de ceux-ci définissent alors la capacité d'échange cationique (C.E.C) qui est exprimée en meq/100g d'argile. Dans notre travail nous avons évalué la CEC de notre bentonite par la méthode au bleu de méthylène (Kahr , Madsen 1995; Hang, Brindley, 1970) et par titrage conductimétrique (Chiu et al 1990).

III.1.1.2.2.1 : Méthode de titrage par bleu de méthylène

Ce titrage a été suivi par colorimétrie. Dans cette expérience nous avons d'abord recherché les conditions maximales d'absorption photométrique du Bleu de Méthylène. A cet effet, nous avons établi un étalonnage des solutions de bleu de méthylène. Pour une série de solutions comprises entre 0 et 3.19 10⁴ mol/L donne la densité optique (D.O) est maximale pour une longueur d'onde de 665nm. Nous signalons que dans le domaine de ces concentrations la linéarité de la loi de Lambert-Beer est vérifiée avec un coefficient de régression linéaire de 0.99 ; au dessus de la concentration de 3.19 10⁴ mol de BM/L la loi de Lambert-Beer n'est plus vérifiée.

Les résultats d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite sont reportés sur la **figure III.1**. La valeur de la capacité d'échange cationique est déduite de l'extrapolation des deux parties de la courbe représentant les quantités fixées de BM par 100g de bentonite en fonction des quantités ajoutés de BM pour 100g d'argile. En outre, en connaissant la surface occupée par une molécule de BM, on peut estimer la surface spécifique de la bentonite.



Figure III.1 : Adsorption de bleu de méthylène sur Na-Bentonite

La capacité d'échange cationique obtenue à partir du plateau de l'isotherme est égale à 101, 25 meq /100 g d'argile alors que sa surface totale St est de 792 m² /g déduite du point de floculation (quantité de bleu de méthylène nécessaire à la formation d'une monocouche). Ces valeurs de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique totale sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des montmorillonites de différentes origines *(Kahr, Madsen, 1995; Hang, Brindley, 1970 Barbier et al 2000).*

III.1.1.2.2.2 : Méthode par titrage conductimétrique :

Nous avons mis en suspension 1g d'argile séchée dans 100ml d'eau distillée et agité pendant 120 minutes. A la suspension, 150 ml de solution molaire de BaCl₂ tamponnée à pH =8.2 par de la triéthanolamine,sont ajoutés et le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 heures à 70°C. L'opération est répétée trois fois, ensuite laver plusieurs fois l'argile jusqu'au test négatif au nitrate d'argent et sécher à 60°C.

Transférer quantitativement 0.5g d'argile échangée au baryum dans un bêcher de 150 ml et compléter à 50 ml par de l'eau distillée. Ensuite, Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium à 0.02M. Après chaque addition de 0.5 ml de la solution de titrage, on note la valeur de la conductance après stabilisation.

On trace le graphe conductance corrigée en fonction du volume de la solution de titrage **(Figure III.2)**. Le point équivalent est déterminé par l'intersection des deux demi-droites du graphe.

Soit V le volume de sulfate de magnésium de formule MgSO4, 7H2O et de concentration 0.1158 mol/l.

Le tableau III.4 regroupe les valeurs de la CEC de l'argile sodée obtenues par les différentes méthodes.



Figure III.2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de (MgSO₄) ajouté à l'argile sodée.

Des valeurs, très proches l'une de l'autre, de la CEC tirées des deux méthodes nous avons une moyenne de 105,5meq/100g d'argile. Cette valeur indique que l'argile est principalement de type montmorillonite sodique.

III.1.1.3 Composition chimique

Les résultats regroupés dans le **Tableau III.3** sont très concordants avec ceux obtenus antérieurement à ce travail *(Bouberka et al, 2009)* Le rapport silice sur alumine SiO_2/Al_2O_3 confirme que la montmorillonite et le composant essentiel de l'argile de Maghnia.

Analyse	Pourcentage	Nombre de molécules	Nombre de cations
chimique	massique en oxyde	dans une maille	
		(M=732.74)	
SiO ₂	54.90	6.69	Si ⁴⁺ = 6.69
Al ₂ O ₃	27.71	1.99	Al ³⁺ =3.98
Fe ₂ O ₃	2.82	0.12	(Fe ⁺³ , Fe ⁺²)= 0.24
CaO	0.08	0.003	Ca ²⁺ = 0.003
MgO	1.85	0.33	Mg ²⁺ = 0.33
Na ₂ O	3.14	0.41	Na+ = 0.82
K ₂ O	0.08	0.006	K ⁺ = 0.012
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.98		Si ⁴⁺ / Al ³⁺ = 1.68
PAF	9.40		

Tableau III.3 : Composition chimique de la montmorillonite sodée utilisée (% en poids).

PAF: perte au feu.

A partir de la composition chimique de l'argile sodée nous pouvons déduire la formule chimique de la montmorillonite

Na $_{0.85}$ (Si_{6.69} Al $_{1,31}$)^{IV} (Al $_{2,67}$ Mg $_{0.33}$ Fe $_{0.24}$)^{VI} (Ca $_{0.003}$ K $_{0.01}$)O₂₀(OH)₂, nH₂O

La montmorillonite présente les caractéristiques suivantes :

- Déficit de charge tétraédrique = 1.31
- Excès de charge octaédrique =1.31-0.85=0.46
- Charge du feuillet = 1.31-0.46= 0.85
- > CEC= 116 meq/100g d'argile sodée

Les résultats obtenus expérimentalement par la méthode au bleu de méthylène et la méthode conductimétrique confirment la valeur de la CEC trouvée à partir de la composition chimique qui est de 116 meq/100g.

Le **Tableau III.4** regroupe les valeurs de la CEC de l'argile sodée obtenues par les différentes méthodes.

Tableau III.4 : Capacité d'échange cationique de l'argile sodéedéterminée par les différentes méthodes.

Méthode	CEC (meq/100g)		
Bleu de méthylène	101		
Conductimétrie	111		
Formule structurale	116		

III.1.2 Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la morphologie des argiles. La raie la plus intense correspond à réflexion du plan 001, c'est-à-dire de la distance réticulaires d₀₀₁ représentative de l'espace interfoliaire de l'argile.

Le spectre DRX de la bentonite brute montre que celle-ci est un mélange de montmorillonite et d'impuretés en particulier le quartz, le carbonate de calcium **figure III.3**. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Abdelouahab et al (1988)* qui trouvent que le composé principal de la bentonite de Maghnia est la montmorillonite.

L'examen du spectre de la bentonite sodée (**Figure III.3**) confirme la disparition des raies des impuretés et on observe aussi

- L'apparition d'une raie plus intense localisé à 20= 7.40° et deux autres à 20=20.04° et 20=35.07° caractéristiques de la montmorillonite.
- Nous remarquons que les impuretés tels que le quartz, la calcite, et la cristobalite sont éliminés en grande partie lors de la purification, ceci est confirmé sur le spectre par la disparition ou la diminution des raies représentatives de ces minéraux.
Le spectre de l'argile sodée présente une raie d_{001} à 11,93 A° correspondant au minéral comprenant une couche d'eau *(Decarreau, 1990).*



Figure III.3 Diffractogrammes RX de l'argile brute et argile sodée.

III.1.3 Spectroscopie infrarouge

L'étude de la montmorillonite par spectroscopie infrarouge a fait l'objet de plusieurs publications *(Marchal et al 1995 ; Farmer et Coll 1974).* C'est ainsi que *Farmer et al (1974)* décomposaient le spectre I.R de la montmorillonite en celui de ses unités constituantes comme suit :

- groupes hydroxyles
- anion silicaté
- cations octaédriques et cations interfoliaires

Dans le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles « Hydroxyl stretching région », la montmorillonite est caractérisée par la bande d'absorption large entre 3200-3800 cm⁻¹ attribuée au nombre d'ondes des vibrations des groupements M-OH et des vibrations d'élongation des liaisons OH de l'eau d'hydratation.

Le spectre infrarouge de l'argile sodée est représenté sur la Figure III.4

L'argile sodée présente deux bandes d'adsorption à 3700 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ qui caractérisent les vibrations des OH de structure, liées à 2Al. Ces bandes peuvent être dues à l'existence de deux environnements tétraédriques adjacents :

- > OH lié à 2 Al et adjacent à 1 SiO₄, 1AlO₄
- OH lié à 2 Al et adjacent à 2 SiO₄

En général les smectites dioctaédriques sont caractérisés par deux bandes principales dont le maximum est à 3424 cm⁻¹ attribués à des OH liés à 2Al.

En regardant les bandes d'absorption de l'argile sodée on constate une deuxième bande correspond à une absorbance aux alentours de 1634 cm⁻¹ correspond aux vibrations angulaires du groupement OH de l'eau adsorbée (vibration de déformation H-O-H due aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets).

On note aussi une bande qui apparaît vers 1034 cm⁻¹, mais certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les bases fréquences à la présence de cations trivalents en site tétraédrique substitués au silicium d'une part et à la présence de cations ferriques en position octaédrique d'autre part (*Besson et al 1987*).

A 915 cm⁻¹, on observe une bande de vibration, qui peut être attribuée aux déformations M-OH qui peut se déplacer vers les basses fréquences en fonction de la nature du métal octaédrique (M) *(Besson et al 1987 ; Petit et al 1995)*. Dans notre cas cette bande représente les vibrations Al-OH.

Il existe d'autres bandes qui caractérisent la vibration de déformation de celle-ci, situés à 468 cm⁻¹ et à 503 cm⁻¹ (*Falaras et 1999*).



Figure III.4 : spectre IR de l'argile sodée.

III.2 Caractérisation de la bentonite modifiée

III.2.1 Diffraction des RX

III.2.1.1 Argile organophile

Du fait de la structure bidimensionnelle des argiles, la raie d₀₀₁ caractéristique de la distance réticulaire nous permet de suivre l'écartement des feuillets. Elle permet l'évaluation de la distance interfoliaire en tenant compte de l'épaisseur du feuillet qui est de 10A°. L'argile sodée avec une seule couche d'eau possède une distance interfoliaire de 11,93Å. Sur la **Figure III.5** ; est reportés les diffractogrammes des argiles modifiées. Les raies (001) des trois échantillons sont déplacées vers la gauche; ceci traduit l'existence d'écart de plus en plus important des espèces interlamelaires par rapport à l'espacement normal.

Nous remarquons que la distance réticulaire d_{001} passe de 11,93Å pour l'argile sodée à 15,99 Å pour MTBP-Bentonite, 18,38Å pour nHTPB-Bentonite et 19,10Å pour CTAB-Bentonite.

On remarque que la structure de l'agent de surface influe sur la distance réticulaire. Plus le tensioactif est encombrant, plus la distance interéticulaire est importante.

Le CTAB a une structure linéaire avec 19 carbones. La matrice CTAB-Bentonite présente la valeur la plus élevée de l'espace interfoliaire d001=19.10Å.



Figure III.5 diffractogramme RX de l'argile échangée aux n HTPB, MTPB et CTAB.

III.2.1.2 Argile modifiée par (k⁺, Cu²⁺, Ba²⁺, Al³⁺)

L'analyse par diffraction des rayons X montre que l'échange par les différents cations ne modifie pas la distance réticulaire d'une façon importante. Tous les diffractogrammes sont identiques de celui de Na-Bentonite avec un léger déplacement de la d_{001} vers la gauche et ceci est fonction de l'hydratation du cation compensateur.



Figure III.6 : diffractogramme RX de la bentonite modifiée par les métaux

III.2.2 Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses, de même, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin surtout lors de l'insertion de molécules organiques dans l'espace interfoliaire.

Les spectres infra rouge des bentonites modifiées (MTPB-Bentonite et nHTPB-Bentonite) font apparaître la bande entre 2900 et 2800 correspond aux vibrations de valence CH et la bande à 1450 relative aux vibrations du groupe P-H confirmant ainsi la présence des groupements C-H (alkyles) ainsi que les groupements PH⁴⁺ dans l'espace interfoliaire (**Figure III.7**).

L'apparition des bandes caractéristiques du tensionactif CTAB confirme le changement des propriétés de la surface de l'argile. La bande intense entre 2840 et 2934 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison CH₂-CH₃ et aux groupes CH₃-N. La bande à 3100cm⁻¹ est attribuée aux valences de la liaison C-H (**Figure III.7**).



Figure III.7 Spectre IR de la bentonite modifiée par le n HTPB, MTPB et CTAB

Chapitre IV Adsorption

IV adsorption de MTPB et de n HTBP

IV.1 Effet du pH

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. Pour cela, 50 mg d'adsorbant sont introduits dans 50 ml de solution de MTPB / nHTPB à une concentration initiale égale à 100 mg/l et/ou à une concentration initiale égale à 300 mg/l. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 2 h à température ambiante. L'acidification et l'alcalinisation des solutions sont effectuées en additionnant des solutions d'acide HCl ou de base NaOH à 0.1N.

L'influence de la valeur du pH du milieu sur l'adsorption du MTPB ou/ nHTPB, représentée sur la **Figure IV.1** indique une grande rétention du phosphonium sur l'argile sodée aussi bien à pH acide que basique. L'adsorption du MTPB ou/ nHTPB, par Na-Bentonite est donc peu sensible à l'influence du pH, les rendements d'adsorption dépassant 80% pour les milieux basiques ou acides



Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption, en fonction du pH, de MTPB (▲) (100 mg/L) et du nHTPB (■) (300 mg/L) sur Na-Bentonite (1g/L).

IV. 2 Cinétique d'adsorption

IV.2.1 Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption *(Krishnan et al ,2003)*. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat- adsorbant *(Bouras, 2003)*

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation à différentes concentrations est représentée sur les **Figures IV.2 et IV.3**.

L'adsorption du MTPB et nHTPB est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des concentrations. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car au-delà la variation n'est plus significative.



Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption de MTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C, C₀ = (\bullet) 150, (\blacksquare) 300 et (\blacktriangle) 450mg/L).



Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption de nHTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C, C0 = (\blacksquare) 300, (\blacktriangle) 500 et (\bullet) 700 mg/L.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques sont testés.

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo premier ordre, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente $\frac{K_1}{2,303}$. L'application du modèle est illustrée sur les **Figures IV.4 et IV.5**, les paramètres de linéarisation figurent dans le **Tableau IV.1**

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats **Figures IV.4 et IV.5** car une différence existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $q_{\rm exp}$, et calculées, q_{cal} **Tableau IV.1**. L'évolution de la constante de vitesse avec la concentration confirme la non validité de ce modèle.



Figure IV.4 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\bullet)$ 150, (\blacksquare) 300 et (\blacktriangle) 450mg/L).



Figure IV.5 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du nHTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\blacksquare)$ 300 et (\blacktriangle) 500 ,(•) 700 mg/L).

Adsorbat	Modèle du pseudo premier ordre							
	$C_0(mg/L)$	$q_{\rm exp} g/g$	$q_{cal}(g/g)$	$K_1(mn^{-1})$	R^2			
MTBP	150	0,134	0,418	0,144	0,999			
	300	0,179	0,922	0,134	0,963			
	450	0,232	0,476	0,134	0,899			
nHTPB	300 500 700	0,234 0,276 0,369	0,457 0,275 0,510	0,066 0,043 0,102	0,896 0,892 0,897			

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre sur la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration du MTPB et n HTPB sur Na-Bentonite.

Nos résultats expérimentaux ont été ensuite analysés en utilisant l'équation du pseudo second d'ordre. En traçant $\frac{t}{q_{.}} = f(t)$,

Les valeurs de K₂ sont obtenues à partir de la pente du tracé linéaire de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t (Figure IV.6 et IV.7) selon l'équation de Ho et Mc kay

(1999) Les paramètres sont présentés dans le Tableau IV.2.

Les résultats montrent que l'adsorption de MTPB et nHTPB sur Na-Bentonite suit parfaitement le modèle du pseudo-second ordre. Les coefficients de corrélation R², tendent vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat- adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter *(Ho et McKay, 1999).*

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h (g/g.mn), les deux phosphoniums s'adsorbent très rapidement dés la mise en contact avec le solide.

Le n HTPB par sa chaîne alkyl plus longue semble se fixer en plus grande quantité que le MTPB. Pour des concentrations voisines la vitesse



Figure IV.6 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale de l'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\bullet)$ 150, (m) 300 et (\blacktriangle) 450mg/L).



Figure IV.7 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale sur l'adsorption du nHTPB sur Na-Bentonite (m/V=1g/L, pH= 7, T=20°C et $C_0 = (\blacksquare)$ 300, (\blacktriangle) 500, (\bullet) 700 mg/L).

Adsorbat	Modèle du pseudo second ordre							
	$C_0(mg/L)$	$q_{\exp}(g/g)$	$q_{cal}(g / g)$	h(g / g.mn)	$K_2(gg^{-1}mn^{-1})$	R^2		
	150	0,134	0,137	0,097	5,150	0,998		
MTBP	300	0,179	0,190	0,062	1,733	0,999		
	450	0,232	0,239	0,187	3,266	0,999		
	300	0,234	0,256	0,060	0,918	0,999		
nHTPB	500	0,276	0,307	0,110	1,283	0,999		
	700	0,369	0,382	0,236	1,613	0,999		

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques du pseudo- second ordre sur la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration du MTPB et n HTPB sur Na-Bentonite.

initiale est plus rapide pour le MTPB ce qui correspond à l'influence de l'effet stérique.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur les **Figures IV.8 et IV.9** et dans le **Tableau IV.3**, Les tracés de la courbe : $q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence deux parties bien distincts. Une première portion linéaire, suivie d'un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de deux étapes successives d'adsorption.

La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. La seconde partie est attribuée à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de corrélation représentés dans le **Tableau IV.3** sont supérieurs à 0,9.

La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i , l'ordonnée à l'origine, C, représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_i évoluent selon la séquence MTPB et nHTPB. Ceci peut être attribué à la différence des structures, la solubilité et le poids moléculaires des deux espèces.

L'épaisseur de la couche limite, C, croit avec la concentration. Cette augmentation de C révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes, tels que l'échange d'ions, pourrait intervenir *(McKay et Otterburn, 1987)*



Figures IV.8 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire en fonction de la concentration à l'adsorption du MTPB par Na-Bentonite $(m/V=1g/L, pH=7, T=20^{\circ}C \text{ et } C_0 = (\bullet) 150, (\blacksquare) 300 \text{ et } (\blacktriangle) 450 \text{mg/L}).$



Figures IV.9 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire en fonction de la concentration à l'adsorption du nHTPB par Na-Bentonite $(m/V=1g/L, pH=7, T=20^{\circ}C \text{ et } C_0 = (\blacksquare) 300, (\blacktriangle) 500, (\bullet) 700 mg/L).$

Adsorbat Modèle de diffusion intra-particulaire $K_i(g / gmn^{1/2})$ R^2 $C_0(mg/L)$ C(g/g) $q_{\rm exp}(g/g)$ 0,134 0.053 0,967 150 0,015 0,1790,984 0,123 300 0.009 0,232 **MTBP** 0,999 0,178450 0,009 0,234 0,951 0,013 300 0,043 0,276 0,915 0,122 500 0,051 0,369 nHTPB 0,030 0,913 700 0,07

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire sur la cinétique en fonction de la concentration d'adsorption du n HTPB et MTPB sur Na-Bentonite.

IV.2.2 Effet de la température sur la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption de MTPB et nHTPB à 10, 20 et 30°C sont représentées respectivement sur les **Figures IV.10 et IV.11**, A partir des courbes représentées, on peut calculer les quantités adsorbées à l'équilibre q_e aux différentes températures. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont données en fonction de la température dans le **Tableau IV.4**.

Dans la gamme de température considérée, l'équilibre cinétique d'adsorption de MTPB et nHTPB à la concentration de 300mg/L sur Na-Bentonite est atteint au bout de 40 minutes environ pour chacun des phosphoniums. La quantité de MTPB adsorbée à l'équilibre diminue avec la température. Il semble que l'adsorption de MTPB soit plus importante aux basses températures.

La température, dans la gamme étudiée, a une légère influence sur la quantité de nHTPB adsorbée à l'équilibre, notamment à 10°C. Il faut signaler qu'à ces trois températures, la quantité de nHTPB adsorbée sur Na-



Bentonite est du même ordre de grandeur. On admettra ainsi que de 10 à 30°C, l'adsorption de nHTPB est indépendante de la température.

Figures IV.10 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀=300 mg/L, T=(\blacksquare) 10°,(\blacktriangle) 20° et (•) 30°C).



Figures IV.11 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7 ,C₀= 300mg/1; T= (\blacksquare) 30° (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10° C).

$T(^{\circ}C)$	10	20	30	
MTPB	0.191	0.174	0.098	
nHTPB	0.220	0.249	0.241	
				_

Tableau IV.4 : quantités adsorbées en fonction de la température.

La quantité adsorbée Qe varie inversement avec la température, ce qui a déjà été rapporté par de nombreux auteurs, pour de nombreux couples adsorbant/adsorbat différents.

D'après les résultats regroupés dans le **Tableau IV.6**, on observe que la cinétique d'adsorption du MTPB/ou nHTPB suit le modèle du pseudo second ordre.



Figure IV.12 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la température initiale de l'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀=300 mg/L, (\blacksquare) 10°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 30°C).



Figure IV.13 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre en fonction de la température initiale à l'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7 ,C₀= 300mg/1; T= (\blacksquare) 30° , (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du pseudo- premier ordre sur lacinétique en fonction de la températured'adsorption du n HTPB etMTPB sur Na-Bentonite.

adsorbat	Modèle du pseudo premier ordre						
	T°C	qe $_{exp}(g/g)$	qe $_{cal}$ (g/g)	$k_1 (mn^{-1})$	\mathbf{R}_{1}^{2}		
MTBP	10	0,196	0,064	0,184	0,745		
	20	0,175	0,060	6,453	0,982		
	30	0,099	0,022	0,199	0,402		
nHTPB	10	0,216	0,269	0,264	0,944		
	20	0,239	0,971	0,066	0,896		
	30	0,236	0,94	0,119	0,892		



Figure IV.14 : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre en fonction de la température initiale de l'adsorption MTPB sur Na-Bentonite (1g/L, pH=7, C₀=300 mg/L, (\blacksquare) 10° (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 30°C).



Figure IV.15: Application du modèle cinétique du pseudo second ordre sur l'effet de la température initiale de l'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. (1g/L, pH=7 ,C₀= 300mg/1; T= (\blacksquare) 30° (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Adsorbat		Modèle de	Modèle de pseudo second ordre					
	T°C	$q_{\exp}(g/g)$	$q_{cal}(g / g)$	h(g / g.mn)	$K_2(gg^{-1}mn^{-1})$	R^2		
MTBP	10	0,196	0,204	0,089	2,14	0,998		
	20	0,177	0,185	0,049	1,45	0,999		
	30	0,099	0,102	0,068	6,62	0,999		
nHTPB	10	0,216	0,233	0,044	0,812	0,999		
	20 30	0,239	0,246	0,193 0,068	1,136	0,999		

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du pseudo- second ordre sur lacinétique en fonction de la températured'adsorption du n HTPB etMTPB sur Na-Bentonite.

L'adsorption du MTPB ou/nHTPB sur Na-Bentonite présente un important coefficient de corrélation R_{2^2} . Les valeurs de la constante de vitesse k_2 augmentent de 1,45 à 6,62 g/g/min et 0,81 à 2,95 g/g/min respectivement, pour une augmentation de la température en solution de 10°C à 30°C. L'adsorption du MTPB/ou nHTBP sur Na-Bentonite est donc un processus physique, l'augmentation de la température d'adsorption conduit à une diminution de la capacité d'adsorption.

Les quantités fixées expérimentales sont du même ordre de grandeur que les capacités maximales obtenues à l'aide du modèle cinétique du pseudo second ordre.

Les cœfficients de corrélations pour le modèle cinétique du pseudo second ordre sont supérieur, à ceux du modèle cinétique du 1er ordre et sont dans tous les cas supérieur à 0,9 ce qui indique que dans ce cas, les résultats suivent le modèle cinétique du pseudo second ordre.

IV.3 Isotherme d'adsorption sur Na-Bentonite

L'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e en fonction de la concentration résiduelle, C_e de MTPB/ou nHTBP sur Na-Bentonite à 10,20 et 30°C sont représentées par les **Figures IV.16 et IV.17**.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée de MTPB au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Une température élevée réduit ainsi l'efficacité de l'argile sodée.

Dans le cas du MTPB, un plateau est rapidement atteint dès 0.1g/l MTPB introduites, la capacité maximale de sorption est proche de 0.221/g de solide à 20°C.



Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite $(m/V=1g/L, pH=7, C_0=10-400mg/L \text{ et } T= (\blacksquare) 30^\circ, (\blacktriangle) 20^\circ \text{ et } (\bullet) 10^\circ \text{C}).$



Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite $(m/V=1g/L, pH=7, C_0=100-900mg/L \text{ et } T=, (\blacksquare) 30^\circ \text{ et } (\blacktriangle) 20^\circ, (\bullet) 10^\circ \text{C}).$

Dans le cas de nHTPB, on observe un infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier. L'argile a donc tendance, dans nos conditions, à retenir des quantités relativement plus importantes de nHTPB que MTPB. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nHTPB grâce à sa longue chaine alkyl conduit après fixation d'une 1ere couche de phosphonium à une interaction entre molécule de n HTPB après saturation de l'argile.

L'isotherme d'adsorption du MTPB présente un palier, ce qui nous permet d'utiliser les modèles de Langmuir et de Freundlich. Par contre, l'isotherme d'adsorption de nHTPB présente également un palier suivi d'une augmentation de la quantité fixé. Si la solubilité de nHTPB avait été plus élevée, il est possible que nous aurions également observé un palier. Nous avons également testé les modèles de Langmuir et de Freundlich pour modéliser l'isotherme d'adsorption de nHTPB. **Les Figures IV.18 et IV.19** représentent les isothermes de Freundlich pour MTPB et nHTPB respectivement.

Sur les **Figures IV.20 et IV.21** sont représentées les isothermes de Langmuir pour MTPB et nHTPB respectivement.

Ces divers résultats montrent que le modèle de Langmuir conduit à une bonne corrélation de l'isotherme d'adsorption de nHTPB /ou MTPB avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs du coefficient n sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique, d'après la classification de *Giles et al (1960)*, d'une isotherme de type L. Lorsque la concentration initiale en polluant augmente, le pourcentage de polluant adsorbé sur le solide diminue car le nombre de sites disponibles diminue. Le taux de sorption est donc relativement plus important pour les faibles concentrations. Le nombre de sites disponibles pour la sorption est un facteur limitant.



Figure IV.18 : Application du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30° (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).



Figure IV.19 : Application du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Tableau IV.7 : Paramètre des isothermes de Freundlich sur l'adsorption du MTPB et n HTPB sur Na –Bentonite.

	T°C	$q_{m exp} \left(g/g\right)$	k_{f}	1/n	\mathbb{R}^2
	10	0.221	0.900	0.582	0.766
MTPB	20	0,215	0,901	0,631	0,890
	30	0,197	0,947	0,697	0,982
	10	0.070	0 501	0 4 4 5	0.011
	10	0,270	0,591	0,445	0,911
n HTPB	20	0,332	0,581	0,298	0,881
	30	0,150	0,433	0,425	0,525



Figure IV. 20 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du MTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).



Figure IV.21 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur Na-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 7, C₀=100-900mg/L et T= (\blacksquare) 30°, (\blacktriangle) 20° et (\bullet) 10°C).

Thèse Bouzid Samia

T°C	q_{mexp} (g/g)	<i>b</i> (<i>L</i> / <i>g</i>)	$qm_{the} (g/g)$	R^2
10	0,221	40,26	0,263	0,914
20	0,215	30,46	0,264	0,970
30	0,197	14,17	0,310	0,970
10	0,270	8,357	0,497	0,812
20	0,332	22,05	0,472	0,894
30	0,150	4,74	0,438	0,303
	T°C 10 20 30 10 20 30	T°C $q_{m exp}$ (g/g)100,221200,215300,197100,270200,332300,150	T°C $q_{m exp}$ (g/g) b (L/g)100,22140,26200,21530,46300,19714,17100,2708,357200,33222,05300,1504,74	T°C $q_{m exp} (g/g)$ $b (L/g)$ $qm_{the} (g/g)$ 100,22140,260,263200,21530,460,264300,19714,170,310100,2708,3570,497200,33222,050,472300,1504,740,438

Tableau IV.8 : Paramètre de Langmuir pour l'adsorption du MTPB et nHTPB sur Na-Bentonite.

IV.4. Effet du cation compensateur sur l'adsorption de MTBP/ou n HTPB sur l'argile échangée aux différents cations compensateurs

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre caractérisations, nous avons testé la bentonite échangée par différents métaux pour l'adsorption des deux phosphoniums

Na-Bentonite échangée aux différents cations Na⁺,Ba²⁺,Cu²⁺, et Al³⁺ ont été comparés : Ces adsorbants sont préparés du même matériau initial Na-Bentonite. L'allure des isothermes sont données sur les **Figures IV.22** et **Figure IV.23**

L'isotherme d'adsorption de MTBP/ou nHTBP sur Ba-Bentonite, Cu-Bentonite et Al-Bentonite ont la même allure et même ordre de grandeur dans la gamme de quantité adsorbée, ce qui signifie que le cation compensateur n'a pas d'effet sur l'adsorption de MTBP/ou nHTPB.



Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption du MTPB sur la bentonite échangée aux différents cations $(1g/L, pH=7, CO= 10-400 mg/1; T= 20^{\circ}C (\blacksquare) Ba$, (▲) Na, (•) Cu, et (+) Al.



Figure IV.23 :Isotherme d'adsorption du n HTPB sur la bentonite échangée aux différents cations $(1g/L, pH=7, CO= 100-900 mg/1; T= 20^{\circ}C (\blacksquare) Ba, (\blacktriangle) A1, (\bullet) Cu, (\bullet) Na et (*) K.$

En appliquant l'équation linéaire de Langmuir, la quantité de nHTPB/ou MTPB est déterminée à partir de l'inverse de la pente des droites données sur les **figures IV.24 et IV.25** pour MTPB et n HTPB respectivement.

Les valeurs de q_{max} données dans le **Tableau IV.9** montrent bien que le cation compensateur n'influe pas sur l'adsorption ce qui laisse suggérer que l'adsorption des deux phosphoniums se fait probablement par une adsorption de surface.



Figure IV.24 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du MTPB sur la bentonite échangée aux différents cations. $(m/V=1g/L, pH=7, C_0=10-400mg/L \text{ et } T=20^{\circ}C (\blacksquare) Ba (\blacktriangle) Na (\bullet) Cu \text{ et } (\diamond) Al.$



Figure IV.25 : Application du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du n HTPB sur la bentonite échangée aux différents cations. (m/V=1g/L, pH= 7, C_0=10-400mg/L et T=20°C (\blacksquare) Ba (\blacktriangle), Na (\bullet), Cu , (\bullet) Al et (-) K.

Tableau IV.9 : Paramètre de Langmuir sur l'adsorption du MTPB et nHTPB sur bentonite échangée aux différents cations compensateurs.

	$q_{m exp} (g/g)$	<i>b</i> (<i>L</i> / <i>g</i>)	$qm_{the} (g/g)$	R^2
МТРВ				
Na -Bentonite	0,211	30,46	0,264	0,970
Cu- Bentonite	0,152	60,49	0,17	0,896
Ba-Bentonite	0,20	35,84	0,2488	0,994
Al-Bentonite	0,151	22,65	0,192	0,812
n HTPB				
Na -Bentonite	0,332	22,05	0,4722	0,894
Cu-Bentonite	0,29	47,82	0,271	0,920
Ba-Bentonite	0,280	10,11	0,352	0,760
Al-Bentonite	0,245	15,77	0,2748	0,881
K-Bentonite	0,265	26,24	0,302	0,971

Thèse Bouzid Samia

« Adsorption des différents polluants sur des argiles » 82

IV.5 Adsorption de 2,4 dichlorophénol et 2,4,6 trichlorophénol sur une argile échangée au MTPB/nHTBP

IV.5.1 Introduction

Dans cette partie du travail, nous étudirons comment ces argiles échangées au phosphoniums peuvent servir éventuellement à fixer des composés phénoliques chlorés ;

L'adsorption de molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies et les résultats ont été rapportés par différents auteurs (Weiss, 1969 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974, 1979 ; Lagaly, 1981 ; Rausell-Colom et Serratosa, 1987 ; Yariv et Cross, 2002 ; Lagaly et a., 2006). Les études sur les interactions entre l'argile et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées (Bradley, 1945 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974).

Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus diluées dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argile modifiée comme barrières géochimiques en étudiant le pouvoir adsorbant de certains produits organiques toxiques *(Mortland et al. 1986 ; Boyd et al. 1988)*.

Les interactions incluent les échanges de cations et l'adsorption de molécules polaires et non polaires. L'adsorption est le phénomène qui se déroule prioritairement, permettant la formation de liaisons par des interactions à longues et courtes distances. Mais ensuite, en conséquence de cette adsorption, l'argile peut également subir diverses modifications, notamment :

un changement des propriétés colloïdales des particules et un état du système qui évolue. Selon le type de composé organique et le rapport solide/solution, nous pouvons par exemple assister à une floculation des molécules dans certains cas, à la formation d'une suspension de type gel dans d'autres. > un changement des propriétés d'adsorption de l'argile. En présence de cations inorganiques, l'argile a plutôt un caractère hydrophile. Le remplacement de cations inorganiques par des cations organiques diminue ce caractère hydrophile au profit d'un comportement organophile, qui peut contribuer à l'adsorption complémentaire de molécules sur l'argile.

> une diminution des énergies d'activation de certaines réactions mettant en jeu les molécules adsorbées, favorisant leur déroulement. Dans ces conditions, l'argile va se comporter comme un catalyseur. Cette adsorption peut se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire.

Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide base par échange de protons ou encore les interactions de type van der Waals. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide. Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement aux cas de molécules initialement en solution.

IV.5.2 Adsorption du 2,4 dichlorophénol (2,4 DCP) et du 2,4,6 trichlorophenol (2,4,6 TCP) sur l'argile modifiée

L'adsorption du 2,4DCP et du 2,4,6 TCP a été étudiée sur les différents adsorbants utilisés pour ce travail : soit le MTPB-Bentonite, nHTBP-Bentonite et CTAB-Bentonite. L'influence de la concentration initiale de 2,4DCP/ou 2, 4,6 TCP a été abordée dans le but de tracer les isothermes d'adsorption à 20°C. Ceci permettra de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre et de comparer entre les différents adsorbants et de déterminer l'influence de la nature de l'agent de surface organique présent dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodée initiale.

IV.5.2.1 2,4 Dichlorophenol (2,4 DCP)

L'adsorption du 2,4 Dichlorophenol à différentes concentrations initiales en 2,4DCP (0,05 jusqu'à 2 mmole/l) a été réalisée pour chaque adsorbant pendant 2heures de contact et d'agitation. A chaque fois, la concentration à l'équilibre et la quantité adsorbée à l'équilibre sont mesurées. Trois couples (Ce,qe) ont été déterminés expérimentalement.

Les tracés des l'isothermes d'adsorption de 2,4 DCP sur MTPB-Bentonite, nHTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite à 20°C sont représentées sur la **Figure IV.26**

Les isothermes ainsi obtenues ont été modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich dont les équations ont été données dans le premier chapitre.

Dans la gamme de concentration étudiée, les isothermes d'adsorption de 2,4 Dichlorophénol sur MTPB-Bentonite, nHTBP-Bentonite et CTAB-Bentonite sont quasiment linéaires, ce qui signifie que soit nous sommes loin de la zone de saturation prévue par le modèle de Langmuir, soit le modèle de Langmuir ne s'applique pas dans ce cas. Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par ces deux modèles sont résumés dans le **Tableau IV.10**.

Les deux types de modélisation fournissent des résultats similaires, avec des coefficients de corrélation proches. La quantité adsorbée à l'équilibre est assez faible dans la gamme de concentration étudiée. La quantité maximale adsorbable $q_{\rm max}$ n'est pas atteinte dans les conditions expérimentales testées. On remarque que la constante d'adsorption de Langmuir est plus élevée pour le CTAB-Bentonite que pour le nHTPB, traduisant une adsorption plus favorable de 2,4DCP sur CTAB-Bentonite que sur nHTPB-Bentonite.

Les $q_{\rm max}$ calculées pour MTBP-Bentonite est inférieur à celui des autres adsorbants, ce qui signifie que les sites d'adsorption de MTBP-Bentonite sont masqués ou inexistants.



Figure IV.26: Isotherme d'adsorption du 2.4 DCP sur n HTPB-Bentonite, MTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite $(m/V=1g/L, pH= 7 T=20^{\circ}C$ et $C_0=0,5mmole/L$, (\blacksquare) MTPB-Bentonite (\blacktriangle) n HTPB-Bentonite (\bullet) CTAB-Bentonite.

Tableau IV.10 : Paramètre de Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du 2.4 DCP sur n HTPB-Bentonite, MTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite

Modèles	Freundlich			Langmuir		
adorbant	1/n	k _f	R ²	q _m (g/g)	b (L/g)	\mathbb{R}^2
CTAB-Bentonite	0,9487	2,609	0,836	3,466	0,274	0,954
MTPB-	1,9481	0,271	0,755	1,760	0,235	0,955
Bentonite						
nHTPB-	1,246	0,835	0,947	2,738	1,661	0,943
Bentonite						

IV.5.2.2 2, 4,6 trichlorophenol (2, 4,6 TCP)

En utilisant le même mode opératoire qu'avec le 2,4 Dichlorophénol décrit précédemment, les isothermes d'adsorption du 2,4,6 Trichlorophénol ont été réalisées sur les trois adsorbants. Toutes les isothermes ont été mesurées à 20°C. Le tracé des isothermes d'adsorption à 20°C du 2,4,6 TCP sur MTBP-Bentonite, nHTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite, sont données sur la **Figure IV.27**. L'isotherme ainsi obtenue a aussi été modélisée par les modèles de Langmuir et Freundlich dont les équations ont été données dans le chapitre 1.

Il y'a apparition d'un plateau pour l'isotherme d'adsorption du 2,4,6 TCP sur CTAB-Bentonite, ce qui traduit une saturation des sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'adsorbant. Ce type d'isotherme d'adsorption est de type L *(Gille, 1960)* elle peut donc être théoriquement modélisée par les équations de Langmuir et de Freundlich.

Le **Tableau IV.11** récapitule les paramètres calculés pour les deux modèles utilisés, ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données modélisées.

Les coefficients de corrélation présentés dans le **Tableau IV.11** indiquent que la modélisation de Langmuir représente mieux les données expérimentales que celle de Freundlich. Le 2,4,6 TCP s'adsorbe donc en formant une monocouche à la surface de CTAB-Bentonite. On constate que la quantité $q_e = 1,38$ mmole/g pour une concentration initiale de 2, 4,6 TCP de 1,8 mmole/L (qui correspond à une concentration Ce = 0,416 mmole/L) est très proche de la quantité q_{max} calculée d'après le modèle de Langmuir. Cela implique que même en augmentant fortement la concentration initiale, on ne pourra augmenter de beaucoup la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre, qui tendra asymptotiquement vers q_{max} .


Figure IV.27 : Isotherme d'adsorption du 2.4.6 TCP sur MTPB-Bentonite, n HTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite. (m/V=1g/L, pH= 6 T=20°C et C₀=0,5mmole/L, (**•**) MTPB-Bentonite,(\blacktriangle) n HTPB-Bentonite et (•) CTAB-Bentonite.

La quantité de 2, 4,6 TCP adsorbée à l'équilibre sur MTBP-Bentonite et /nHTPB-Bentonite est une fonction linéaire de la concentration à l'équilibre dans la gamme de concentration étudiée. Nous n'avons pas observé de point d'inflexion correspondant à l'amorce d'un plateau indiquant la saturation du support.

L'application du modèle de Langmuir est donc délicate dans ce cas. Deux hypothèses peuvent être envisagées.

- Soit les concentrations expérimentales sont trop faibles pour atteindre la saturation des supports. Il est donc impossible de déterminer convenablement les paramètres de saturation du modèle de Langmuir. Ceci pourrait expliquer les valeurs aberrantes calculées pour les coefficients caractéristiques de ce modèle.

- Soit le modèle de Langmuir, impliquant une adsorption monocouche, est inadapté pour décrire ce phénomène.

Le **Tableau IV.11** récapitule les paramètres calculés pour MTBP-Bentonite et nHTPB-Bentonite par le modèle de Freundlich, ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données modélisées. Les coefficients de Langmuir n'ont pas été reportés dans le cas de MTBP-Bentonite car le modèle ne s'applique pas.

Tableau IV.11 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du 2.4.6 TCPsur CTAB-Bentonite.

CTAB-Bentonite	q _{max}	b	\mathbb{R}^2
	1,490	10,38	0,975

IV.5.2.3 Caractérisation par IR après adsorption du 2,4 DCP et 2,4,6 TCP

La bande correspondante à la vibration d'élongation OH du phénol est située à 3607cm⁻¹(OH libre) ou à 3250 cm⁻¹(liaison H intermoléculaires) dans le spectre infrarouge de 2,4DCP. Dans cette région, l'eau interfoliaire de l'argile absorbe les radiations IR, il ne sera pas possible de détecter la bande OH de DCP dans l'argile organophile *(Ovadyahu et al,1996)*. De même la liaison C-Cl présente deux pics sur le spectre IR de 2,4DCP vers 1101 et 1091 Cm⁻¹ Malheureusement, il est impossible de détecter ces bandes après adsorption de 2,4DCP car elles sont masquées par les vibrations Si-O de l'argile *(Robinson, 1995)*.



Figure IV.28 : Spectre IR après adsorption du 2 .4 DCP et 2.4.6 TCP sur des MTPB-Bentonite, n HTPB-Bentonite et CTAB-Bentonite

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux interactions de deux phosphoniums n HTPB et MTPB sur la bentonite de Maghnia sodée et modifié par des cations compensateurs puis à l'adsorption de deux chlorophénols sur ces matériaux ainsi préparés.

La bentonite provenant du gisement de Maghnia a servi de base pour la préparation des matériaux adsorbants. La bentonite à l'état brute contient un certain nombre d'impuretés (quartz, carbonates etc.) et a d'abord subie une purification par les méthodes classiques de traitement, puis homogénéisé par échange ionique avec du chlorure de sodium.

Nous avons dans un premier lieu caractérisé la bentonite avant et après purification et échange au sodium par les méthodes classiques de caractérisation RX, IR.... Les différentes analyses ont permis de confirmer les résultats suivants :

-Sa capacité d'échange cationique déterminée par la méthode du bleu de méthylène est d'environ 101 meq/100g d'argile et de 111 meq/100g d'argile par la méthode de conductimetrie.

-L'examen du spectre de la bentonite sodée confirme la disparition des raies des impuretés majeures au cours de la purification notamment le Quartz, la calcite et la cristobalite.

-La bentonite utilisée est constituée essentiellement de montmorillonite .Le spectre de l'argile sodée présente une raie d_{001} à 11,93 A°correspondant au minéral comprenant une couche d'eau.

Les ions métalliques, (K⁺,Ba⁺,Cu²⁺,Al³⁺) ont été choisi , pour étudier le comportement du MTPB/nHTPB vis-à-vis de la bentonite échangée avec ces métaux. L'échange de la bentonite sodique par ces métaux est réalisé selon une procédure classique qui fait appel à un échange cationique.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que l'échange par les différents cations ne donne pas un changement important de la distance réticulaire portante. Tous les diffractogrammes se superposent pratiquement à celui de la Bentonite sodée.

L'argile organophile a été préparée en échangeant le cation compensateur de l'argile par le cation ammonium quaternaire CTAB et des phosphoniums MTPB et n HTPB. La diffraction des RX de l'argile organophile montre que la distance réticulaire d_{001} passe de 11,93Å pour l'argile sodée à 15,99 Å pour MTBP-Bentonite, 18,38Å pour nHTPB-Bentonite et 19,10Å pour CTAB-Bentonite.

Les spectres infra rouge des bentonites modifiées (MTPB-Bentonite et nHTPB-Bentonite) font apparaître la bande entre 2900 et 2800 correspond aux vibrations de valence CH et la bande à 1450 relative aux vibrations du groupe P-H confirmant ainsi la présence des groupements C-H (alkyles) ainsi que les groupements PH⁴⁺ dans l'espace interfoliaire .L'apparition également des bandes caractéristiques du tensionactif CTAB confirme le changement des propriétés de la surface de l'argile lors de la préparation d'un tel échantillon.

L'étude des interactions des deux phosphoniums sur l'argile sodée a montré que :

- ↓ Le modèle de Langmuir est en bonne corrélation avec l'isotherme d'adsorption du nHTPB ou MTPB avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs du coefficient n sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique, d'après la classification de Giles et al (1960), d'une isotherme de type L.

- Dans la gamme de concentration étudiée, les isothermes d'adsorption du 2,4 Dichlorophénol sur MTPB-Bentonite, nHTBP-Bentonite et CTAB-Bentonite sont linéaires. Les deux types de modélisation fournissent des résultats similaires, avec des coefficients de corrélation proches. La quantité adsorbée à l'équilibre est assez faible dans la gamme de concentration étudiée.
- ✦ Le 2,4,6 TCP s'adsorbe en formant une monocouche à la surface de CTAB-Bentonite . La quantité du 2,4,6 TCP adsorbée à l'équilibre sur MTBP-Bentonite et nHTPB-Bentonite est une fonction linéaire de la concentration à l'équilibre dans la gamme de concentration étudiée. Nous n'avons pas observé de point d'inflexion correspondant à l'amorce d'un plateau indiquant la saturation du support.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abdelouahab, C ; Ait amar, H ; Obretenor, T.Z ; Gaid, A ; Caractéristiques physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord- ouest Algerien, Analusis , 16 , 292-299 , (1988).

AFNOR; Association française de normalisation, Vocabulaire de la documentation, 2^{ième} éd, Paris, AFNOR, (1987).

Bakhti, A; Contribution à l'étude de l'argile de maghnia et échange des cations Cr^{3+} et Zn^{2+} , Thèse De Magister, université des sciences et de la technologie d'Oran, (1997).

Barbier, F; Duc, G; Petit -Rawel, M; Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite, Water, Interf, Colloids, Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects 166, 153–159,(2000).

Bartelt-Hunt, S.L; Burns S.E; Smith, J.A; Nonionic organic solute sorption to two organobentonites as a function of organic-carbon content, J, Colloid Interf, Sci, 266, 251-258, (2003).

Belkaid, N; Valorisation des matériaux minéraux type argileux dans la l'environnement, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran, (2008).

Bergaoui, L; Lambert, J. F; Frank, R; Suquet, H; Robert J. L; Alpillared saponites Part 3 effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties, J, Chem, Soc, Faraday. Trans, 91, 2229- 2229, (1995).

Besson, G; Drits, V. A; Daynayak, L. G ; Smoliar, B. B; Analysis of cationic distribution in dioctahedral micaceous minerals of the basis IR spectroscopy data, Clay minerals, 22, 465-478, (1987).

Bouberka, **Z**; Etude du pontage mixte d'une argile de Maghnia – Applications, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie d'Oran, (2005).

Bouberka, Z ; Khenifi. A; Ait Mahamed. H; Haddou. B; Belkaid. N , Bettahar.N ; derriche. Z; Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite ,J, Hazard, Mat, 162, 378–385, (2009). **Bouhent, M**; Etude de la fixation des métaux lourds sur argile pontée, Thèse De Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, (2001).

Boukerroui, A ; Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites mise en évidence et applications, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie d'Oran, (2002).

Bouras, **O** ; Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).

Boyd, S. A; Mortland, M.M; Chiou C.T; Sorption characteristics of organic compounds on hexadecylmethlammoniumsmectite, soil. Sci. Soc. Am .J, 52, 652-657, (1988).

Bradley,W.F; Molecular associations between montmorillonite and some looly- functional organic liquids, J. Amer. Chem. Soc, 67, 975-981, (1945).

Caillére, S ; Hénin, S ; Rautureau, M ; Strucutre et propriétés physico chimiques Minéralogie des argiles , 2 ^{ème} Edition, Masson, paris (1982).

Cases J.M; Point de charge nulle et structure des silicates, J. chimiephysique, (1969).

Cases, J.M; Villieras, F; Thermodynamic model of ionic and non-ionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces, Langmuir, 8, 1251-1264, (1992).

Chiu, Y.C; Huang, L. N; Vang, C. M, Huang, J. F; Determination of cationic exchange capacity of clay minerals by poteniometric titration using divalent cationic electrodes ,J, Colloid. Surf, 46, 327-337 (1990).

Coronado, R; Leyva Ramos, R; Bernal Jacome, L.A; Mendoza Barron,

J; Fuentes Rubio, L ; Guerrero R. M; Adsorption of Zinc (II) from an aqueous solution onto Activated carbon, J. Hazard. Mat. 27-38 (2002).
 Decarreau, A ; Matériaux argileux structures propriétés et applications, édition Masson, (1990).

Duchauffour. P ; Abrégé de pédologie, Edition Masson, paris, (1988).

Dubinin, M. M ; Radushkevich, L.V; The equation of the characteristic curve of activated charcoal, Dokl. Akad. Nauk . Sssr, 55, 327-329, (1947).
Eslinger, E; Peaver, D; Clay minerals for petroleum geologist and engineers,

SEPM Short course Notes 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).

EPA; Under standing variation in partition coefficient, K_d , values Volume I : the K_d model, methods of measurement, and application of chemical codes, US Environmental Protection Agency, (1999).

Farmer V.C ; **Russel, J.D**; Infrared absorption spectrometry in clay studies Clays. Clay Miner, 15,121-142, (1967).

Farmer, V.C; The layer silicates In the infrared spectra of minerals, ed. Mineral. Soc. monograph 4, 331-363, (1974)

Falaras, P; Kovanis. I; Lezou, F; Seiragakis, G; Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite, Clay Minerals, 34, 221-232, (1999).

Gherardi B; Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, thèse de doctorat, Université d'Orléans (1998).

Glaeser R, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, thèse de doctorat d'état, Université Paris VI, (1953).

Giles, C.H; Mac Ewan, T.H; Makhwa, S.N; Smith, D; Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids , J. Colloid. Interf. Sci, 3, 3973–3993, (1960).

Gao, Y.M; Arup, K. Sengupta, Dale Simpson; A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals <u>removal</u>, Water Research, 29, 2195-2205,(1995)
Hackett, E; Manias, E; Giannelis, E.P; Giles, C.H; MacEwan, T.H; Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates, J. Chem. Phys, 108, 7410-7415, (1998).

Hang, P.T; Brindley, G.W; Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cationic exchange capacities, Clays Clay miner. 18, 203-212, (1970).

Hall, K.R ; Eagleton, L.C; Acrivos, A; Vermeulon, T; Pore and soliddiffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ing. Eng. Chem. Fundam, 5, 212-223, (1966).

Ho, Y.S; McKay, G; Pseudo-second order model for sorption processes, J. Process. Biochem, 34, 451-465, (1999).

Helmy A.K, Ferreiro E.A, De Brusseti S.G, Surface area evaluation of montmorillonite, J. Colloid. Interf. Sci, 210, 167-171 (1999).

Hodi, M; Polyak, K; Htavay, J; Removal of pollutants from drinking water by combined ion-exchange and adsorption methods, Environ. Int, 21,325 - 329, (1995).

Israelachvili, J.N; Intermolecular and surface forces, 2nd edi Academic Press, London, (1992).

Jaynes, W.F; Vance, G.F; BTEX sorption by organo-clays cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, soil. Sci.Soc. Am. J, 60, 1742-1749, (1996).

Jaynes, W.F; Boyd, S.A; Trimethylphenylamonium-smectite as an Effe-ctive Adsorbent of Water soluble aromatic hydrocarbons. J. Air. Waste. Manage. Assoc, 490, 1649–1653, (1990).

Kahr, G; Madsen F.T; Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl. Clay. Sci, 9, 327 (1995).

Khenifi, A ; Etude de la fixation d'un colorant industriel jaune supranol 4gl sur argile pontée au chrome, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2002).

Krishnan, K.A; Sheela, A; Anirudhan,T.S; Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. J. Chem. Technol. Biotech, 78, 642 -653, (2003).

Lagaly, G; Interaction of alkylamines with different type of layered compounds, Solid. State. Ionics, 22,43-51,(1986).
Lagaly, G; Characterization of clays by organic compounds clay miner. Clay Miner. 16, 1-21, (1981).

Larpent, C; Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur, Paris, K342, (1995)

Lan, T; Kaviratna, P. D; Pinnavaia, T; Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxyclay nanocomposites, J. Chem. Mater, 7, 2144-2150, (1995).

Lagergren, S; About the theory of so-called adsorption of the soluble substances, Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39, (1898).

Lagaly, G ; Ogawa, M; Dékány, I ; Clay mineral-organic interactions. In: Handbook of clay science (F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly), Elsevier, Amsterdam, 309–378, (2006).

Lee, J.F; Mortand, M M; Chiou, C. T; Kile , D.E ; Boyd, S .A; Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethyl-ammonium-smectites having different charge densities Clays Clay miner , 38, 113-120, (1990).

Makhwa, S.N; Smith, D.J; Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids J. Chem. Soc, 93, 3973–3993, (1960)

Marchal, R ; Barret, J ; Maujean, A ; Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption. Journal International des sciences de la vigne et du vin 29 ; 27-42, (1995).

Mechrafi, E ; Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat, (2002).

Montacer, H; Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau, doctorat d'Etat. Université. Mohammed V, Rabat (1999).

Mac Atee, J.L; Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. Am. Mineral, 44, 1230-1236, (1959).

Medout-Marere,V; Belarbi, H; Thomas, P; Morato, F; Giuntini, J.C; Douillard, J.M; Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay, J. Colloid .Interf. Sci, 202, 139-148 (1998).

Meyer, W.L; Arp, P.A; Exchangeable cations and cation exchange capacity of forest soil samples: effects of drying, storage, and horizon. Can. J. Soil. Sci, 74, 421–429, (1994).

Mittal, A.K; Gupta, S.K ; Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus fomitopsis carnea: bath studies, wat. Sci. tech, 34, 81-87, (1996).

Mercier, L ; Detellier, C; Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite, *Environ. Sci. Technol, 29*, 1318– 1323, (1995) **Mortland, M.M ; Boyd,S.A ;** Radical formation and polymerization of chlorophenols and chloroanisole on copper(II)-smectite, Environ. Sci. Technol. 20, 1056-1058, (1986).

Mortland, M.M; Shaobai, S; Boyd, S.A; Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chloro-phenols: *Clays.Clay Miner*, 34, 581-585. (1986)

Mortland, M. M; Clay-organic complexes and inter- actions: *Adv. Agron.* 22, 75-153. (1970)

McKay, G; Otterburn, M.S; Aga, J. A; Adsorption of dyes of fuller's earth *Wat. Air. Soil Pollut*, 33, 419-433, (1987).

Ngo Thi Thanh Van, Polymère et composite, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon (2007).

Nogueira Duarte, Extraction à deux phases aqueuse a l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organques et d'ions métalliques ; Thèse De Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

Newton, L; Filho,D; Gushikem Y; Wagner, L; Polito José, C; Moreira, E; Ehirim, O; Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole_; *Talanta*, 42, 1625-1630, (1995).

Ovadyahu, D; Shoval, S; Lapides, I; Yariv, S; Thermo-Ir-Spectroscopy Study of the Mechanochemical Adsorption of 3,5-Dichlorophenol by Tot Swelling Clay Minerals. *Thermochimica*. *Acta*, 282 ; 369-383 (1996).

Osciz; Adsorption. Ed. Ellis Horwood limited, John Whiley and sons, (1982). **Pauling, L**; The structure of mica and related materials, Proc. Natl. Acad. Sci U.S.A. 16, 123-129, (1930).

Pinnavaia, T.J; Lan, T; Karivatna, P.D ; Wang, Z ; Shi, H ; Synthesis, properties and mechanism of formation clay-reiforced epoxy Nanocomposites, ACS Polymeric Materials. Sci. Eng, 74, 117-118 (1996).

Petit, S ; Robert, J.L ; Decarreau, A ; Besson, G ; Grandy, O ; Martin, F ; Apport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2/1. Bulletin du centre de recherche. Exploration et production Elf Aquitaine 19 ; 119-147, (1995). **Pospisil, M; Capcova, P; Weiss, Z; Malac, Z; Simonok, J;** Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis J Colloid. Interf. Sci, 245, 126, 126–132(2002).

Rhodes, C.N; Brown, D.R; Rapid determination of the cationic exchange capacity of clay using Co (II).clay miner, 29,799-801, (1994)

Roland R.A, Weiss. E; Bentonite-methylamine complexes, Clays. Clay Miner, 10, 460-468 (1963).

Robinson, **J.W**; Undergraduate instrumental analysis revised and expanded 5th ed, Marcel Dekker, New York, 425–428, (1995).

Rausell-Colom, J.A ; Serratosa, J.M; Reactions of clays with organic substances, Clays. Clay Minerals, ACD Newman, Ed, Mineral. Soc. London, 6, 371-422, (1987).

Soul, N.M ; Susan, E.B; Effects of Organic Cation Structure on Behavior of Organobentonites J, geotech.geoenviron.Eng. 127, 363-370, (2001)

Schwarzenbach, R.P; Gschwend, D.M; Environmental organic chemistry Illustrative examples, problems, and case studies Imboden, john Wiley and Sons, INC, (1993).

Sheng.G, Boyd.SA ; Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays , Clays Clay Miner, 48 , 43-50, (2000).

Suyama, K ; Akagawa, M;Wako, Y; Lysyl oxidase coupled with catalase in egg shell membrane, Bio.chim. Bio. physica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology, 1434, , 151-160,(1999).

Tadros, T.H; Interaction forces between particals containing grafted or adsorbed polymer layers, adv. Colloid. Interf. Sci. 104, 191-226, (2003).

Tarassevitch, Y. I; Ovtcharenko, F. D; Adsorption on Clay Minerals, Naukova Dumka, Kiev, 329, 1975

Theng, B.K.G; The Chemistry of Clay Organic Reactions. Adam Hilger, London. Energ. Sources, 7, 343–356, (1974)

Theng, B.K.G; Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. Elsevier, Amsterdam(1979) Tanaka, M ; Odasawara, S ; Kinetic studies on diphenylamine synthesis over HCl-treated alumina, J. Catalysis, 25, 105-110, (1972).

Vaia, R.A; Teukolsky, R.K; Giannelis, E.P; Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, Chem. Mater, 6, 1017–1022, (1994).

Velde, B; Composition and mineralogy of clay minerals, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer (1995).

Valencia, F; Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, thèse de doctorat, université Laval Québec (2008).

Wang, Z; Pinnavaia, T.J; Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers, Elastomeric. Epoxy. Polymer. Chem Mater, 10, 1820–1826, (1998).

Weber, W.J ; Morris, J.C; Kinetics of adsorption on carbon from solution J. San. Engg. Div. ASCE 89SA2: 31-59. (1963).

Weiss, A; Organic derivatives of clay minerals, zeo- lites and related minerals. In Organic Geochemistry, Edited by Eglinton and Murphy, 736-781, Springer, Berlin, (1969).

Yariv, **S**; **Cross**, **H**; Clay catalysis in reactions of organic matter; in Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel Dekker, New York. 567–613 (2002).

Zhao, X ; Urano, K; Gasawara, S.O; Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, COLLOID. POLY, SCI 26 899, (1989).



Annexe



Balayage du 2.4 Dichlorophénol dans l'eau



Courbe d'étalonnage du 2.4 Dichlorophénol dans l'eau



Balayage du 2.4.6 Trichlorophénol dans l'eau



Courbe d'étalonnage du 2.4.6 trichlorophénol dans l'eau



Balayage du MTPB



Courbe d'étalonnage du MTPB



Balayage du n HTPB



Courbe d'étalonnage du n HTPB



Spectre IR du phosphonium MTPB



Spectre IR du phosphonium n HTPB