



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

Université IBN KHALDOUN Tiaret

Département des Sciences Exactes

**Solidification et stabilisation des
polluants organiques par des argiles
modifiées.**

Mémoire en vue d'obtenir le diplôme de :

Magister

Spécialité : chimie.
Option : Solides divisés.

Présenté par M. HADDAD BOUMEDIENE.

Soutenu le : mai 2005

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

Université IBN KHALDOUN Tiaret

Département des Sciences Exactes

**Solidification et stabilisation des
polluants organiques par des argiles
modifiées.**

Mémoire en vue d'obtenir le diplôme de :

Magister

Spécialité : chimie.

Option : Solides divisés.

Présenté par M. HADDAD BOUMEDIENE.

Soutenu le : mai 2005

Rapporteur : M. Belarbi El-Habib.

Devant le jury composé de :

M.RAHMOUNI. M.	Professeur Université IBN KHALDOUN Tiaret	Président.
M.DELLAL A.	Maitre de Conférence Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur.
M.HADJ SAID. A.	Chargé de cours Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur.
M.BOUADI. M.	Chargé de cours Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur
M.BELARBI. H.	Professeur Université IBN KHALDOUN Tiaret	Rapporteur.

Résumé

L'objectif de ce travail est de traiter un problème d'environnement concernant le stockage à long terme de quelques polluants organiques classés prioritaires par EPA (US Environmental Protection Agency) et EEA (The European Environment Agency). Le principe consiste à modifier une bentonite algérienne (Bentonite de Maghnia) et la montmorillonite commerciale KSF par l'insertion d'agents chimiques tels que les tensioactifs cationiques, l'hexadécyltriméthylammonium en particulier. Ceci afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux en lui donnant un caractère hydrophobe et organophile. Après piégeage des polluants, leur stabilisation est nécessaire, pour éviter leur retour dans le milieu environnant. Ce but est réalisé par l'encapsulation du matériau pollué par un organosilane (diéthoxydiméthylsilane) afin d'augmenter son caractère hydrophobe. Ce procédé simple et peu coûteux pourra être utilisé avec profit dans le stockage à long terme des différents déchets toxiques.

La modification de la surface de l'argile par un organosilane consiste à enrober cette surface de sorte à rendre l'adsorption des molécules irréversible et de les piéger d'une façon définitive. Les résultats ont été confirmés par les concentrations des polluants libérés par ces minéraux quand ils sont mis en suspension dans l'eau.

L'analyse par spectroscopie IR nous a permis de confirmer réellement la pénétration des contaminants phénoliques dans la matrice argileuse solide. Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de tensioactifs dans l'argile. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule. D'autres observations ont été remarquées et qui sont dues à plusieurs phénomènes (hydratation, protonation, formation des complexes). L'apparition de nouvelles bandes d'absorption par rapport aux spectres d'argile naturelle indique qu'il y a des changements du réseau cristallin.

Mots clés : *Bentonite de Maghnia, montmorillonite commerciale KSF, organosilane, polluants phénolique, bentonite organophile enrobée.*

Abstract

The objective of this work is to deal with the problem of environment concerning the long-term storage of some priority organic pollutants classified by EPA (US Environmental Protection Agency) and EEA (The European Environment Agency). The principle consists in modifying an Algerian bentonite (Bentonite of Maghnia) and commercial montmorillonite KSF by the insertion of chemical agents such as the surfactant cation ones, hexadecyltrimethylammonium in particular. This in order to as much as possible space the layers of argillaceous mineral by giving him a hydrophobic character and organophilic. After trapping of the pollutants, their stabilization is necessary, to avoid their return in the surrounding medium. This goal is achieved by the encapsulation of material polluted by a organosilane (diethoxydimethylsilane) in order to increase its hydrophobic character. This simple and inexpensive process could be used with profit in the long-term storage of various toxic waste.

The results obtained make it possible to make the following classification from increasing the affinity point of view: 2 chlorophenol > phenol.

The modification of the surface of clay by a organosilane consists in coating this surface with kind to make the adsorption of the molecules irreversible and to trap them in a final way. The results were confirmed by the concentrations of the pollutants released by these minerals when they are put in suspension in water.

The analysis by IR spectroscopy confirms a good purification of studied clays who is noted thanks to the disappearance of certain peaks characteristic of certain organic impurities. Also, it enabled us to really confirm the insertion of the molecules of surfactant (HDTMA) in space interlamellaireet, the penetration of the contaminant phenolic in the solid argillaceous matrix.

Key words: *Bentonite of Maghnia, commercial montmorillonite KSF, organosilane, pollutants phenolic, bentonite organophile.*

ملخص

- الهدف من هذه الدراسة هو معالجة مشكل متعلق بالبيئة و المتمثل في التخزين الطويل المدى لنفايات عضوية مصنفة كنفايات سامة من طرف وكالات دولية (EEA) و (USEPA) لحماية البيئة.
- المبدأ الاساسي يتمثل في معالجة الطين (بانتونيت مغنية) و (مونتموغينيت تجاري KSF) بإدخال مركب كيميائي ذو قوة كاثيونية فعالة. (هيكزادسيل ثلاثي مثيل الامنيوم) و هذا من أجل توسيع الفراغ البيني للوريقات الطينية، و اعطائها ميزة نافرة للماء و محبة للمواد العضوية ثم حجز النفايات باحاطة الطين الملوث بمركب عضوي سيلاني (دي اتو كسي دي مثيل السلان). لمنع عودة و تسرب الملوثات الى البيئة.
- هذه العملية بسيطة و غير مكلفة، يمكن استعمالها بنجاعة في تخزين الطويل المدى للنفايات السامة.

النتائج المحصل عليها من هذه الدراسة بينت ان الطين العضوي يدمص

2- كلور فينول اكثر من الفينول.

- سلوك النفايات الفينولية عند ادمصاصها من طرف الطين تأكدت بمقارنة تراكير الملوثات الممتحرة من طرف الطين عند ملامسته للماء.
- التحليل الطيفية التحت الحمراء تأكد تنقية الطين من الشوائب و الدخول الجيد للعناصر العضوية الفعالة و الحجز المعتبر لنفايات داخل الطين .

الكلمات الجوهرية مونتموغينيت تجاري، السيلان العضوي، بانتونيت مغنية الفينولية. النفايات

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

I-1 : structure phylliteuse schématisée des argiles.

I-2 : Représentation schématique de la double couche.

I-3: Représentation schématique de la double couche..

I-4: Structure de la montmorillonite selon **Grim, .Brindley**.

I-5 : Structure de la montmorillonite .

I- 7 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

I-7 : Gonflement de la montmorillonite d'après **Brindley**.

I-8 : Phénomène de gonflement de la montmorillonite calcique d'après **Alberto Uribe**

I-9 : Tétraèdre de silice.

I-10 : Octaèdre d'aluminium.

CHAPITRE II

II-1 : Formation des complexes surfactants -argiles

II-2 : représentation La variation de distance interfoliaire après l'insertion des molécules des tensioactifs.

II-3: modification de montmorillonite par tensioactif d'après SHARMASARKAR et aL.

II-4 : la modification de montmorillonite par le hexadecyltrimethylammonium.

II-5 : Formation du complexe argile- eau selon **MC BRIDE**.

II-6: le Potentiel d'interactions adsorbant-adsorbat **selon Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., et Imboden(1993).**

II-7 : formation du complexe organo-argileux, **Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., et Imboden, (1993).**

CHAPITRE III

III-1 : diffractogramme de rayons X de la (a) : bentonite brute.

(b) : montmorillonite KSF.

III-2 : diffractogramme de rayons X de la montmorillonite KSF.

III-1.a : Représentation schématique de la conformation mono couche.

III-1.b: Représentation schématique de l'organisation en bicouche.

III-1.c : Représentation schématique de la conformation étendue et perpendiculaire.

III-1.d : Conformation étendue et perpendiculaire.

III-3 : Cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

III-4: cinétique de fixation du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant-bentonite.

III-5 : Cinétique de fixation du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant-montksf.

III-6 : Cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-montKSF₂

III-7 : Isotherme d'adsorption du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant-Bentonite.

III-8 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

III-9 : Isotherme de fixation du 2-chloro phénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-bentonite.

III-10 : Isotherme de fixation du phénol linearisée selon l'équation de Freundlich Sur le complexe surfactant-bentonite.

III-11 : Isotherme de fixation du 2-chloro phénol linearisée selon l'équation de Langmuir sur le complexe surfactant-mont(KSF).

III-12: Isotherme de fixation du phénol line arisée selon l'équation de Langmuir sur le complexe surfactant-mont (KSF).

III-13 : Isotherme de fixation du 2-chlorophénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-mont(KSF).

III-14 : Isotherme de fixation du phénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-mont(KSF).

III-15 : L'étude de la sélectivité du complexe surfactant –bentonite.

III-16: L'étude de la sélectivité du complexe surfactant –montmorillonite KSF.

III-17: Spectre IR de la montmorillonite -KSF.

III-18: Spectre IR de montmorillonite -KSF modifiée par hexadecyltrimethylammonium

III-19 : Spectre IR de la montmorillonite modifiée par HDTMA et enrobée par un organosilane.

III-20 : Spectre IR de la bentonite purifiée.

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I

- I-1: Les nombres de coordination caractéristiques des aluminosilicates.
I-2 : classification des phyllosilicates (TOT).

CHAPITRE II

- II-1 : l'ensemble des interactions intermoléculaires d'origine électrostatique.

CHAPITRE III

- III-1 : Composition chimique de l'argile.

- III-2 : Masse de tensioactif nécessaire pour la modification de l'argile.

- III-3 : les distances réticulaires du spectre RX de la bentonite brute.

- III-4 : les distances réticulaires du spectre RX de la montmorillonite KSF.

- III-5 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du phénol sur le complexe bentonite –surfactant.

- III-6 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe bentonite –surfactant.

- III-7 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du phénol sur le complexe -surfactant-mont-KSF.

- III-8 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du 2-chloro phénols sur le complexe -surfactant-mont-KSF.

- III-9 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du 2chloro phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

- III-10 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

- III-11 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF.

- III-12 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF.

- III-13 : Valeurs de constante, quantité max, coefficient de corrélation.

- III-14 : Valeurs de constante, quantité max, coefficient de corrélation.
- III-15 : Valeurs des paramètres caractérisants l'effet de l'enrobage de l'argile avec un organosilane.
- III-16 : Valeurs des paramètres caractérisant la désorption d'une argile non enrobée.
- III-17 : spectre IR de la montmorillonite -KSF.
- III-18 : spectre IR de la montmorillonite -KSF modifiée par HDTMA.
- III-19 : spectre IR de la montmorillonite -KSF modifié par HDTMA contenant du 2- chlorophénol.

NOTATION

DRX	diffraction des rayons X.
HMH	modèle Hofmann, Marcelle, Hendriks.
CEC	capacité d'échange cationique.
λ	longueur d'onde du rayonnement utilisé.
d	espace basal entre deux plans parallèles du réseau cristallin.
θ	angle de diffraction.
n	nombre entier correspond à l'ordre de la diffraction.
q =X/m	la quantité adsorbée.
C_{eq}	la concentration de l'adsorbé à l'équilibre
C_i	la concentration initiale.
C_{lib}	la concentration libérée par l'argile.
K_f	constante de la relation de Freundlich.
Q₀	la constante énergétique de distribution des sites d'adsorption.
R	constante des gaz parfait.
T	température en Kelvin.
K_L	la constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.
θ	degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.
r	rayon de la particule supposée.
UV/visible	ultrat violet visible.
I	intensité du faisceau émergent.
I₀	intensité du faisceau incident.
K	coefficient spécifique d'absorbance massique.
L	l'épaisseur traversée le cuve.
A	absorbance.
R²	coefficient de corrélation.
HDTMA	HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM.
Organosilane	C ₆ H ₁₆ O ₂ diethoxydimethylsilane.
IR	infrarouge.
DO	densité optique

Introduction générale

Introduction générale

Notre planète a eu un grand développement dans les différents domaines industriels et technologiques et donc une amélioration remarquable sur le plan économique et social en a été la conséquence. Malheureusement ces développements ont engendré la création d'un phénomène qui a touché gravement les êtres vivants, mais aussi l'environnement, ce phénomène est la pollution de l'air et de l'eau provoquée par les déchets industriels. Pour cela les gouvernements cherchent de plus en plus à éliminer ce fléau en utilisant des méthodes et des techniques efficaces et pas coûteuses.

Grâce à leurs propriétés bien spécifiques (élasticité, isolation, absorption, propriétés catalytique, gonflement...), les argiles attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leurs applications dans les domaines industriels, pétrochimiques. Elles sont généralement utilisées dans les constructions, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux.

La bentonite fait partie des phyllosilicates dont la principale composante est la montmorillonite, la modification de l'argile par l'insertion d'espèce chimique organique entre les feuillets a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. De nombreux travaux ont été introduits pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs. Le matériau modifié présente des propriétés importantes tels qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption.

Le but de cette étude est de vérifier qu'une nouvelle classe d'argiles modifiées peut être capable d'adsorber effectivement les polluants organiques. Ceci consiste à modifier la surface d'argile par l'intermédiaire d'agent chimique de surface tels que les tensioactifs cationiques après piégeage des polluants, leur stabilisation est nécessaire pour éviter leur retour dans le milieu environnant. Ce but est réalisé par l'encapsulation du matériau pollué avec un organosilane qui rend l'argile hydrophobe.

Le choix des polluants a été motivé d'une part par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part par la facilité de leur dosage dans l'eau, les composés phénoliques comme les chlorophénols qui sont des produits de dégradation des phénoxy ont été largement utilisés en tant qu'insecticides herbicides, la préoxydation par le chlore des eaux à potabiliser dans une usine de traitement génère la formation des chlorophénols (**Bouras.O 2003**).

L'objectif principal de ce travail dans une première étape était de modifier la structure de la montmorillonite commerciale et la bentonite purifiée par des molécules tensioactives cationiques tels que le HDTMA pour lui donner un caractère hydrophobe et organophile (**Alberto.U,Paul.L**

2003; Bouras.O 2003), puis de procéder à un traitement par un organosilane afin d'augmenter le caractère hydrophobe.

Ce mémoire comprend trois chapitres complémentaires :

Le premier est une introduction au sujet sous forme d'une étude bibliographique sur les argiles en général, puis sur les montmorillonites et les tensioactifs en particulier (définitions, propriétés et structures).

Le deuxième comporte quelques rappels concernant les mécanismes d'interaction tensioactif-argile et complexe organo-argileux, et le phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre présente la partie expérimentale dans la quelle sont détaillées les différentes expériences effectuées sur nos échantillons.

Une étude du phénomène d'adsorption a été proposée dans le but de tester et de confirmer la validité des modèles caractérisant les isothermes d'adsorption proposée à cet effet par Langmuir et Freundlich.

L'étude par diffractions des rayons **X**, nous a permis de donner une approche sur leurs structures.

Spectrométrie infrarouge

L'analyse par spectroscopie IR a été réalisée sur des pastilles de KBr contenant une proportion de 3% d'échantillon, et l'appareil utilisé de type **FTIR SHIMADZU8300** avec une résolution de 4 cm^{-1} . Des petits échantillons de poudres fines sont séché pour l'analyse.

Notation :

Bentonite brute : spectre infrarouge de la bentonite de Maghnia.

Bentonite traité php : spectre infrarouge de la bentonite de Maghnia purifiée.

Bentonite HDTMA : spectre infrarouge de la bentonite de Maghnia modifiée par HDTMA.

Montmorillonite KSF : spectre infrarouge de la Montmorillonite commerciale KSF.

R2 : spectre infrarouge de la Montmorillonite KSF modifiée par HDTMA.

Montmorillonite KSF HDTMA phénol : spectre infrarouge de la Montmorillonite KSF modifiée par HDTMA contenant du phénol.

Montmorillonite KSF HDTMA 2-chlorophénol: spectre infrarouge de la Montmorillonite KSF modifiée par HDTMA contenant du 2-chlorophénol.

I.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

I.1.1. STRUCTURE DES ARGILES :

Les argiles sont considérées comme étant des silicates à structures cristallines monodimensionnelles (fibreuses, silicates en rubans), ou à structures bidimensionnelles (phyliteuse ou phyllosilicatés)(**brindley.G.W.Pedro1973**). Les structures phyllosilicatés constituent une classe privilégiée tenant compte de leur aptitude à donner naissance, par des techniques relativement simples, à des minéraux microporeux, voire même mésoporeux. Ce type de matériaux présente une structure en feuillets indépendants les uns des autres, comme illustré sur la figure I-1.

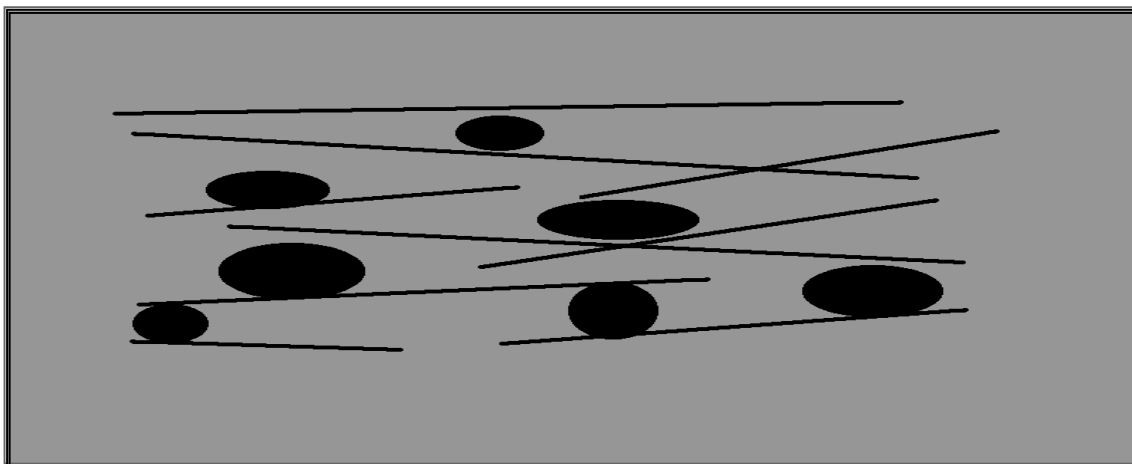


FIG. I-1 : structure phyliteuses schématisée des argiles

- 1- En trait : les feuillets
- 2- Boules noires : différents types des cations

Dans ce type de structure, les feuillets sont généralement parallèles les uns par rapport aux autres. Les cations logés entre les feuillets d'une argile naturelle peuvent être de natures diverses avec des degrés d'hydratation différents. Ceci peut provoquer de légères déviations des plans et peut accroître quelque peu la porosité de ce type de matériaux.

Le mot argile est cependant très récent, il vient du grec argilos dérivé de argos qui veut dire blanc, ou du latin argila, il semble que ce soit la couleur des matériaux utilisée en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom. Les premiers modèles d'argiles qui indiquent la composition chimique et la nature de la maille qui est formée d'aluminium, de silicium et d'eau sont établis par **Mauguin G,1928** ces études cristallographiques se sont

développées à la suite d'un mémoire de **Pauling .L.(Pauling.L,1930)** qui exploitait les données antérieures obtenues par **Bragg L (Bragg L et Laring .G.F.C, 1965)** sur les micas et les chlorites.

La classification la plus générale, et la plus étendue est donnée par **Riviere et Belov (Cailleres.S, Henin.S, Rautureau.M, 1982)**: les argiles sont des aluminosilicates de taille de particules ne dépassant guère les **2µ** et ils sont des silicates à texture phylliteuse(b-dimensionnelle) ou fibreuse (monodimensionnelle)

I.1.2. DIFFERENTS TYPES D'ARGILES:

La disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interfoliaire sont des facteurs qui déterminent l'existence de trois grandes familles d'argiles phylliteuses.

I.1.2.1. La famille des Kaolinites :

Elle est de la forme : $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, cette famille est caractérisée par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique (Te) et d'une couche octaédrique (Oc) et une distance interfoliaire de 7Å. La dénomination Te-Oc est également attribuée à ce type d'argiles. Dans cette famille, deux cas de figures peuvent se présenter :

a- Couche dioctaédrique :

Cette couche n'est pas substituée et l'épaisseur de feuillets peut être constante (**Lagaley 1981**)(ex : halloysite) dans le cas de l'intercalation d'eau.

b- Couche trioctaédrique :

En général, dans ce cas également la couche n'est pas substituée et on peut citer comme exemple l'antigorite ou serpentine.

I.1.2.2. La famille des sméctites :

Elle est de la forme : $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ ou $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique (Oc), en sandwich entre deux couches tétraédriques (Te). Cette famille est également nommée série 2/1 ou Te-Oc-Te et la distance interfoliaire y est de 10 Å. Cette famille comprend deux groupes d'argiles selon la nature de la couche octaédrique, à savoir :

a- Couche dioctaédrique :

Dans le cas de substitution dans la couche tétraédrique l'épaisseur des feuillets peut être constante (ex : muscovite et illite) ou variable (ex : vermiculite), lorsque cette couche n'est pas

substituée, mais que la couche octaédrique peut être ou non, l'épaisseur peut être, à son tour, variable (ex : montmorillonite) ou constante (ex : pyrophyllite) respectivement (Rautureau.M1982).

b- Couche trioctaédrique :

Dans cette situation, également, on rencontre des cas où la couche tétraédrique est substituée (ex : biotite) et des cas où elle ne l'est pas (ex : talc). Certains autres cas plus spécifiques concernant la présence de brucite intercalaire (ex : vermiculite) ou non (ex : chlorite)(Caillere.S, Henin.S, Rautureau.M 1994).

I.1.2.3 - La famille des chlorites :

Cette structure incorpore entre des sandwichs 2/1 des couches supplémentaires de type brucite. La distance interfoliaire y est de 14 Å.

I.1.3. PROPRIETES DES ARGILES :

Afin de donner une image assez claire des principales propriétés des argiles et de la relation existant entre celles ci, nous allons exposer ci-dessous certaines propriétés des argiles de types montmorillonites.

I.1.3.1. Propriété de gonflement :

L'introduction de molécules d'eau ou cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire(Bull 1954).

L'élimination de ces molécules par déshydratation ou décationisation qui sont des opérations réversibles, permet de restreindre cet espace interfoliaire. C'est d'ailleurs la valorisation de cette propriété particulière qui a permis d'obtenir des argiles pontées. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets (Sposito.G.,1984)(Caillere.S, Henin.S, Rautureau.M1982). Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases :

I.1.3.1.1. Le gonflement cristallin :

Il est également appelé gonflement en présence d'eau vapeur il permet d'augmenter la distance Interfoliaire de 9,6 Å à 20Angstroms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbée entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105 c présente généralement une distance Interfoliaire d'environ 12 angströms témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets)(Caillere.S

,Henin.S,Rautureau.M1982). L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs(**Bradley ,Grim et Clarck ,Krist .Z 1937**).

I.1.3.1.2.Le gonflement osmotique :

Il est également appelé gonflement macroscopique ou gonflement libre.il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel dû aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Au delà de la deuxième couches d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

I.1.3.2. Propriété colloïdale :

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charge positive.

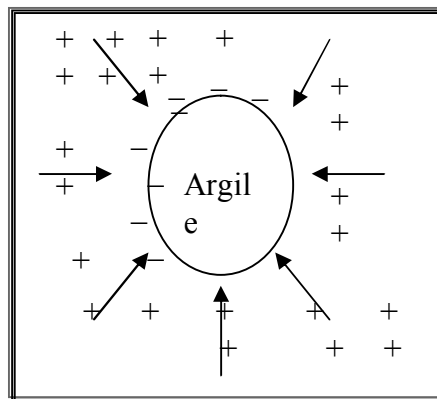


FIG. I-2 : Représentation schématique de la double couche.

La double couche est formée d'une couche de faible épaisseur recouvrant la surface du grain et d'une couche diffuse mobile formant comme un nuage électronique autour du grain. Les grains ainsi chargés négativement sur les périphéries se repoussent dans des solutions imprégnantes et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Ceux ci présentent un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densité relativement élevée.

I.1.3.2.1. Modèle de la double couche électrique : (Sposito .G, 1999):

Le caractère stable ou instable de la suspension argileuse de la montmorillonite est lié aux dimensions et aux interactions entre les doubles couches électriques existant autour de chaque particule.

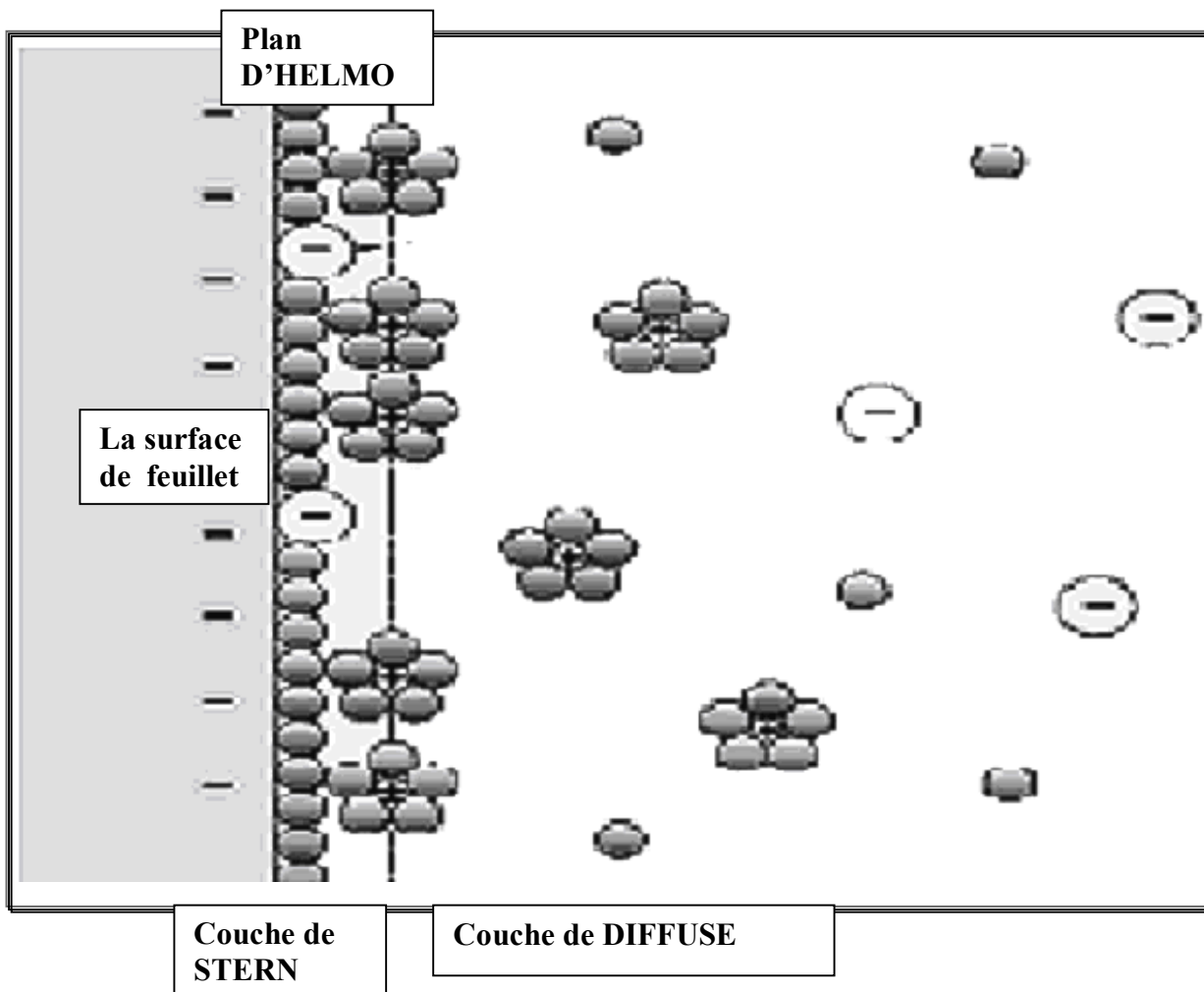


FIG I-3: Représentation schématique de double couche selon **Sposito**.

Les feuillets de montmorillonite sont chargés négativement fait des substitutions isomorphes inhérentes à leur structure cristalline. Les cations compensateurs bien qu'hydratés, sont attirés par la surface négative des feuillets. La population des cations attirés par la surface pour établir l'électroneutralité au voisinage de celle-ci peut être séparée en deux couches. Une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche de **STERN** et une couche de cation mobile au voisinage de la surface appelée couche **DIFFUSE**. La limite entre la couche de Stern et la couche de diffuse est appelée plan **D'HELMOLTZ**. L'ensemble de ces deux couches constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et croît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule.

I.1.3.3. Propriété d'adsorption :

Si l'espace interfoliaire était accessible, les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques de l'ordre de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Mamy.J 1968**). Les argiles naturelles présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g , alors que les argiles échangées avec des

cations lourds et volumineux ou pontés peuvent avoir des surfaces spécifiques de quelques centaines de m²/g, c'est à dire comme plusieurs types de zéolites, avec l'avantage supplémentaire d'avoir des dimensions de pores souvent supérieures. Cette propriété d'adsorption est très intéressante en ce qui concerne le séchage et la purification des gaz.

I.1.3.4. Propriétés d'échange cationique :

Les argiles présentent également la propriété de pouvoir permuter leurs cations avec d'autres cations se trouvant dans des solutions aqueuses imprégnantes. Cette propriété est souvent quantifiée par le taux de substitution dans la forme de l'argile, c'est à dire :

$$\% \text{ Na}_{\text{subst.}} = \frac{\text{Moles de sodium extrait}}{\text{Moles de sodium initial}} \quad \text{(I-1)}$$

Ce taux de substitution ou d'échange cationique est calculé généralement pour un gramme d'argile. Il existe également une manière de quantifier cette propriété, à savoir la capacité d'échange cationique (CEC) qui est exprimée en milliéquivalent de cations échangés pour 100 g d'argile. Cette aptitude des argiles à libérer leurs cations, dépend de la valence et de la masse atomique des cations présents dans la solution imprégnante, selon l'ordre décroissant suivants :

Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > H⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > Ba²⁺ > métaux de transition > Métaux lourds > lanthanides et actinides.

I.1.3.5. Propriétés catalytiques :

La possibilité de modifier les propriétés de surfaces des argiles permet de promouvoir les propriétés catalytiques, à savoir l'activité et la sélectivité des sites.

L'activité catalytique est essentiellement due à la présence sur la surface des feuillets de centres acides de types **Bronsted** et **Lewis** (Nagendrappa.G, 2003).

I.1.4. LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES :

I.1.4.1. La montmorillonite :

La montmorillonite provient de la transformation naturelle des cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des milliers d'années par lessivage alcalin ou acide. Découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon dans la Vienne (France) ; Ce nom lui a été attribué par **Damour Salvetat . (Damour, Salvetat, 1847)**. Ce minéral argileux est connu sous le nom commercial « Bentonite » qui dérive de Fort-Benton dans Wyoming (USA).

I.1.4.2. Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux. C'est une sméctite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau.

L'étude de la structure de la montmorillonite a donné différents résultats. Seule une hypothèse proposée à la fois par **Hoffmann, Hendricks et Marcelle (Hoffmann et al, 1933 ,Hendricks 1942 ,Marcelle 1935)** a été retenue. Dans ces travaux le cristal est constitué par une couche médiane d'ions aluminium hexacoordonnés entre deux couches externes d'ions de silicium tétraédriques.

La figure I-4 montre la manière dont est disposé l'arrangement en feuillets des tétraèdres et octaèdres. Ainsi, ce feuillet de formule $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est l'unité structurale de base, formée par une couche de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, une couche d'octaèdres d'aluminium et des groupements hydroxyles OH. La grosseur approximative des feuillets est 7 Å, comme dans le cas de Kaolinite. L'entassement de ces feuillets les uns sur les autres engendre des cristaux phyllosilicatés. Ces feuillets peuvent coulisser les uns sur les autres mais ils peuvent également s'écarter les uns des autres par l'intercalation de molécule d'eau ou de cations volumineux. Cette dernière propriété leur permet d'augmenter de volume en fonction du taux d'hydratation ou de la dimension du Cation introduit (gonflabilité des argiles)(**Mering,J,Glaeser.R, Bull.R 1954**).

Les ions silicium sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont constitués par des atomes d'oxygène. Les ions d'aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxydes.

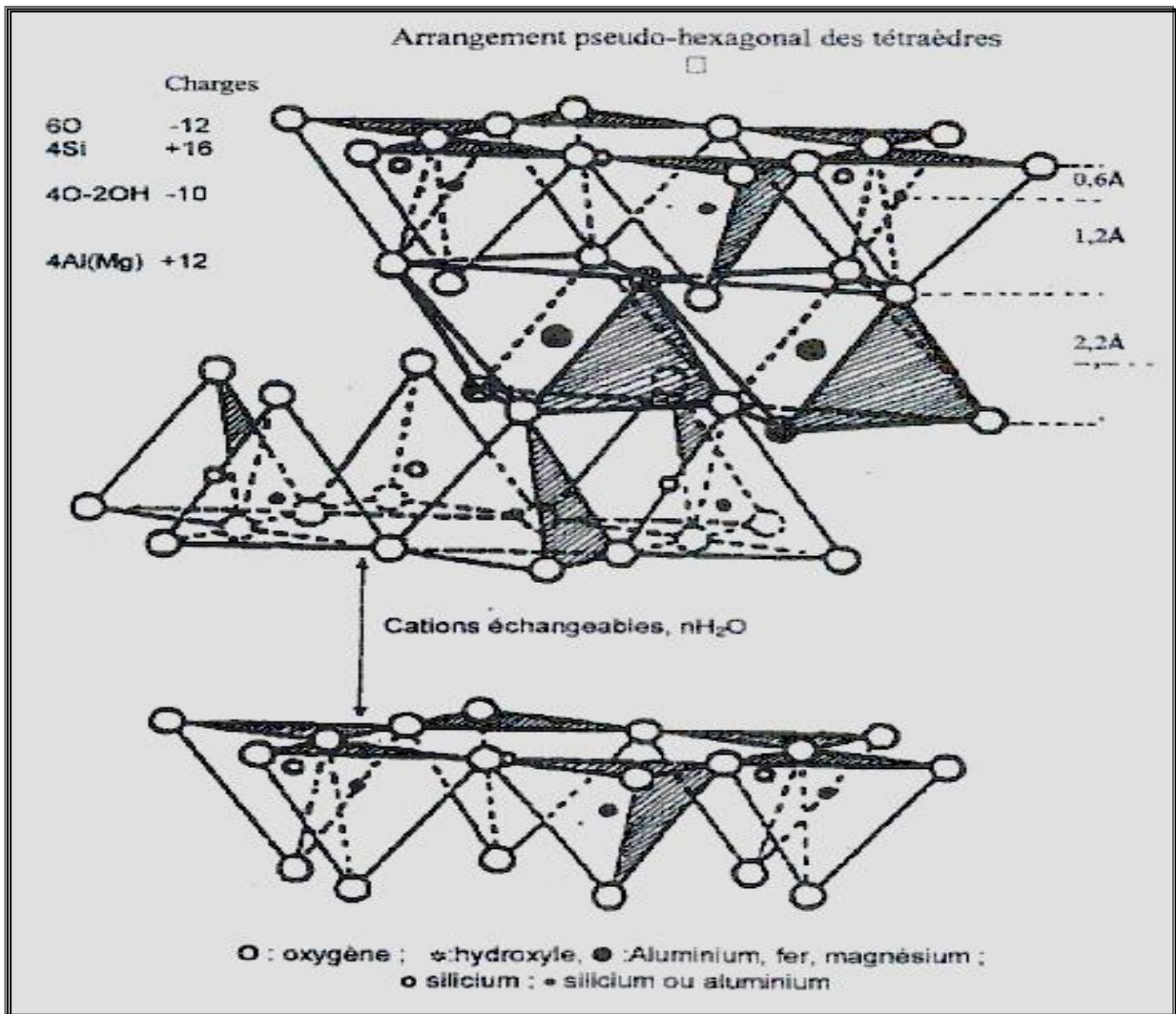
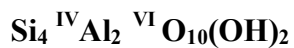


FIG. I- 4: Structure de la montmorillonite selon **Marcelle**.

Le modèle structural idéal de la maille généralement retenue est :



IV : position tétraédrique.

VI : position octaédrique.

Les paramètres cristallins sont :

$$a = 5.30 \text{ \AA}.$$

$$b = 9.05 \text{ \AA}$$

$$c = 9.60 \text{ \AA pour le cristal anhydre.}$$

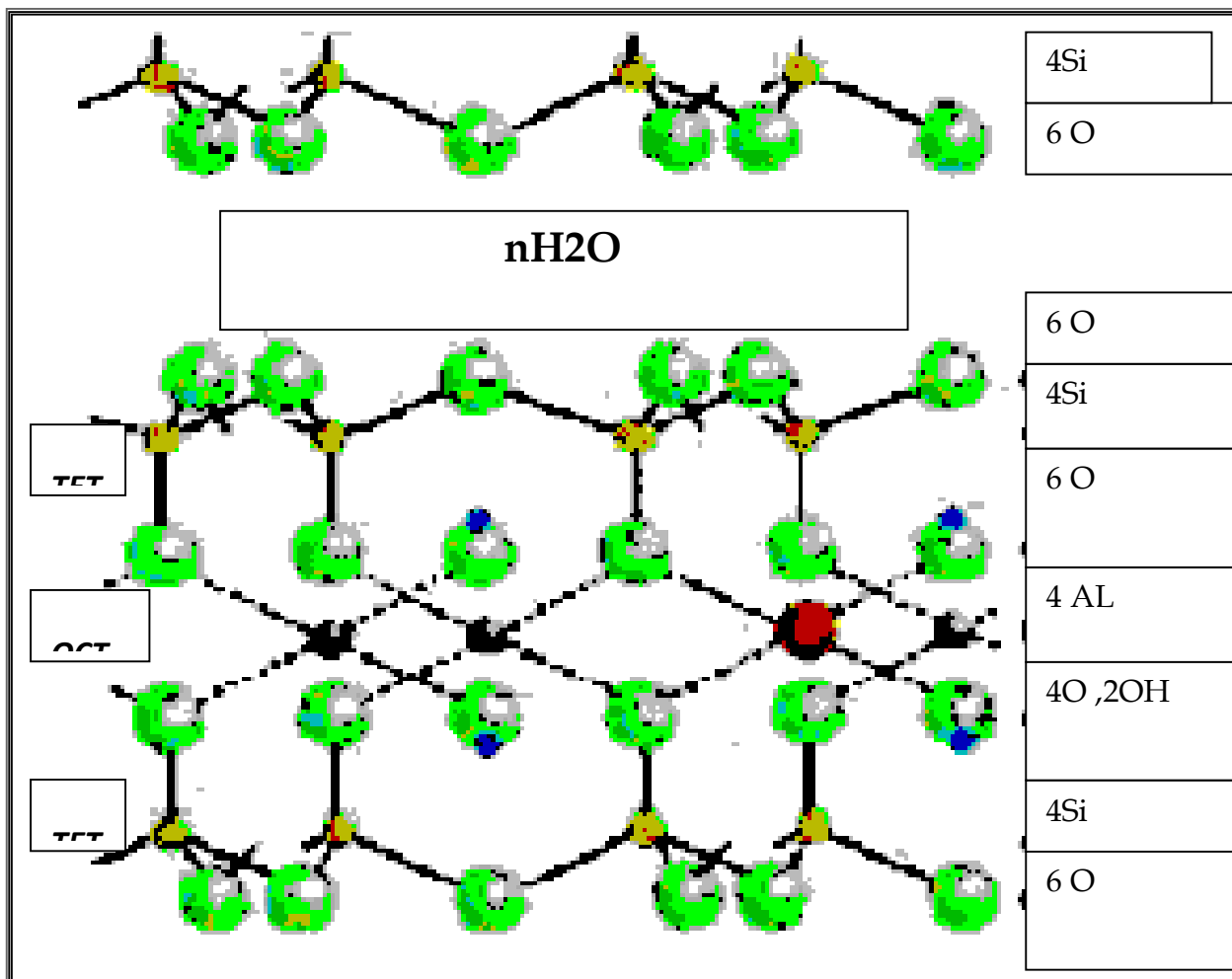
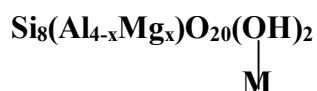


FIG. I-5 : Structure de la montmorillonite selon Hoffmann

I.1.4.3. La capacité d'échange cationique (CEC):

Certains atomes d'aluminium de la couche octaédrique sont substitués par des atomes de magnésium, ce qui crée un déficit de charge positive au sein du cristal. Il sera compensé par des cations H^+ , Na^+ , Ca^{++} ...qui se placent entre les feuillets aux endroits les moins encombrés liés électrostatiquement aux feuillets. La formule de la montmorillonite devient donc :



M : cation compensateur placé en dehors des feuillets.

X : nombre de cations, il varie de 0,5 à 0,85.

Les faibles liaisons ioniques créées entre les cations compensateurs et les feuillets les rendent réversiblement échangeables par des cations de solutions salines mises en contact avec l'argile. Le taux de substitution x détermine la capacité d'échange on l'exprime assez souvent en m Eq/100g d'argile (Mc Bride .1994, Hasset.J.J et Banwart .W.L 1992).

I.1.4.4. Localisation des cations échangeables :

Pendant longtemps les auteurs ont admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situait entre les feuillets, or ceci impliquerait des dimensions de particules bien plus grandes que celles observées. En se basant sur ce fait, d'autres localisations ont été proposées :

I.1.4.4.1. Cations internes :

Ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75-80 mEq/100g d'argile. L'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présents dans le milieu dispersif.

I.1.4.4.2. Cations superficiels :

Ils sont localisés à la surface des grains. Leur capacité d'échange est estimée à 20%. Ils sont responsables des propriétés de suspension (pH). Ces cations superficiels se divisent en deux :

a) - Cations localisés sur les faces (001) des particules argileuses. Ils présentent la même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.

b) - Cations localisés à la périphérie des feuillets, ils sont responsables des phénomènes de rigidité des gels et de floculation.

I.1.4.5. microstructure de la montmorillonite :

les montmorillonite ont la particularité de présenter différents niveaux D'organisation , nous présentons dans cette partie les différents caractéristiques de cette multi échelle. Ces différentes unités structurales sont schématiquement sur la figure I-6

I.1.4.5.1. Le feuillet :

C'est la répartition horizontal de la demi-maille dans les directions x et y . Il est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importantes dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

I.1.4.5.2. La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et feuillet. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constants, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a au moins de feuillet dans une plaquette. (**Mering J, Duchet.N .1966**).

I.1.4.5.3. L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

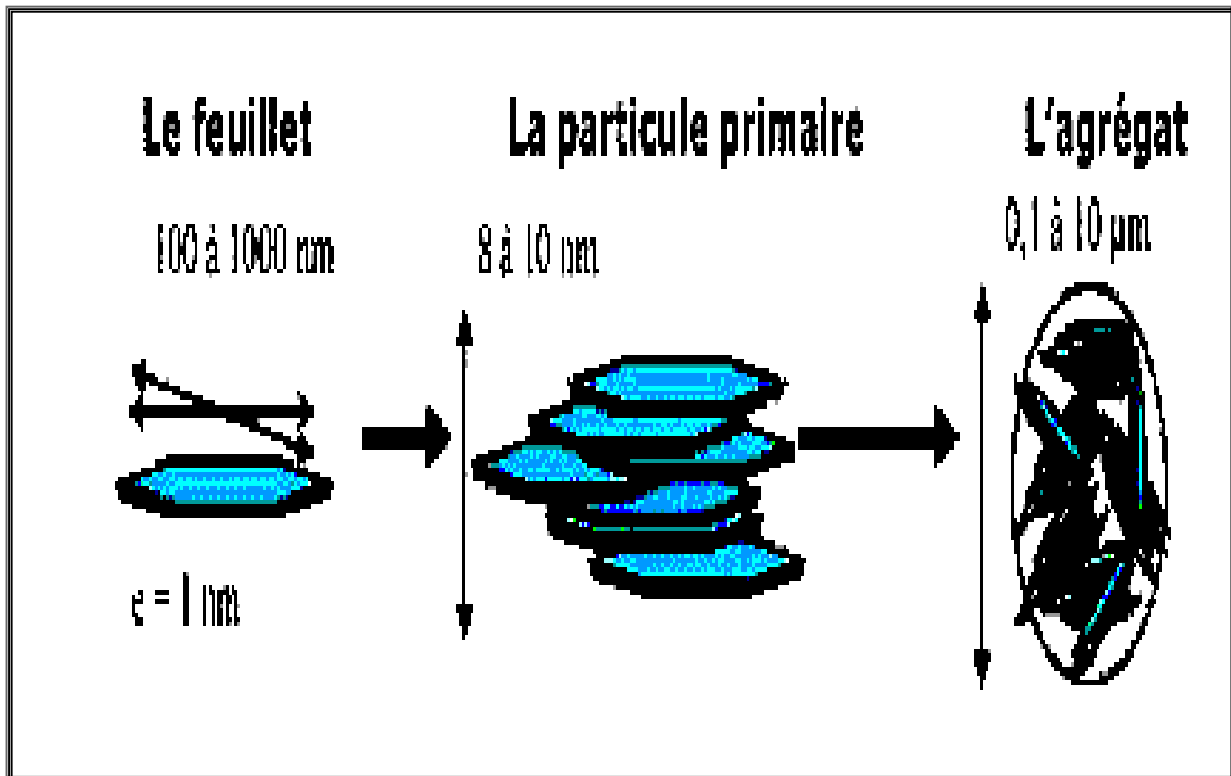


FIG. I- 6 : Structure multi-echelle de la montmorillonite selon **Duchet**

I.1.4.6. Hydratation de la montmorillonite :

Grim et Bradley en (1933) ont étudié l'hydratation de la montmorillonite du Wyoming, ce qui a permis de mettre en évidence la propriété de gonflement de la montmorillonite. L'hydratation de la montmorillonite permet les réactions entre cations situés dans l'espace inter-lamellaire et les ions présents dans le milieu dispersif.

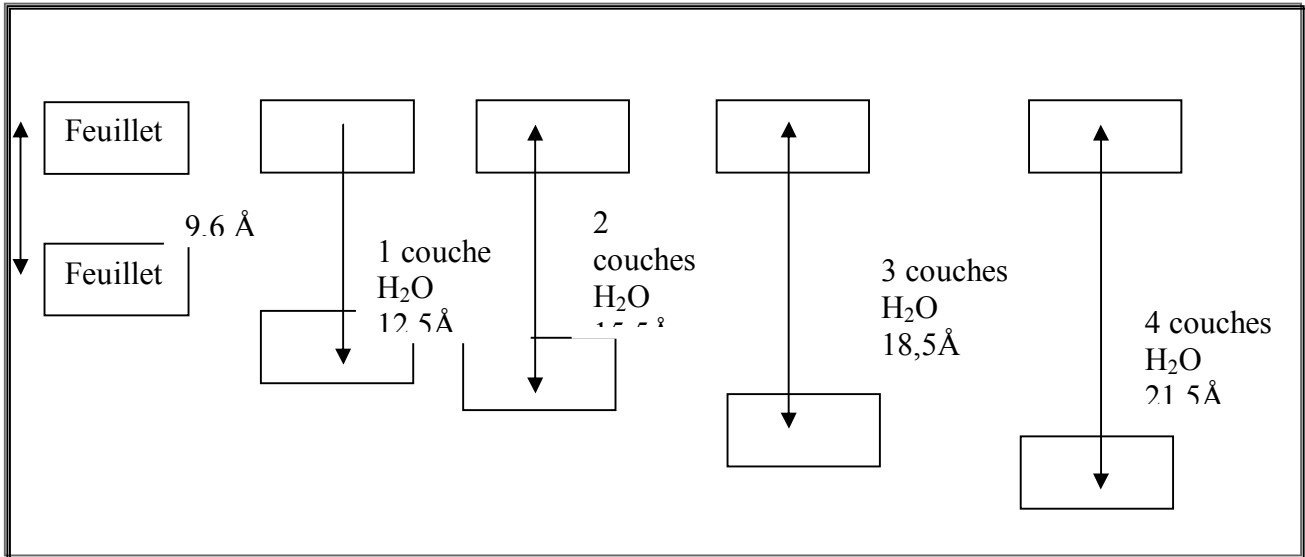


FIG I-7 : Gonflement de la montmorillonite selon **Brindley et al .**

Les cations échangeables sont ceux qui attirent l'eau entre les feuillets et ainsi les molécules H₂O s'y organisent en couches moléculaires planes et écartent les feuillets comme le montre la figure I-7.

Les cations compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire permettent de coordonner les molécules du solvant et de dépasser le seuil des forces attractives au fur et à mesure que l'argile gonfle. Si la charge est plus importante, les forces attractives ne peuvent plus être surmontées.

La dispersion ne dépend pas de la basicité du milieu, mais dépend de la nature du cation échangeable. Le gonflement est illimité dans le cas des cations monovalents Na⁺, H⁺, Ag⁺ et par conséquent ces derniers permettent d'obtenir une dispersion maximale. L'hydratation, dans le cas des cations divalents, est généralement limitée à trois couches d'eau. Il y a une relation très importante entre le phénomène de Gonflement et la dispersion car tout traitement qui inhibe le gonflement inhibe la dispersion. Les forces de dispersion proviennent du moment dipolaire des molécules d'eau qui pénètrent entre les feuillets en les séparant. Dans la montmorillonite, les substitutions sont désordonnées, diminuant ainsi la cohésion entre les feuillets ce qui facilite la

dispersion. La charge négative des feuillets ainsi que les substitutions ioniques sont responsables du phénomène de gonflement (Borachardt .G 1989).

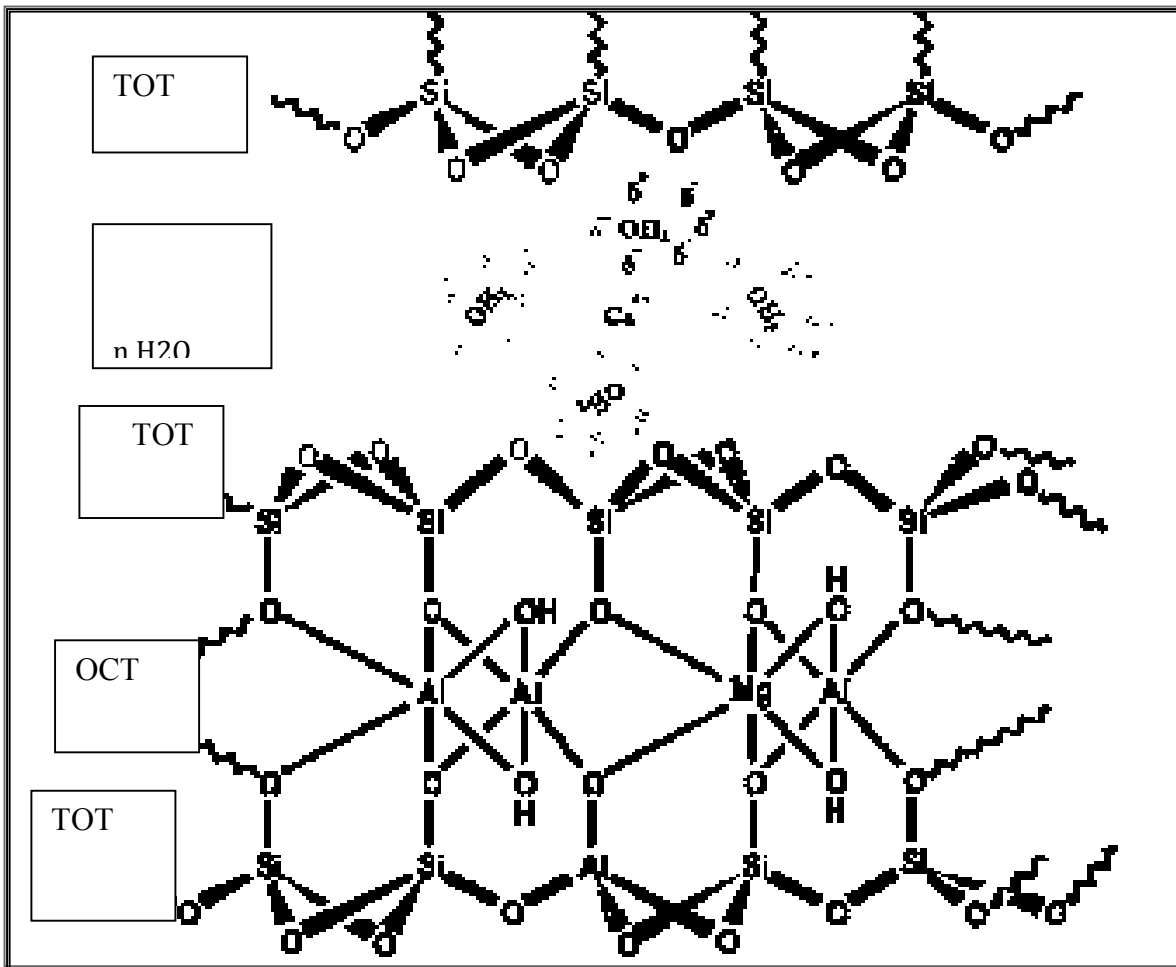


FIG. I-8 : Phénomène de gonflement de la montmorillonite calcique selon. Uribe.A

I.1.5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE :

On ne peut pas attribuer à la montmorillonite un groupe de symétrie spatial et seul les feuillets pris isolément peuvent être décrit à l'aide d'un groupe plan. Suivant : la position de la cavité octaédrique vacante, ce groupe est **C1m1** si la maille

Est centrocymetrique. Si la maille est non centrocymetrique le groupe est **C2mm** et la maille élémentaire est monoclinique)(Mering.J, Glaeser.R 1954)..

I.1.5.1. Le tétraèdre de silice :

L'élément structural présent dans tous les silicates est un tétraèdre constitué de 4 oxygènes centrés sur le silicium.

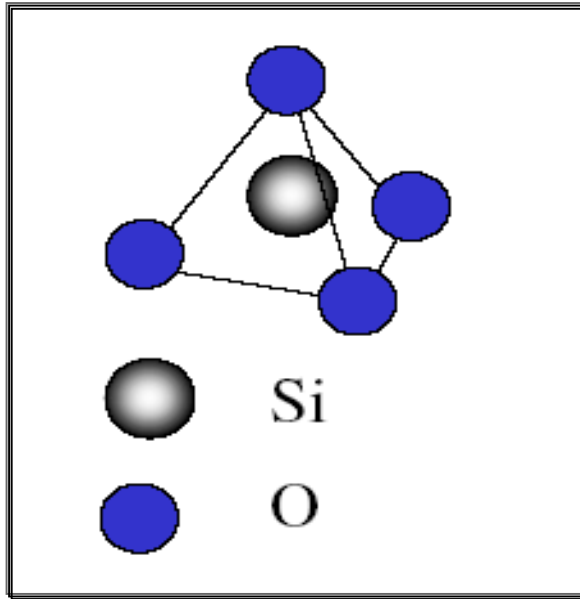


FIG. I-9 : Tétraèdre de silice

Les tétraèdres s'arrangent entre eux en mettant des sommets (un oxygène) en commun. Ils n'ont toutefois jamais de cotés (2oxygènes) communs.

<i>Cations</i>	R(A)	Coordinance
Si ⁴⁺	0,41	4
Al³⁺	0,50	4 ou 6
Fe ³⁺	0,60	6
Mg ²⁺	0,65	6
Fe ²⁺	0,75	6
Na ⁺	0,95	8
Ca ²⁺	0,99	8
K ⁺	1,33	12
O ⁻	1,40	

Tableau I-1: Les nombres de coordination caractéristiques des aluminosilicates

4 : coordination tétraédrique.

6 : coordinnence octaédrique.

D'après le tableau I-1, le Si⁴⁺ central peut être remplacé par Al³⁺ (quelquefois aussi par Fe³⁺) au cours de la formation des cristaux, étant donné la proximité des rayons ioniques. C'est ce qu'on

appelle une «substitution isomorphe». Cette substitution d'un ion 4+ par un ion 3+ entraîne bien sûr un déficit local d'une charge positive ou un gain d'une charge négative qui devra être compensée par un autre cation aussi près que possible de l'apparition de cette charge (principe de Pauling).

I.1.5.2 .L'octaèdre d'aluminium :

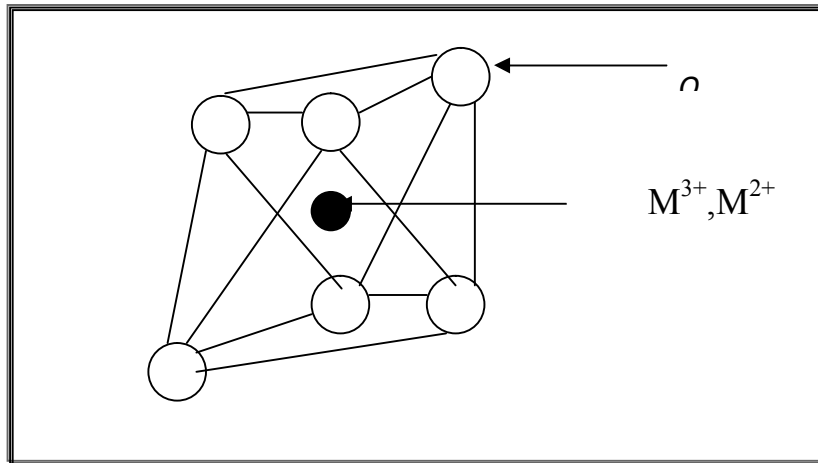


FIG. I-10 : Octaèdre de M (M =AL , Fe, Mg)

Un autre élément de base qui se trouve surtout dans les aluminosilicates phylliteux (en feuillets) et octaèdre. Ce motif comporte Al³⁺ au centre le plus souvent. De nombreuses substitutions isomorphe peuvent aussi se produire dans les octaèdres, en effet Al³⁺ peut être remplacé par Fe³⁺ ou Mg²⁺ ou Fe²⁺.

La substitution d'un cation trivalent par un cation divalent induit également l'apparition d'une charge négative.

I.1.6. Classification des phyllosilicatés :

Différents modèles de classification des phyllosilicatés existent. Le tableau I-2 présente une synthèse de deux classifications. La première, établie par le comité international de classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, celle établie par **Mering J et .Pedro G,(Mering J ,.Pedro G 1969)** prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques.

Cette classification met bien en évidence que les sméctites se répartissent en plusieurs catégories. Les sméctites sont dioctaédrique, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques

comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par un atome de magnésium. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la biotite pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques.

Les ions compensateurs des smectites possédant des substitutions isomorphes dans la couche octaédrique sont moins fortement liées aux feuillets et plus facilement hydratables. L'effet du déficit de charge est écranté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faibles. De plus elles développent une surface spécifique élevée (800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite et 760 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'hectorite) ce qui les rend facilement dispersibles dans un solvant organique après modification organophile (**Mering .J,1998**).

Charge x Du feuillet	Distribution Des substitutions	groupe	Sous-groupe	nom	Occupation de la couche octaédrique	Cation Compensateur
X >0,6	désordonnée	Mica dur X =2	-	Margarite	2	Ca ⁺² anhydre
				Clintonite	3	
		Mica X =1	-	Muscovite Illite	2	K ⁺ anhydre
				Phlogopites biotites	3	
		Vermiculite 0,9<x<0,6	-	Vermiculite dioctaédres	2	Mg ⁺² ,Na ⁺ ,Ca ⁺⁺ hydratés
				Vermiculite trioctaédres	3	
X >0,25	ordonnée	smectite	saponite	Saponite	3	Mg ⁺² ,Na ⁺ ,Ca ⁺⁺ K ⁺ ,hydrates
				Hectorite	3	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	
				Beidellite	2	
				Pyrohpilite	2	
X =0		pyrophilite talc	-	Talc minnesotaite	3	aucun

Tableau I-2 Classification des phyllosilicates **TOT** selon **Mering J.**

I.2. Les tensioactifs

Introduction:

On connaît les tensioactifs sous différents noms tels que détergents, émulsifiants, agents mouillants solubilisants, surfactants, surfactifs etc... par leur nature à la fois polaire et non polaire. Les tensioactifs ont la propriété de se placer de préférence à l'interface entre deux phases, d'abaisser la tension interfaciale et ainsi rendre les différentes phases ou microphases plus compatibles. Cela leur confère des usages dans un grand nombre d'activités industrielles, commerciales et médicales. L'emploi de composés d'origine naturelle est fortement sollicité pour l'usage de ressources renouvelables et biodégradables. Il existe plusieurs types de surfactants et leur classement est fondé sur la nature de leur partie hydrophile (tête)

A - ANIONIQUE: la tête polaire est chargée négativement

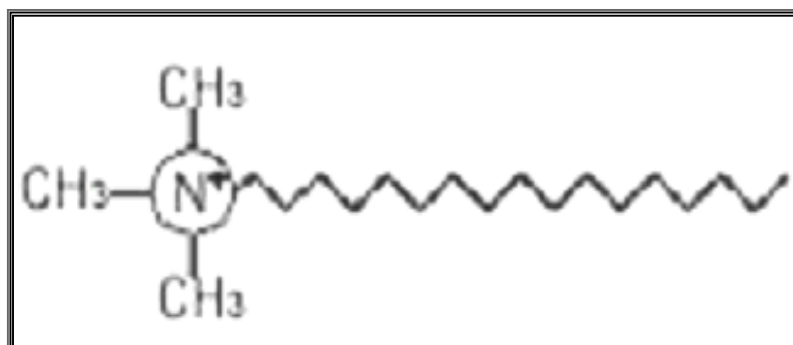
B - NONIONIQUE: la tête est polaire mais non chargée.

C- AMPHOTERE: la molécule possède une tête polaire ayant deux groupements fonctionnels chargés différemment.

D- CATIONIQUE: ils possèdent la formule générale suivante: $R-NH_3^+X^-$

contrairement aux tensioactifs anioniques et non ioniques, ils ont des propriétés moussantes et détergentes médiocres, par contre, deux propriétés exceptionnelles leurs sont propres dispersives et bactéricides.

On peut schématiser une telle molécule de tensioactif cationique (HDTMA) de la manière suivante:
FIG. I- 11 :



tête cationique hydrophile

Queue hydrophobe

L'industrie chimique utilise abondamment ces molécules qui ont des propriétés tensioactives dans pratiquement tous les domaines d'application: la détergence, le domaine phytosanitaire, l'agroalimentaire, la biologie. Aucune application n'échappe à la nécessité d'utiliser ces molécules dont les propriétés permettent des formulations de plus en plus élaborées. On a assisté à un

développement rapide de la compréhension des propriétés physico-chimiques de ces systèmes grâce aux travaux effectués par plusieurs scientifiques.

L'insertion de molécules tensioactives entre les feuillets des argiles, ceci se traduit alors par le déplacement des distances inter lamellaires d_{001} observées par diffraction des rayons **X**, c'est cette possibilité d'ouverture qui a provoqué le retour aux argiles pour l'utilisation dans le domaine catalytique (**Grzybek1. J; Klinik1. D; Olszewska1. H.1996**). L'objectif de cette partie de ce travail est de synthétiser à partir d'une argile naturelle et commerciale, une classe de complexes surfactant –argile ,très hydrophobe et organophile pouvant être utilisé au même titre que les charbons actifs commerciaux

II.1. Formation des Complexes de la Matrice argileuse

II.1.1. Formation des complexes surfactants-argiles :

L'incorporation des agents de surfaces tels que les tensioactifs cationiques dans les argiles constitue un sujet important. Bien que la compréhension des facteurs réagissant la structure locale des complexes formés par ces molécules à l'intérieur des galeries interfoliaires a fait de grand progrès au cours de la dernière décennie elle reste toujours loin d'être complète.

L'insertion de molécules tensioactives entre les feuillets des argiles se traduit alors par le déplacement des distances interlamellaires observées par diffraction des rayons X (**Slade.P; Raupach.M; Emerson.W 2003**). Les propriétés et la structure minéralogique des minéraux argileux jouent un rôle importants et déterminant dans la formation des complexes surfactants argile, leur surface spécifique d'absorption d'eau et de gonflement multiple leur possibilité d'échanges ioniques, pour les tensioactif la longueur de la chaîne , la géométrie ,la charge et la nature du groupe polaire jouent un rôle prépondérant dans la formation des argiles organophile ou complexe surfactants - argiles(**Kukkadapu ,R.K ;Boyd,S.A 1995**)

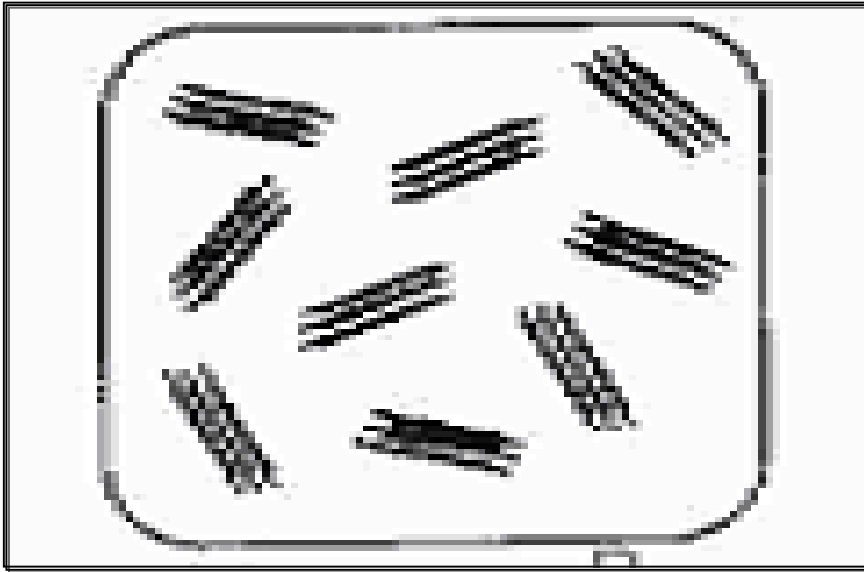
II.1.1.1. Mécanisme d'interaction :

La modification des argiles consiste à insérer dans la surface de l'argile des tensioactifs cationiques qui rendent l'argile hydrophobe et organophile. .

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'insertions des ions alkyl ammonium dans les sites d'échanges. Cette interaction chimique a une multitude de conséquences visibles a l'interface inorganique / organique dans le mélange réactif dans les réseaux formés.

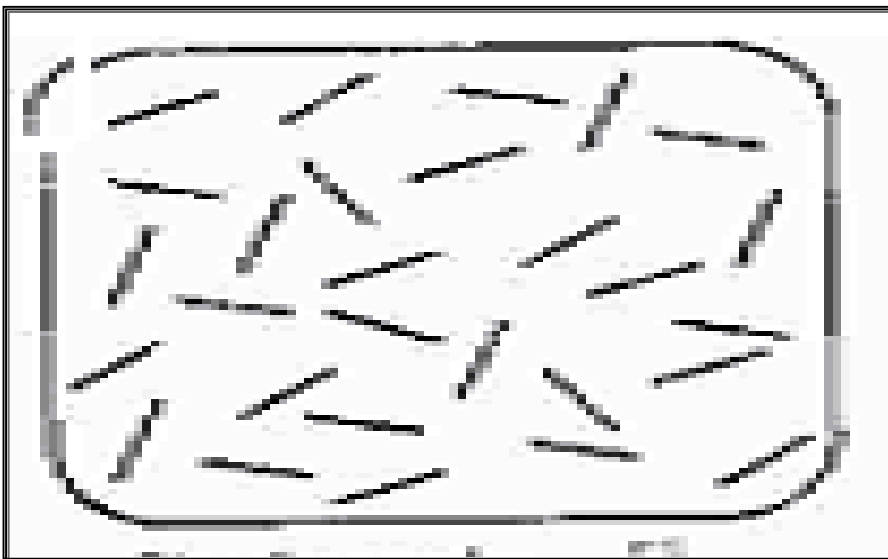
- Les particules de montmorillonite s'organisent toujours dans une structure correspondant à un minimum d'énergie libre (**Decher .A, 1996**). La dispersion stable de la montmorillonite sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules Primaires est liée à l'absence d'interactions entre les différentes entités, dont les doubles couches électriques se repoussent mutuellement . On obtient cette dispersion pour des suspensions diluées.

L'organisation face à face est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets parallèles.



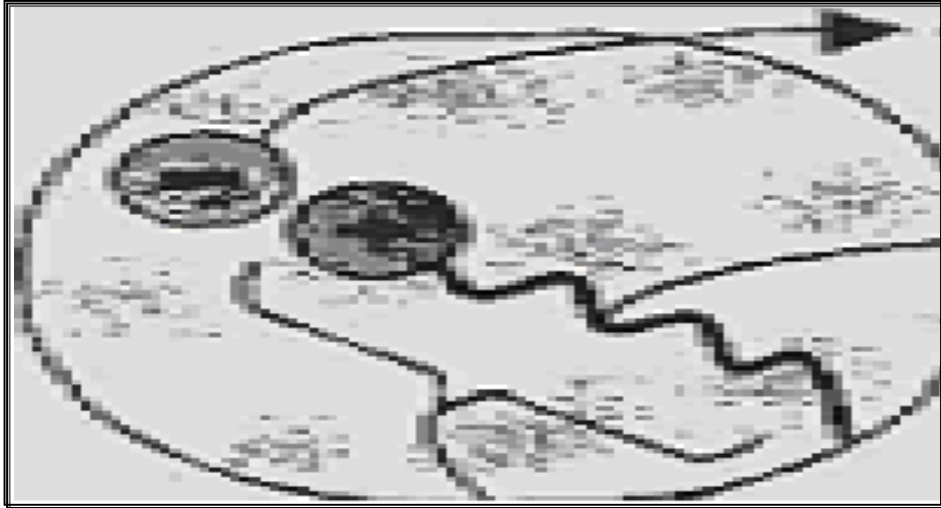
1-L'agrégation des feuillets (stable)

- Cette dispersion pour des suspensions diluée peut entraîner la formation des feuillets individuels.



2- Suspensions diluées

- Les molécules de tensioactifs vont créer une micelle dont le cœur est un milieu apolaire.

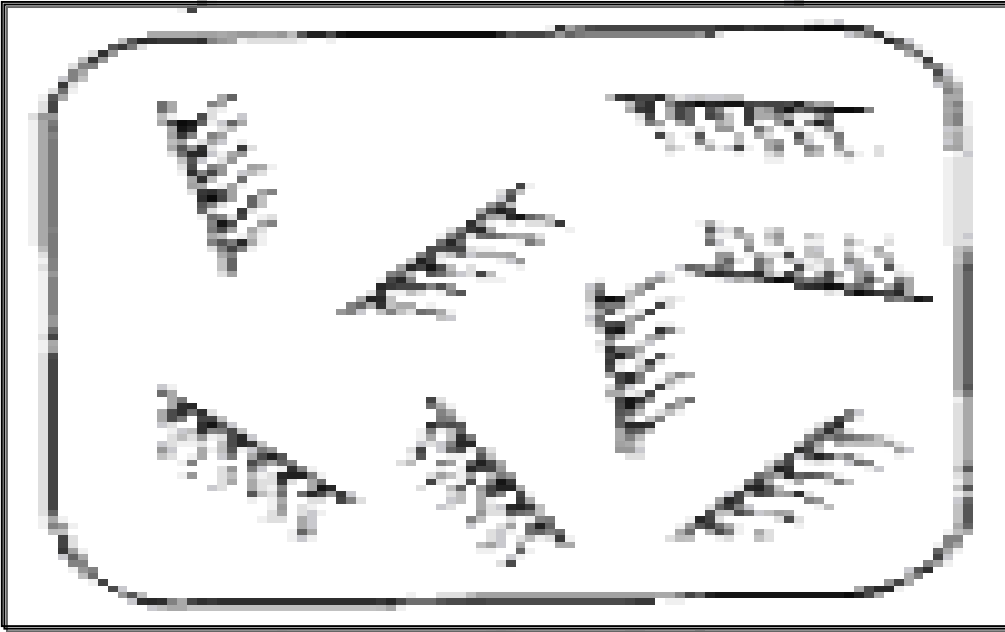


3- L'agent de surface surfactant



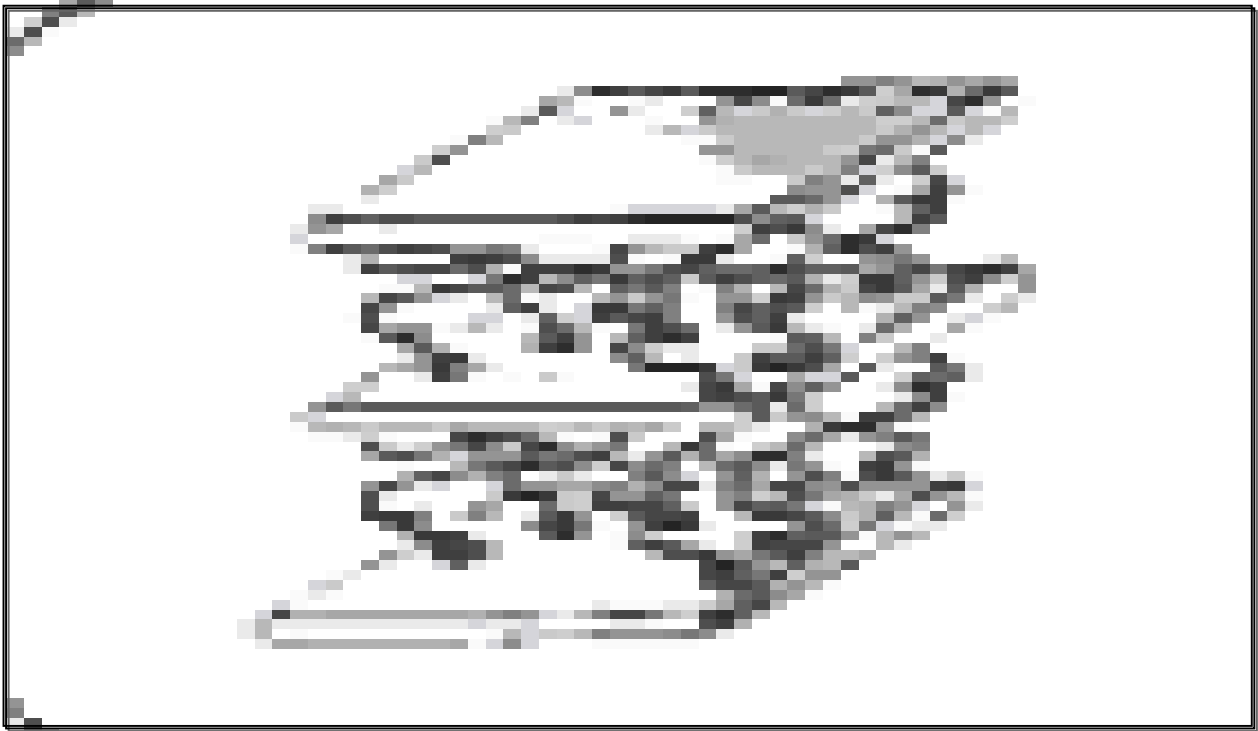
Formation des micelles

- L'hydrophobicité d'une partie des molécules de surfactant conduit cette dernière à se placer à l'interface des deux phases liquide / solide, lors de leur introduction en milieu aqueux. Les molécules commencent à se rassembler pour former une couche à la surface d'argile (une réaction d'interaction entre la surface de l'argile négative et le groupe polaire cationique de l'agent modifiant).



4- Interaction feuillet -tête polaire.

- Les feuillets d'argiles peuvent s'associer entre eux pour former des structures lamellaires (Boyd.S.A 1995).



5-Structure lamellaire.

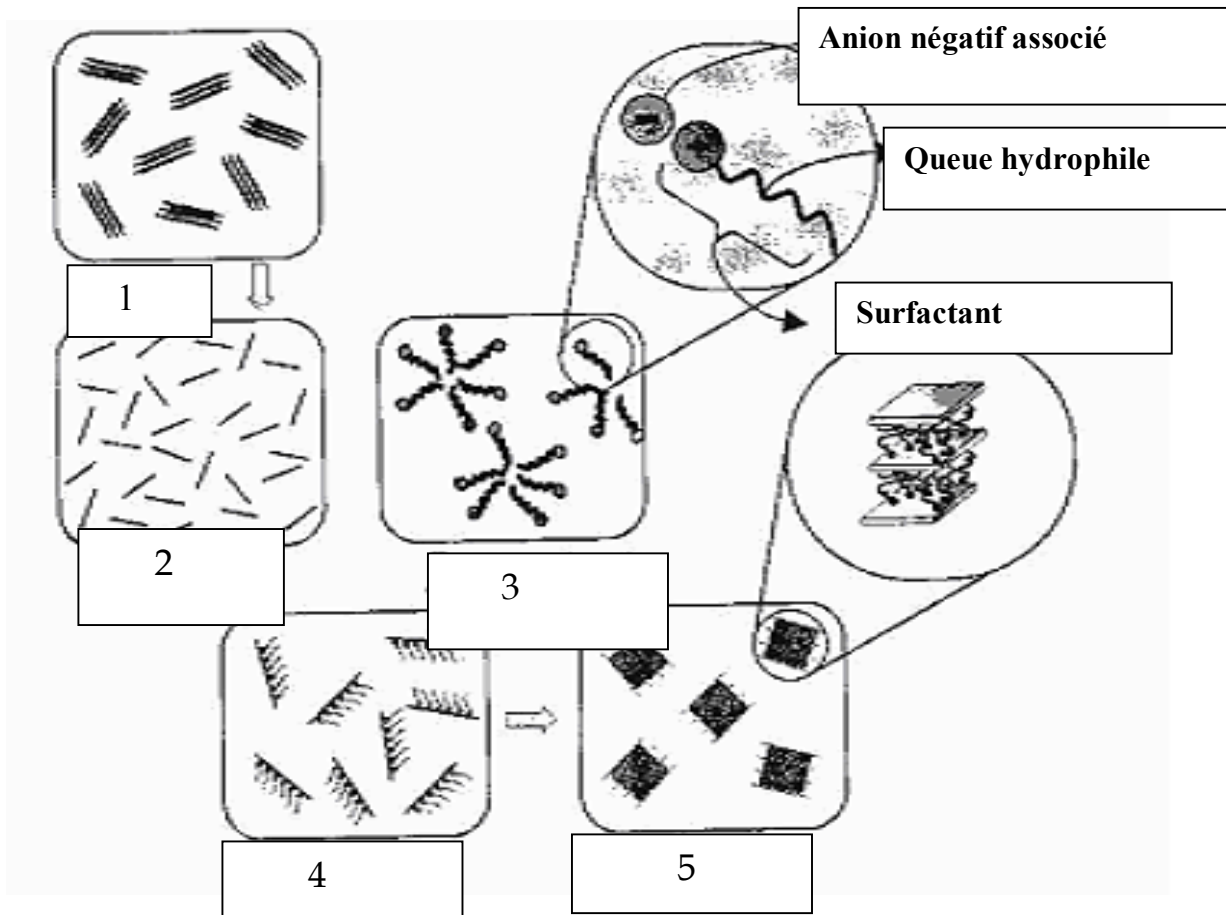


Fig. II-1 : Formation des complexes surfactants -argiles selon **Kukkadapu R.**

On peut noter que cette interaction dépend de plusieurs paramètres :

- Le rapport molaire TAC/ argile : le taux d'agent modifiant introduit par rapport à la quantité d'argile mise en suspension.
- La température à laquelle est réalisé l'échange.
- Le nombre et le type de rinçages effectués une fois l'échange accompli (pour élimination de l'excès de l'agent de surface sous forme mousse, élimination des sels, les impuretés).
- La vitesse d'agitation, ainsi que le temps de contact moyen entre surfactant et l'argile.

De nombreuses études ont été faites sur la modification des argiles par des tensioactifs pour la formation des complexes surfactants argile parmi les quelles on peut citer celles de : **MC Bride et al (1977)** **Mortland ;M (1986)** **Wolf(1985)** et **Stockmeyer (1991)** , **Laurence et al (1998)** sur les argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes . Celles de **Michot (1991)** ainsi que **Shu et al. (1997)** ont montré dans leurs études que

la co-adsorption de smectites par des tensioactifs non ioniques (TERGETOL 155-s) crée de nouveaux sites d'absorption sur les surfaces externes de la montmorillonite, et augmente la capacité d'absorption des argiles.

Dans le but d'étudier l'influence de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs sur la rétention du bleu de méthylène, **Ratanawan ;W et al.(1998)** montrent que la montmorillonite modifiée par quatre tensioactifs(HDTMA,BDHDMA,TDMA ,TMA) ont permis de classer leurs affinités d'absorption du bleu de méthylène selon la séquence suivante:



Dans un autre travail **Shil G Slade . Will P . Grate (2003)** ont intercalé des montmorillonites par des complexes d'aluminium et de fer avec l'insertion par des agents de surface hexadécyltriméthylammonium pour l'adsorption des composés toxiques tels que le cuivre et le phénol. En générale l'interaction de molécules du surfactant avec les surfaces de l'argile dans un système aqueux dépend de la charge et la nature du groupe polaire ainsi que la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Les interactions dépendent de la surface d'argile et leur capacité d'échange ionique.

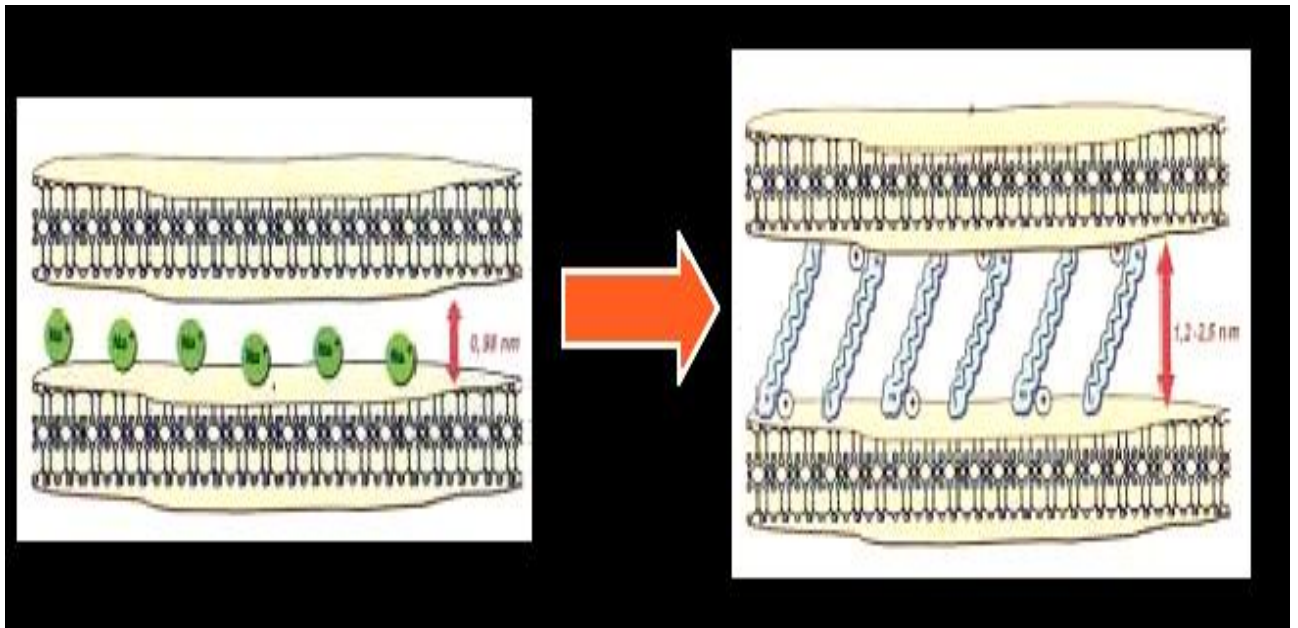


Fig. II-2 : représentation La variation de distance interfoliare après l'insertion des molécules des tensioactifs selon **Ratanawan.W**.

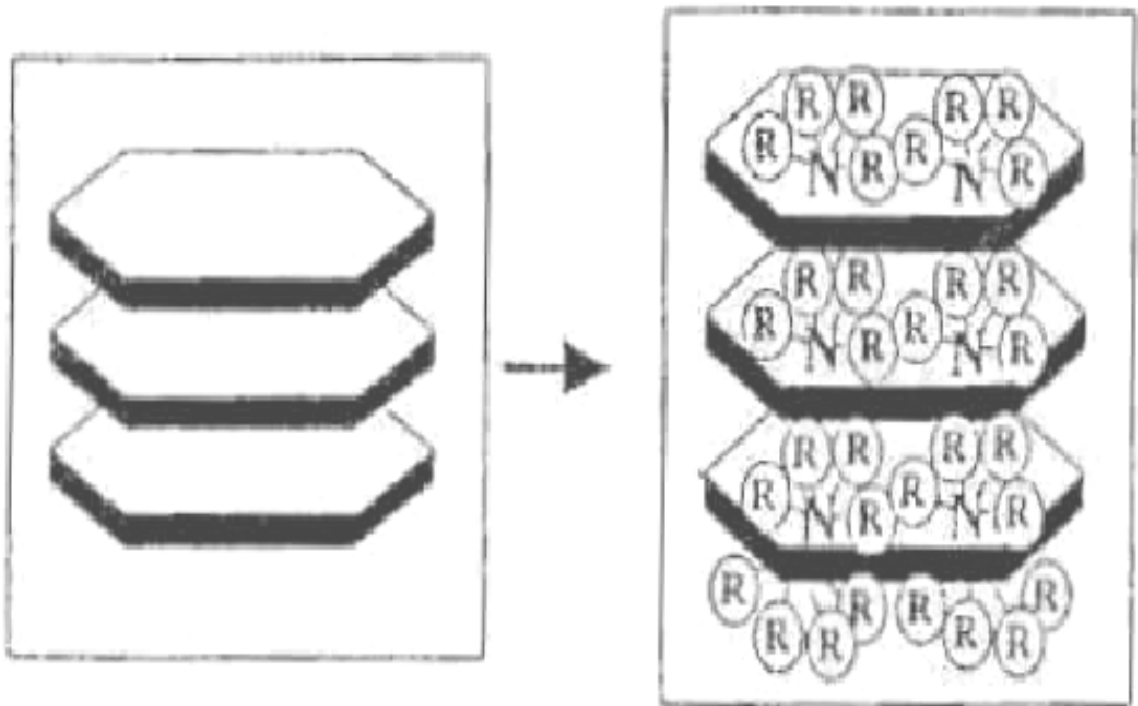


FIG II-3: modification de la montmorillonite par un tensioactif d'après SHARMASARKAR et al..

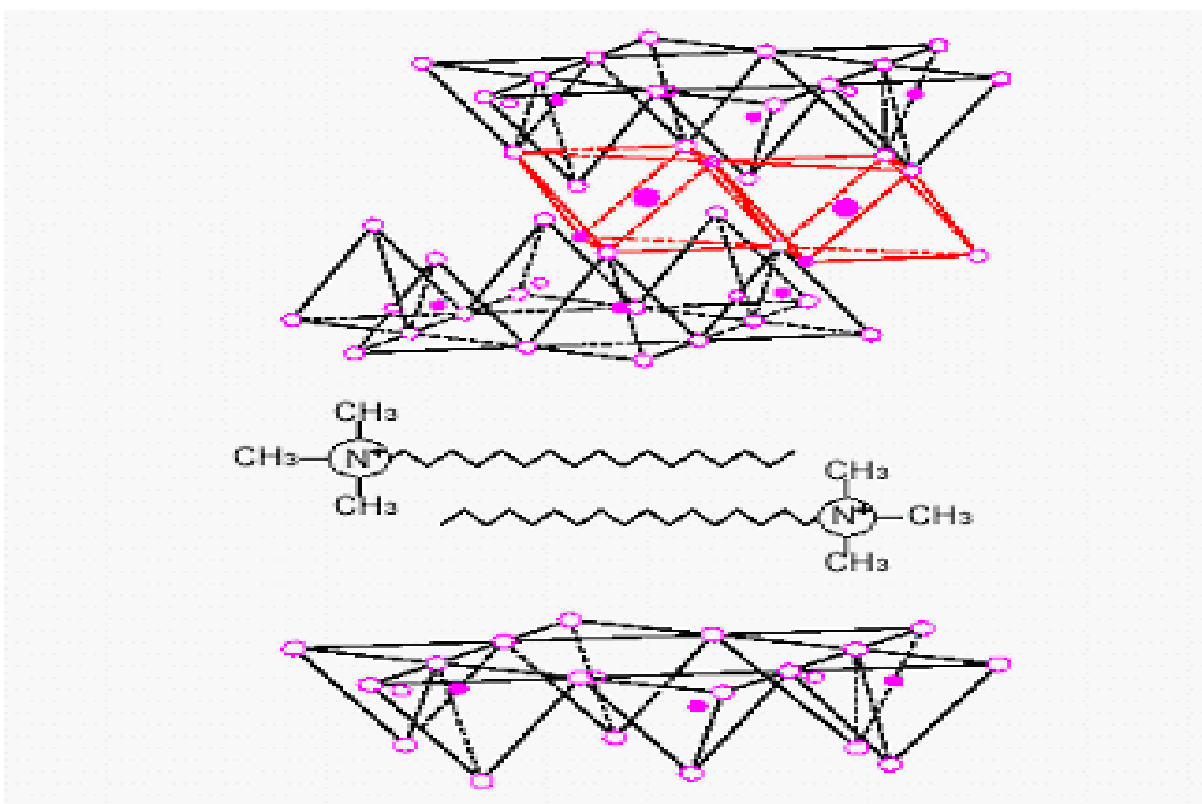


FIG II-4 : la modification de montmorillonite par le hexadecyltriméthylammonium selon Michot.

II.1.2. Interaction argile – matière organique

Les processus chimiques les plus importants sont le devenir et la mobilité des éléments trace organiques dans les sols, les transferts de la phase solide vers la phase liquide et inversement.

Plusieurs mécanismes physico- chimiques interviennent au cours des ces transferts (**Calvet .R et Chassin 1971**) : L'échange ionique (ou adsorption non spécifique). L'adsorption spécifique (complexation de surface sur les phase minérale) ,la complexation avec la matière organique. La solubilité des métaux lourds dépend de leur réactivité à l'interface solide - liquide.

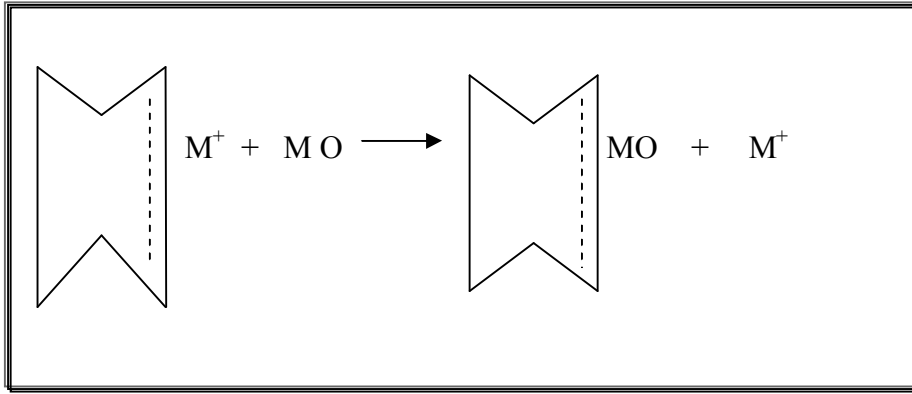
Les polluants organiques dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire des colloïdes, l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et des facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surfaces des colloïdes.

Les argiles interviennent grâce à leur propriété d'adsorption et leur capacité à former des complexes organo- argileux.

Les processus physico- chimique de retentions peuvent intervenir simultanément avec une plus ou moins grande importance sur interaction totale entre les contaminants et les constituants du sol selon les conditions physico- chimique du milieu. Un processus peut-être prédominant par rapport aux autres, mais il n'est jamais seul et il est souvent difficile pour un milieu complexe tels que les sols de déterminer quels mécanismes sont a l'origine de la fixation sur le sols (**Singne.P et Steinness.L 1994**).

Ces différents mécanismes d'interaction sont développés dans les paragraphes suivants :

- Les cations en solution chargés positivement sont attirés par des forces électrostatiques de type Van der Waals ou colombiennes, vers les charges négatives de la surface d'argile. La présence de la charge à la surface du solide provient de l'échange ionique dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation minéral par une molécule organique) (**Singne.P 1994**).



Ou M^+ : cation minéral.

MO : est une molécule organique.

L'absorption de composé phénolique en solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles on peut citer celles de (**Alberto Uribe , Paul I. Bishop , et Neville G . Pinto 2002**) sur l'absorption de montmorillonite organophilique utilisée pour la solidification /stabilisation des déchets dangereux.

Il a été montré que :

- La capacité de l'absorption de l'argile décroissait selon l'ordre suivant :

Chlorobenzène > 2 - chlorophenol > phénol > aniline.

- La désorption dans l'environnement a pH élevés a été remarquée pour les composées phénoliques.
- Des variations de la température avec une augmentation du pH n'a aucun effet sur l'adsorption de l'aniline ou du chlorobenzène.

Serratosa et al (1970) de **Cloos et Laura (1972)** sur la fixation des ions alkylammonium.

Ould hamadouch .N en 2001 a montré que les argiles de type montmorillonite adsorbent différentes matières organiques selon l'ordre suivant :

Benzène> toluène >pyridine.

- l'absorption spécifique par protonation fixe plus fortement les composé organique sur la surface d'argile (**Hang et Brindley 1970,Lahav et Raziel 1971**). Trois sources de protons sont possibles :
 - l'eau interfoliaire vue son acidité, peut protoner des bases faibles telles que les amines aliphatiques et aromatiques, cette protonation peut être au moins partielle.
 - les ions H^+ échangeables se trouvant dans l'argile comme cations compensateurs.
 - les molécules organiques sous forme cationique présentes sur la surface.
- la formation d'hémisels :

Lorsque les cations échangeables sont des éléments de transition, il est fréquent d'observer la formation d'hémisels (**Cloos ,Laura 1972**)(tels que l'éthylène diamine, la bi pyridine) **Mortland(1970)** .

- les molécules neutres formées d'atomes maintenus ensemble par des liaisons chimiques covalentes ou covalentes polarisées dans les milieux condensés. Les molécules entrent en contact avec d'autres molécules qui peuvent être soit du même type comme une solution au voisinage de la surface du solide. On observe un certain nombre d'interactions qui produisent des forces intermoléculaires attractives entre les molécules neutres qui sont responsable de la formation des complexes

Les mécanismes d'interactions possibles sont :

- l'échange de matière organique avec des ligands de surface des silicates pour former des liaisons partielles covalentes, sans molécule d'eau interfoliaire interposée entre le groupe fonctionnel de surface et la matière organique (**Parin .R 1965**).
- La formation des liaisons covalentes avec les sites de surface.
- les électrons du noyau aromatique peuvent développer des interactions avec les feuillets d'argile (figure II-4).
- quand les cations compensateurs ont une énergie élevée, ils retiennent fortement les premières molécules d'eau qui les entourent, comme sont polarisées par le champ cationique, elles sont particulièrement aptes à établir des liaisons hydrogène avec les molécules organiques(**Dowoly et Mortland 1968**).
- Formation des liaisons hydrogène entre les molécules organiques.
- Le comportement de la molécule envers les cations compensateurs est responsable des fixation des alcools, raison pour la quelle on peut décrire une molécule par un dipôle (**Brindley et Heydeman 1968**).

En général les interactions des molécules organiques dépendent de la nature de cations, de la surface (la taille et la valence) ainsi que l'acidité de surface qui joue un rôle majeur dans l'adsorption et le degré d'humidité de la surface.

D'autres mécanismes d'adsorption peuvent se manifester telles que les forces de dispersion qui sont plus importantes quand le poids moléculaire des composées organiques est élevé, cependant étant donné que les énergies correspondant aux différents segments d'une molécule sont aux moins additives, il peut en résulter de grandes valeurs de l'énergie totale d'interaction (**German et Ardhing 1969**).

Plusieurs forces sont susceptibles d'intervenir pour créer une telle adsorption et divers facteurs peuvent l'influencer. Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des interactions intermoléculaires d'origine électrostatique.

Type d'interaction	Energie k J /mol.	Dépendance en fonction de la distance	commentaires
Ion – ion	40 – 500	$1 / d$	Solides ioniques, solution
Ion – dipôle	15 – 200	$1 / d^2$	Solvatation des ions
Dipôle – dipôle	8 – 160	$1 / d^3$	Molécules au repos
Dipôle – dipôle	2 – 40	$1 / d^6$	Molécules en rotation
Dipôle – dipôle induit	1 - 10	$1 / d^6$	Tous types de molécules
Dipôle induit – dipôle induit	2 – 50	$1 / d^6$	Tous types de molécules

Tableau II-1 : l'ensemble des interactions intermoléculaires d'origine électrostatique.

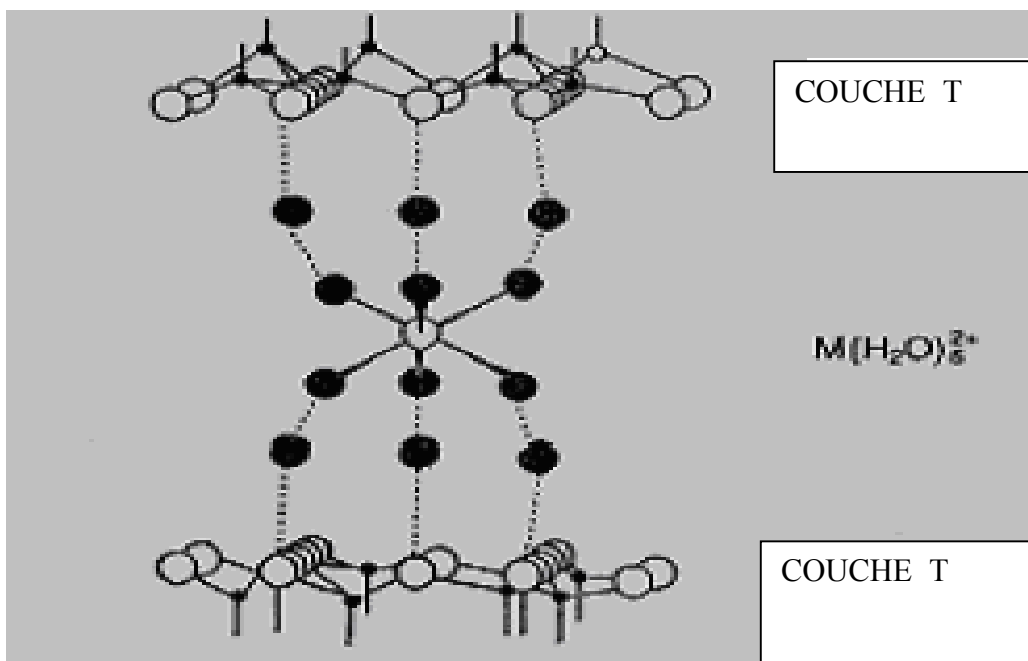


Fig. II-5 : Formation des complexes argile- eau selon **Mc Bride**

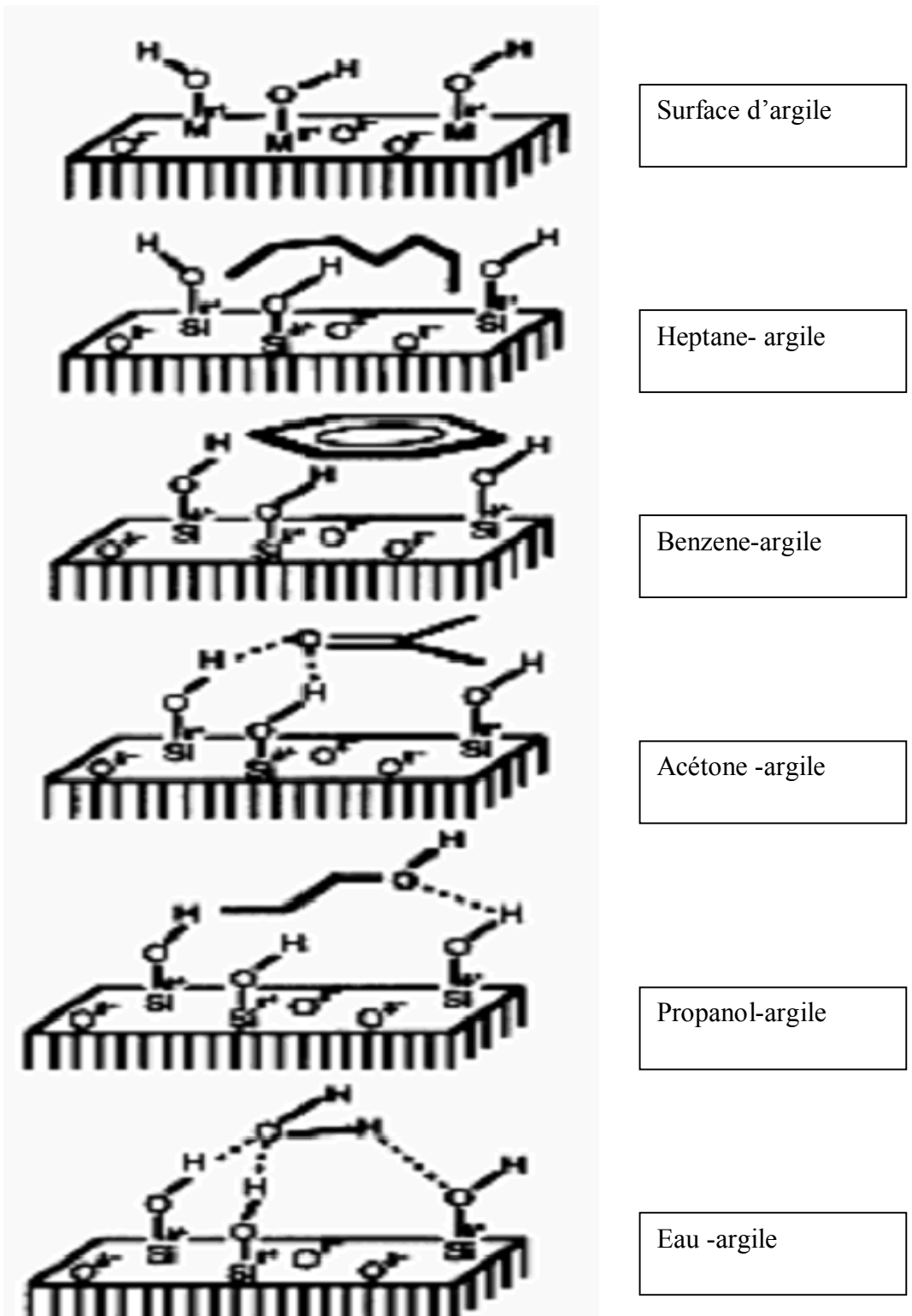


FIG II-6: 1'interactions adsorbant-adsorbé selon Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., et Imboden.

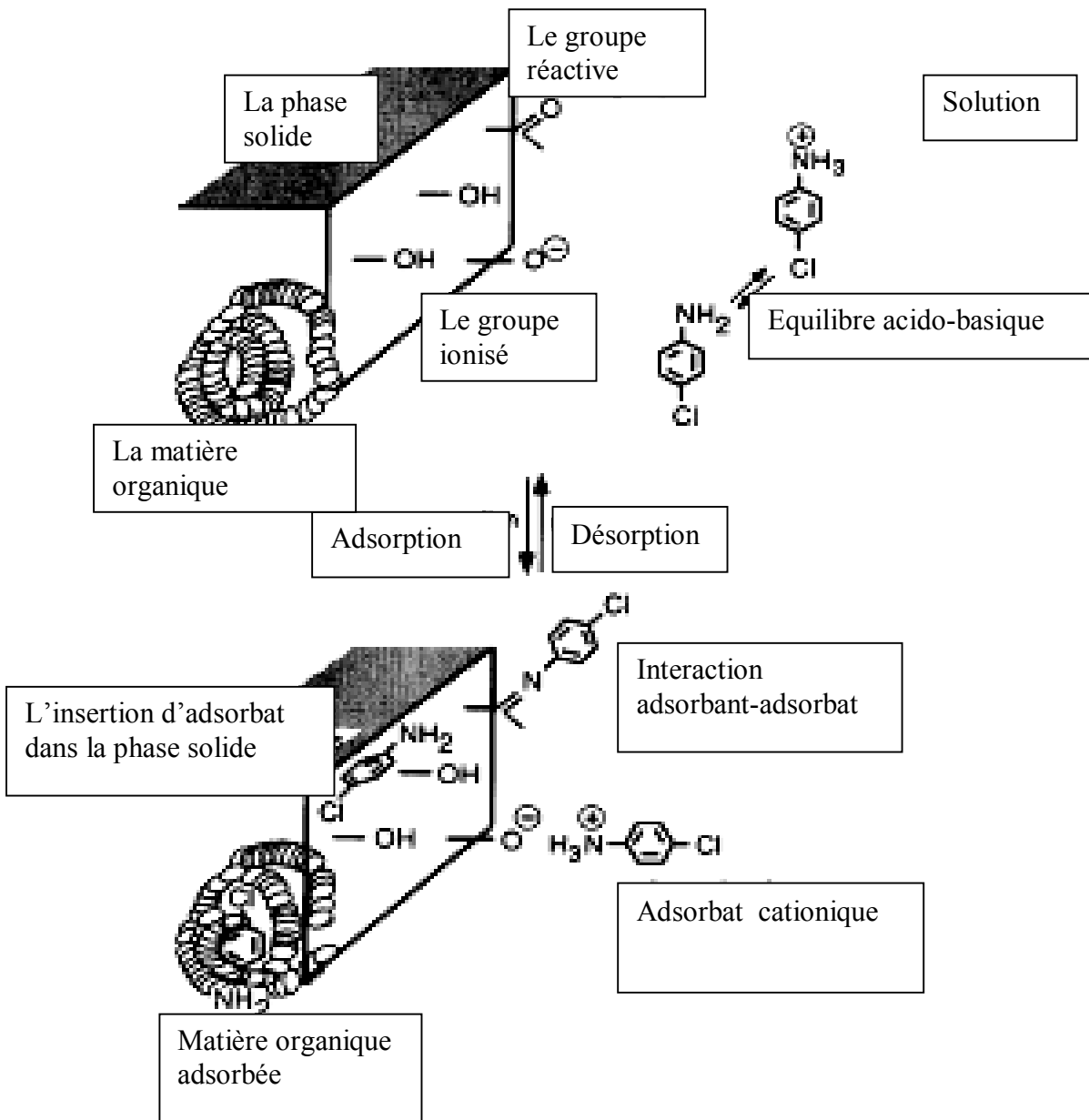


FIG II-7 : formation du complexe organo-argileux, **Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden.**

II.2. PHENOMENE D'ADSORPTION

II.2.1. INTRODUCTION :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide est un phénomène de surface, qui peut être défini comme un phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé : adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelée : Adsorbât. Le phénomène d'adsorption peut être soit physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent (Parin .R1965).

II.2.1.1. Adsorption Physique :

Elle est due essentiellement à la présence de faibles interactions, c'est un processus entre les intervenants solide-liquide, solide-gaz. Les forces en présence sont des forces de type Van Der Waals. Cette adsorption est réversible, peu spécifique, et s'accompagne d'une faible variation de l'énergie (Kayser.H 1881), la désorption résultante de ce phénomène est plutôt facile et totale.

II.2.1.2. Adsorption Chimique :

A l'inverse du phénomène précédant, ce phénomène est caractérisé par l'irréversibilité, la spécificité, et s'accompagne d'une forte variation de l'énergie. La désorption est plutôt difficile (Chassin.P1971).

Ces processus sont régis par des lois, et décrits par des modèles principalement les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les représentations graphiques de ces modèles permettent de décrire les Isothermes d'adsorption.

II.2.2. Equations décrivant les isothermes d'adsorption

Diverses équations ont été proposées pour citer les modèles les plus représentatifs d'un modèle réel, ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisés.

II.2.2.1. Isotherme de LANGMUIR :

La relation classique de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant. On parle alors d'une adsorption localisée
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique, est indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées), en outre la phase adsorbée est formée d'une: couche monomoléculaire. A l'équilibre on a la relation suivante:

$$K_L C_{eq} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (\text{II-1})$$

Ou K_L : représente la constante de l'équilibre d'adsorption adsorbât- adsorbant

Selon Langmuir

C_{eq} : la concentration de l'adsorbât à l'équilibre

Et θ : degré de recouvrement des sites de l'adsorbant. En posant $\theta = \frac{q}{q_m}$ la relation (II-1)

devient:

$$q = q_m \left(\frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \right) \quad (\text{II-2})$$

La linéarisation de cette relation donne :

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \rightarrow \quad (\text{II-3})$$

Plusieurs tentatives ont été faites à cet effet, il semble que les meilleurs seraient

Celles de **Zhou (1992)** et celles de **Weber (1973)**.

En traçant graphiquement la fonction $\frac{C_{eq}}{q}$ en fonction de C_{eq} , on doit obtenir une droite de

pende $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L \cdot q_m}$

En posant $q = \frac{X}{m}$

Où X : représente la quantité adsorbée de polluant organique

Et m : la masse de l'adsorbant.

La relation (II-3) se transforme en (II-4)

$$\frac{1}{(X/m)} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_{eq}} \quad (\text{II-4})$$

Avec q_m qui représente la capacité maximum d'adsorption.

II.2.2.2. Isotherme de FREUNDLICH :

Le modèle de Freundlich est basé sur une relation empirique, l'amélioration de l'équation de Langmuir en tenant compte des interactions entre les molécules adsorbées et de certains types d'hétérogénéité de surface des solides adsorbants, a conduit à des relations complexes mais facilement utilisables. Zeldowitch et Freundlich considèrent qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie. La relation établie par Freundlich est comme suit :

$$q = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (\text{II-5})$$

Où K_f et n sont des constantes caractéristiques du couple adsorbât – adsorbant et qui sont déterminés expérimentalement.

Cette relation a été reliée par **Halsay (1952)**, dans le cas des gaz à un modèle

Thermodynamique tenant en compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide.

En posant là aussi $q = \frac{x}{m}$ l'équation (II-5) se réduit à :

$$X/m = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (\text{II-6})$$

à une température fixée, et en introduisant le logarithme népérien dans les deux membres de l'équation (II-6), celle-ci prend alors la forme linéaire suivante :

$$\text{Log} \frac{X}{m} = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_{eq} \quad (\text{II-7})$$

K_F ; constante de la relation de Freundlich.

$n = Q_0/RT$ coefficient de l'équation de Freundlich, Q_0 est la constante énergétique de distribution numérique des sites

R : constante de gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

II.2.3. PARAMETRES INFLUENÇANTS PHENOMENE D'ADSORPTION :

La réaction d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. La vitesse est fortement influencée par plusieurs paramètres qui peuvent être liés soit : à l'état du solide celui ci présentant généralement une surface réactive très hétérogène, soit aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la solution est réalisée.

II.2.3.1. Paramètres liés au solide :

Ces paramètres sont associés soit à l'état de la surface, soit à la forme ou encore à la répartition granulométrique des particules du solide.

II.2.3.2. Paramètres liés à la solution :

La capacité d'adsorption de l'adsorbant est également conditionnée par les caractéristiques de l'adsorbât tels que sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau sa forme moléculaire ,sa polarité et sa charge ionique .

II.2.3.3. Paramètres liés à la suspension :

- Le pH de la solution.
- le rapport molaire tensioactif/argile.
- la vitesse d'agitation de la suspension.
- La température du milieu est également un facteur cinétique, et thermodynamique important dans le processus d'adsorption.

II.3. L'encapsulation de l'argile par un organosilane :

Jusqu'à présent nous avons modifié la surface d'argile par l'intermédiaire d'agent chimique l'hexadecyltriméthylammonium après piégeage des polluants afin de créer d'autres types d'interfaces entre la charge et le complexe (polluant- surfactant- argile), nous avons procédé à un traitement par un organosilane. L'objectif de cette manipulation est d'éviter le retour des contaminants dans le milieu environnant.

Dans plusieurs applications, les organosilane sont utilisée pour le traitement de surface.

Les procédés de l'encapsulation et les mécanismes de d'interaction de l' organosilane avec une surface d'argile ont été discutés dans la littérature (**Song K. , Sandi G 2001, Ruiz.k Hitzky, E.et Fripiatt, J.J. 1976**) de cette littérature on peut extraire les résultats suivants:

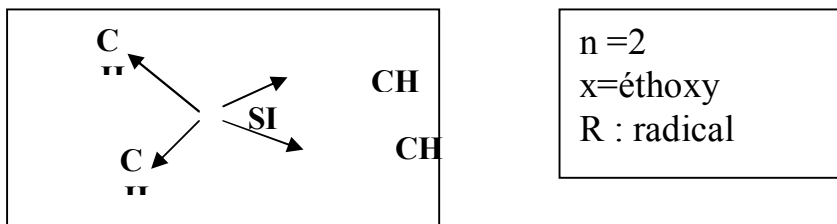
L'organosilane possède la particularité d'établir une liaison covalente avec les groupements hydroxyle à la surface des feuillets de l'argile et les groupes hydroxyles soient considérés comme des sites réactifs en liaison (**Morries et al , 1990**) .

Dans une étude sur l'amélioration des propriétés macroscopiques des polymères il a été suggéré que l'enrobage des organosilanes permet la fonctionnalisation de la montmorillonite mais ne permet pas l'expansion des galeries inter lamellaire. Les silanes ne permettent pas d'augmenter la distance inter lamellaire.

D'une manière générale la formule chimique de L'organosilane :



L'organosilane que nous avons utilisé est DIETHOXYDIMETHYLSILANE



Techniques expérimentales et interprétation des résultats

III.1.1. PURIFICATION DE L'ARGILE BRUTE :

L'argile utilisée est une Bentonite extraite des gisements de Maghnia, le nom commercial de cette argile est « Bentonite de fonderie » ce matériau présente plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique...

L'élimination de ces impuretés est difficile du fait de leur étroite association aux argiles, de l'instabilité structurale des smectites sensibles, notamment aux traitements acides et de la mauvaise dispersion des feuillets.

Deux approches ont été expérimentées pour recueillir et épurer les fractions argileuses.

III. 1.1.1. Purification par sédimentation :

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à 2µm, Son principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute V :

$$V = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\rho - \delta)}{\eta} \quad \text{(III-1)}$$

Avec :

r : rayon de la particule supposée sphérique

ρ : Masse volumique de la particule

δ : Viscosité de l'eau

η : 10 poises à T = 20c°

Cette opération permet d'éliminer une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux.

La méthode consiste à prendre 20g d'argile brute dans 1 litre d'eau distillée et agiter la suspension pendant 2 heures. Le pH de la suspension est ajustée à 8 par ajout de quelques gouttes de NaOH la solution est versée ensuite dans une éprouvettes de 1 litre et laissée au repos durant 24 heures, on récupère la fraction argileuse inférieure à 2µm qui se trouve dans la partie supérieure de l'éprouvette (Karaboli.S et al, 1996 ; Sassi, 1986).

III.1.1.2. Traitement chimique de l'argile :

Le but du traitement chimique est l'élimination des sulfures de fer, des matières organiques, des hydroxydes et des oxydes d'aluminium. 60 g d'argile sédimentaire, sont dispersées dans 750 ml

d'eau distillée, le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 mn, on ajoute ensuite une solution tampon, de pH = 7.3 composée de :

Citrate de sodium 0,3 M, pour enlever l'aluminium de l'espace interfeuillet.

Bicarbonate de sodium 1M, pour la solution des composés amorphes minéraux et organiques.

Le mélange obtenu est chauffé à une température de 75°C pendant 30 mn, et une addition ménagée de 15 g de thiosulfate de sodium lui est ajoutée. Au bout de 15 mn d'agitation, une autre quantité équivalente de thiosulfate de sodium est ajoutée au mélange.

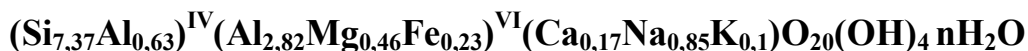
La solution ainsi obtenue est refroidie puis filtrée. Le culot d'argile est ensuite lavé deux fois avec HCl 0,5 M pendant 2 heures. Après chaque opération, l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à l'élimination totale du chlore (test au nitrate d'argent)(Motrotrod, Bashi 1985).

L'argile récupérée est ensuite redispersée dans 2,5 litres d'eau oxygène à 30 volumes pendant une nuit puis chauffée à 70 c° afin d'éliminer toute trace de matière organique. Dans nos expériences, la température de travail était de 293 k, et le PH du milieu entre 6-7

Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile (Elmaleh. S, Kacha. S, Ouali. M.S 1997)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Perte au feu
65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,20	0,20	8,20

Formule structurale



Le deuxième matériau utilisé est une montmorillonite commercialisée sous le nom de Montmorillonite KSF et dont la composition chimique est présenté dans le tableau-2.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
67,02	17,10	4,98	0,08	3,10	0,10	1,04	0,33	0,03	0,02

Tableau III-2 : Composition chimique de la montmorillonite KSF (Jia-Qian Jiang, Zhiqiang Zeng, 2002)

III.1.2. Préparation du Complexe surfactant-argile :

La modification de l'argile par l'intermédiaire d'agent chimique de surface hexadecyltriméthylammonium se fait par addition d'une quantité précise de l'argile avec tensioactif HDTMA dans un 1 litre d'eau distillée, le mélange est placé sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h, pour l'équilibre entre différentes phases

ensuite le mélange est centrifugé puis filtré. Suivie par un lavage répété sous vide, pour éliminer l'excès du HDTMA sous forme mousse et pour éliminer les sels de bromures .

HDTMA : de la formule chimique $(\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15} \text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{Br}^-$, et la masse de tensioactif nécessaire pour la modification de la surface d'argile dans le tableau III-2 :

La masse molaire du tensioactif en g/mole	364.5
La valence du tensioactif cationique	1
La CEC de l'argile en meq/100g	60
La masse de l'argile à modifier en g	60
La masse du tensioactif en g	19,683

III.1.3. cinétique de la fixation du polluant sur l'argile modifiée :

L'équilibre entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbat-adsorbant .L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Mode opératoire :

25 ml de solution aqueuse de polluant de concentration initiale C_i égale 100 mg/l, sont mis en contact avec une masse de 0,3g de l'argile modifiée ,sous agitation à pH entre 6 à 7 pendant différents temps de contact : 04,08,12,16,20,24h.

Des prélèvements de filtrat ont été faits et la concentration C_{eq} représentant à l'équilibre est mesurée à l'aide d'un spectromètre UV/VIS.

Deux types de polluants sont analysés: le phénol et le 2-chlorophénol.

III.1.4. isotherme de fixation du polluant sur l'argile modifiée par le HDTMA :

Dans une série des petits flacons en verre de 250 ml, nous introduisons des masses (m) d'adsorbants de 0.3 g aux quelles nous préparons à partir d'une solution mère (0.1 g/l) des différents solutions :5mg/l. 10mg/l.....100 mg/l .

Ces flacons fermés sont placés sous agitation pendant un temps de contact de 24h, par la suite centrifugée et filtrée. Les concentrations en polluant sont déterminées par l'absorbance grâce à un spectromètre UV/VIS Perkin Elmer. Les produits solides ainsi obtenus sont séchés et ensuite

enrobés par un organosilane, La méthode expérimentale que nous avons employée consiste à mettre dans un système clos, durant 24 heures, l'argile polluée et l'organosilane dans les mêmes proportions (**Song K., Sandi G 2001**) (la masse de silane égale la masse d'argile organophile pollué).L'organosilane utilisé est : diethoxydimethylsilane. Les échantillons sont conservés dans des tubes en verre pour caractériser l'effet de l'enrobage par la suite.

III.1.5 caractérisation de l'enrobage :

Pour confirmer l'encapsulation de la matrice argileuse par l'organosilane, il s'agit de disperser les échantillons préparés précédemment dans des flacons contenant une quantité précise d'eau distillée (25 ml/0,3g d'argile). Le mélange est placé sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h, qui considéré comme suffisant pour l'équilibre entre différentes phases. Les filtrats récupérés sont analysés par spectrométrie UV/VIS, pour comparer-les concentrations des polluants libérés par ces minéraux. Le même protocole d'analyse que précédemment est reproduit, mais avec une argile organophile polluée non enrobée (sans silane),.Les résultats de cette analyse seront donnés dans les paragraphes suivants.

Dans nos expériences, la température de travail était de 293 k, et le PH du milieu entre 6-7.

III.2. Techniques expérimentales Et Interprétation des résultats

III.2.1. Les méthodes d'études des minéraux argileux :

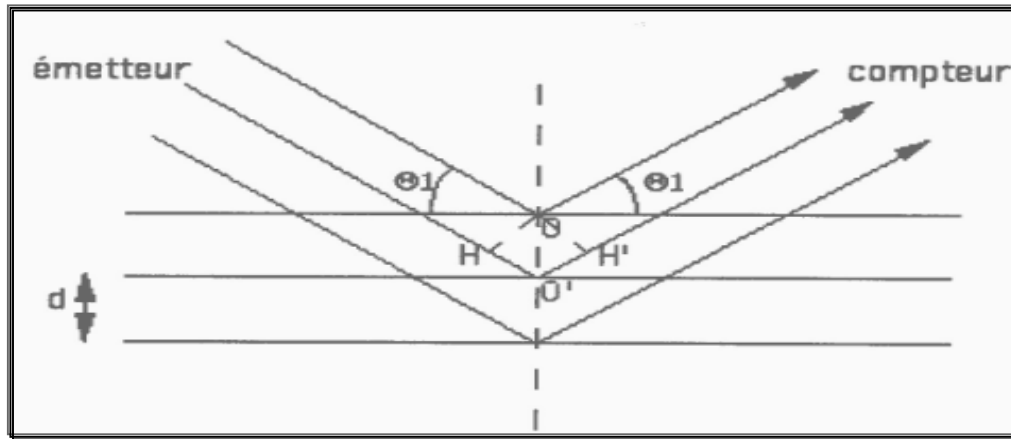
Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 μm . Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates. L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1%) tels que SiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2 ; Fe_2O_3 ; K_2O ; Na_2O peuvent varier dans des proportions considérables aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits aluminosilicatés issus du sol.

III.2.1.1. Diffractométrie des RX :

La **DRX** constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg: **III-2**

$$N\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{III-2})$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et N est l'ordre de la diffraction. La réflexion basale des minéraux argileux correspond à l'équidistance d , somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet. Les réflexions harmoniques correspondent aux divisions successives par un nombre entier, de la valeur de l'équidistance basale. Cette méthode n'est pas exclusive aux argiles, mais s'y applique en priorité. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur les minéraux. Les minéraux argileux sont composés de feuillets silicatés superposés (phyllosilicates): ceux-ci réfléchissent les rayons X



Sur un diffractogramme, les pics correspondent aux différents rayons diffractés en fonction de l'incidence du faisceau de **RX**. L'identification du minéral est donnée par la position d'un certain nombre de pics caractéristiques qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffraction. La forme du pic renseigne sur l'état de cristallisation du minéral (cristallinité). Pour un mélange de plusieurs minéraux, la hauteur des pics est grossièrement proportionnelle à leur quantité.

Pour des minéraux ayant des distances inter foliaires proches, on fait subir des traitements aux échantillons afin de les différencier. Un traitement classique consiste à imprégner l'échantillon de vapeurs d'éthylène glycol. Cette molécule organique est adsorbée dans les espaces interfoliaires des smectites qui gonflent. D'autre part, le chauffage à 550 °C entraîne la disparition de la kaolinite. L'intérêt de ce type de mesure est que ensemble des pics - positions et intensités relatives, reste toujours le même pour un même composé analysé, veut dire une même structure cristalline. Cette technique d'analyse est intéressante pour l'analyse qualitative.

L'étude par **RX** des différents minéraux argileux se limite dans certains cas aux harmoniques basale 001 pour faciliter la définition de la nature de ces minéraux (**Mamy.J 1975**).

Brindley et al (1967) ont démontré en appliquant cette méthode au minéraux phylliteux qu'il est possible d'obtenir des informations sur l'écart entre les feuillets et donner des renseignements sur la structure (la nature du cation, hydratation). Les feuillets élémentaires des minéraux argileux sont très semblables dans la direction cristallographique a et b en revanche la distance basale selon c séparant deux feuillets élémentaires a à d l'épaisseur d'un feuillet associée à la caractéristique des différentes familles des minéraux argileux. Par conséquent l'analyse des minéraux argileux par diffraction des rayons X est limitée à l'étude des harmoniques basales (001) ceci permet de définir efficacement la nature des minéraux argileux. (**Mering.J , Brindley.G.W 1967**).

Une étude de **DRX** effectuée sur des argiles a permis d'obtenir les observations suivantes (**K. Sahel et Derriche 2003 Gaffour.H 2004**).

a) Bentonite brute :

Le spectre représentatif de la bentonite brute, montre par une méthode d'identification des pics à partir d'une banque de données, que cette argile est composée d'un mélange calcite, feldspath, et de montmorillonite avec le quartz comme impureté majeur.

Les pics de diffractions caractéristiques de la montmorillonite correspondant à des distances de 15.02, 4.47, 3.24, 2.55, 1.49 angströms.

D'après la littérature : Le pic correspondant à 1,49 (Å) est la signature d'une smectique octaédrique (**Brindley et al 1963, Reynolds 1965**).

d _{hkl}		Phase
15.02	001	montmorillonite
4.47	110	montmorillonite
4.16	110	quartz
3.35	110	quartz
3.21	110	feldspath
3.03	110	calcite
2.55	200	montmorillonite
1.49	060	montmorillonite

Tableau III-3 : les distances réticulaires du spectre RX de la bentonite brute

D'après la littérature, toute argile type montmorillonitique, possède une ou plusieurs couches d'eau, adsorbées à la surface des feuillets en fonction de la capacité des cations situés dans ces galeries à être hydratés. On considère généralement que chaque couche d'eau adsorbée augmente la distance inter lamellaire de 3 angströms. Selon cette interprétation la montmorillonite KSF et la bentonite possèdent respectivement 1 et 2 couches d'eau liée dans l'espace interfoliaire (**Lagaly 1976**).

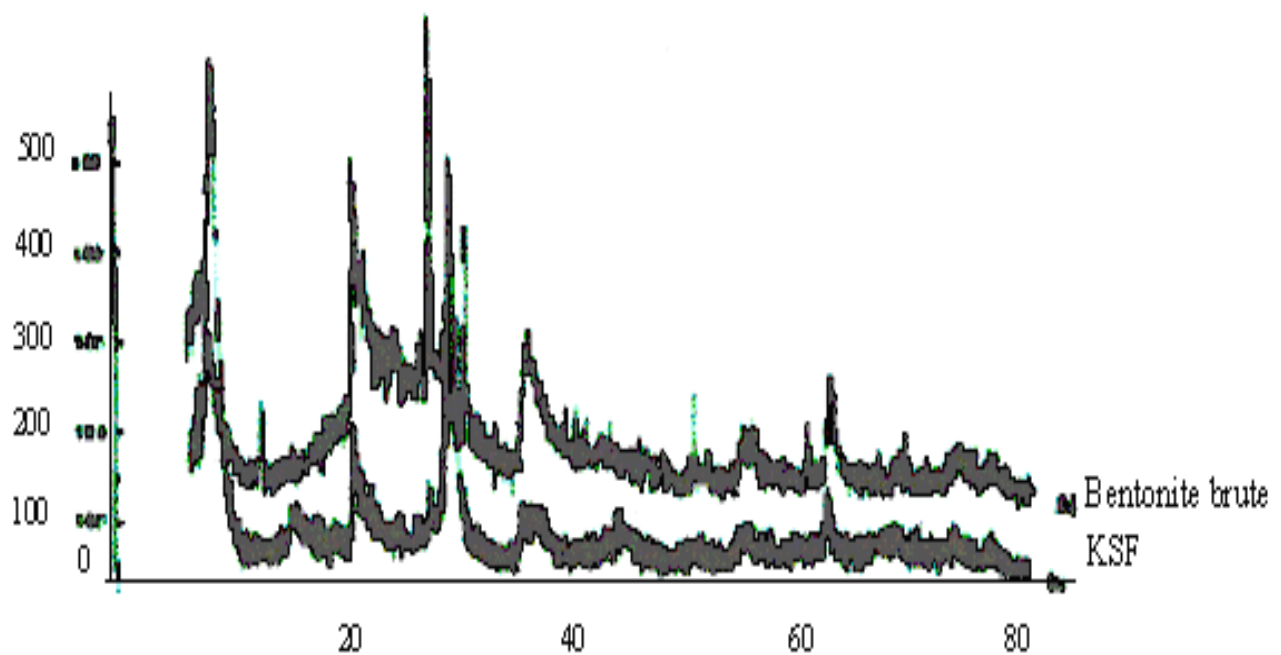


FIG III-1 : diffractogramme de rayon X (a) : bentonite brute
(b) : montmorillonite KSF

b) Bentonite purifiée :

L'examen de spectre confirme une purification avec une disparition de certaines raies caractéristiques, des phases cristallines sous forme d'impuretés. (Quartz).

Bouras et al (2003) ont observé une disparition de certaines raies particulièrement celle de quartz. Le déplacement des raies vers les faibles angles de réflexions indique que l'argile contient beaucoup d'eau.

c) Montmorillonite KSF :

Le spectre **DR X** de la montmorillonite KSF commerciale présente dans la figure III-1. D'après la superposition des deux diffractogrammes de la bentonite, et celui de la montmorillonite KSF, Nous remarquons que la montmorillonite KSF contient plus de quartz que la bentonite de maghnia. Ceci atteste que malgré qu'elle était purifiée à l'échelle industrielle la montmorillonite contient toujours du quartz comme impureté. Les distances réticulaires du spectre sont présentées dans le tableau III-4.

d_{hkl} (Å)	hkl	Phase
12.50	001	montmorillonite
4.48	110	montmorillonite
3.35	110	quartz
3.21	110	fedspath
3.03	110	calcite
2.55	200	montmorillonite
1.49	060	montmorillonite

Tableau III-4 : les distances réticulaires du spectre RX de la montmorillonite KSF

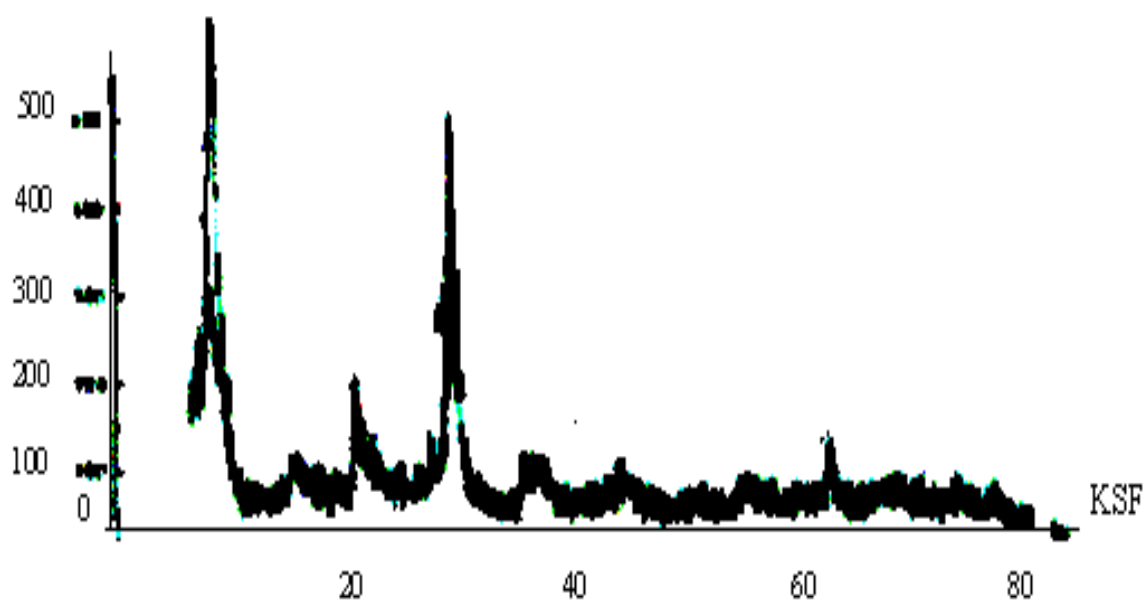


FIG III-2 : diffractogramme de rayon X de la montmorillonite KSF

Caractérisation des argiles organophiles (complexes argileux-surfactants) :

La modification de l'argile par des ions hexadécyltriméthylammonium a pour but d'espacer le mieux possible les feuillet du minéral, et élargir d'avantage leurs distances basales $d_{(001)}$ ceci se traduit alors par le déplacement des $d_{(001)}$ observées par la diffraction des rayons X. Nous avons

dans un premier temps procédé à un échange d'ions hexadecyltrimethylammonium HDTMA sur la bentonite purifiée et la montmorillonite KSF elles ont été caractérisées par diffraction des rayons X, (Slade.P;Raupach.M;Emerson.W.W 2003, Bonczek .J, Harris.W.G, Nkeda-Kizza.P 2002).

Comme le révèlent les figures III-a,III-b, III-c :

L'insertion engendre des expansions des distances interlamellaires, cette expansion des galeries interfoliaires prouve que l'échange cationique a été réussi (formation du complexe surfactant-argile) hydrophobe et organophile.

Brindley et Ray (1964) ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites et ont montré une augmentation d'espacements basaux qui ont été discutés selon la nature la position d'intercalation et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Sur la figure III-a la distance interfoliaire est de 13.6 angströms dans le cas du montmorillonite modifiée par l'agent du surface l'hexadecyltrimethylammonium, d'après les travaux de (Slade.P.G 2004), une telle distance interfoliaire ne peut pas correspondre à ce que nous observerions si les chaînes de l'ion alkyl ammonium étaient en conformation monocouche, la présence d'une monocouche peut expliquer le fait que les chaînes carbonées présentés dans les galeries de la montmorillonite peuvent s'organiser par le biais d'interaction de van der waals.

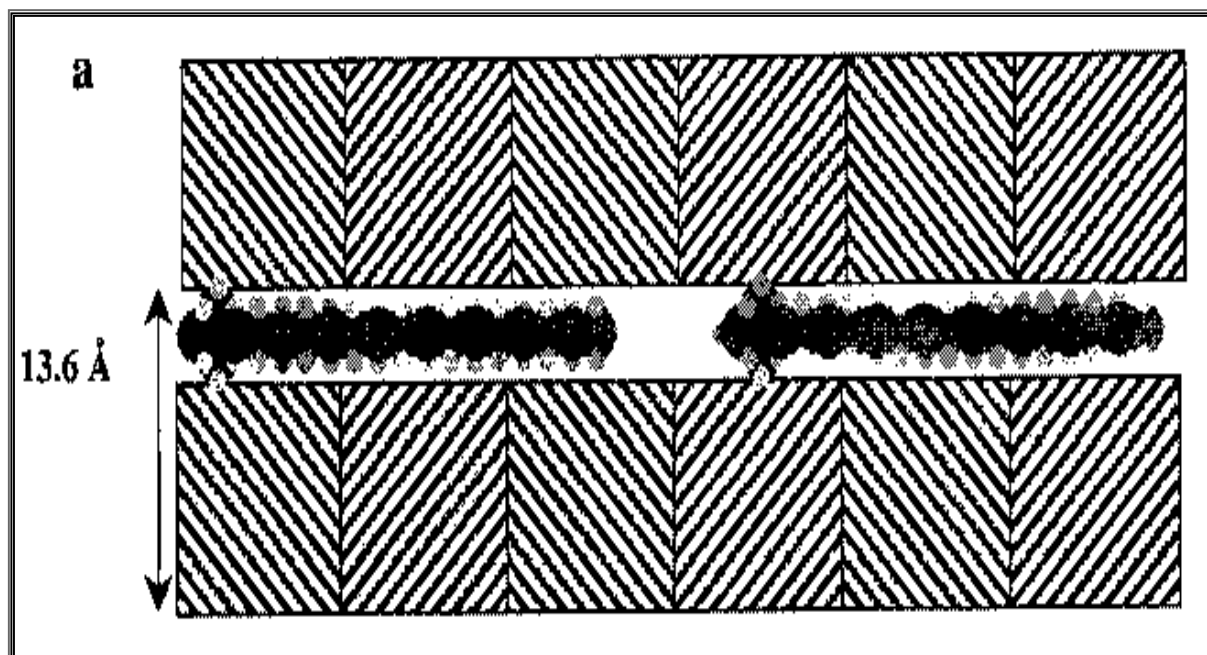
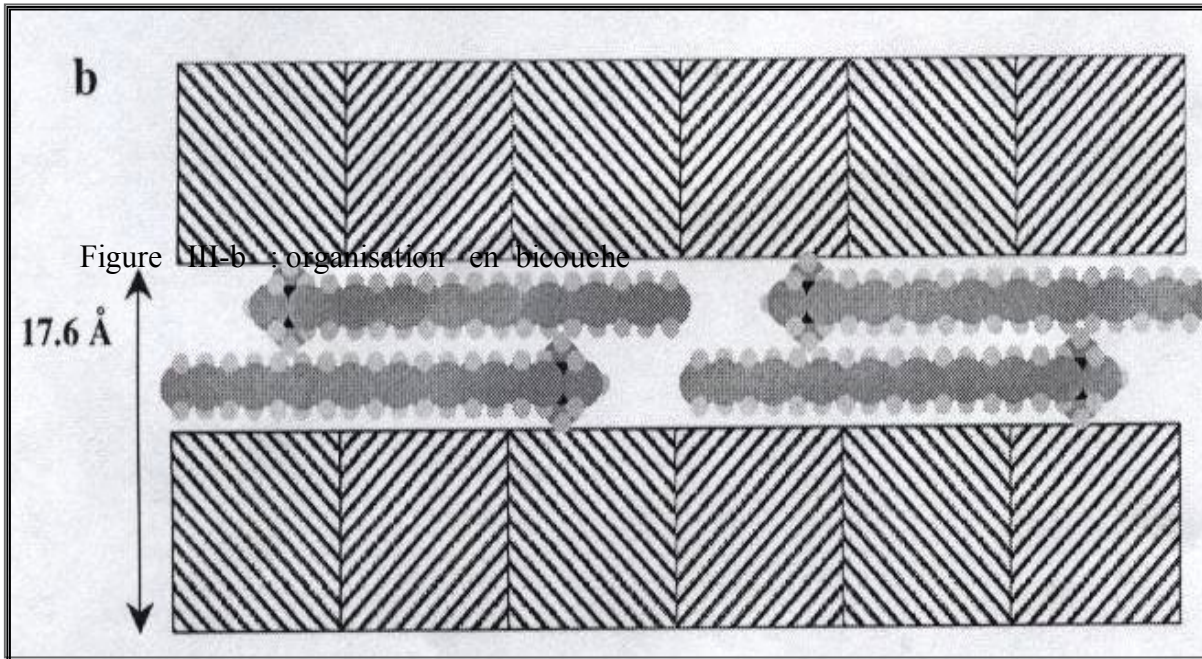


Figure III-a : conformation monocouche

On peut en effet constater sur la figure III –b que la distance interfoliaire est 17.6 angströms,une telle distance correspond à une organisation en bicouche dan ce cas ,les interaction qui sont développées avec les atomes d’oxygène à la surface du feuillet par le biais de liaison hydrogène (**Harris.W.G 2002**)



Sur la figure III-c., la distance interfoliaire est de 26.5 angströms ,les l’ions HDTMA étaient en conformation étendue et perpendiculaire aux feuillets ,en raison des interactions spécifique qu’ils développent avec la surface des feuillets. Le degré d’organisation des chaînes varie avec le taux de modification de la montmorillonite .

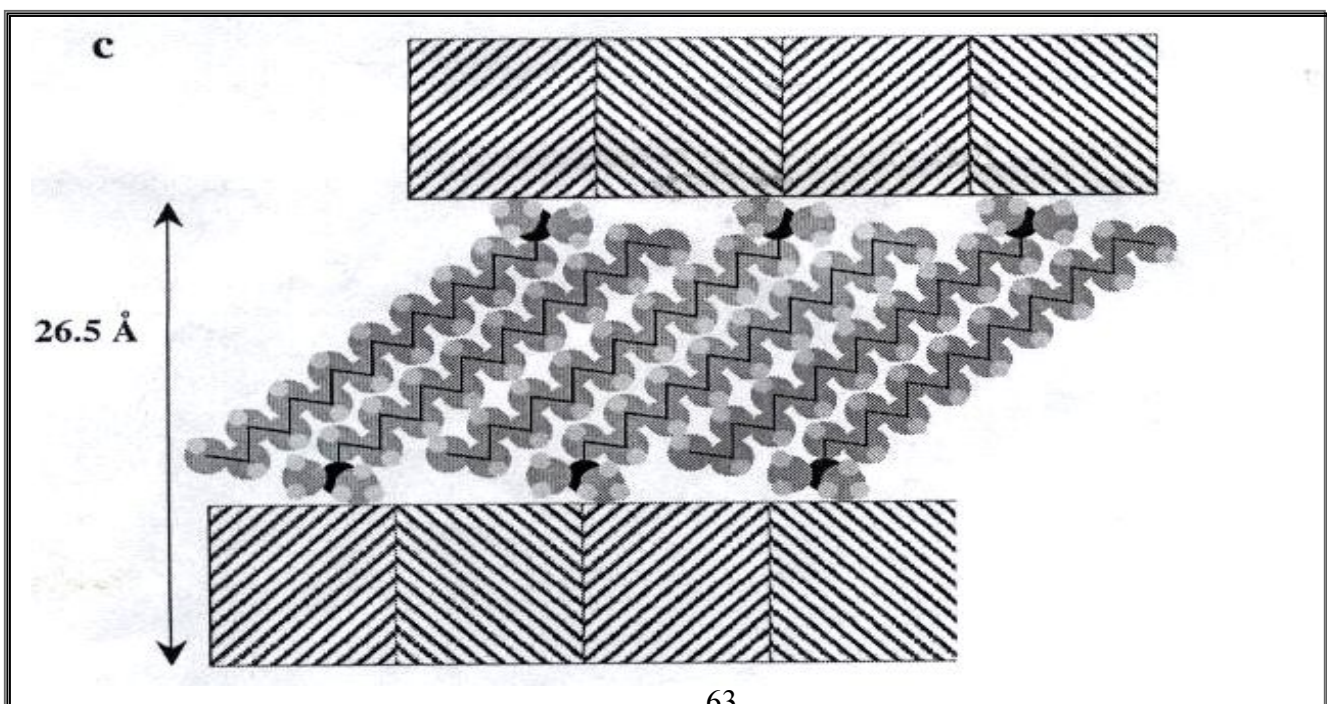


FIG III-c : conformation étendue et perpendiculaire.

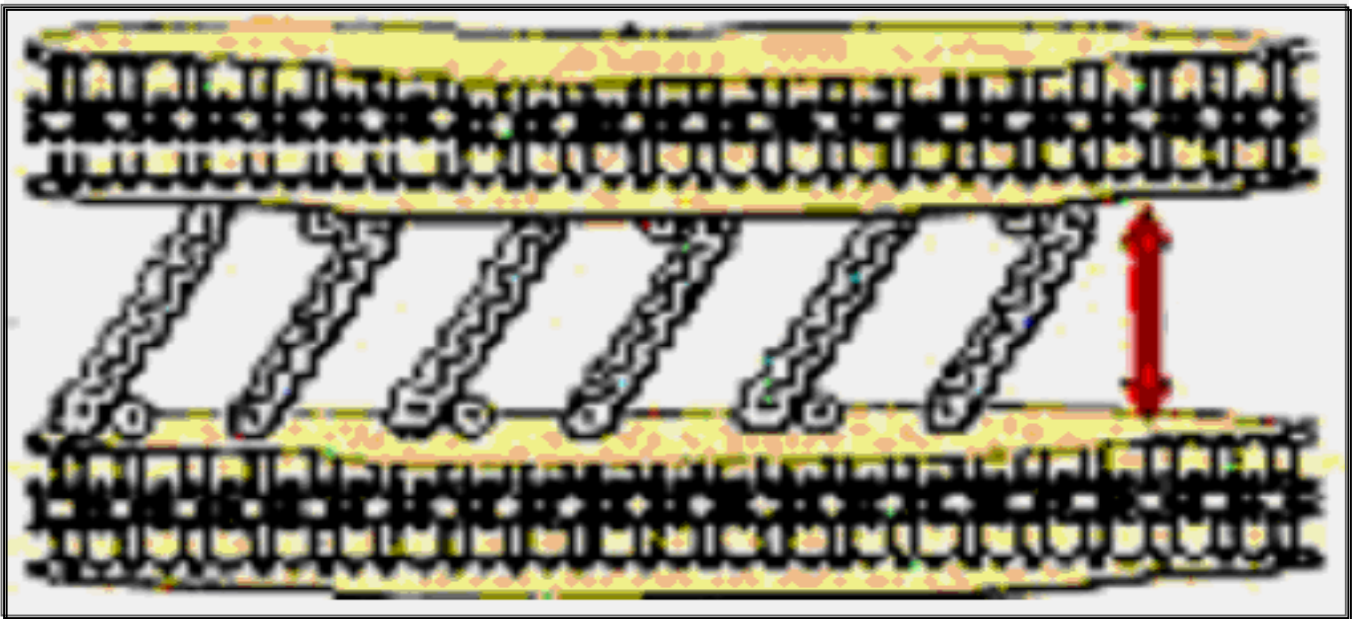


FIG III-d : conformation étendue et perpendiculaire selon **Ratanawan.W.**

Cette interaction dépend de plusieurs paramètres : le rapport molaire HDTMA/ argile, le taux d'agent modifiant introduit par rapport à la quantité d'argile mise suspension. La température à laquelle est réalisé l'échange. Le nombre et le type de rinçages effectués une fois l'échange accompli (pour élimination de l'excès de l'agent de surface sous forme mousse, élimination des sels, les impuretés).

Caractérisation des argiles organophiles (complexes argileux-surfactants) enrobée par un organosilane :

La stabilisation des polluants phénoliques après piégeage est nécessaire pour éviter leur retour dans la milieu environnant, ce but est réalisé par l'encapsulation du l'argiles pollué avec un organosilane.

D'après la littérature (**Song K. , Sandi G 2002**), Les spectres du la mont KSF avant et après enrobage d'organosilane ne permettent pas d'augmenter la distance interfoliaire.

L'enrobage de organosilane n'affecte pas la distance interfoliaire ce qui peut être expliqué par le fait que les silanes ne recouvre que les surface externes et les bords. Il a été montré par ailleurs que la distance inter feuillet est limitée par la présence des ions modifiants.

Aussi d'autres études ont été faites concernant l'enrobage d'une montmorillonite avec un organosilane (Bolland.M, Posner.D en(1980) Hair.M.L ,Lenden.D.E 1986 ,Praggs.B 1994) , plusieurs d'entre elles expliquent l'interaction entre montmorillonite et silane comme étant la manifestation et la formation d'une liaison covalentes entre l'organosilane et les atomes d'oxygènes de la surface du feuillet de la montmorillonite.

La capacité d'encapsulation de l'argile est également conditionnée par les caractéristiques de l'organosilane telles que sa taille moléculaire,sa solubilité dans l'eau et sa forme moléculaire(Rutherford et al 1997) .

III.2.1.2. Spectroscopie UV/ Visible :

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels, et d'envisager leur optimisation en vue d'applications, les techniques de spectrométrie IR et UV/visible_sont des méthodes éprouvées, simples et rapides, qui fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux.

Les modes de vibration caractéristiques d'un composé peuvent aussi être mis en évidence par spectrométrie UV/visible. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour l'identification, l'étude, et le dosage d'espèces en solution liquide

Principe :

Lorsqu'un faisceau de lumière frappe une molécule, et lorsque certains groupements chimiques sont présents, ceux-ci vont absorber cette lumière. Cela se produit parce que le photon de lumière possède une énergie égale à l'énergie de transition des électrons impliqués dans la liaison chimique du groupement en jeu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.Un spectre UV (ou visible) résulte de l'absorption de radiations UV (ou visibles) par une molécule. Les longueurs d'onde correspondent à des différences d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ ($\Delta E = hc/\lambda$ avec, λ longueur d'onde de la radiation) qui affectent le domaine des transitions électroniques

: passage d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée. Le retour de l'état excité à l'état fondamental se fait par restitution sous forme de lumière de l'énergie absorbée.

Méthode d'étalonnage :

Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de cette solution mère nous préparons par dilution successive une série de solutions de concentrations différentes, ces solutions sont passées au spectromètre ultra violet. Le spectromètre que nous avons utilisé est un spectromètre de type LAMDA 800 Perkin –Elmer. La droite d'étalonnage représentée théoriquement par la relation classique

$$A = D.O = \log(I_0/I) = \epsilon I C \quad (\text{III-2})$$

Où A est l'absorbance $D.O$ la densité optique, I_0 l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise ϵ le coefficient molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, l l'épaisseur traversée en cm et C la concentration en mol.L^{-1} .

Les concentrations des polluants sont déterminées par absorbance grâce à un spectrophotomètre UV/VIS 800 Perkin-Elmer. En effet, dans un domaine de concentration allant de 5 jusqu'à 100 mg/L, et la longueur d'onde de dosage en UV sont respectivement de 271 nm pour le phénol et de 314 nm pour le 2-chlorophenol.

Les résultats obtenus sont présentés par les tableaux III- 5, III-6...

III.2.2. Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du polluant organique :

Masse de bentonite (g)	0.3						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (h)	00	4	8	12	16	20	24
Ceq (mg/l)	100	42.66	19.11	15.28	11.03	10.63	9.02
C ads (mg/l)	0	57.34	80.89	84.72	88.97	89.37	90.98
X/M (mg/g)	00	04.778	06.74	07.06	07.414	07.447	07.518

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du phénol sur le complexe bentonite –surfactant.

Masse de bentonite (g)	0.3						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (h)	00	4	8	12	16	20	24
Ceq (m/l)	100	46.93	22.41	16.97	11.41	08.81	08.07
Cads (mg/l)	0	53.07	77.59	83.03	88.59	91.19	91.93
X/M (mg/g)	00	04.422	06.490	06.919	07.382	07.599	07.660

Tableau III-6 :Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe bentonite –surfactant.

Interprétation des résultats :

Ces figures III-3 et III-4 représentent les cinétiques d’adsorptions du phénol et 2 –chlorophénol sur le complexe surfactant- bentonite et permettent de mettre en évidence deux zones :

- La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d’adsorption de l’ordre de 80.98% pour le phénol et de l’ordre de 77.<89% pour le 2- chlorophénol au bout de 8 h , En plus nous remarquons que l’équilibre est pratiquement atteint au bout de 8h a12 heures.
- Après 12 heures les cinétiques d’adsorptions des polluants deviennent relativement plus lentes
- Cette cinétique de fixation permet de constater qu’au bout de même durée d’adsorption 24h l’élimination de 2- chlorophénol est plus grande que celle du phénol puisqu’il s’adsorbe, 91.93 en 2- chlorophénol et 90, 98 en phénol.

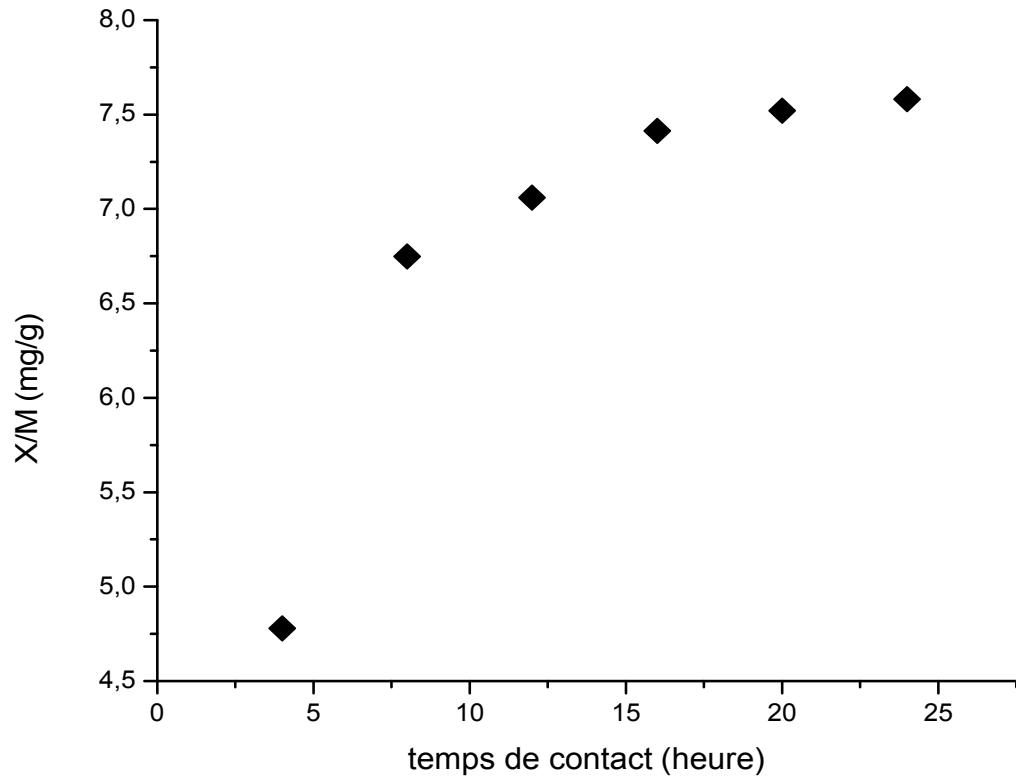


FIG III-3 : Cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

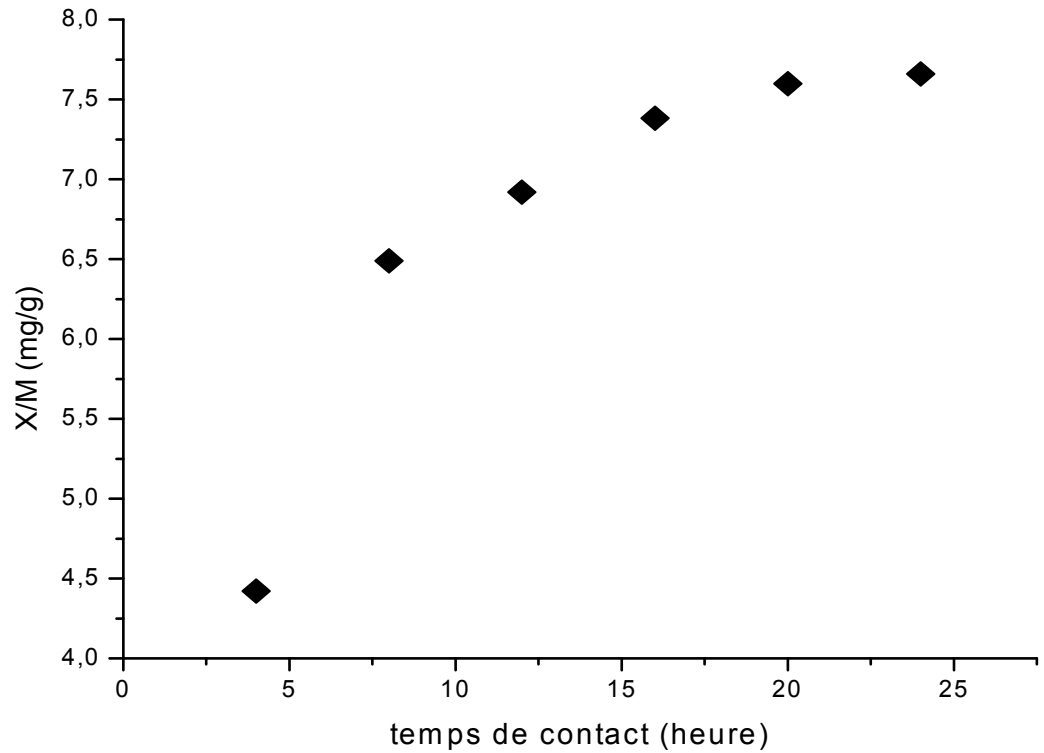


FIG III-4: cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe surfactant-bentonite

Ces tableaux III-7 et III-8 présentent les résultats de fixation :

Masse de mont KSF modifiée (g)	0,3						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact h	00	4	8	12	16	20	24
Ceq (mg/L)	100	39,08	15,85	10,55	09,38	07,97	07,25
Cads (mg/l)	0	60,92	84,15	89,45	90,62	92,03	92,75
X/M (mg/g)	00	05,076	07,015	07,454	07,551	07,669	07,732

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du phénol sur le complexe -surfactant-mont-KSF.

Masse de mont KSF modifiée(g)	0.3						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (h)	00	4	8	12	16	20	24
Ceq (mg/l)	100	33.33	11.92	11.73	08.15	06.44	4.23
Cads (mg/l)	0	66.67	88.08	88.27	91.85	93.56	95.77
X/M (mg/g)	00	05.555	07.34	07.519	07.657	07.796	07.980

Tableau III-8 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF

Les courbes cinétiques représentées sur la figure III-5 et la figure III-6, montre une cinétique de fixation très rapide car après seulement de 4 h du début du processus la quantité du phénol introduite initialement est adsorbée de l'ordre 60, 92 pour le phénol et 66,67 pour le 2-chlorophénol.

- Nous remarquons qu'au bout de 8h de contact de la solution 2- chlorophénol avec le complexe surfactant- montmorillonite nous avons 88, 08% de rétention et au bout de 12 h nous avons 88, 27%.
- Les différents résultats obtenus montrent que l'équilibre cinétique est atteint au bout de 8 h pour les deux polluants le phénol et le 2- chlorophénol.
- L'adsorption du 2- chlorophénol est plus grande que celle du phénol on observe que le 2- chlorophénol s'adsorbe a plus de 92 % pour le complexe surfactant -mont KSF .

Un temps de contact de 24 h est choisi pour la suite, comme un temps de l'équilibre cinétique.

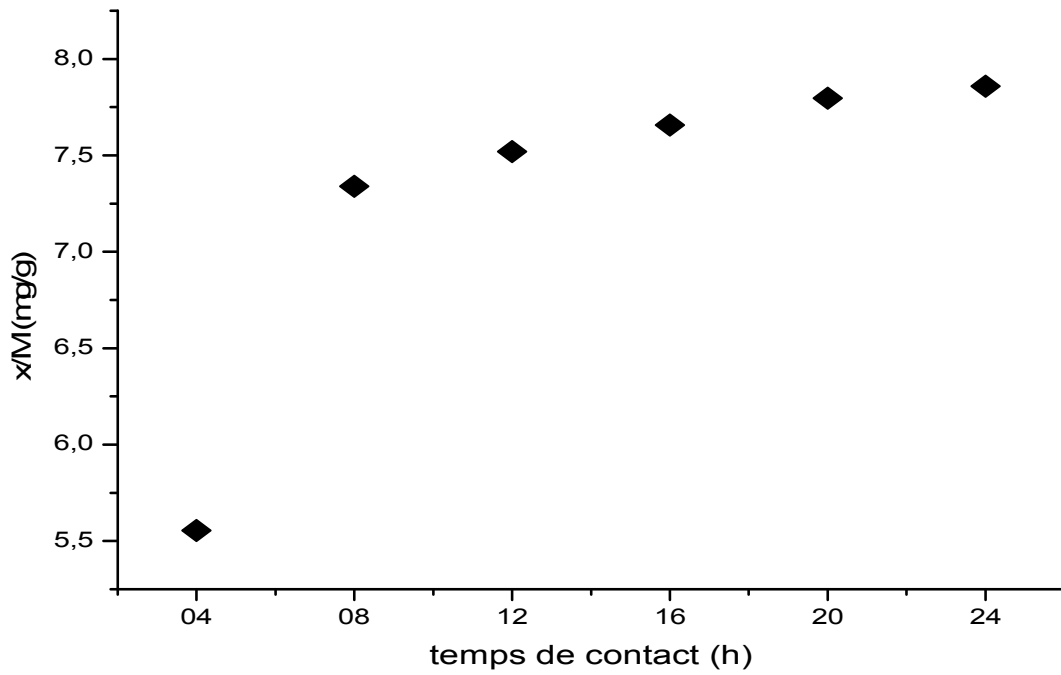


FIG III-5 : Cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF

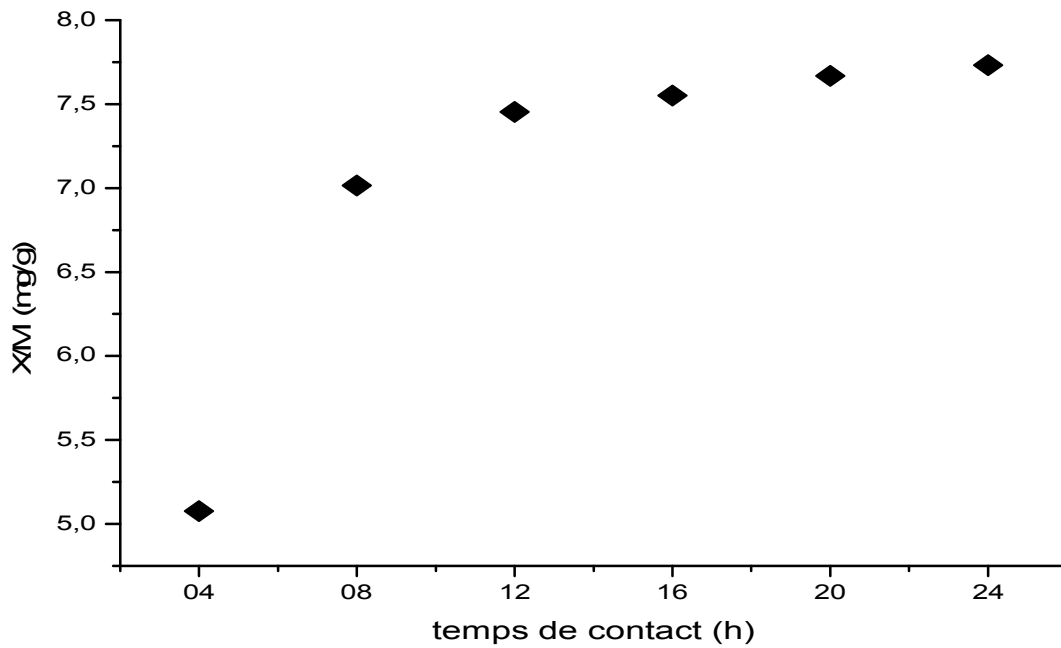


FIG III-6 : Cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF

III.2.3 Modélisation :

L'étude de l'isotherme de la fixation du polluant sur le complexe surfactant -argile :

Sur les figures III-7,III-8 sont présentés les isothermes d'adsorption du 2-chlorophénol et du phénol sur la bentonite modifiée selon une équation de type (II.6)

$$X/m = Kf (ceq)^{1/n}$$

Cette relation exprime la quantité adsorbée de contaminant organique en fonction de la concentration à l'équilibre.

- pour le 2- chlorophénol la quantité adsorbée de ceq : $X/m = 1,20 (ceq)^{0.28}$

Avec un taux maximum d'adsorption égal a 94, 40 pour une concentration initiale égale a 40 mg/l.

- Pour le phénol ;: $X/m = 1.28 (ceq)^{0.76}$

Taux maximum d'adsorption égale a 92, 67 pour une concentration à l'équilibre ceq égalé a 2,93 mg/l.

Masse de la bentonite modifiée (g)	0.3					
V(ml)	25					
Ci : 2 - chlorophénol	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	01.20	01.77	2.24	05.12	07.88	8.70
X(mg/g)	0.748	1.519	3.146	04.576	06.01	07.608
Log (ceq)	0.0086	0.247	0.350	0.709	0.8960	0.939
Log (x/m)	-0.126	0.181	0.497	0.660	0.778	0.8812
1/ceq	0.980	0.564	0.446	0.195	0.126	0.114
1/(x/m)	1.336	0.658	0.317	0.218	0.166	0.1314
%ads	89.80	91.15	94.40	92.37	90.15	91.30

. Tableau III-9 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant-bentonite.

Masse de labentonite modifiée (g)	0.3					
V(ml)	25					
Ci(mg/l) : phénol	10	20	40	60	80	100
Ceq	1.06	2.01	2.93	5.26	8.74	09.06
X/m	0.745	1.499	03.089	04.561	05.938	07.578
Log(ceq)	0.0253	0.303	0.466	0.720	0.941	0.957
Log (x/m)	0.127	0.175	0.489	0.659	0.7736	0.879
1/ceq	0.943	0.497	0.341	0.190	0.114	0.110
1/(x/m)	1.342	0.667	0.323	0.219	0.168	0.131
%ads	89.40	89.95	92.67	91.23	89.07	90.94

Tableau III-10 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-bentonite.

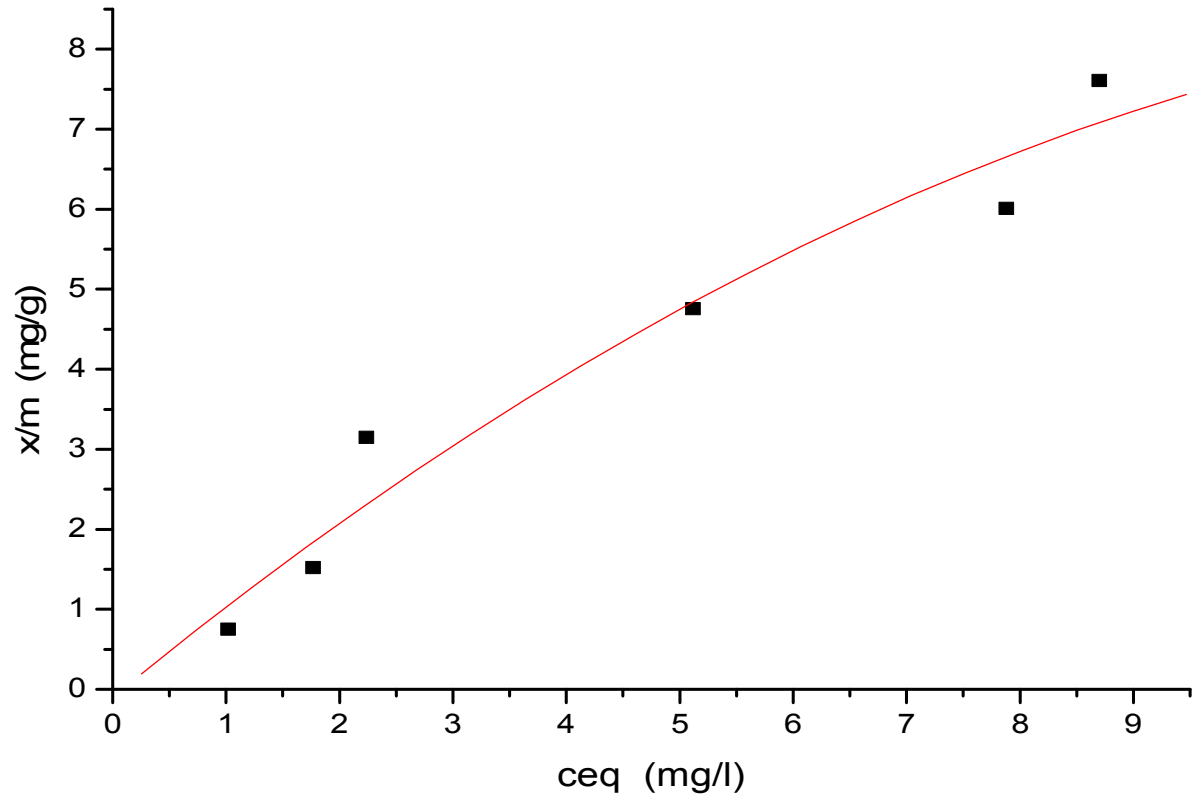


FIG III-7 : Isotherme d'adsorption du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant-bentonite.

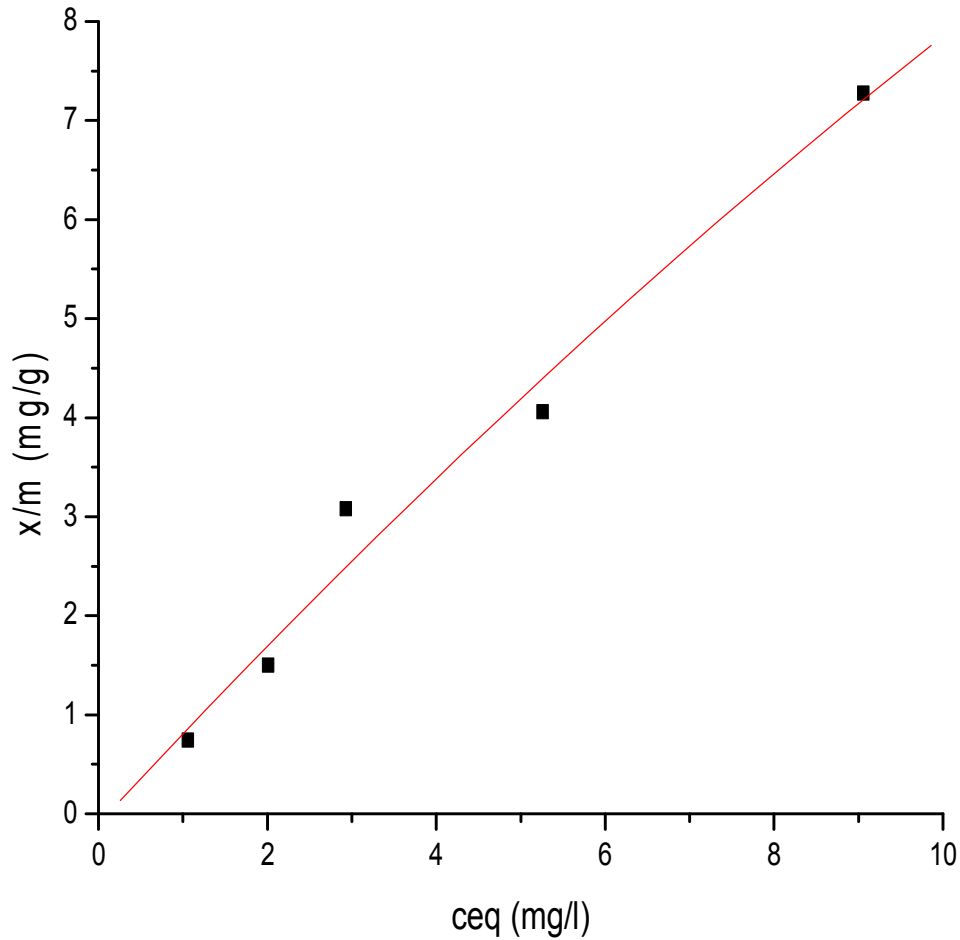


FIG III-8 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le complexe surfactant-bentonite

Sur les figures III-9, III-10 sont présenté les isothermes de fixation du phénol et 2-chlorophénol selon le modèle de Freundlich., sur le complexe bentonite-surfactant

- Isotherme de fixation du 2- chlorophénol donne une constante $k_f = 1.20$ et un coefficient $n=1.21$, pour le phénol cette isotherme donne une constante $k_f=1.38$ et un coefficient $n= 1.31$.
- Les coefficients de corrélation de la linéarité pour les deux polluants organiques sont de l'ordre 94.97 % pour le 2- chlorophénol et 99,13%le phénol.ces valeurs jugées acceptables valident bien ce modèle .

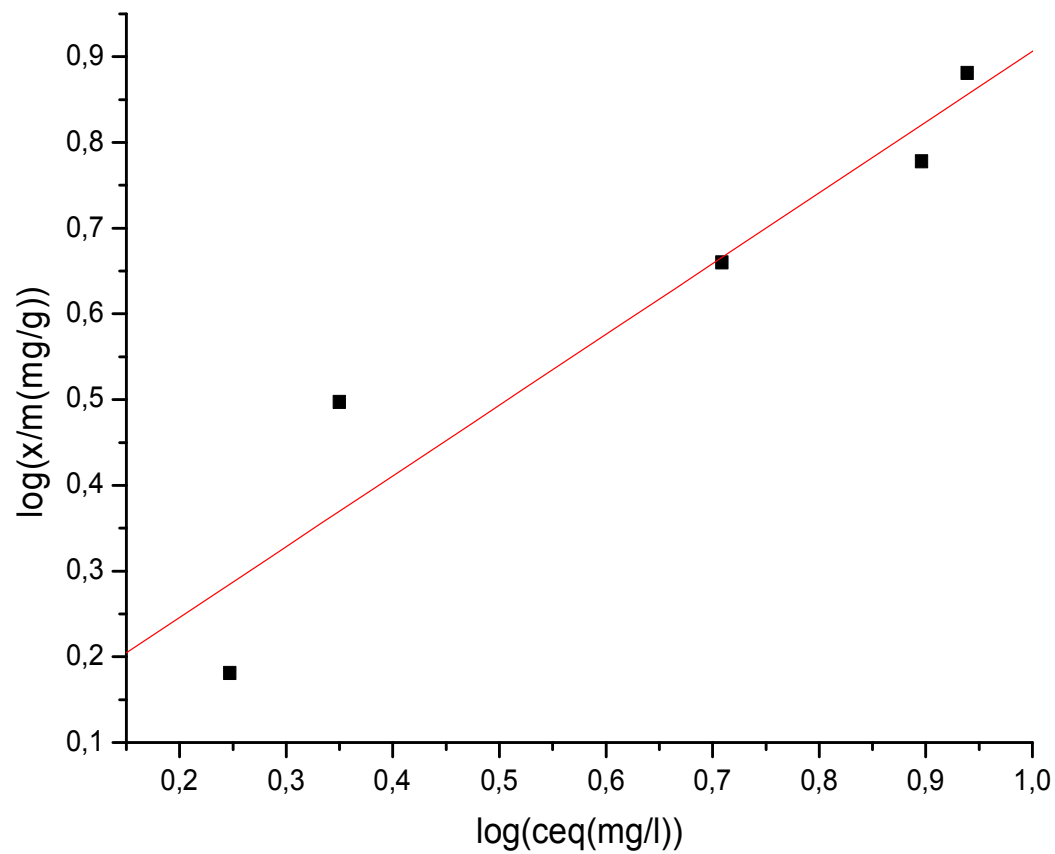


FIG III-9 : Isotherme de fixation du 2-chloro phénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-bentonite

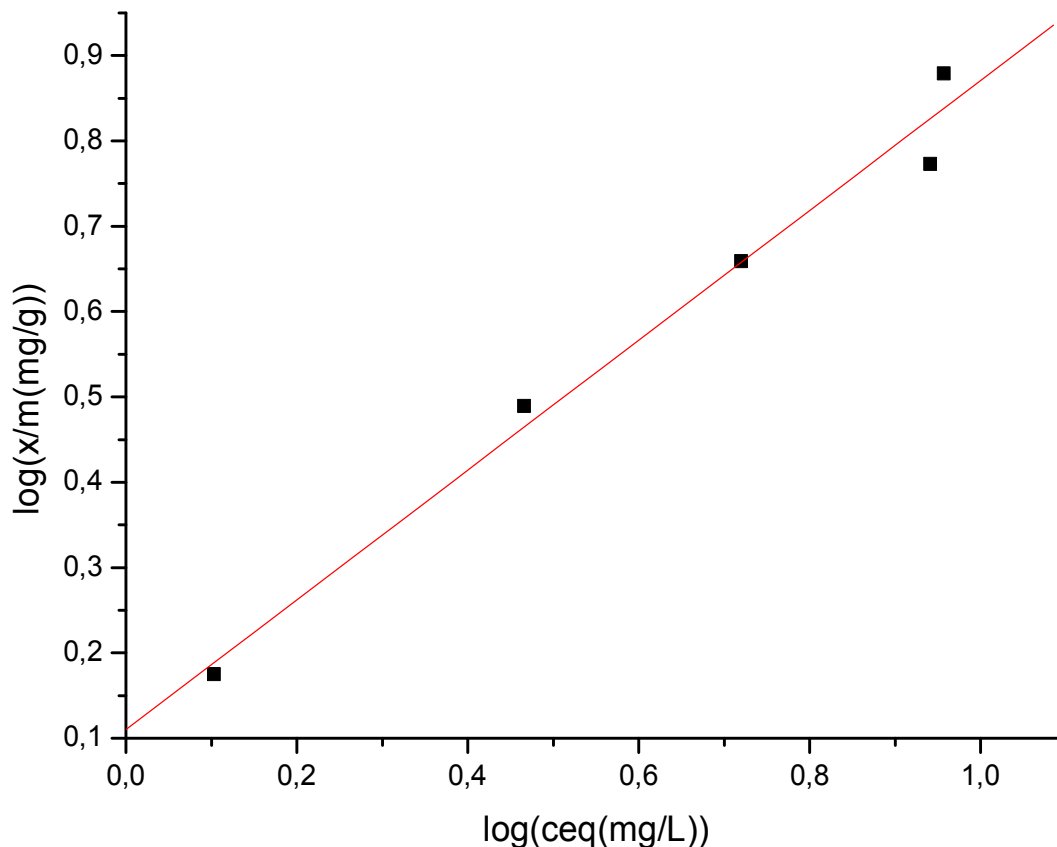


FIG III-10 : Isotherme de fixation du phénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-bentonite

La figure III-11 représente l'isotherme d'adsorption du 2chlorophénol linearisée a partir de la relation de Langmuir $1/(X/m) = f(1/Ceq)$ sur le complexe surfactant -mont KSF. Les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation $y = 0.02897 + 0.66726 x$,

- Le tracé graphique de la figure III-12 représente une droite d'équation $y = 0.04059 + 0.81803 x$, la linéarisation obtenue confirme la validité du modèle de Langmuir Avec un coefficient de corrélation de 98,22% pour le 2- chlorophénol et 99.52% pour le phénol.

Masse de la Mont - KSF modifiée (g)	0.3				
V (ml)	25				
Ci(mg/l) :2-chloro phénol(mg/l)	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	1.13	2.03	4.98	5.02	5.26
x/m(mg/l)	1.570	3.164	4.58	06.24	07.895
Log(ceq)	0.053	0.307	0.697	0.70	0.720
Log/m(x/m)	0.195	0.500	0.660	0.795	0.897
1/ceq	0.884	0.492	0.20	0.199	0.190
1/(x/m)	0.636	0.316	0.218	0.160	0.126
% ads	94.35	94.92	91.70	93.72	94.74

Tableau III-11: Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du 2-chloro phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF.

Masse de la mont- KSF modifiée (g)	0.3				
V (ml)	25				
Ci(mg/l) : phénol (mg/l)	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	1.53	3.09	5.24	6.11	7.28
x/m(mg/g)	01.539	03.075	4.563	06.157	07.726
Log(ceq)	0.184	0.489	0.719	0.786	0.862
Log(x/m)	0.187	0.487	0.659	0.789	0.887
1/ceq	0.653	0.323	0.190	0.163	0.137
1/(x/m)	0.649	0.325	0.219	0.162	0.129
% ads	92.35	92.27	91.26	92.36	92.72

Tableau III-12 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du phénol sur le complexe surfactant-mont-KSF

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich tracée permettent d'obtenir par régression linéaire, les valeurs des constantes (K , q_m , K_f , N) qui sont regroupées dans les tableaux III-13 ,III-14.

Paramètre	2-chlorophénol	Phénol
q_m	34.5	24.63
K_l	0.043	0.049
R	98.22	99.52

Tableau III-13: Valeurs de constante, quantité max, coefficient de corrélation.

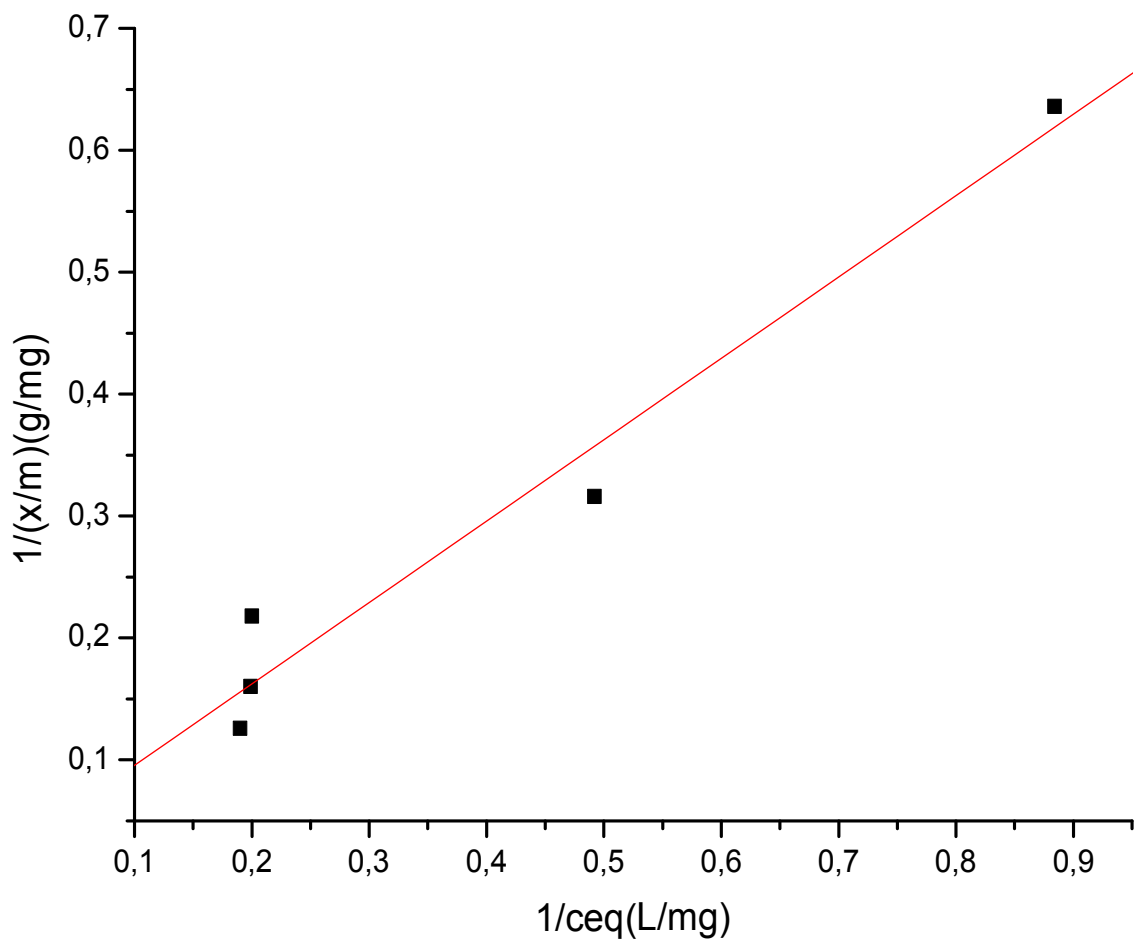
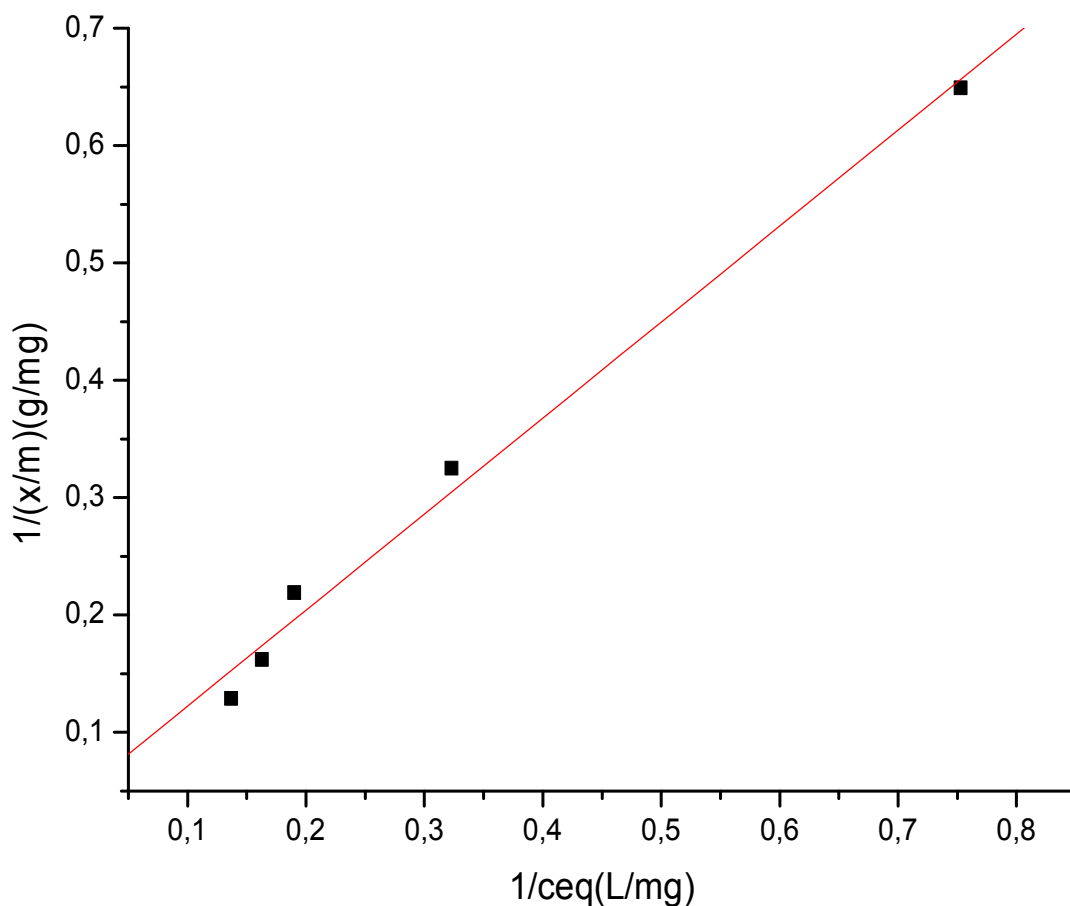


FIG III-11 : Isotherme de fixation du 2-chloro phénol linearisée selon l'équation de Langmuir sur le complexe surfactant-mont KSF.



FI

G III-12: Isotherme de fixation du phénol linearisée selon l'équation de Langmuir sur le complexe surfactant-mont (KSF)

L'isotherme de fixation du 2-chlorophénol sur le complexe surfactant –mont KSF est présentée sur la figure III-13, cette isotherme est linearisée conformément à l'équation de Freundlich.

- Le résultat de cette linéarisation est une droite d'équation $y = 0.17828 + 0.8664x$ avec coefficient de corrélation égal a 95.57%. La quantité adsorbée du phénol x en fonction de la concentration a l'équilibre ceq sur le complexe surfactant –mont KSF , présente une courbe d'équation $x/M = 1.22 ceq^{0.872}$.
- L'introduction du logarithme décimale dans les deux membres de l'équation permet la linéarisation du tracé graphique figure III-14, selon une droite d'équation $y = 0.0889 + 0.87245x$.

Les valeurs du coefficient et de la constante de Freundlich pour les deux adsorbats sont :

Paramètre	2- chlorophénol	Phénol
K_f	1.50	1.22
n	1.15	1.146
R	95.57	98.90

Tableau III-14 : Valeurs de constante, quantité max, coefficient de corrélation

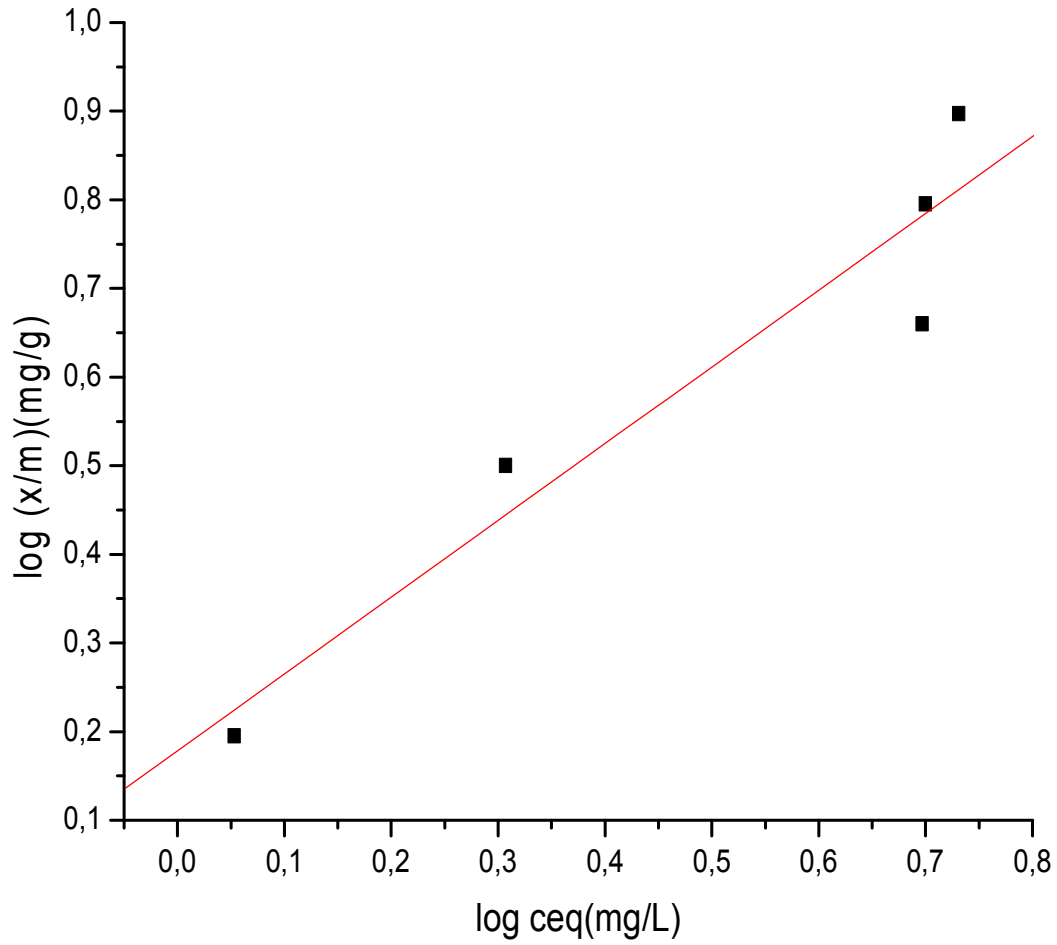


FIG III-

13 : Isotherme de fixation du 2-chlorophénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-mont KSF.

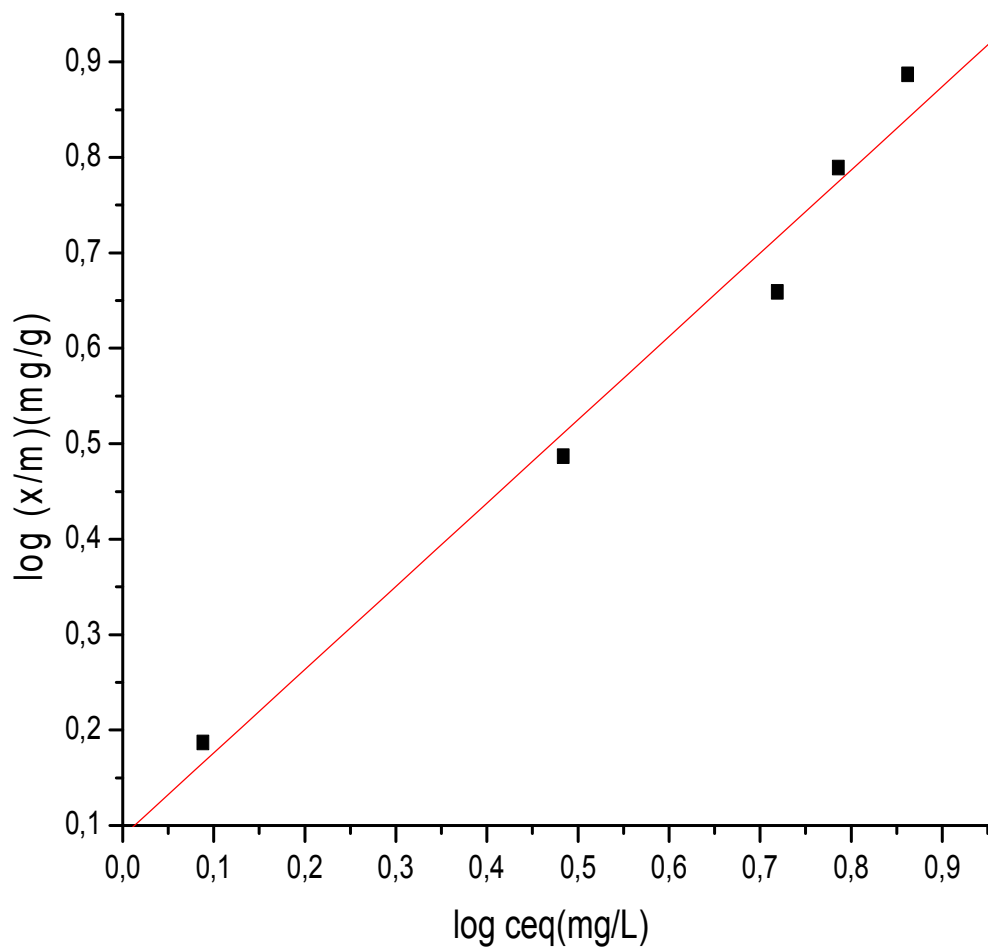


FIG III-14 : Isotherme de fixation du phénol linearisée selon l'équation de Freundlich sur le complexe surfactant-mont KSF.

III.2.4. l'étude de la sélectivité du complexe surfactant –argile :

L'étude expérimentale de l'adsorption des composés phénoliques sur l'argile modifiée par l'intermédiaire d'agent chimique de surface (hexadecyltrimethyl ammonium), ainsi que les différentes cinétique de fixation permettent de montrer que l'argile modifiée possède un grand pouvoir d'adsorption et ce pouvoir dresse un ordre de sélectivité de cet adsorbant vis a vis de deux polluants.

III.2.4.1. L'étude de la sélectivité du complexe surfactant –bentonite :

Les valeurs affichées dans les tableaux sont bien confirmatives, pour $c_i = 100 \text{ mg/l}$ la capacité maximum d'adsorption exprimée en terme de rapport de masse d'adsorbat sur masse absorbant (X/M en mg/g) est respectivement égale à 7.608 pour le 2- chlorophénol avec un pourcentage d'adsorption 91.30% et 7.578 pour le phénol avec un pourcentage d'adsorption 90.94%.

Afin de mieux apprécier cette constatation nous présentons sur un même diagramme FIG III-15, les tracés graphiques correspondants aux équations de Freundlich linearisée.

La superposition de ces deux droites permet de confirmer clairement cette affinité.

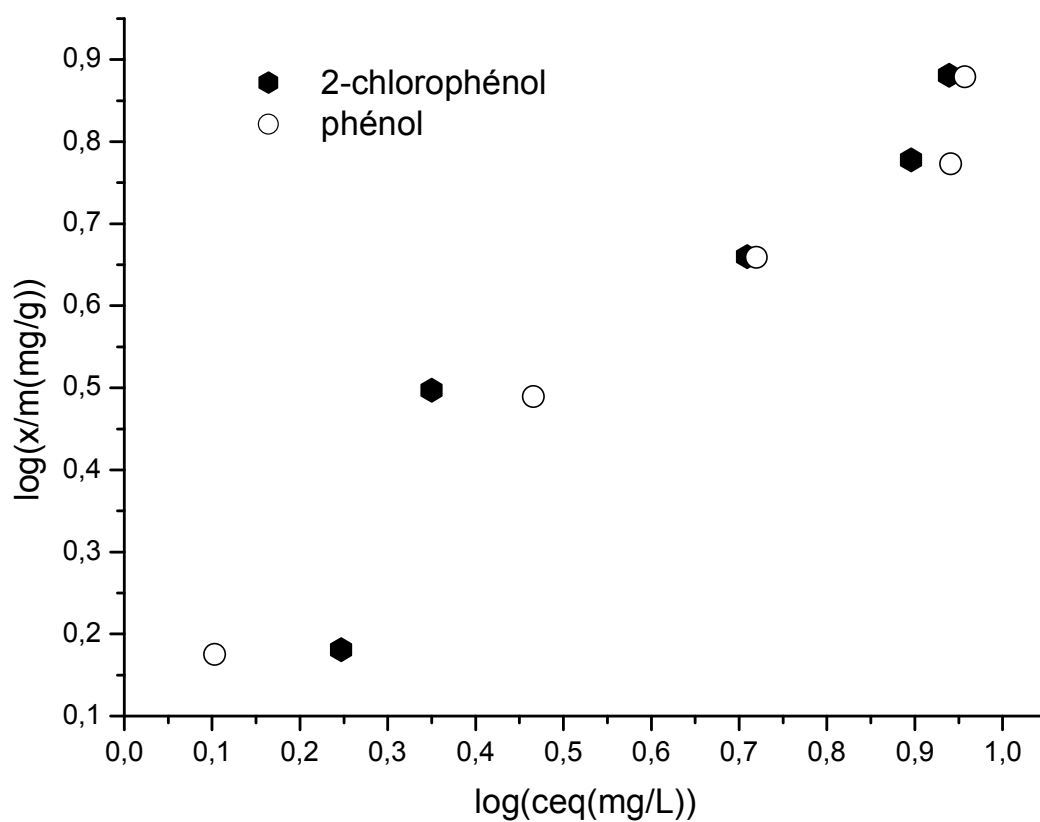


FIG III-15 : l'étude de la sélectivité du complexe surfactant –bentonite.

III.2.4.2. L'étude de la sélectivité du complexe surfactant –montmorillonite KSF :

Pour $c_i = 100(\text{mg/L})$ la quantité adsorbée X/m (mg/g) est respectivement égale à 7.895(mg/g) pour le 2- chlorophénol et 7.726 pour le phénol avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre 94.74% pour le 2- chlorophénol.

- Les résultats montrent une sélectivité préférentielle pour les deux polluants selon la séquence suivante 2-chlorophénol >phénol.
- A travers les valeurs des capacités d'adsorption exprimées par le rapport X/m (mg/g) nous pouvons prévoir l'affinité du notre complexe surfactant – montmorillonite KSF par rapport le complexe surfactant – bentonite.

L'absorption de composé phénolique en solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles on peut citer celles de , **Paul I .Bishop**, et **Neville G. Pinto (2002)** sur l'absorption de la montmorillonite organophilique Il a été montré que : Cette forte affinité de ces composés à s'adsorber est due essentiellement à la présence des chaînes tensioactives hydrocarbonées dans les argiles. Les adsorbants pourraient, en effet, avoir la capacité à accepter des électrons et par conséquent à induire la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre le noyau aromatique de l'adsorbât et les groupements oxygénés des matrices argileuse. De plus dans le cas d'un noyau aromatique, la disponibilité électronique est fortement influencée par les halogènes (fortement attracteurs d'électrons). Ils vont donc induire la formation de complexes stables entre le noyau aromatique et la surface de l'argile (**Bouras .O 2003**).

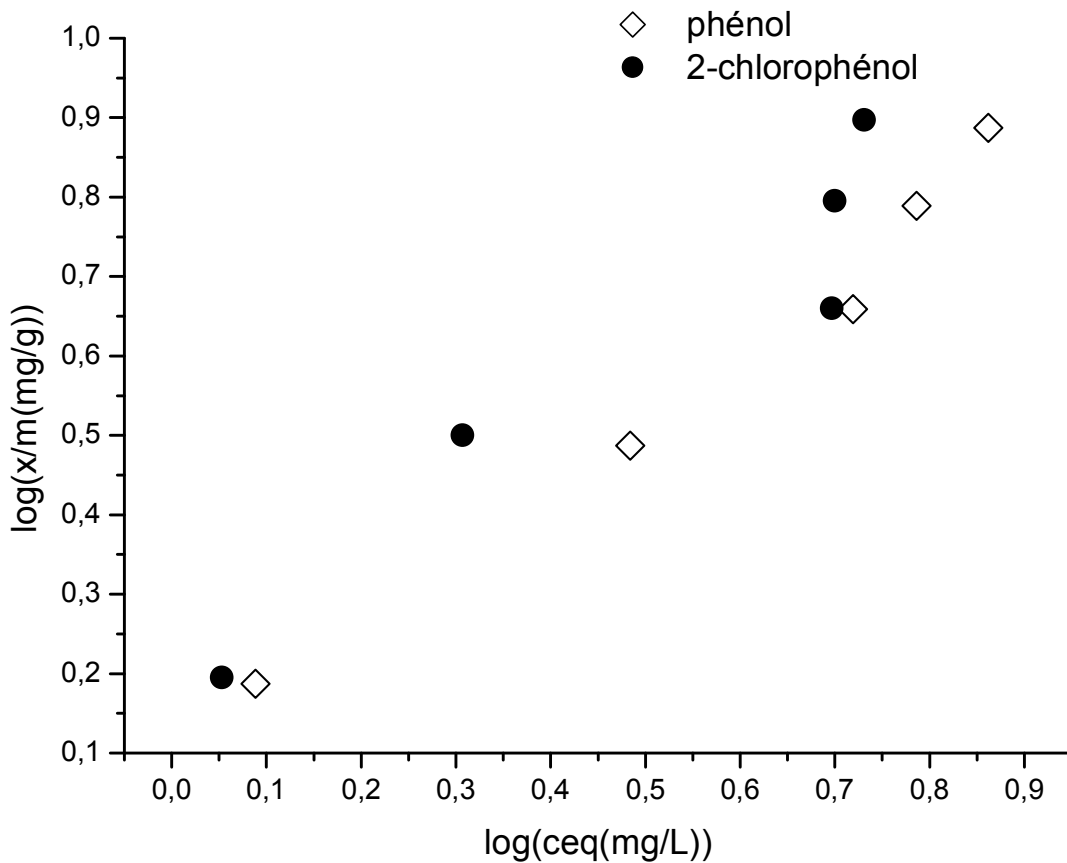


FIG III-16: L'étude de la sélectivité du complexe surfactant –montmorillonite KSF

III.2.5 CONCLUSION :

L'étude de l'adsorption du 2-chlorophénol et du phénol par le complexe surfactant bentonite a été réalisée dans les mêmes conditions que dans le cas du 2-chlorophénol et phénol par le complexe surfactant mont KSF.

Nous remarquons que la montmorillonite KSF organophile présente une aptitude à fixer des polluants organiques avec des taux d'adsorption élevée par rapport au complexe surfactant - bentonite.

- Nous avons montré que les deux isothermes d'adsorption sont en conformité avec les modèles de Freundlich et de Langmuir puisque les tracés graphiques obtenus par ces auteurs montrent un alignement des points expérimentaux selon des droites de coefficients de régression proche de 99%.

- A travers les valeurs des capacités d'adsorption exprimées par le rapport X/m (mg/g) nous pouvons prévoir l'affinité du notre complexe surfactant argile vis-à-vis des contaminants.
- D'une manière générale, les isothermes d'adsorption des polluants phénoliques sur la matrice argileuse donnent des coefficients $1/n < 1$ ceci signifie que l'adsorption est plus importante (la rétention du soluté modifie quelque peu la capacité d'adsorption à travers la création de nouveaux sites d'adsorption), dans la littérature (**Khalef.F ,Bouras.O 2003**) rapporte que l'adsorption du phénol sur un adsorbant (mont-AL13 –HDTMA) fait apparaître des coefficients $1/n < 1$ et suggèrent une adsorption chimique ,alors que pour les valeurs $1/n > 1$ il suggère que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de types physique ,et l'adsorption est faible . Dans notre cas et d'après les valeurs trouvées pour chaque polluant (tableaux III-13 et III-14) une bonne fixation des contaminants organiques est observée. L'adsorption est de type chimique.

III-2.6 L'effet de l'enrobage de l'argile avec un organosilane :

Parmi les objectifs généraux de notre étude, Nous nous sommes intéressés à l'influence significative de l'enrobage de l'argile avec un organosilane sur la stabilisation des polluants phénoliques. Afin de pouvoir étudier l'influence de cette interface organique/inorganique, il est nécessaire d'utiliser des argiles polluées enrobées.

Les protocoles d'encapsulation présentés dans la littérature ne sont pas tous identiques (Wasserman, S.R., Soderholm, L., et Staub, U. 1998 Roberts, A.L., Street, G.B., and White, D. 1964 Song K. , Sandi G 2001).

Nous nous sommes donc intéressés aux effets de l'enrobage qui conditionnent le procédé.

L'objectifs de cette manipulation consiste à empêcher que les substances organiques adsorbées dans un premier temps par l'argile, puissent se retrouver dans l'eau, qui entreraient au contact de cette argile organophile contaminée. Dans notre étude la modification de la surface d'une argile par un organosilane consistait à enrober cette surface de sorte à rendre l'adsorption des molécules phénoliques irréversible et de les piéger d'une façon définitive. La méthode expérimentale que nous avons utilisée consiste à mettre en évidence l'enrobage de l'organosilane dans nos complexes argiles organophiliques polluée, préparées précédemment. Il s'agit-la de comparer les concentrations des polluants libérés par ces minéraux quand ils sont mis en suspension dans l'eau.

Type d'argile enrobée	Bentonite-org Phénol	Bentonite-org 2chlorophénol	mont-org phénol	mont-org 2-chlorophéno
C _{ad} (mg/l) initialement	91,30	90,94	94,74	92,72
C Libérée (mg/l)	6,70	7,12	4,31	5,59
C Libérée (%)	7,33	7,82	4,31	6,02

Tableau III-15 : Valeurs des paramètres caractérisants l'effet de l'enrobage de l'argile avec un organosilane.

Type d'argile sans silane	Bentonite-org Phénol	Bentonite-org 2chlorophénol	mont-org phénol	mont-org 2chlorophénol
---------------------------	----------------------	-----------------------------	-----------------	------------------------

C _{ad} (mg/l) initialement	91,30	90,94	94,74	92,72
C Libérée (mg/l)	23,45	17,89	32,77	24,67
C Libérée (%)	25,50	19,66	34,21	26,58

Tableau III-16 : Valeurs des paramètres caractérisant la désorption d'une argile non enrobée.

L'examen des résultats présentés dans le tableau III-15, montre que les valeurs de concentration libérée de toutes les argiles enrobées par l'organosilane sont très faibles (L'adsorption des polluants est pratiquement irréversible) par rapport à celle de l'argile sans silane tableau III-16, ceci montre l'amélioration de la rétention des polluants après l'enrobage.

- D'autre part, les résultats obtenus montrent bien le comportement des polluants phénoliques lors de l'adsorption avec une argile organophile, il s'est avéré que la désorption est facile et bien prononcée dans le cas d'une argile non enrobée.
- On constate aussi que même avec la modification de l'argile avec un organosilane, il y'a un retour faible des polluants dans le milieu environnant. Ce retour peut être éliminé par l'optimisation du procédé d'enrobage.

Dans une étude présentée par **A.URIDE** et al (**2002**), l'effet du pH sur l'adsorption de l'argile organophile utilisée pour la stabilisation des déchets dangereux, ont été remarquées. La désorption à des pH élevés pour des polluants phénoliques. Il est également important de préciser que les caractéristiques des solutés, en terme de taille moléculaire ou de polarité, influent sur la désorption

Il a été montré par ailleurs que le pH influe considérablement sur la fixation des molécules organiques.

Dans le but d'étudier l'influence de l'encapsulation d'une montmorillonite avec le même organosilane, **Ould Hamadouch** en **2001** a montré que les différentes matières organiques apolaires sont retenues par une montmorillonite enrobée avec le diethoxydimethylsilane alors que la pyridine qui est une molécule polaire est difficilement retenue par l'argile modifiée, surtout en milieu basique.

Conclusion :

Les caractéristiques de la matrice argileuse adsorbante et de l'adsorbat telles que la charge de surface, la solubilité dans l'eau, la forme moléculaire, la polarité doivent être prises en compte (**Bouras .O 2003**) lors de l'étude et l'adsorption des polluants organiques.

La conception et l'élaboration de matériaux, caractérisés par de fortes propriétés de rétention constituent une solution efficace pour le confinement des polluants toxiques. Ces barrières ainsi constituées pourront certainement arrêter ou au moins ralentir le retour des contaminants dans le milieu environnant.

III.2.7. Spectrométrie infrarouge :

La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à soumettre une suspension argileuse diluée à un rayonnement infrarouge. Les argiles absorbent le rayonnement selon les fréquences de vibration de leurs composés cristallins.

La spectroscopie infrarouge, du fait de la spécificité de l'absorption par un certain type de liaison, permet de faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule c'est-à-dire de décrire précisément l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue.

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. la position de pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique),de la nature des cation dans le site octaédrique et du taux d'occupation (Velde 1992).

L'analyse par spectroscopie IR a été réalisée sur des pastilles de KBr contenant une proportion de 3% d'échantillon, et l'appareil utilisé de type **FTIR SHIMADZU8300** avec une résolution de 4 cm^{-1} . Des petits échantillons de poudres fines sont séché pour l'analyse.

Principe :

En spectrométrie FTIR, le signal enregistré (interférogramme) est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson dont un des miroirs subit une translation à vitesse constante. L'interférogramme enregistré à l'aide d'un seul balayage du miroir est constitué d'une combinaison complexe de sinusoides de fréquences différentes et dont l'intensité est fonction du signal reçu pour chaque radiation monochromatique. Un traitement par transformée de Fourier conduit au spectre d'absorbance en fonction de la fréquence. De par son principe, la spectrométrie FTIR autorise l'acquisition rapide de spectres extrêmement précis.

Les bandes d'absorption infrarouge correspondent à des transitions d'énergie de rotation et de vibration (allongement, déformation,...) moléculaires. Le spectre infrarouge de couches minces, poudres, ou liquides, est donc porteur d'informations sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Il permet ainsi d'identifier des composés organiques ou inorganiques, d'analyser la présence d'impuretés ou d'espèces adsorbées ou d'étudier l'évolution du matériau en

fonction d'un paramètre expérimental.

Spectroscopie infra rouge appliquée aux argiles.

Nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouges des argiles montmorillonitiques.

Groupement OH :

- Les molécules d'eau absorbée donnent lieu à une bande de déformation entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} (**Farmer .1974V.C**)
- La bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique qui détermine la constitution du squelette silicaté.
- Les vibrations de déformations des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} (**Raupach.M;Emerson.W.W 2003**).

Liaison Si-O :

- Une bande large entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} est obtenue pour tous les silicates lamellaires. Pour la montmorillonite cette bande qui correspond à la vibration d'élongation Si-O et centrée généralement à 1100 cm^{-1} (**Mohellabi, 1983**).

Certains auteurs (**Sposito.G; Farmer .V.C1974**) attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, elle est située dans notre cas à $1049,2$ pour la montmorillonite KSF. Ce déplacement est dû à la présence d'ions trivalents en sites tétraédrique en quantité considérable, d'autres part à la présence d'ions ferrique en site octaédrique, perturbent ainsi les vibrations Si-O

- L'ensemble des bandes qui s'étalent entre 600 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont due aux déformation angulaire des liaisons (Si-O-Al), (Si-O-Mg), (Si-O-Fe).

Liaison M-OH (M=Al, Mg, Fe) :

- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations AL-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} ainsi les vibration Mg-O et Mg-OH (confondues avec celles de Si-O) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} (**Bouras et al 2003**).

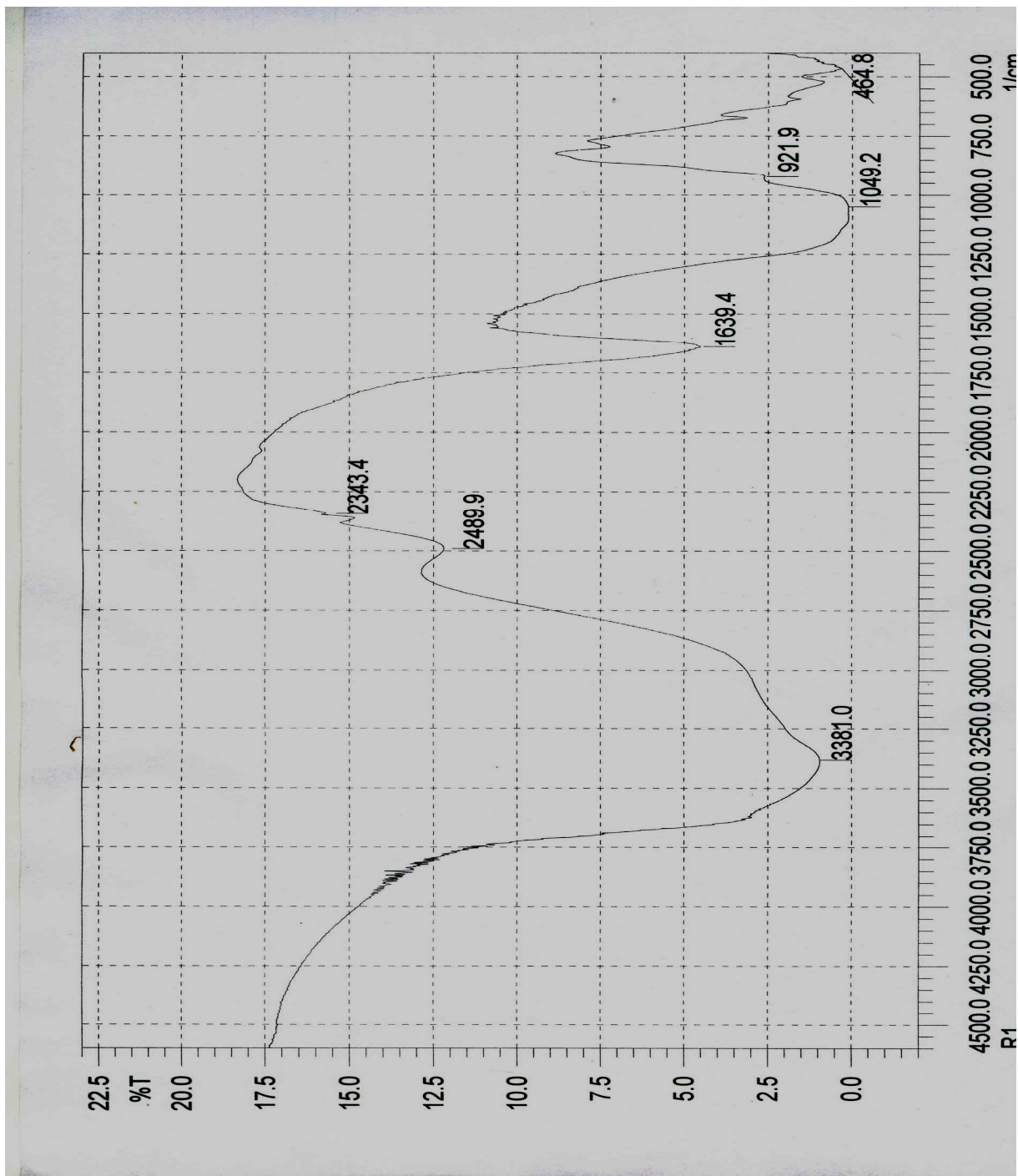


FIG III-17: Spectre IR de la montmorillonite-KSF

Interprétation de spectre IR montmorillonite -KSF :

Région OH :

Nous observons sur le spectre représentatif de la montmorillonite- KSF commercialisé figure III-17 une bande dans le domaine situé entre 3200 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} , cette bande est généralement utilisée pour l'identification de certain familles de minéraux argileux. Et une bande dans le domaine situé entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} .

- la bande située à 3381 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement hydroxyle OH de la couche octaédrique.
- la bande qui s'étale entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ($1639,4\text{ cm}^{-1}$) est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée (**Pamar et al, 1987**).

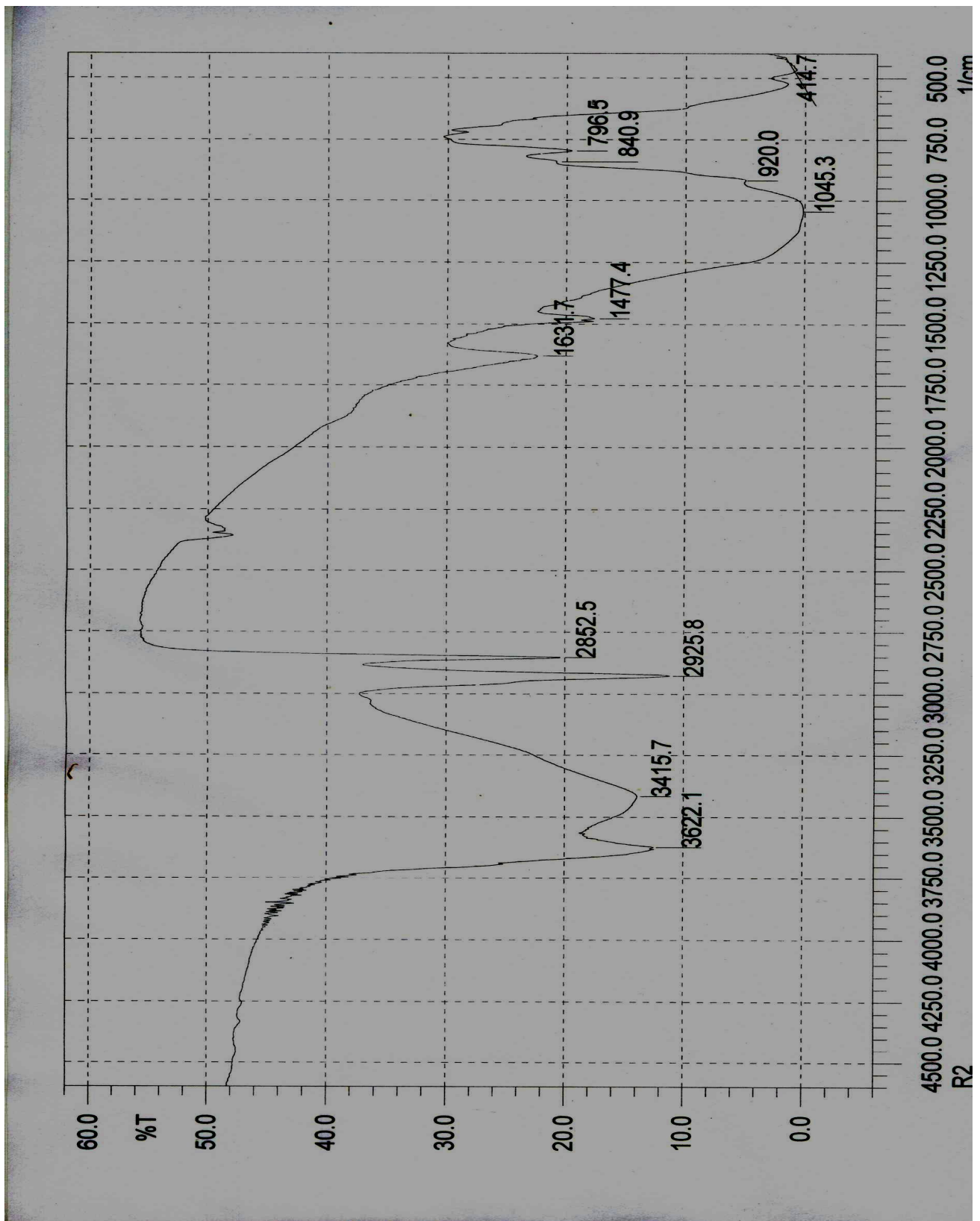
Région Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- la bande qui s'étale entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ est centrée vers $1049,2\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons (Si - O).
- la bande située à $921,9\text{ cm}^{-1}$, selon (**Sposito.G1974**) cette bande représente la vibration de déformation du groupement (AlAlOH).

Région Si-O-M (M=Al, Mg, Fe) :

- la bande située à $464,8\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-Al), (Si-O-Fe), (Si-O-Mg).



FIGIII-18 : Spectre IR de montmorillonite -KSF modifiée par hexadecyltriméthylammonium.

Interprétation du spectre IR montmorillonite-KSF modifiée par HDTMA :

- Deux bandes sont généralement observées dans la région située entre (2800-2950 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-N}$ FIG III-18
- La bande située vers 2852 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
- La bande située vers 2925.8 cm^{-1} et due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$.

bouras et al (1997) ont montré dans leurs études que les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} dans les composés de type $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$,) sont masquées dans notre spectre par des vibrations de déformation Al-OH 920 cm^{-1} de la montmorillonite .

- On observe un déplacement important vers $1631,7$ de la bande due à la vibration de déformation de l'eau interfoliaire (adsorbées entre les feuillets),ce ci confirment l'insertion des molécules des tensioactif dans les espacements interlamellaires ,transforme complètement le caractère initialement hydrophile de l'argile en un caractère hydrophobe et organophile .

Région Si-O :

- la bande qui s'étale entre 900 et 1200 cm^{-1} et centré vers $1045,3 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibration de la valence de la liaisons Si—O, dans la montmorillonite KSF elle située vers $1049,2 \text{ cm}^{-1}$ cette bande est directement liée aux compositions et aux structures des couches de silicates, cette diminution d'intensité indique une modification du réseau cristallin (l'incorporation des chaînes hydrocarbonées dans les sites interfoliaires, phénomène de CEC avec les cations compensateurs).
- La bande située vers 1477 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupements CH_3 .

On constate que les modifications de spectre IR de la mont KSF modifiée par HDTMA sont due à plusieurs phénomènes :

- L'insertion des chaînes hydrocarbonées de HDTMA à l'intérieure de réseau cristallin.
- Le phénomène de substitution dans les différents sites interfoliaires.

Tableau III-17 : spectre IR de la montmorillonite-KSF

Fréquences (cm^{-1})	VIBRATION
3381.0	Mode de vibration d'élongation de OH du groupement hydroxyle et OH

1639.4	Mode de vibration de déformation de l'eau interfoliaire
1049.2	Mode de vibration de la liaison Si-O
921.9	Mode de vibration de déformation du groupement Al-Al-OH
464.8	Mode de vibration de déformation du Si-O-Si

Tableau III-18 : spectre IR de la montmorillonite -KSF modifié par HDTMA

Fréquences cm-1	vibration
2925.5	Mode de vibration de valence de groupe CH ₃ -N
1477.4	Mode de vibration de déformation du groupement CH ₃
2852.5	Mode de vibration de valence de liaison CH ₂ -CH ₃

La bande située vers 3622.1 cm⁻¹ est due aux vibrations de d'élongations de OH de groupement hydroxyle.

Interprétation de spectre IR montmorillonite -KSF modifiée contenant du phénol :

En comparant le spectre de la montmorillonite-KSF modifiée avec celle de montmorillonite -KSF modifiée contenant du phénol on obtient les observations suivantes :

Région OH :

- Les bandes correspondant à la vibration d'élongation de OH des groupements hydroxyle presque totalement disparues.
- le spectre affiche une bande d'absorption caractéristique vers 3417,6 est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O

Une diminution de l'intensité de la bande de valence de l'eau entre les feuillets, cette bande est déplacée vers 1620 cm⁻¹, cette diminution indiquant le remplacement des molécules H₂O par celles des polluants (phénol) (insertion de polluant dans le site interlamellaire hydrophobe).

- La bande caractéristique des noyaux aromatiques avec l'effet de masquage par les vibrations de déformation de l'eau interfoliaire 1620.1 cm⁻¹ est localisée normalement vers 1640 cm⁻¹.

Interprétation du spectre de la montmorillonite -KSF modifiée contenant du 2-chlorophénol :

- Les bandes liées à la vibration dans le spectre de la mont-KSF modifiée contenant le 2-chlorophenol ne change pas sauf pour la région Si-O.
- La bande qui correspond a la vibration de valence de groupe C-Cl située vers 802.3 cm^{-1} .
- La bande située vers 1637.5 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongations des noyaux aromatiques.

Fréquences cm^{-1}	Vibration
1637.5	Mode de vibration d'élongation du noyau aromatique
802.3	Vibration de déformation de groupement C-Cl de polluant
1471.6	Mode de vibration d'élongation de la liaison C=C de noyau aromatique

Tableau III-19 : spectre IR de la montmorillonite -KSF modifié par HDTMA contenant du 2-chlorophénol.

- La bande située entre (1450-1600 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de l'élongation des liaisons C=C aromatique (1471.6 cm^{-1}).

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives, confirme réellement la pénétration des contaminants phénoliques dans l'argile.

Interprétation du spectre IR de la montmorillonite-KSF modifiée par HDTMA est enrobée avec un organosilane :

La déformation des spectres correspondants à l'argile modifiée par le tensioactif et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption observées dans la région située entre (2800-2950 cm^{-1}) par rapport aux spectres d'argile naturelle, indique qu'il y a des changements du réseau cristallin (effet de insertion des molécules HDTMA dans les galerie interfoliaire).

- La bande correspond a la vibration d'élongation de OH de groupement hydroxyle est déplacée vers 3550.7 cm^{-1} , la diminution d'intensité de ces bandes, est due à la formation des liaisons covalentes entre l'organosilane et les OH de groupement hydroxyle de la surface de feuillet.

- Les deux bandes situées vers $1618.2 - 1637.5 \text{ cm}^{-1}$ correspondent au mode de vibration de déformation de l'eau interfoliaire. Sa présence nous indique que l'enrobage par l'organosilane est suffisant pour éviter leur retour dans le milieu environnant.
- Dans le domaine des faibles fréquences on observe un déplacement de la bande dû à la vibration de groupement Si-O-Si vers 468.7 cm^{-1} ce déplacement est dû à la formation des nouvelles liaisons $\text{Si}_{(\text{argile})}\text{-O-Si}_{(\text{silane})}$. (**James.H;Clarc. D 2003**)
- L'existence de séquences C-Si-O-Si doit être mise en évidence (les liaisons Si-O-Si existent dans la montmorillonite et les liaisons C-Si peuvent exister sur les silanes non fixés qui n'auraient pas été éliminés par le lavage).
- La variation la plus remarquable observée en faisant une superposition des deux spectres IR de la montmorillonite KSF enrobée par l'organosilane et le spectre IR de la montmorillonite-KSF organophile, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'adsorption relatives aux molécules d'eau interfoliaire situées vers 1618 et 1637 voir (FIG III-19).

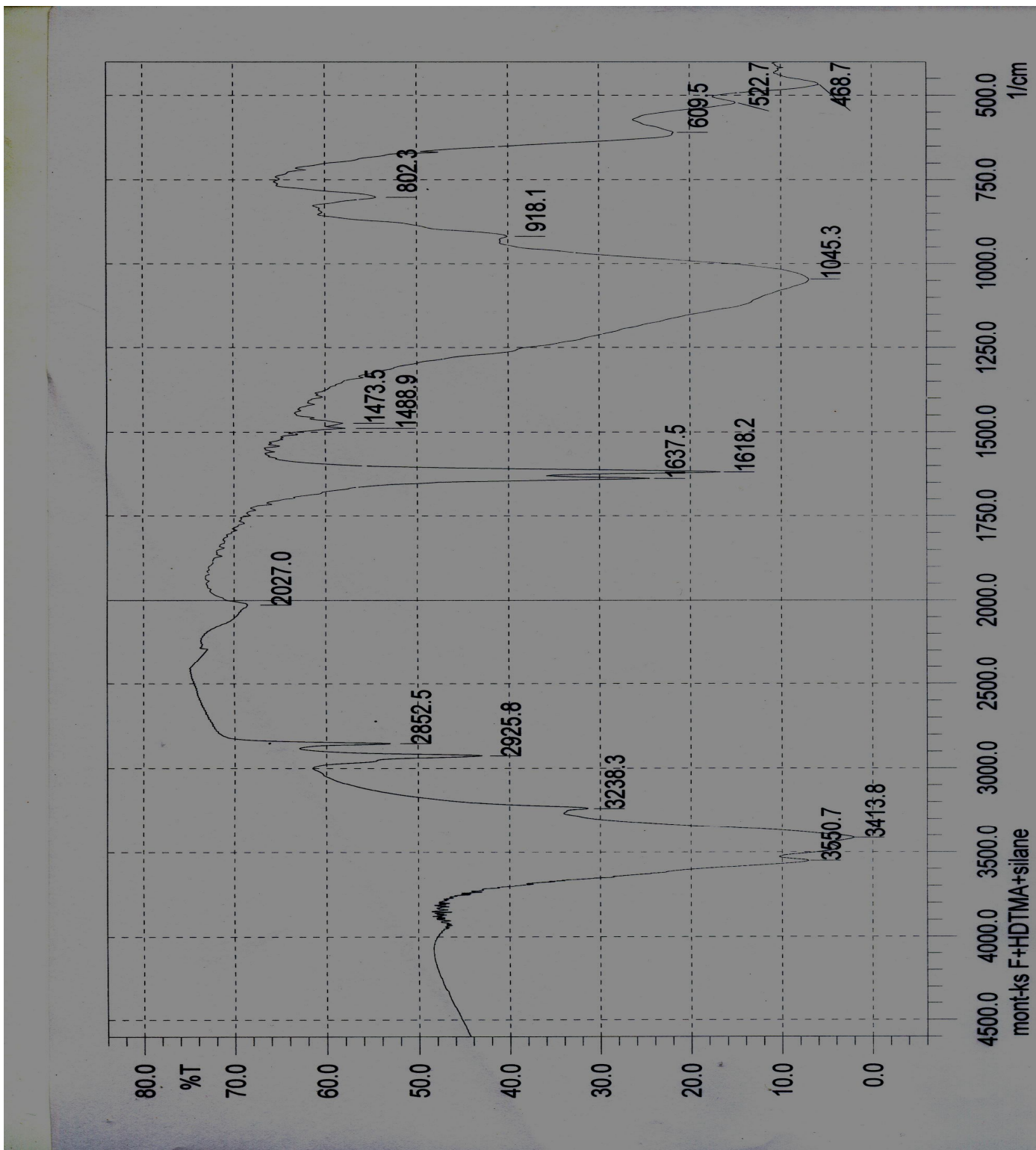
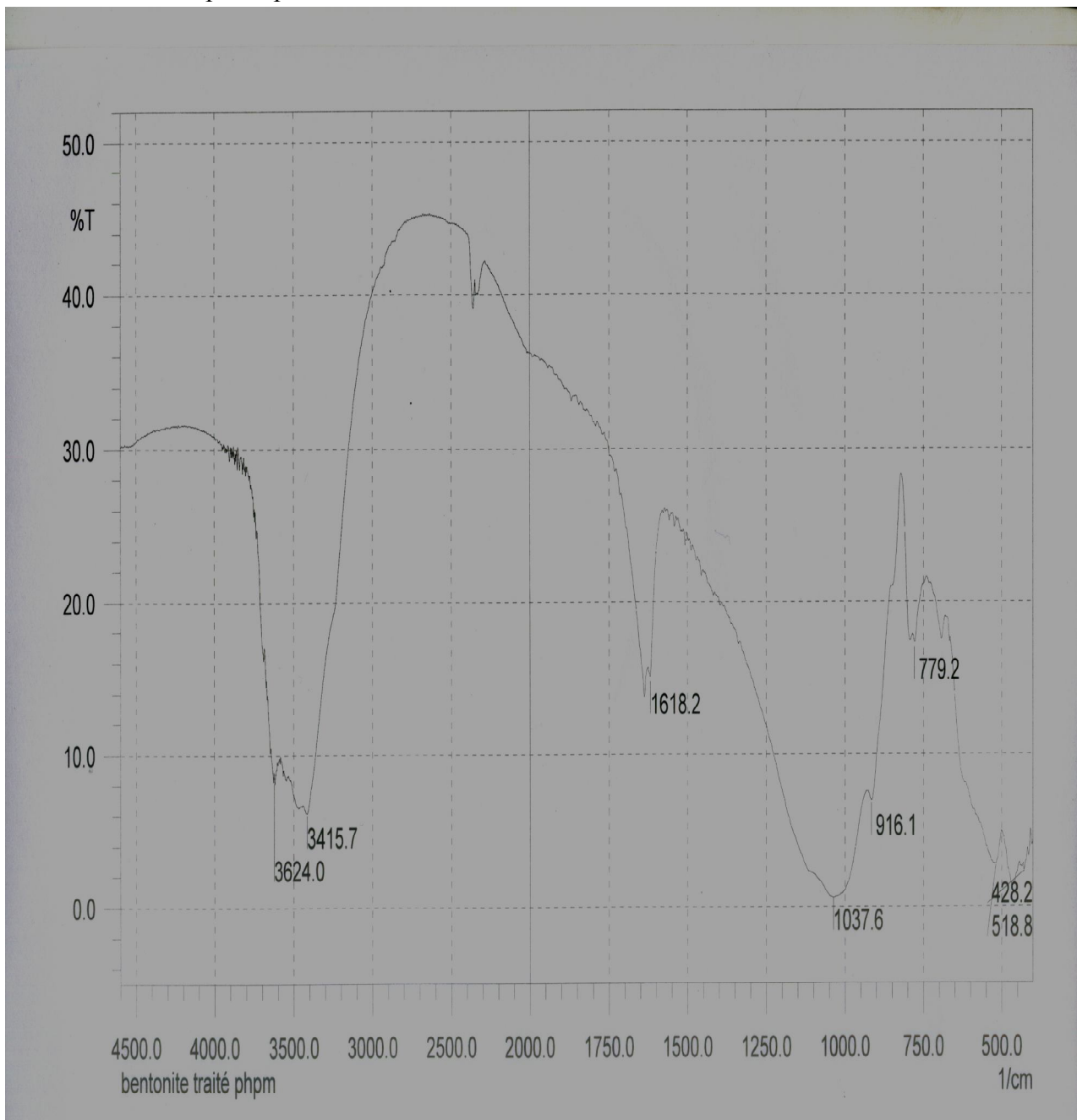


FIG III-19 :Spectre IR de la montmorillonite modifié par HDTMA et enrobée par un organosilane.

Spectre IR de la bentonite purifiée :

En comparant le spectre de la bentonite purifiée fig. III-20 , avec celle de bentonite brute ,on obtient les observations suivantes :

- Les bandes observées dans le spectre de la bentonite brute dans la région située à 1400 et 1600 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation C-H de la matière organique . Ces bandes disparaissent totalement pour la bentonite purifiée. Donc la matière organique a été éliminée par la purification.



III-20 : Spectre IR de la bentonite purifiée.

Conclusion :

L'analyse par spectroscopie IR nous a permis de confirmer réellement la pénétration des contaminants phénoliques dans argile. Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de tensioactifs dans

l'argile. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule. D'autres observations ont été remarquées et qui sont dues à plusieurs phénomènes (hydratation, protonation, formation des complexes)

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption par rapport aux spectres d'argile naturelle indique qu'il y a des changements du réseau cristallin.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail avait pour centre d'intérêt principal la modification de la bentonite de Maghnia et la montmorillonite KSF commerciale par l'insertion d'agents chimiques tels que les tensioactifs cationiques l'hexadecyltriméthylammonium, afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et élargir d'avantage la distance basale $d_{(001)}$, en lui donnant un caractère hydrophobe et organophiles, ces argiles modifiées sont destinées essentiellement aux traitements des eaux polluées par des composés phénoliques qui ont une toxicité certaine et qui sont considérés aujourd'hui comme des polluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

Parmi les objectifs généraux que nous nous sommes fixés, l'étude de l'influence significative de certains paramètres sur l'interaction argile-surfactant et la description exacte de l'interaction entre les polluants et la surface d'argile organophile afin d'envisager des applications aux problèmes de l'environnement.

La connaissance de la structure de ces argiles organophiles va nous être d'une grande utilité, nous avons montré dans un premier temps qu'il était possible de synthétiser à partir d'une argile naturelle ou commerciale une nouvelle classe d'argiles adsorbantes: complexe surfactant – polluant – argile. La compréhension des interactions entre charge et mélange réactifs et leur rôle à l'échelle du feuillet est une étape indispensable pour atteindre cet objectif.

Nous avons dans un premier temps réalisé une purification de la bentonite par sédimentation. A travers une étude cinétique de l'adsorption des polluants par les argiles élaborées, nous avons pu constater que les résultats expérimentaux et exprimés en termes de tracés graphiques s'accordent assez bien avec les modèles empiriques généralement admis et qui sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation confirment la linéarité de ces tracés et conduisent à une concordance entre nos résultats expérimentaux et les modèles qui leur sont appliqués.

La cinétique de fixation permet de constater qu'au bout d'une même durée d'adsorption, soit 24h, l'élimination de 2-chlorophénol est plus grande que celle du phénol.

En plus nous avons montré que l'étude de la stabilisation du 2-chlorophénol et du phénol par le complexe surfactant-bentonite a été réalisée dans les mêmes conditions que dans le cas du 2-chlorophénol et du phénol par le complexe surfactant –montmorillonite- KSF .

Les résultats obtenus par étude de la sélectivité de l'argile concernant la rétention des polluants organiques permet de faire le classement suivant du point de vue affinité croissante : 2-chlorophénol > phénol.

Dans notre étude la modification de la surface de l'argile par un organosilane consistait à enrober cette surface de sorte à rendre l'adsorption des molécules irréversible et de les piéger d'une façon définitive. Les résultats obtenus montrent bien le comportement des polluants phénoliques lors de l'adsorption avec une argile organophile enrobée. Les résultats ont été confirmés par les concentrations des polluants libérés par ces minéraux quand ils sont mis en suspension dans l'eau.

L'analyse par spectroscopie IR confirme une bonne purification de la bentonite avec la disparition de certains pics caractéristiques de la matière organiques sous forme d'impuretés, et nous a permis de confirmer réellement l'insertion des molécules du tensioactif dans l'espace interlamellaire et la pénétration des contaminants phénoliques dans l'argile.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Référence bibliographique

Alberto .U,Paul .L, The influence of temperature and pH changes on the adsorption behaviour of organic clay used in the solidification/stabilization, eng.sci/rev.gen.env. 1(2):123-133,(2003).

Borachardt.G, Smectits .In Minerals in soil envirennements ,EDS,Dixon .J.B et Weed .S.B SSSA book series 1,p675-727. Soil Science Society of America M adison Wisconsin,(1989).

Bouras.O, propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Limoges, Faculté des Sciences (31/01/2003).

Bonczek .J,Harris.W.G, Nkeda -Kizza .P, monolayar to bilayar transitional arrangement of hexadecyltrimethyl ammonium cations on Na montmorillonite clays and clys menirals .50,11-17,(2002).

Boyd. S.A.,. Method of removing hydrocarbon contaminants from air and water with organophilic,quaternaryammoniumion-exchangedsemctniteclay. US Patent, 5,268,109,(1993).

Bradley.W.F ,Grim,W,Montmorillonite hydrates:Clark, Zeit.f. Ksr .97, p. 216 (1937).

Bradley.W.F, Clark.G.F, Grim.R.E., A study of the behavior of montmorillonite on wetting. Z. Krit 97, 216-222p.Catal, 28, 209, (1937).

Bragg.I ; Clarring G.F, bull-cristal sturcture of minirals -253-292,(1965).

Brindley .G .W et Pedro.G ,Bull Group franc .Argiles 1,37,41,(1973).

Brindley. G. W, Grim, W.F, preparation and properties of some hydroxylaluminium beidellites. Clays and clay minerals, 12, p 229-237., G.L clay mineral bull,(1933).

Brindley. G.W, Brown.W, X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Crystal structures of clay minerals and their X- ray identification. Mineralogical Soc. London, p 305-359 ,(1980).

Carrado.K.A, The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). Applied Clay Science 16,117-124 (2000).

Calvet .R et Chassin, Complexes organiques des argiles, mécanismes de formation, méthodes d'études et applications,(1972).

Caraboli S ;Smith.B ; Heibung .W, science 271.P11-02,(1996).

Caillers.S ; Henin .S ; Rautueau. M, les argiles Edition Septima.paris, (1989).

Caillers.S ; Henin S. ; Rautueau M, Meniralogie des argiles :structure et propriétés physico-chimiques T1 P12 Edition Masson et Inea ;paris, (1982).

Cloos.P, Laura, Interaction entre les pesticides et la fraction minérale du sol-pédologie.22p.148.173, (1972)

Damour, Salvetat, Clay minerals groupe of the minéralogicole soc. clay mineral bull, n° 2, (1984).

Damour A., Salvetat D., Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. Ann. Chim. Phys. Ser 3 21 (1847) 376-383

Decher .A, Bechtel. A, Echle .W, Friedrich. G, Hoernes .S, Stable isotope geochemistry of bentonites from the Island of Milos (Greece). Chemical Geology 129 101-113,(1996).

Dugary.G, propriété macroscopique des nanocomposites (montmorillonite /polymère/amine) thèse doctorat, lyon.France, (2001).

Elmaleh. S, Kacha. S, Ouali. M.S, Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci.Eau, 10(2), p 233-248 (1997).

Farmer,VC,The infrared spectra of minerals: Mineralogical Society of London, Second Edition. John, KJ, Hiser, AL, et Karr, CJ, 1975,(1983).

Gaffour .M.H , Etude spectroscopique et modélisation de la bentonite intercalée aux chrome, cuivre, et leurs polymères . Thèse de magister .Université de djilali liabes,(2004).

Grim.R, Trans of IV international congress of soil Science Amesterdam .VOL III.P44,(1950).

Glaeser .R, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, thèse de Doctorat, Paris ,(1954).

Grzybek1. J; Klinik1. D; Olszewska1. H, The Influence of Montmorillonite Treatment on Structure, Sorption Properties and Catalytic Behaviour:Part I. Zirconia Pillared Clays Modifiedwith Manganese as Denox Catalytsby T.. Papp. and J. Appl. Geochem. 11, 697 (1996).

Hang.L.N, Chiu. Y. C, Uang.C.M, Huang.J. F., Determiation of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent electrode, Colloids and surfaces, 46, 327-337p, (1990).

Hoffmann. U, Hendriks.Endell .T, Cristal structure und quelling von montmorillonit336-340. Applied Clay Science,(1933).

Hoffmann, R.W., Brindley, G.W... Orientation and packing ofaliphatic chain molecules on montmorillonite. Clays and Clay Minerals 9, 546–556,(1962).

Jia-Qian. J, Zhiqiang. Z., Comparisons of modified montmorillonite adsorbents. Part II: the effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance, p53-62,(2003).

Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere* 47, 711–716,(2002).

Kukkadapu ,R.K ;Boyd,S.A, Ratanawan.W Clay and the clay minerals .Batch and fixed bed sorption of methyl blue on precursor and QACS modified montmorillonite ,43,318-323,(1995).

Manne.S,Gaube.H, Moléculaire organisation of surfactants at solid-liquid interfaces, *science*,270 :1480-1482,(1995).

Mortland.M.M., Shaobai, S. Boyd, S.A, Clay organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, 581–585,(1986).

Mortland.M.M., Boyd, S.A., A Shape selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*,2953–2962,(1989).

Mauguin .G , *Bull.soc fr .min* 53, -332,(1928).

Mering.J, Glaeser. R., Le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, LXXVII, p519-530, (1954).

Mamy .J *Ann Agron* 26.(06)p625 ,(1965).

Mc Bride. M.B, Bloom. P.R, Adsorption of aluminium by a smectite: II. An Al^{3+} , Ca^{2+} exchange model. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 1073- 1077p, (1977).

Mohellabi. M., Contribution à l'étude de l'argile de Mostaganem et échange des cations Ca et Zn. Thèse de Magister, Université d'Alger,(1983).

Nagendrappa .G, Organic synthesis using clay catalysts p11,Article officiel,(2003).

Ould Hamadouch .N, Etude de l'interaction de la montmorillonite avec la matière organique par C.P.G et modèle HSAB, Mémoire de magistère en génie physique,université de Tiaret ,(2002).

Paulling .g.I, *Proceedings national acad sr .WASHINGTON* 16 ,.123-129,(1930).

Parin .R , Adsorption ,techniques d'ingénieur *J 2730.J.2732.J2734*,(1965).

Peter. M ;Price.L,James.H;Clarc. D, Modified Silicas for clean technology Green chemistry Group .university of York UK YO,105,DD,(2003).

Pinnavaia, T.J., Tzou, M.S., Landau, S.D., Raythatha, R.H., On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminum. *J. Mol. Catal.* 27, (1984).

Pédro, G.: Structure et réactivité des argiles (d'après l'oeuvre scientifique de **J. Mering**). *Bull.Gr. Franc.Des Argiles*, 19, 69-86, (1979).

- Lagaly.G; Farnandez.M**, Problems in the layercharge determination of montmorillonite. Clay minerals 11,173-187,(1976).
- Lahav.N, Rasiel .S**,interaction between montmorillonite and benzidine in aqueous solution, II.A General Kinetic study-Isr.J.chem,9.pp.691-694 (1971).
- Rausell-Colom.J.A et Serratosa .J.M** Reactions of clays and clays with organic substance.In Chemistry of clay and clay Minerals A.C.D.Newman,ed ;Wiley-Interscience,New York ,371-422, (1987).
- Roberts, A.L., Street, G.B., et White, D.** The mechanism of phenol adsorption by organo-clay derivatives. Journal of Applied Chemistry, 14, 261–265,(1964).
- Rutherford , Chiou .D .T et Ebert .D.D** Effect of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite .clay and clay minerals 45.534-543 ,(1997).
- Sassi. A**, Propriétés de transport dans les montmorillonites, Thèse Montpellier (1986).
Sahel K.,Derriche.,Z, Synthèse des matériaux organophiles Int .J. Mol. Soi,4 by MDPI, (2003).
- Song.K, Sandi G.**, Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane.Clays and Clay Minerals, v 49, n 2, p 119-125, (2001).
- Singne.B,Steinness.L** ,les processus physico-chimiques de retentions et les mécanismes de fixation .Méthodes et Applications.(1994).
- Sharmasarkar, S., Jaynes, W. F,Vance, G. F.**, BTEX Sorption by Montmorillonite Organo-Clays: TMPA, ADAM, HDTMA., Water, Air and Soil Pollution, 119, 257-273, (2000).
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, L.** Le Potentiel d'interactions adsorbant-adsorbé et phénomène d'adsorption.23, 846, (1993).
- Slade.P;Raupach.M;Emerson.W.W**;The ordering of cetylperidinium bromide on vermiculite .clay and clay minerals 26,125-134,(2003).
- Sposito. G**,The Surface Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press,Oxford, (1984).
- Sposito.G; Farmer .V.C**,Mineralogical Society Monograph 4, London .S .W.7,5 HR ,(1974).
- Velde. B.**, Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer. Amsterdam, p420,(1995).
- Zhou .Z ;Parr.R**,Activation hardness:new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, J. Am. Chem. Soc. 112:5720-5724,(1990).

ANNEX

