



N° d'ordre : 04 / 2004-M / CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B) – ALGER

FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : **CHIMIE**

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par **M^{elle} HOCINE OUAHIBA**

Sujet :

***UTILISATION D'UNE ARGILE MODIFIEE EN VUE DE
L'ELIMINATION DE POLLUANTS ORGANIQUES***

Soutenu publiquement le 25 /05 / 2004, devant le jury composé de :

Mr. D. E. AKRETCHE	Professeur à l'USTHB	Président
Mr. A. KHOUIDER	Maître de conférences à l'USTHB	Directeur de thèse.
Mr. B. HAMDI	Professeur à l'USTHB	Examinateur.
Mme. Z. KERKOUCHE	Maître de conférences à l'USTHB	Examinatrice.
Mr. A. SAHMOUNE	Maître de conférences à l'UMMTO	Examinateur.
Mr. M. BOUFATIT	Chargé de cours à l'USTHB	Invité.

DEDICACES

A la mémoire de ma grand mère Fatma.

A ma mère, source d'amour, dont chaque instant est voué au bien-être de sa famille

A mon père, pour sa continuelle quête de notre confort et réconfort.

A mes sœurs : Sabiha et Houria

A mes frères : Rezak, Chabane, Rachid, Cherif et Mouloud

*A mes nièces et neveux particulièrement la petite fleur * Liza**

A mes ami(e)s

Enfin à tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à la finalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde considération

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire d'électrochimie - corrosion, métallurgie et chimie minérale(Faculté de chimie) à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari - Boumedienne sous la direction de Monsieur A. Khouider . qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et proposé ce sujet et pour son aide scientifique.

Monsieur D. E. Akretche, Professeur à l' USTHB me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciement à Monsieur B. Hamdi, Professeur à l' USTHB, à Madame Z. Kerkouche, Maître de Conférence à l' USTHB et à Monsieur A. Sahmoune, Maître de Conférence à l'UMMTO pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Mes remerciement s'adressent tout particulièrement à Monsieur M. Boufatit pour sa compétence et sa constante disponibilité avec lesquelles, il a suivi cette étude.

Mes vifs remerciements s'adressent à S. Amrat (Laboratoire de Valorisation des Minerais) pour l'analyse UV - Visible.

J'adresse également mes remerciement les plus distingués à ceux qui m'ont permis de faire l'analyse physico-chimique des bentonites : particulièrement Monsieur M. Khodja, Madame Guellil du CRD, pour l'analyse IR et DRX, Monsieur A. ZAZI, pour l'analyse BET ainsi qu'à Monsieur Ouali et Monsieur Sassi de L'ENOF pour les informations et renseignements qu'ils m'ont apportés.

Je remercie toute ma famille de m'avoir soutenue dans toutes les circonstances.

Enfin, mes remerciements à tous les membres du laboratoire en particulier , M^{me} Saouli, Louiza, radia, hafsa et nabila pour leur disponibilité et l'atmosphère amicale que j'ai trouvées parmi elles, sans oublier mes amis(es) en particulier ouiza, tassadit, chabha et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES	
A . LES ARGILES	4
I. Introduction	4
II. Définition	4
III. Structure des minéraux argileux.....	5
IV. Classification des argiles.....	7
IV.1. Argiles phylliteuses	7
<i>a. Famille des minéraux à 7Å, type 1/1.....</i>	<i>7</i>
<i>b. Famille des minéraux à 10 Å , type 2/1.....</i>	<i>8</i>
<i>c. Famille des minéraux à 14 Å , type 2/1/1.....</i>	<i>10</i>
IV.2. Argiles fibreuses	11
IV.3. Argiles interstratifiées.....	11
<i>B. ARGILE DE TYPE BENTONITE.....</i>	13
<i>I.</i>	13
Historique.....	
<i>II. Structure de la bentonite</i>	13
A - Hypothèse d’Hofmann- Hendricks- Marshall	13
B - Hypothese d’ Edelman- Favejee	14
<i>III. Propriétés de la bentonite.....</i>	16
<i>III.1. Propriété de gonflement</i>	16

<i>III.2. Propriété colloïdale</i>	16
<i>III.3. Propriété de dispersion</i>	17
<i>III.4. Propriété d'échange ionique</i>	18
<i>IV. Domaines d'utilisation</i>	19

CHAPITRE II : PHENOMENES D'ADSORPTION

I. Introduction	23
II. Généralités sur l'adsorption	23
<i>II.1. Types d'adsorption</i>	23
II.1.1. Adsorption physique	23
II.1.2. Adsorption chimique	24
<i>II. 2. Isothermes d'adsorption</i>	24
II.2.1. Modèle de Langmuir	25
II.2.2. Modèle de Freundlich	26
II.2.3. Modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller)	26
III. Aperçu général sur le mode de fixation de quelques molécules organiques sur la bentonite	28

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Caractérisation des bentonites	35
I.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	35
I.3. Diffraction aux rayons X « D.R.X ».....	36
I.4. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier « FT-IR »	37
II. Analyse des solutions	38
II.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	38
II.2. Méthode analytique du dosage des amines.....	39

	39
<i>A. Choix des molécules organiques</i>	
<i>B. Etalonnage des solutions</i>	40

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES BENTONITES UTILISEES

I. Introduction	44
II. Processus et équipements de traitement de la bentonite	44
<i>a- Préparation et activation</i>	45
<i>b- Filtration</i>	45
<i>c- Broyage et conditionnement</i>	47
III. Caractérisation des bentonites	47
III.1. Diffraction aux rayons X « D.R.X ».....	47
III.2. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier « FT-IR »	49
III.2.1. Bandes d'absorption caractérisant les impuretés cristalline.....s	49
III.2.2. Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse.....	49
III.3. Surface spécifique par la méthode BET.....	52
III.4. Analyse chimique.....	52
III.5. Mesure de pH	54
IV. Conclusion	55

CHAPITRE V : ADSORPTION DES AMINES SUR LES BENTONITES

I. Méthodologie expérimentale	56
I.1 Cinétique d'adsorption.....	56
I.2 isotherme d'adsorption.....	57
I.3. Effet du pH.....	57
I.4. Effet de la température.....	58
I.5. Influence de la quantité d'argile.....	58

II. RESULTATS ET DISCUSSION	58
II.1. Cinétique d'adsorption.....	58
II.1.a. Calcul des constantes de vitesse.....	60
II.1.b. Calcul des constantes de vitesse de diffusion.....	61
II.2. Isotherme d'adsorption.....	64
II.2.a. Application des modèles de Langmuir et de Freundlich	68
III. Facteurs influençant l'adsorption.....	71
III.1. Effet du pH.....	71
III.2. Influence de la température.....	73
III. 3. Influence de la quantité d'adsorbant.....	76
IV. Conclusion	78
CONCLUSION GENERALE	79
BIBLIOGRAPHIE	81

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution est un problème qui caractérise le développement de toute société. L'élévation du niveau de vie, l'extension rapide de l'urbanisme ainsi que l'industrialisation spectaculaire diversifient les origines du problème de pollution et compliquent ses solutions.

Par sa vulnérabilité naturelle, l'eau est le champ privilégié de nombreuses pollutions.

Les activités industrielles, notamment celle de l'industrie chimique, contribuent grandement à la pollution de l'environnement. Ce fait qui s'accroît de jour en jour entraîne un empoisonnement du milieu aquatique.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement aux U.S.A, ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [1,2].

Parmi les nombreuses substances déversées dans le milieu récepteur, les composés organiques présentent une charge polluante importante.

Les composés aromatiques, qui ont une toxicité certaine [3], sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [4,5]. Ils ont pour sources généralement les industries chimiques, textile, agroalimentaire, engrais, à cela s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeure et complexe [6].

En effet, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation encore plus toxiques. Les amines aromatiques sont les produits de dégradation des pesticides, colorants, produits pharmaceutiques [1,7].

La deuxième partie du 20^{ème} siècle a vu un essor important dans l'identification du mécanisme de toxicité de ces composés [8]. L'activation biochimique par N-hydroxylation, suivie de sulfatation, estérification ou d'acylation en générant des intermédiaires capables de se lier aux molécules d'ADN est le moyen principal de génotoxicité (mutagénotoxicité) des arylamines. Les intermédiaires nitrosyles participent également à la toxicité de l'amine par interaction avec l'hémoglobine en causant la méthémoglobine [9].

Il est donc non seulement nécessaire mais indispensable de s'intéresser de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibre au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites ; la coagulation-floculation ne permet pas un abattement suffisant des ces composés.

La réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant du essentiellement à sa grande surface spécifique), le coût engendré par la régénération périodique des matériaux a conduit, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les

zéolithes naturelle ou synthétiques, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles dans plusieurs domaines comme la catalyse et le traitement des effluents.

Il est apparent, également que divers procédés de traitement pourraient bien convenir à cet effet, cependant compte tenu de la disponibilité d'une matière première support locale à savoir la bentonite, il nous semble plus économique d'opter pour son utilisation puisque apte à adsorber de nombreuses substances et ce à moindre coût.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de valoriser la bentonite algérienne originaire de Maghnia activée par attaque à l'acide sulfurique.

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous allons tenter de montrer l'étendue du champ d'application des montmorillonites, et des possibilités de valorisation de ce minerai, un aperçu général sur l'adsorption de molécules organiques sera également donné.

Nous exposons par la suite, les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse des argiles et des solutions utilisées. L'effet de l'attaque acide sur les propriétés de la bentonite sera ensuite donnée.

Dans le dernier chapitre l'application de ces bentonite a été faite. Pour cela l'adsorption de quatre amines à savoir le 4-bromoaniline, le 4-aminophénol, l'acide 4-aminobenzoïque et le N-ethylbenzylamine a été effectuée. Pour se faire, l'influence de certains paramètres sera étudiée, en particulier : temps de contact, concentration en soluté, pH du milieu, quantité de l'adsorbant et la température.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES ARGILES

A. LES ARGILES

I. introduction

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec Argilos, dont la racine Argos signifie blanc, puis dans le mot latin Argilla. C'est la couleur blanche des matériaux utilisés en céramique, qui en est l'origine.

L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par altération des minéraux de roches sous l'action des eaux de surface, sa genèse peut être due à l'action des eaux hydrothermales.

C'est une matière première utilisée depuis l'antiquité par toutes les civilisations. Au début de l'ère chrétienne, l'utilisation de l'argile s'est généralisée, on pouvait déjà la considérer comme une industrie importante. Cependant, il faudra attendre le début du XIX^{ème} siècle pour qu'apparaisse, une étude scientifique systématique, l'adaptation des techniques d'emploi et de transformation de l'argile à l'industrie moderne. Celle-ci ayant besoin de quantités importantes de matières premières, il fallut faire appel aux géologues pour la recherche de gisements, son étude confiée aux minéralogistes a conduit à une définition des propriétés physiques et chimiques qui en permettent une meilleure utilisation.

II. définition

La définition de l'argile et des espèces argileuses, a fortement évolué ces dernières années grâce au développement des sciences d'identification comme la diffraction de rayons X et de microscopie électronique à balayage.

Deux définitions de l'argile peuvent être considérées :

- granulométrique : ce sont des particules de taille inférieure à 2 μm .
- minéralogique caractérisée à la fois par :
 - sa nature chimique (silicate d'alumine hydraté).
 - Sa structure phylliteuse.
 - Son gonflement particulier avec l'eau (phénomène de gonflement, de dispersion et d'hydratation).

1

III. structure des minéraux argileux

Les argiles sont considérées comme étant des silicates à structure cristalline monodimensionnelle (fibreuse, telles les silicates en ruban) ou bidimensionnelle (phylliteuse ou phyllosilicates).

Les silicates sont constituées d'un empilement généralement hexagonal compact d'atomes d'oxygène faisant apparaître :

- des sites tétraédriques dont le centre est occupé par Si.
- des sites octaédriques généralement occupé par l'aluminium ou le magnésium.

dans le cas des minéraux argileux, les tétraèdres sont reliés à trois autres tétraèdres voisins par trois atomes d'oxygène formant ainsi des feuillets à assemblage bidimensionnel. Deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution des feuillets :

- le premier feuillet, constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, est désigné par « couche tétraédrique », figure I.1.

- le second feuillet ou couche octaédrique est constitué d'octaèdres formés par quatre ions O^{2-} et deux ions OH^- , figure I.2, leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe), divalent (Mg, Fe, Zn,...) ou même monovalent (Li,...).

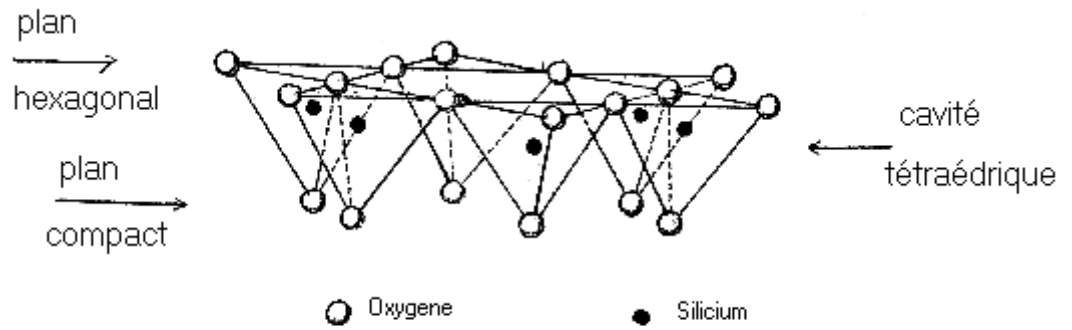


Figure I. 1 : Couche tétraédrique

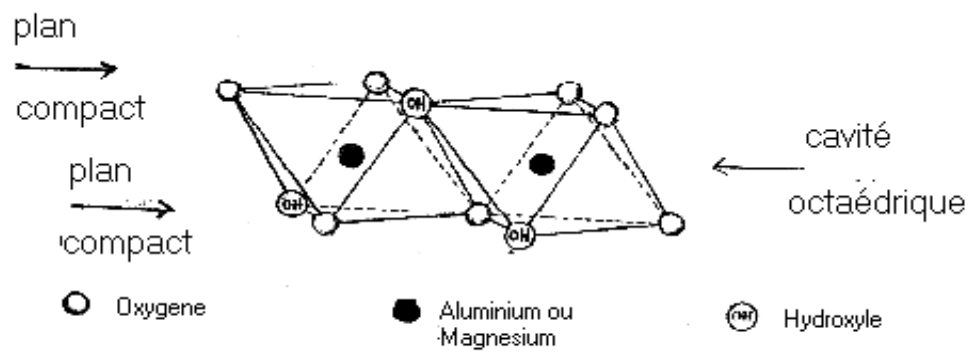


Figure I. 2 : Couche octaédrique.

IV. CLASSIFICATION DES ARGILES

Les critères de classification des minéraux argileux sont basés essentiellement sur des notions structurales. La classification actuellement retenue est celle adoptée successivement par Brindley [10], Brown [11], Caillere et Henin [12] et Millot [13].

IV-1. Argiles phylliteuses

Les phyllosilicates résulteraient de l'assemblage des couches octaédriques et tétraédriques ayant en commun le plan ($4O^{2-} + 2OH^-$). Les positions respectives de ces couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles.

Dans une même famille, les minéraux se distinguent par les substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en œuvre le magnésium et l'aluminium.

Les notions de dioctaédrie et de trioctaédrie introduite par Stevens [14] ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phylliteux. On dira qu'un minéral est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur trois sont occupés par Al^{3+} ou par un autre métal trivalent. Il sera trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par Mg^{2+} ou un autre métal divalent. Les principaux types de minéraux phylliteux sont représentés dans la figure I.3.

a. Famille des minéraux à 7Å , type 1/1

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, figure I.4, la kaolinite constitue le minéral le plus important de cette famille. C'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions.

Cette famille contient entre autres :

- La serpentine qui est trioctaédrique où tous les sites octaédriques sont occupés (6 Mg par maille).
- La dombassite dont la formule est $(\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4+x/3}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$.
- L'halloysite est une variété hydratée de la kaolinite, elle a pour formule $\text{Si}_4 \text{Al}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8, n\text{H}_2\text{O}$.

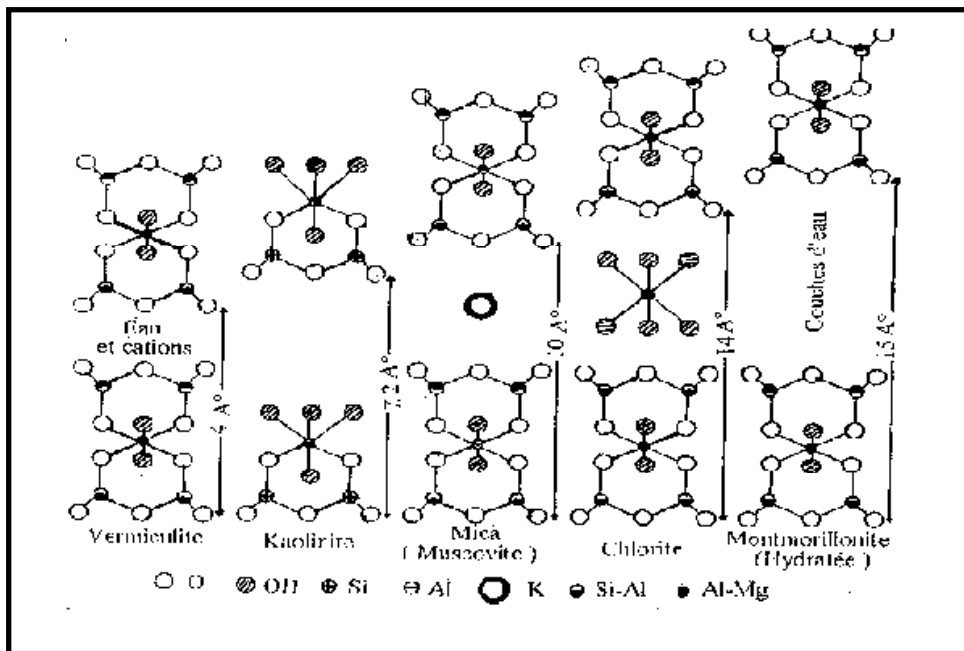


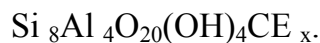
Figure I. 3 : représentation schématique des minéraux phylliteux

b. Famille des minéraux à 10 Å , type 2/1

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique, prise en « sandwich » par deux couches tétraédriques, figure I.5.

Les éléments les plus communs de cette famille, sont entre autres :

- La montmorillonite : dioctaédrique de formule : $\text{Si}_8(\text{Al}_{4-x} \text{M}^{\text{II}}_x) \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{CE}_x, 4\text{H}_2\text{O}$, (M^{II} : Mg, Fe ; CE : cation échangeable)
- L'illite : dioctaédrique de formule : $\text{Si}_{(4-x)} \text{Al}_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{K}_x$
- La beidellite :dioctaédrique avec remplacement en site octaédrique :



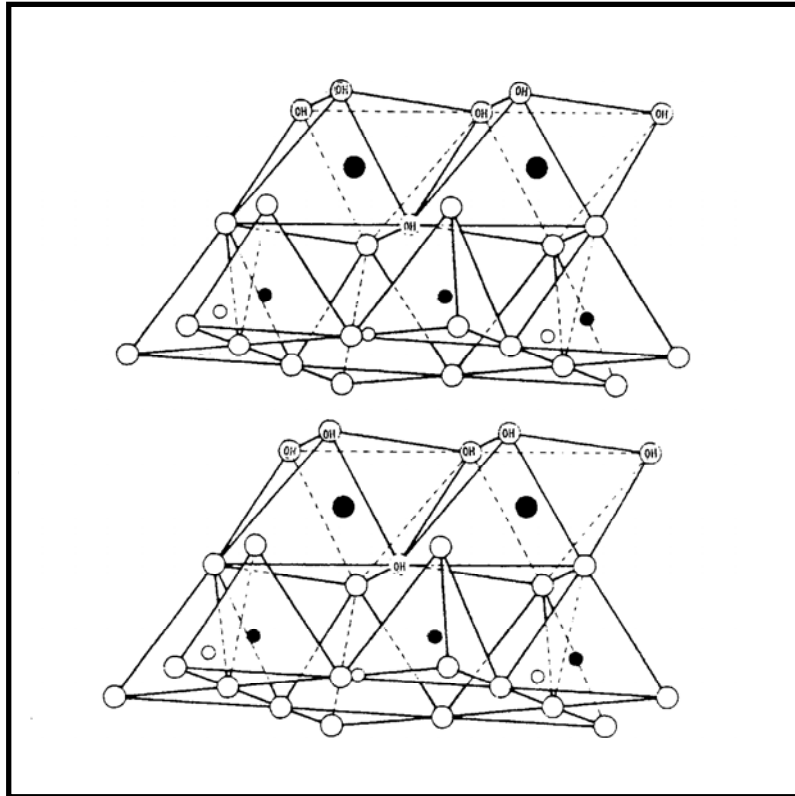


Figure I. 4 : Feuillet T : O

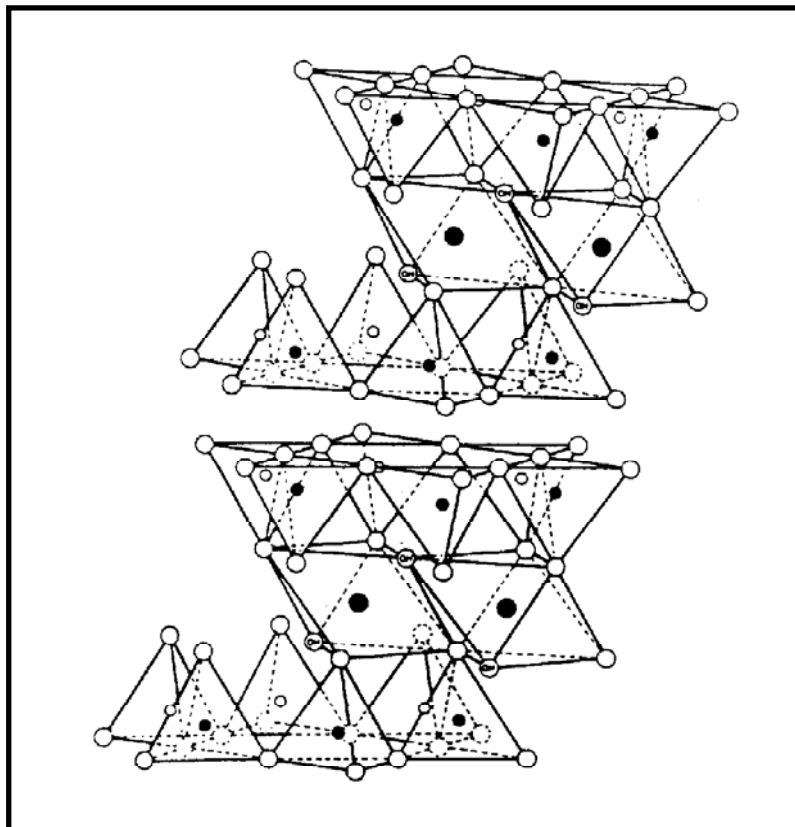


Figure I. 5 : Feuillet T : O : T

c. Famille des minéraux à 14 Å, type 2/1/1

cette famille se caractérise par une structure composée de deux couches octaédriques, et de deux couches tétraédriques, figure I.6.

On distingue deux sous groupes :

- les chlorites vraies à équidistance stable



- les chlorites gonflantes ou pseudo-chlorite à équidistance variable :

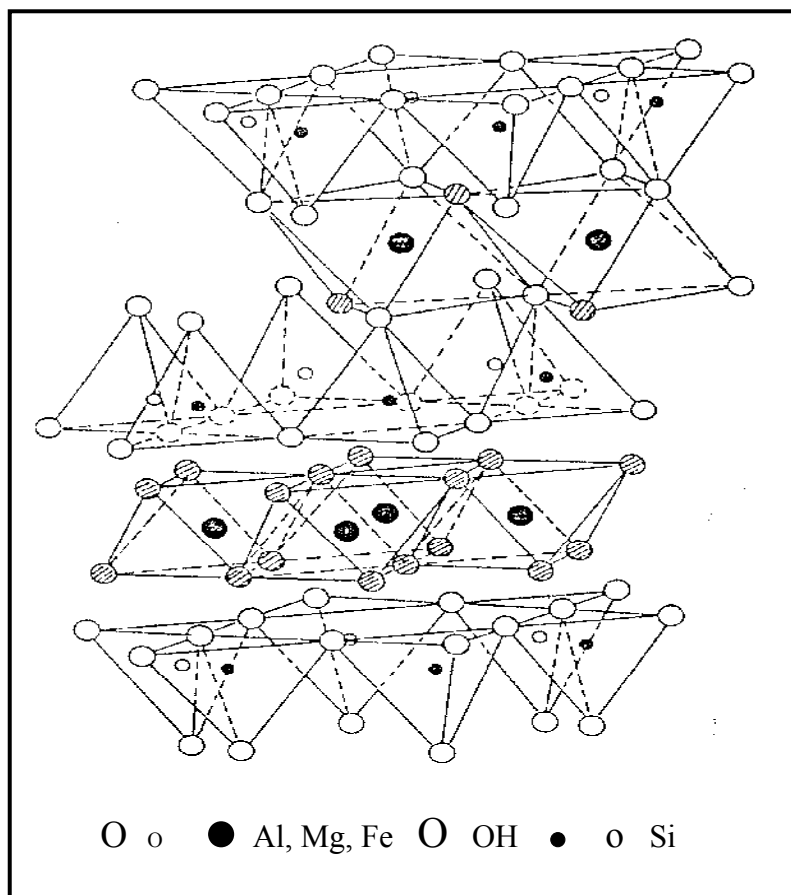


Figure I. 6 : Feuillet T :O :T :O

IV - 2. Argiles fibreuses

L'élément fondamental de ces argiles est une fibre élémentaire, constituée par deux rubans sepiolitiques disposés symétriquement, et réunis entre eux par l'intermédiaire d'ions aluminium ou magnésium, dont les valeurs excédentaires sont saturées par des ions qui se logent dans les vides de la maille ou latéralement.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses, figure I.7 :

- La famille de la sépiolite dont la distance interfoliaire est de 12 Å, de formule structurale : $\text{Si}_{12} \text{Mg}_9(\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_4, 6\text{H}_2\text{O}$.
- La famille de l'attapulgite a une distance interfoliaire de 10 Å et une formule structurale : $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O}), 4\text{H}_2\text{O}$.

IV-3. Argiles interstratifiées

Mélange de minéraux argileux constitué soit par l'empilement de plusieurs types de feuillets différents, soit par la superposition d'un même type de feuillet dont le remplissage interfoliaire varie. C'est surtout l'empilement de feuillets différents qui caractérise les minéraux argileux interstratifiés (exemple : illite-vermiculite, illite-montmorillonite, vermiculite - chlorite). Ces minéraux fréquents en régions tempérées résultent de la transformation progressive d'un minéral argileux feuillet par feuillet.

Trois variétés d'interstratification peuvent se rencontrer :

a- Interstratification ordonnée ou régulière : deux feuillets A et B se suivent selon une loi simple, par exemple : AB AB AB.

Exemples :

- La rectorite (pyrophyllite- vermiculite)
- La corensite (chlorite – chlorite gonflante).

b- Interstratification irrégulière : aucune loi ne régit l'alternance de feuillets qui sont interstratifiés au hasard.

Exemples :

- la bravaïte (illite – montmorillonite)
- l'arrauscite (kaolinite – silice)
- l'hydrobiotite (vermiculite – biotite)

c- Interstratification avec ségrégation : plusieurs paquets de feuillets alternent, ceux-ci sont parfois eux même interstratifiés.

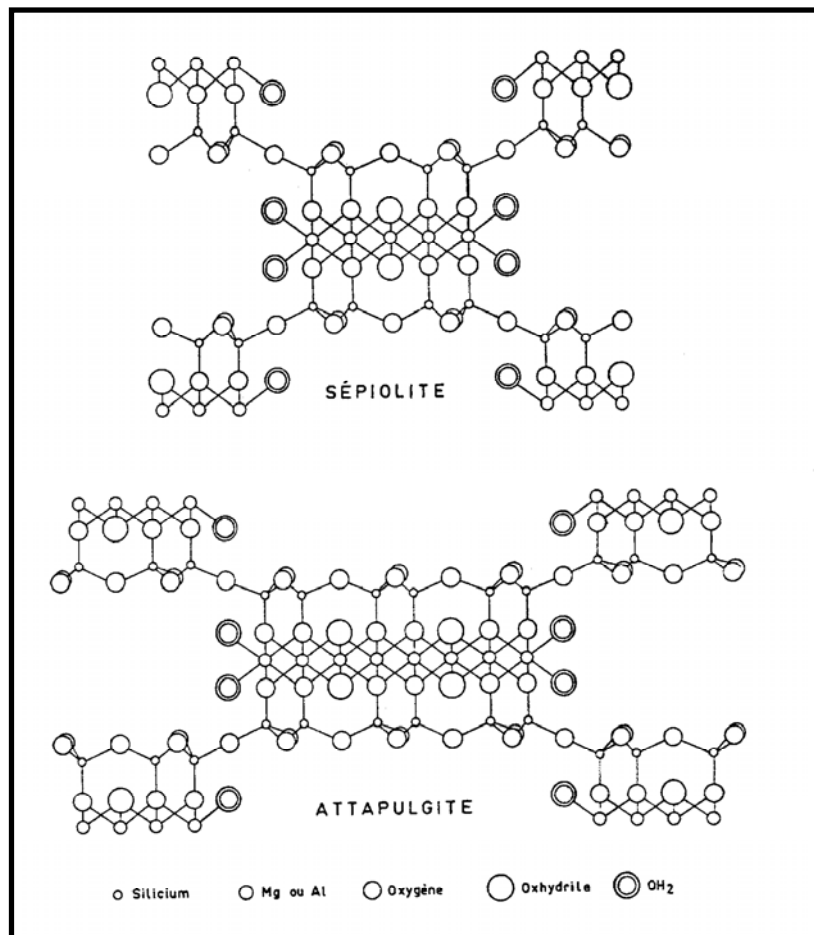


Figure I.7 : Structure schématique de la sépiolite et de l'attapulgite

B. ARGILE DE TYPE BENTONITE

I. HISTORIQUE

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon près de la Vienne (France).

La bentonite connue dès 1888 contient au moins 75% de montmorillonite . C'est une roche, très tendre au toucher, friable. Sa teinte est blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu, contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite, associé à d'autres minéraux argileux comme la kaolinite, l'illite, la chlorite en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbonates.

II. STRUCTURE DE LA BENTONITE

La bentonite ou la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, caractérisé par des feuillets complexes à trois couches : une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, figure I-8.

L'établissement de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de nombreuses études, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [15], revue par Magdefrau-Hofmann [16], Marshall [17] et Hendricks [18] et celle de Edelman - Fajevee [19].

A - Hypothèse d'Hofmann- Hendricks- Marshall

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyle de la couche octaédrique, se

situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordinence. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique, figure I.9.a.

L'aluminium et, à un degré moindre, le phosphore peuvent remplacer le silicium dans la couche tétraédrique, tandis que le magnésium, le zinc, le nickel remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique, l'électroneutralité de l'édifice cristallin est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs entre les feuillets. Le cristal anhydre présente une épaisseur de l'ordre de 9.6 Å.

B - Hypothèse d'Edelman- Favejee

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [19] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédrique, de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée, figure I.9.b. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient, par conséquent, une couche externe, de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide.

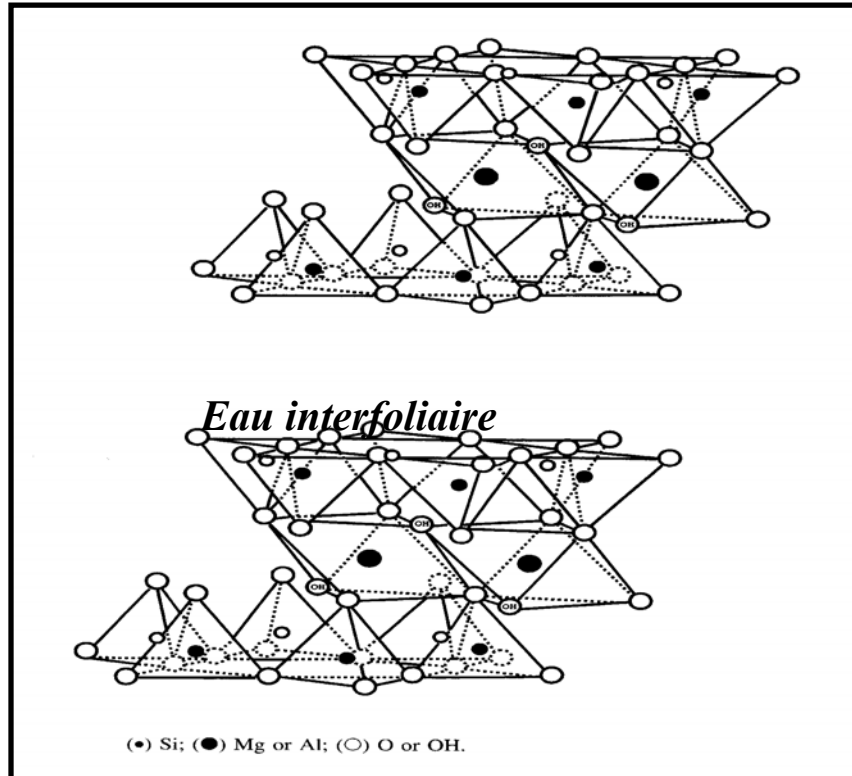


Figure I. 8 :Représentation de la bentonite.

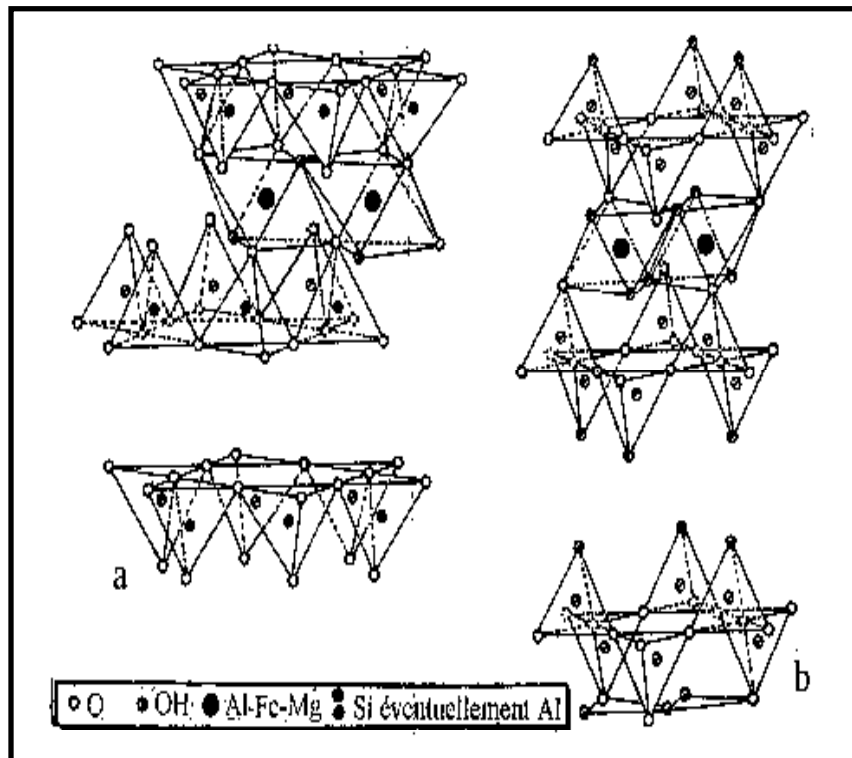


Figure I. 9 : Structure de la montmorillonite d'après (a) Hoffman, Endel et Wilm 1933 et (b) Edelman et Fajevee 1940.

III. PROPRIETES DE LA BENTONITE

Il existe un certain nombre de propriétés caractéristiques des argiles, qui les distinguent des autres matériaux.

III.1. Propriété de gonflement

L'une des particularités remarquables des argiles bentonitiques est leur faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses gélatineuses. Ce gonflement est principalement dû à l'interposition de molécules d'eau à l'intérieur des feuillets.

La nature du cation échangeable joue un grand rôle sur le degré d'hydratation de l'argile, Selon Barshad [20], comme le montre le tableau suivant :

Cations	Nombre de couche d'eau
Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2}	4
H^+ , Li^+ , Na^+	4
K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+	1

L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ses propriétés.

Généralement, on observe pour de bonnes argiles bentonitiques, des gonflements de 12 à 15 fois le volume initial, correspondant à une adsorption de 5 à 6 fois son poids.

III. 2. Propriété colloïdale

La surface externe du paquet de feuillets, attire les molécules d'eau qui permettent l'hydratation superficielle des cristaux. En phase aqueuse, ces cristaux se transforment en micelles hydratées assurant à la suspension argileuse une stabilité variant avec la nature des molécules présentes dans le liquide dispersif.

La micelle se trouve constituée d'une granulé négative, une sorte de macro anion, formé d'un noyau argileux tapissé d'ions O^{2-} et OH^- fortement liés autour desquels gravitent des ions positifs (H^+ ou ions métalliques), figure I-10.

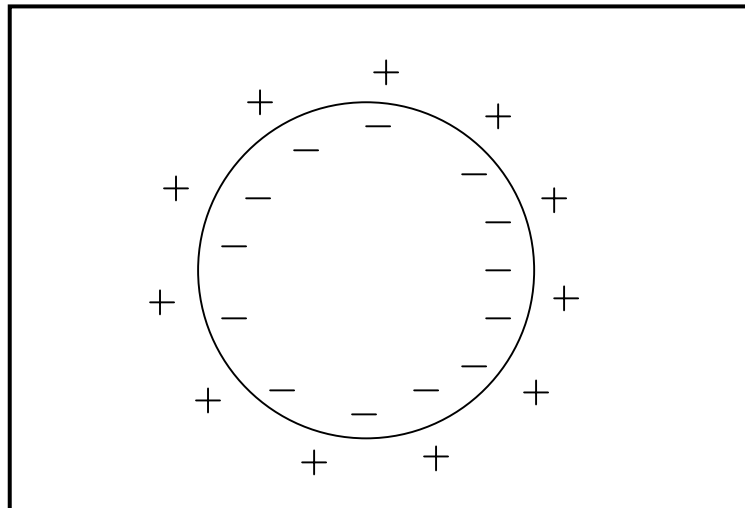


Figure I. 10 : Représentation schématique d'une micelle chargée négativement.

Dans une suspension argileuse les particules négatives sont soumises à deux forces antagonistes :

- forces d'attraction moléculaires.
- forces de répulsion électrostatiques.

La stabilité de la suspension dépend des dimensions et de la charge des ions positifs formant le nuage électronique. Plus l'ion est petit, plus il est fixé, plus la solution est stable. Si la charge du cation est grande, les forces d'attraction dominant, la suspension floccule.

III. 3. Propriété de dispersion

Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases non miscibles, qu'elles soient solides, liquides ou gazeuses.

La propriété commune à toutes les argiles, est leur faculté de se disperser au contact de l'eau, pour former des suspensions plus au moins stables. Les associations, entre particules d'argiles sont un facteur important, car elles influent sur les caractéristiques essentielles de ces dernières comme la viscosité.

III. 4. Propriété d'échange ionique

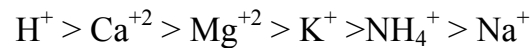
Dans les sols naturels, il se produit des phénomènes d'échange d'ions, les minéraux argileux en suspension ont la propriété de fixer certains cations présents dans la solution aqueuse, tout en cédant des quantités équivalentes d'autres cations à la solution.

La capacité d'échange cationique mesure la quantité de cations métalliques qu'une argile est susceptible d'adsorber ou d'échanger. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'échantillon. L'échange de cation est généralement attribué à la création de charges négatives à la surface des particules argileuses. Ces charges négatives ont pour origine essentielle:

- Les déficiences électriques provoquées par les cassures de feuillets donnent naissance à des sites positifs ou négatifs selon la nature de la liaison.
- Des défauts de structure provenant de la substitution d'atomes à l'intérieur du réseau
- Les atomes d'hydrogène des groupements OH extérieurs qui peuvent être remplacés par des cations échangeables.

Le remplacement partiel des cations Al^{3+} par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} , dans la couche octaédrique et la substitution isomorphique des cations Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique confère à la montmorillonite une capacité d'échange élevée.

L'ordre préférentiel de fixation des principaux cations pour la majorité des argiles est le suivant :



L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique (en meq / 100g) de certains minéraux argileux rapporté par Grim [21], s'établit comme suit :

Minéraux argileux	C. E. C en meq / 100 g
Vermiculite	100-150
Montmorillonite	60 - 100
Attapulgite	25 - 30
Illite	20 - 40
Halloysite	3 - 10
Kaolinite	3 - 15

IV. DOMAINES D'UTILISATION

L'utilisation des bentonites dans plusieurs applications industrielles est largement répandue, du fait de leurs propriétés physicochimiques importantes dont l'exploitation est peu onéreuse et d'une grande simplicité dans la technologie.

On peut citer quelques uns des domaines et applications dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

a. Boue de forage

La boue de forage doit remplir un certain nombre de fonctions, parmi celles-ci, elle doit :

- faciliter la remontée et l'élimination des déblais et les maintenir en suspension durant les arrêts de circulation.

avoir de bonnes caractéristiques des filtrations adaptées aux formations forées.

Pour être utilisées dans la boue de forage, les montmorillonites doivent avoir les propriétés requises de viscosité, de rétention d'eau et de thixotropie [22].

b. Sable de fonderie

Les sables de fonderie consistent essentiellement en un mélange naturel ou synthétique d'argile et de sable. Ils doivent avoir les propriétés essentielles : la cohésion, la perméabilité et un caractère réfractaire.

c. Dans le génie civil

Dans ce champ d'application, les principales propriétés requises des bentonites sont la plasticité, la finesse des particules, l'imperméabilité et la thixotropie. Les argiles peuvent être utilisées comme additifs aux mortiers de bétons [23].

d. Céramique et émaux

L'addition de smectites à des matériaux de céramiques, plus particulièrement aux kaolins augmente leur plasticité. Elle peut également augmenter la cohésion avant cuisson et le coefficient de rupture après cuisson[24].

L'addition de smectites aux pâtes céramiques augmente également leurs homogénéité et entraîne un séchage plus uniforme, sans formation de craquelures.

e. Dans l'adsorption

Les argiles peuvent jouer le rôle d'adsorbants en phase aqueuse, elles peuvent être utilisées pour l'élimination dans les eaux résiduaires :

- des matières organiques [25,26].
- des métaux lourds [27].

f. Dans la catalyse

Les catalyseurs argileux, ainsi que les catalyseurs synthétiques sont d'une très grande importance pour le cracking catalytique des fractions pétrolières lourdes [28]. Les bentonites activées sont utilisées comme catalyseurs dans d'autres domaines d'application de la chimie organique comme l'hydroxylation du phénol [29].

g. Clarification de l'eau, du vin, du cidre et la bière

Les propriétés colloïdales et le caractère électronégatif des particules des bentonites naturelles leur donne la possibilité de clarifier les eaux troubles en induisant la floculation et la sédimentation des impuretés.

Les impuretés colloïdales dans le vin transportent des charges positives qui peuvent être floculées par agitation du vin avec des argiles chargées négativement, telles que les montmorillonites. Le pouvoir de clarification des argiles peut être utilisé dans le traitement du cidre, de la bière, du vinaigre, des liqueurs et du miel [30].

h. Pesticides

Différents types d'argiles particulièrement les bentonite, sont souvent utilisées dans la formulation des pesticides et jouent le rôle de support pour la préparation des stades intermédiaires pour la présentation finale des pesticides, avant application [31].

i. Produits pharmaceutiques, produits de beauté

De façon traditionnelle, en Afrique du nord, on peut utiliser les argiles, comme produit de beauté (masque de peau).

Elles peuvent être utilisées comme produits pharmaceutiques pour lutter contre les aigreurs d'estomac et les diarrhées [32].

j. Savons, produit de nettoyage et de polissage

Pendant les périodes de pénurie, en Europe et aux Etats Unis, les bentonites ont été utilisées comme détergents et comme agents liants des détersifs. A l'heure actuelle, elles entrent dans la composition de certaines pâtes de détergents industriels. Elles sont utilisées également dans les poudres détergentes pour le nettoyage à sec [33].

k. Charges pour les caoutchoucs, papier et produits divers

Quand elles sont additionnées au latex, les bentonites agissent comme agent épaississant et stabilisant. Elles augmentent la viscosité et favorisent la thixotropie. Elles sont utilisées également comme stabilisateurs d'émulsions, par exemple dans les peintures et dans les adhésifs à base de caoutchoucs [34].

De plus les bentonites augmentent la rétention des pigments dans le papier et favorise l'uniformité de leur distribution.

l. Engrais, aliment de bétail

Les bentonites peuvent être utilisées comme agent stabilisant dans la préparation d'engrais liquides ou dans la suspension d'engrais. Elles peuvent être également utilisées comme agent liant dans les aliments de bétail en comprimés ou pastilles [35] et comme agent de remplissage dans les mélanges humides et comme dispensateur de minéraux [36].

CHAPITRE 2

PHENOMENES D'ADSORPTION

I. INTRODUCTION

de manière générale, l'adsorption se définit comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës [37].

Puisque l'adsorption fait référence à une accumulation nette à l'interface, il s'agit donc d'un phénomène de surface. Les molécules adsorbées ne deviennent en aucun cas partie intégrante de la structure du solide sur lequel il viennent s'adsorber.

Ce terme peut donc également être utilisé pour décrire les échanges entre un polluant présent dans la phase liquide et la surface des solides, ou à l'interface liquide- gaz lorsque l'accumulation se fait à la surface du liquide, le terme « adsorption » ne précise pas la nature de la réaction entre le polluant et la phase solide.

II. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II. 1. TYPES D'ADSORPTION

le type d'adsorption dépend de la nature des forces mises en jeu. Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II. 1. 1. Adsorption physique

L'adsorption physique, met en jeu des forces de type Van Der Waals. Elle provient d'une condensation moléculaire dans le pore du solide. L'énergie mise en jeu par ces forces est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole. C'est un processus

instantané, car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption, est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide mais il est désorbé aisément.

II.1. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, met en jeu des forces de nature chimique, qui sont responsables des liaisons chimiques, entre les atomes superficiels et atomes ou molécules adsorbées. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons, entre adsorbant et adsorbé. En outre, ce processus est sélectif comme l'est une réaction chimique (généralement irréversible). La désorption est plus difficile.

Tableau V.1 : différences entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	relativement basse	plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mole	15 à 20 kcal/mole
Liaisons	forces de Van Der Waals	chimique
Processus de désorption	facile	difficile
Cinétique	rapide	lente
Formation de couches	multicouches	monocouche

II. 2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

l'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée à l'équilibre, en fonction de la concentration à température constante.

Cet équilibre fixe le choix du modèle d'adsorption. Les modèles sont des équations mathématiques proposées, pour décrire l'équilibre d'adsorption sous certaines conditions.

II. 2. 1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour décrire l'adsorption des molécules gazeuses sur la surface des matériaux.

Les principales hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- Il n'existe qu'un seul type de site à la surface
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption
- L'adsorption est limitée à une seule couche
- L'adsorption est réversible
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées

Dans les sols, et pour l'adsorption à partir d'une solution, la plupart de ces hypothèses ne sont pas vérifiées. Néanmoins, les isothermes de Langmuir sont très utilisées pour représenter l'adsorption d'un certain nombre de substances.

Ce modèle repose sur la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2-1)$$

Dont la forme linéaire est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

(2-2)

avec :

Q_e : quantité d'adsorption par unité de masse adsorbante (mg/g)
 Q_0 : capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponibles (mg/g).

b : constante relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$b = b_0 \exp \left[\frac{-\Delta H_0 \cdot d}{R \cdot T} \right] \quad (2-3)$$

Avec:

b_0 : constante relative à l'entropie.

$\Delta H_0 d$: énergie d'adsorption (kcal / mole).

R : constante des gaz parfaits (cal / mole. k).

T : température absolue (k).

II. 2. 2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donné, est une fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

La quantité de soluté adsorbée (Q_e), est rapportée à la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre :

$$Q_e = K \cdot C_e^n \quad (2-4)$$

dont la forme linéaire est :

$$\log Q_e = \log K + n \log C_e \quad (2-5)$$

K, N : constantes caractéristiques.

La dimension du coefficient k dépend de la valeur de n (n est considéré adimensionnel). Lorsque ce dernier est égal à 1, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum .

2. 3. Modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Brunauer, Emmett et Teller développèrent la théorie de Langmuir, pour inclure son application dans le cas de l'adsorption de multiple molécules. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs.
- Chaque couche adsorbée, obéit à l'équation de langmuir.
- La chaleur d'adsorption de la première couche, est différente des couches suivantes.
- La chaleur d'adsorption de la première couche, est égale à la chaleur de concentration de vapeur.

L'équation de BET simplifiée est :

$$Q_e = \frac{B \cdot C_e \cdot Q}{(C_s - C_e) \cdot \left[1 + (B-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (2-6)$$

Dont la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \cdot Q_e} = \frac{1}{B \cdot Q} + \frac{(B-1) \cdot C_e}{Q \cdot B \cdot C_s} \quad (2-7)$$

Avec :

C_s : concentration de saturation de soluté (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre de soluté (mg/g).

Q : concentration de soluté dans la phase solide (mg/ l).

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_e : concentration du soluté dans la phase solide (mg/g).

II. APERÇU GENERAL SUR LE MODE DE FIXATION DE QUELQUES MOLECULES ORGANIQUES SUR LA BENTONITE

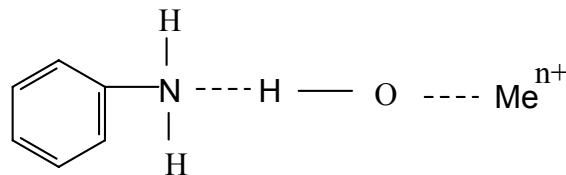
La fixation des molécules organiques sur la bentonite se fait grâce à la présence dans celles-ci organique de certains groupements tels que $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NO_2$, ... etc. qui iront se fixer sur la bentonite à l'endroit où se trouvent les groupements $-Mg-OH$, $Al-OH$, $Si-OH$.

Ces groupements se trouvent sur la surface de la bentonite et ont une affinité pour les particules organiques. Il serait intéressant de connaître le mécanisme de fixation de certaines molécules organiques sur la bentonite, nous donnons quelques exemples courants :

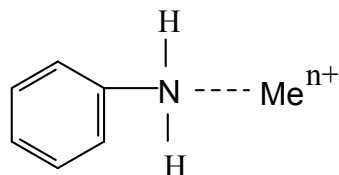
1. Molécules contenant le groupe NH_2

L'aniline et ses dérivées, très toxiques, sont utilisées dans l'industrie des colorants, de la pharmacie, des antioxydants, des herbicides et des fongicides.

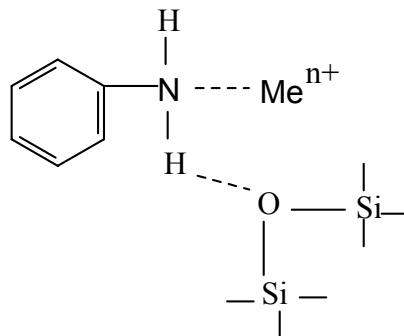
D'après Tarasevitch et al [38], le groupe $-NH_2$ s'accroche au métal par l'intermédiaire de l'eau fixée sur le métal.



D'autre part l'aniline, qui est une base faible, peut directement se coordonner au cation métallique, dans ce type d'association l'azote du groupement (NH_2) donne sa paire d'électron au cation qui joue le rôle d'un acide de Lewis [39].



D'après Tanaka et al [40], le groupe (-NH₂) s'accroche par l'intermédiaire de cation échangeable et de l'oxygène appartenant aux groupes hydroxyles existant sur la surface de la montmorillonite. Ainsi nous avons :



L'aniline et ses dérivées peuvent également former des oligomères ou polymères sur la surface de la montmorillonite par des réactions de condensation. Ainsi l'activité catalytique de la montmorillonite est influencée par la nature du cation métallique échangeable [41].

2. Molécule contenant le groupe (-OH)

Le phénol et ses dérivés sont des produits de grande importance dans l'industrie de résines synthétiques, colorants, en pharmacie et en agrochimie. Les chlorophénols sont utilisés comme pesticides, leur toxicité est très élevée [42].

La sorption du phénol et de p-nitrophénol sur une montmorillonite saturée avec différents cations échangeables étudiée par Saltzman et al [43] par spectroscopie IR fait intervenir la propriété du phénol d'agir comme un donneur ou un accepteur de proton vis à vis de l'eau interfoliaire.

Ovadyahu et al [44] ont étudié l'adsorption du phénol sur différents types d'argiles : laponite, saponite, montmorillonite, beidilite et vermiculite par spectroscopie IR. Deux types d'association entre phénol, eau et les cations échangeables sont déduites.



la formation des configurations dépend de l'acidité des molécules d'eau de l'espace interfoliaire. Dans la laponite, saponite et la montmorillonite, l'eau se comporterait comme un acide fort et la configuration (A) est plus probable.

Les spectres de rayons X de la montmorillonite calcique chargée du 2,4-dichlorophénol [45] montre que la distance interfoliaire est d'environ 20 Å correspondant à quatre couches d'eau. L'argile ne montre pas une quelconque expansion, ceci est peut être du au fait que le dichlorophénol est adsorbé sur la surface externe du minéral.

3. *Molécule contenant le groupe (COOH)*

L'acide benzoïque (C₆H₅-COOH) est un inhibiteur réel de la croissance des microorganismes et est ajouté aux aliments, graisses comme conservateur. C'est un produit chimique très important dans l'industrie alimentaire et dans la fabrication de colorants, parfums synthétiques, plastiques et résines synthétiques et en pharmacie [46].

Yariv et al [47] ont étudié l'adsorption de l'acide benzoïque dans le CCl₄ par la montmorillonite saturée avec différents cations métalliques. L'étude a été faite par spectroscopie IR, les spectres obtenus montrent que l'acide est adsorbé presque entièrement sous sa forme moléculaire. De petites quantités de benzoates ont été détectées dans l'argile contenant le cation échangeable Li ou les cations di- et trivalents.

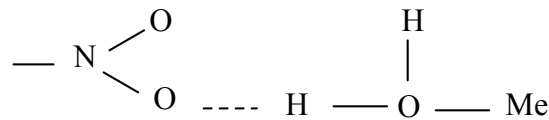
L'adsorption du p-aminobenzoïque par une montmorillonite sodique a été investie par Del Hoyo et al [48]. Les spectres IR indiquent que l'acide adsorbé remplace une quantité de l'eau interfoliaire et que le groupement amine est protoné dans l'espace interfoliaire.

4. Molécule contenant le groupe NO_2

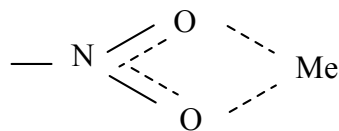
Les composés nitroaliphatiques sont d'excellents solvants mais leur principal usage est comme intermédiaire dans la synthèse d'autres composés organiques essentiellement les aminoalchools.

Les composés nitroaromatiques sont largement utilisés comme solvants, pesticides, explosifs et intermédiaires dans la synthèse des colorants. Beaucoup de ces composées et leurs produits de dégradation sont très toxiques [46].

Lors de l'adsorption des nitrobenzènes et leurs dérivés, le groupe NO_2 se coordonne soit à l'ion métallique avec eau intermédiaire [49].



- Soit une liaison directe avec le métal échangeable [50]



5. Molécule contenant le groupe (-CN)

Serratos et al [51] ont étudié l'adsorption du benzonitrile sur une montmorillonite saturée avec Ca^{2+} , Mg^{+2} et Ba^{+2} , ils ont conclu que dans les complexes d'hydratation les molécules d'eau lient le benzonitrile et le cation métallique. Après déshydratation une liaison de coordination est formée entre le cation métallique et l'azote du groupement nitrile.

L'adsorption de l'acrylonitrile ($\text{CH}_2 = \text{CH} \equiv \text{N}$) par la montmorillonite saturée avec des alcalins, alcalinoterreux et métaux de transition est investie par Sanchez et al [52]. L'analyse des spectres IR a mis en évidence des liaison hydrogène ceci confirme l'hypothèse que l'acrylonitrile est lié aux cations avec eau intermédiaire.

L'acétonitrile (CH_3CN) pénètre entre les feuillets de montmorillonite et se fixe verticalement, d'après Tarasevitch [53] on peut avoir deux couches et l'intervalle entre les feuillets peut atteindre 19.8 \AA .

Les molécules d'acétonitrile entourent les cations de valence (II) se trouvant sur la bentonite en formant des octaèdres déformés et on peut obtenir des complexes tel que $[\text{Me} (\text{CH}_3 \text{CN})_n]^{m+}$.

6. Molécule contenant le groupe (CO)

Les composés contenant le groupe (CO) tels que les aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters et amides se comportent d'une manière similaire lorsqu'ils sont adsorbés par la montmorillonite.

Le groupe CO peut se lier soit directement au cation métallique échangeable soit avec eau intermédiaire.

Les spectres IR des cétones adsorbées par une montmorillonite calcique ont été examinés par Tensmeyer et al [54] et par Hoffman et Brindley [55].

Ils ont montré que le 2,5-hexanedione et le 2, 5, 8-nonanetrione adsorbées en couche monomoléculaire à l'intérieur de l'espace interfoliaire sont similaires aux spectres de ces molécules en solutions ou à l'état solide. Ceci indique que les forces intermoléculaire mises en jeu sont de nature physiques. En effet une liaison hydrogène a été mise en évidence dans les spectres IR dans laquelle les groupements (C=O) acceptent des protons des molécules d'eau coordonnées aux cations échangeables.

7. Molécules contenant un hétéroatome

La pyridine est un noyau à 6 atomes contenant un atome d'azote. Elle est utilisée pour la synthèse en pharmacie [46].

Farmer et Mortland [56] ont étudié l'adsorption de la pyridine par la montmorillonite et la saponite saturées par différents cations. Ils ont montré qu'à l'intérieur de l'espace interfoliaire il y a formation de liaison hydrogène entre la pyridine et les molécules d'eau appartenant à la sphère d'hydratation des cations. L'adsorption de la pyridine a permis de déterminer l'acidité de Lewis/Bronsted de la montmorillonite saturée avec plusieurs cations à l'aide de spectre IR [57].

8. Formation de complexes π des composés aromatiques et les métaux de transition à l'intérieur de l'espace interfoliaire :

Une variété de molécules aromatiques telles que les arènes simples (exp. benzène, toluène, ou p-xylène) ou d'autres composés insaturés (exp. dioxines ou chloroéthènes) sont adsorbées dans l'espace interfoliaire des smectites saturées avec certain métaux de transition (exp. Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} ou Ru^{3+}) en formant des

complexes colorés. Les électrons π des molécules aromatiques ou insaturées et les orbitales d des cations métalliques seraient à l'origine de la formation des complexes colorés.

En plus de la formation du complexe π , le cation métallique de transition peut servir d'agent oxydant. La réaction redox dans laquelle l'électron est transféré de la molécule organique au cation métallique donne lieu à la formation d'un cation radical fortement coloré [58].

L'espèce organique oxydée peut rester comme radical, ou peut subir des réactions d'addition telles que dimérisation, déshydratation ou polymérisation [59].

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- CARACTERISATION DES BENTONITES :

Dans ce chapitre, nous donnerons les descriptions des méthodes que nous avons utilisées pour vérifier l'appartenance de nos échantillons à la famille des argiles bentonitiques et le dosage des solutions étudiées.

I – 1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Dans la pratique, la méthode la plus courante pour déterminer l'aire spécifique d'un solide est celle de Brunauer - Emmett et Teller (BET) [60], basée sur le phénomène d'adsorption - désorption physique du gaz sur le solide (généralement l'azote). Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume de l'azote nécessaire pour saturer une monocouche sur la surface du solide. Pour la détermination de la surface spécifique du solide, on utilise la transformée de l'équation de BET.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3-1)$$

Où

V : volume de gaz adsorbé de solide sous la pression P.

V_m : volume nécessaire pour former la monocouche.

C : constante BET, représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz (l'adsorbat).

P₀ : tension de vapeur de l'adsorbat.

P : pression à l'équilibre.

L'aire spécifique est donnée par la relation suivante :

$$A_s \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414} \quad (3-2)$$

avec :

$$\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2 \quad (\text{pour l'azote}), \quad N \text{ (le nombre d'Avogadro)} = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

Le tracé de la courbe relative à l'équation (3-1) se fait tels que :

$$V_m = \frac{1}{(y+x)} \quad \text{et} \quad C = \frac{(y+x)}{x}$$

$$X : \text{l'extrapolation à l'origine, } X = \frac{C-1}{V_m C}.$$

$$Y : \text{pente de la droite } \left(\frac{P}{V(P_0 - P)} \right) \text{ en fonction de } \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad Y = \frac{1}{V_m C}$$

Un appareil de type « MICROMERITICS- ACCUSORB 2100 E » a été utilisé pour la mesure des surfaces spécifiques.

I. 3. Diffraction aux rayons X « D.R.X »

Principe

Un faisceau de rayon X monochromatique tombant sur un cristal donne naissance à un faisceau réfléchi, de même longueur d'onde que le rayonnement incident. La diffraction des rayons réfléchis est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3-4)$$

où

d : distance interréticulaire entre deux plans d'une même famille.

θ : angle de diffraction

n : nombre entier appelé ordre de réflexion.

λ : longueur d'onde d'incidence.

Appareillage

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudres automatique de marque «PHILIPS », comprenant essentiellement un générateur haute tension PW 1730, un goniomètre vertical PW 1050 et une baie de mesure à microprocesseur PW 1710. l'ensemble est piloté par PC avec un logiciel d'exploitation Brucker- AXS.

Préparation des poudres

L'échantillon est broyé au mortier d'agate jusqu'à obtention d'une poudre fine qui est ensuite séchée. A ce stade, la poudre atteint une granulométrie moyenne de 10 à 50 μm . L'échantillon est ensuite aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

I – 4. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier « FT-IR »

elle permet de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X. le phénomène d'absorption dans le domaine de l'IR est lié aux vibrations de E_v , moléculaire. L'étude des spectres IR indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements tels que OH, Si-O, Si-O-M, M-O-H. la spectroscopie IR renseigne également sur les substitutions pouvant exister dans les échantillons.

principe

La spectrométrie IR est fondée sur le fait que certaines radiations électromagnétiques, peuvent mettre en état de vibration les molécules des composés chimiques. Les absorptions infrarouge (IR), sont exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}) [61].

La valeur de la fréquence de résonance et/ou celle de l'énergie absorbée, caractérise avec précision la nature de la molécule, car il n'existe pas deux substances ayant le même spectre infrarouge.

on utilise généralement, des appareils enregistreurs automatiques, traçant la courbe de l'énergie absorbée, en fonction des longueurs d'onde. La région infrarouge, correspond aux radiations comprises entre 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Mode opératoire

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre IR « NICOLET Magna IR 560 (ESP) ». la méthode de préparation consiste à broyer intimement 300 mg de bromure de potassium pur et sec avec 1 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide à température ambiante. On obtient, ainsi, une pastille solide transparente. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

II. ANALYSE DES SOLUTIONS

II- 1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie Uv-visible est l'étude de l'absorption ou l'émission d'un rayonnement UV-visible par des substances en solution. Cette absorption va provoquer des transitions électroniques, qui vont donner des bandes d'absorption à la base de l'analyse qualitative.

Les longueurs d'onde du visible sont comprises entre 400 et 800 nm , tandis que les longueurs d'onde de l'ultraviolet, sont comprises entre 200 et 400 nm .

Principe

Un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ donnée, traverse une solution à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante [61].

La loi de Beer Lambert s'exprime par la relation :

$$\text{Absorbance} = \text{densité optique} = \log I_0 / I = \varepsilon \cdot \lambda \cdot C$$

Où

λ : trajet optique exprimée en cm.

C : la concentration exprimée en g/l ou en mole/l.

ε : le coefficient d'absorption molaire en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette loi n'est vérifiée que pour les solutions diluées ($C \leq 10^{-4} \text{ M}$).

II – 2. Méthode analytique du dosage des amines

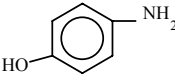
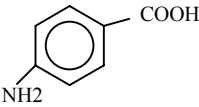
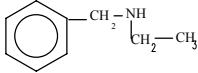
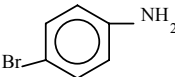
La technique générale, que nous avons retenue, est de doser les amines en solution aqueuse et d'en déduire les quantités adsorbées sur l'argile par différence dans les concentrations des solutions avant et après adsorption.

Les concentrations des solutions sont déterminées par spectrophotométrie ultraviolette à l'aide d'un spectrophotomètre de type « JASCO V-530 », les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique. des cuves en quartz et de trajet optique de 1 cm sont utilisées.

a- Choix des molécules organiques étudiées :

Nous avons examiné l'adsorption, sur les deux bentonites d'un certains nombre de polluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Les adsorbats utilisés sont des polluants définis comme prioritaires par l'EPA. Le choix de ces molécules a été, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés. Les caractéristiques des molécules étudiées sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : caractéristiques des molécules organiques

Molécule	Nom IUPAC	Formule chimique	Masse molaire	pKa
	4-aminophénol	C_6H_7NO	109.13	~ 11
	4-aminobenzoïque	$C_7H_7NO_2$	137.14	2.38
	N-ethylbenzylamine	$C_9H_{13}N$	135.21	9.64
	4-bromoaniline	C_6H_6NBr	172.03	3.86

b- Etalonnage des solutions

pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (abs), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration c .

Les résultats sont donnés dans les tableaux III.2 à III.5 et les figures III.1 à III.4. Dans le domaine de concentration envisagé, on constate que toutes les solutions obéissent à la loi de Beer Lambert.

Concentration (mg/l)	1	2	4	6	8	10
Absorbance ($\lambda = 280 \text{ nm}$)	0.0886	0.1936	0.3970	0.5904	0.7979	0.9835

Tableau III-2 : Etalonnage de l'acide 4-aminobenzoïque.

Concentration (mg/l)	1	5	10	15	20	25	30
Absorbance ($\lambda = 222 \text{ nm}$)	0.0386	0.301	0.491	0.620	0.812	1.023	1.278

Tableau III-3 : Etalonnage du 4-bromoaniline.

Concentration (g/l)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Absorbance ($\lambda = 256 \text{ nm}$)	0.1492	0.3021	0.4546	0.6083	0.7379

Tableau III-4 : Etalonnage du N-ethylbenzylamine.

Concentration (mg / l)	5	10	20	25	30
Absorbance ($\lambda = 272 \text{ m}$)	0.1379	0.2352	0.4266	0.5336	0.6522

Tableau III-5 : Etalonnage du 4-aminophénol.

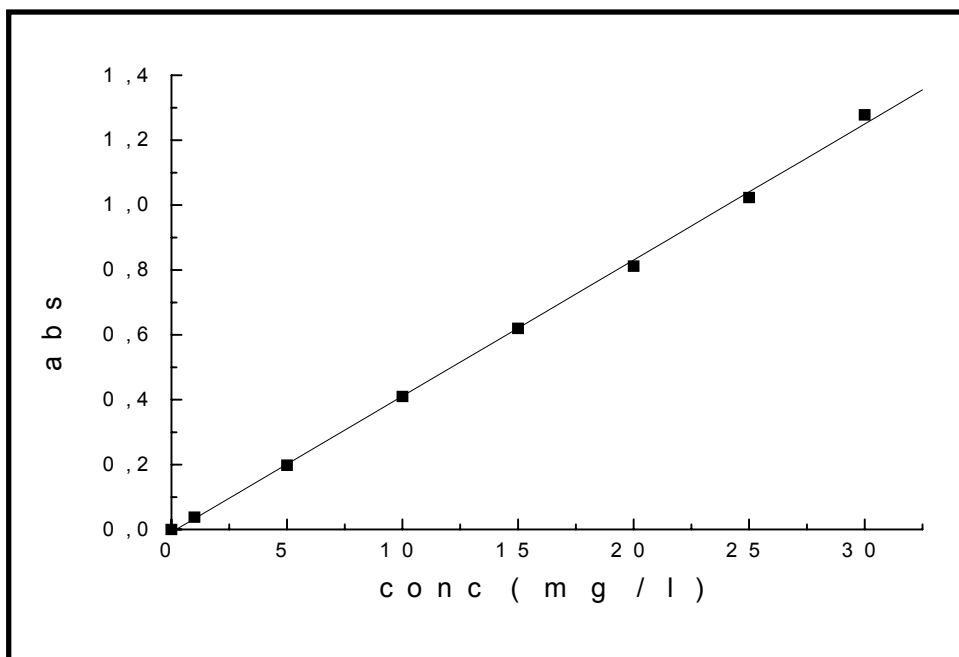


Figure III.1 : Droite d'étalonnage du 4-bromoaniline à 222 nm

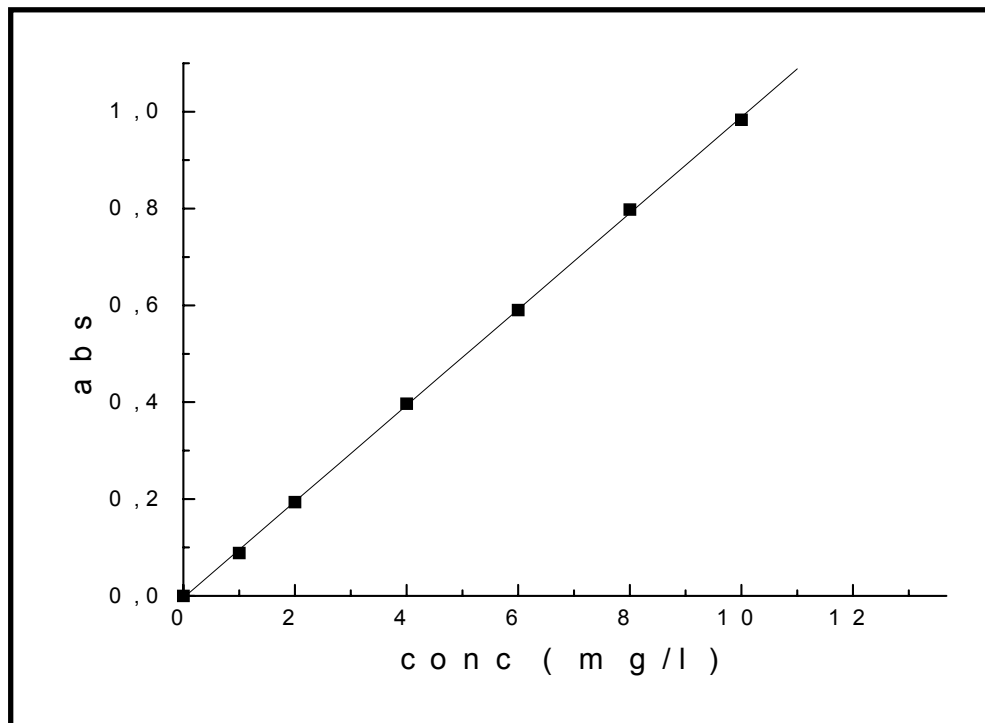


Figure III.2 : Droite d'étalonnage de l'acide 4-aminobenzoïque à 280 nm

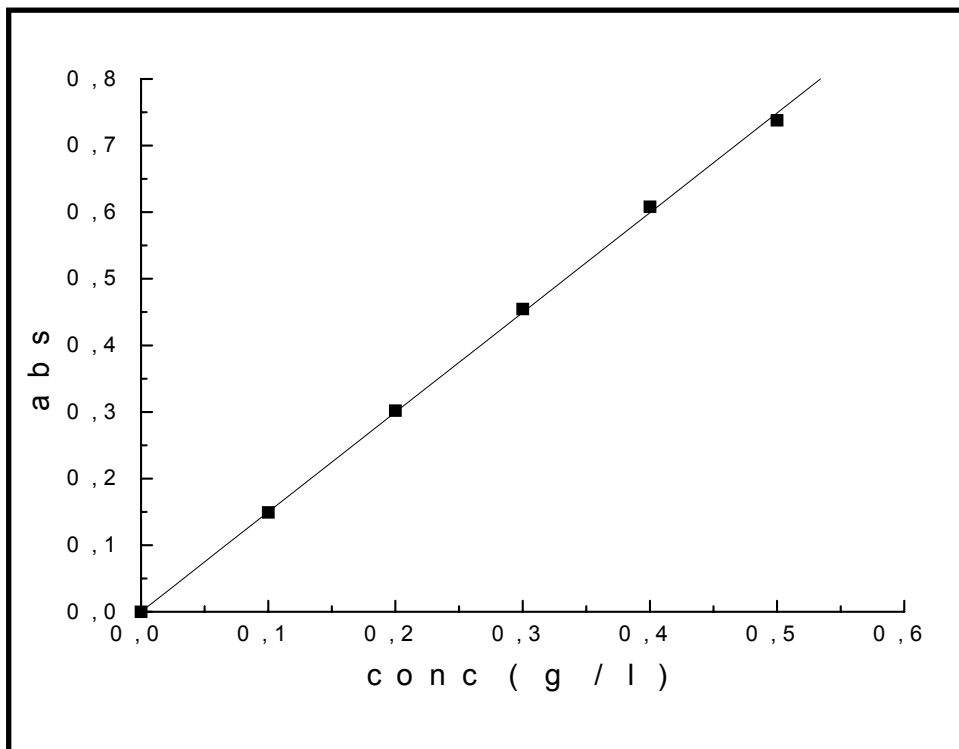


Figure III.3 : Droite d'étalonnage du N-ethylbenzylamine à 256 nm

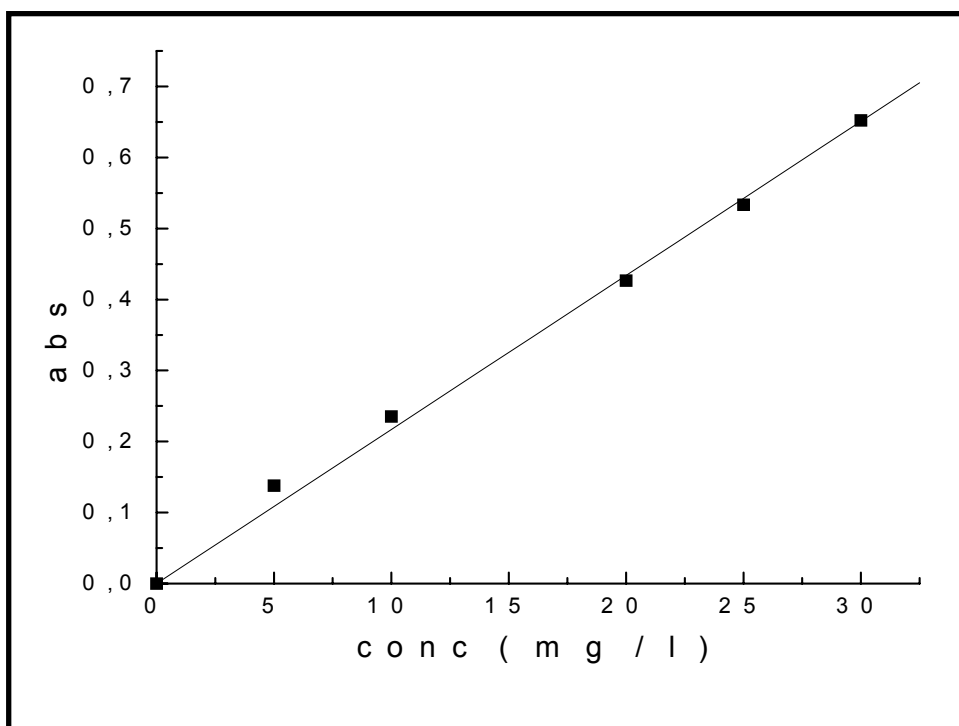


Figure III.4 : Droite d'étalonnage du 4-aminophénol à 272 nm

CHAPITRE 4

I. INTRODUCTION

Les argiles bentonitiques sont exploitées en Algérie depuis le début des années 1950 dans les régions de Maghnia et de Mostaganem. Les carrières de bentonite de Maghnia sont situées à environ 15 km au nord-est de la ville, dans l'ouest de l'Algérie.

Les gisements de bentonite d'Hamman Boughrara ont été exploités au moyen de plusieurs carrières, dont les plus importantes sont celles de Roussel, Bab, RM, Torba et DarEmbarek.

Après traitement, physique ou physique et chimique pour certaines utilisations, les produits traités sont commercialisés essentiellement pour les boues de forage, la fonderie et la charge industrielle.

La seule carrière qui est opérationnelle est celle de Roussel, dont la bentonite est utilisée pour la décoloration des huiles minérales et végétales, et comme bentonite de fonderie.

Les réserves géologiques globales de la carrière Roussel, actuellement en exploitation selon l'ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux) sont de 1.032.000 tonnes à la fin de l'année 2002.

Dans ce mémoire, nous avons utilisé une bentonite naturelle et une bentonite activée (terre décolorante) provenant de l'usine de Maghnia.

II- PROCESSUS ET EQUIPEMENTS DE TRAITEMENT DE LA BENTONITE :

Le processus de traitement de l'argile bentonitique pour la terre décolorante comprend les sections suivantes et qui sont représentées sur le schéma de la figure IV.1.

La matière première, une argile bentonitique, provient de la carrière Roussel à 1.5 km au nord du village de Hammam Bouhrara et à 15 km de l'unité de production. Le tout venant est transporté par camion à l'usine sur une distance de 16.5 km.

a- Préparation et activation :

Le tout venant est concassé à l'aide d'un concasseur à double cylindre pour l'obtention d'une granulométrie à la sortie à moins de 50 mm.

L'argile broyée est mise en cuves pour dilution dans de l'eau sous agitation (délitage) pour obtenir une pulpe à 1.34 gramme par litre de concentration argileuse.

La pulpe de délitage est récupérée dans une cuve tampon de transfert où elle sera agitée et homogénéisée avant d'être pompée vers des cuves d'activation.

L'activation est obtenue par l'action de l'acide sulfurique (H_2SO_4 à 99%) sur l'argile bentonitique en présence de vapeur d'eau à 90°C au bout de 8 à 12 heures d'activation.

b- Filtration :

La boue activée est transférée dans des cuves pour être lavée à l'eau et sous agitation. Ce lavage se fait en trois cycles successifs. Les boues de fond de cuve de lavage sont soutirées, puis empilées dans une cuve réservée à cet effet pour y être épaissies.

La boue épaissie est soutirée des cuves d'empilage pour être homogénéisée par agitation dans deux cuves tampons de transfert. La phase solide est séparée ensuite de la phase liquide par un ensemble de 7 rames de filtres presses sous une pression de 15 bars. En fin de cycle de pressage et de filtration, la terre décolorante est récupérée par décompression.

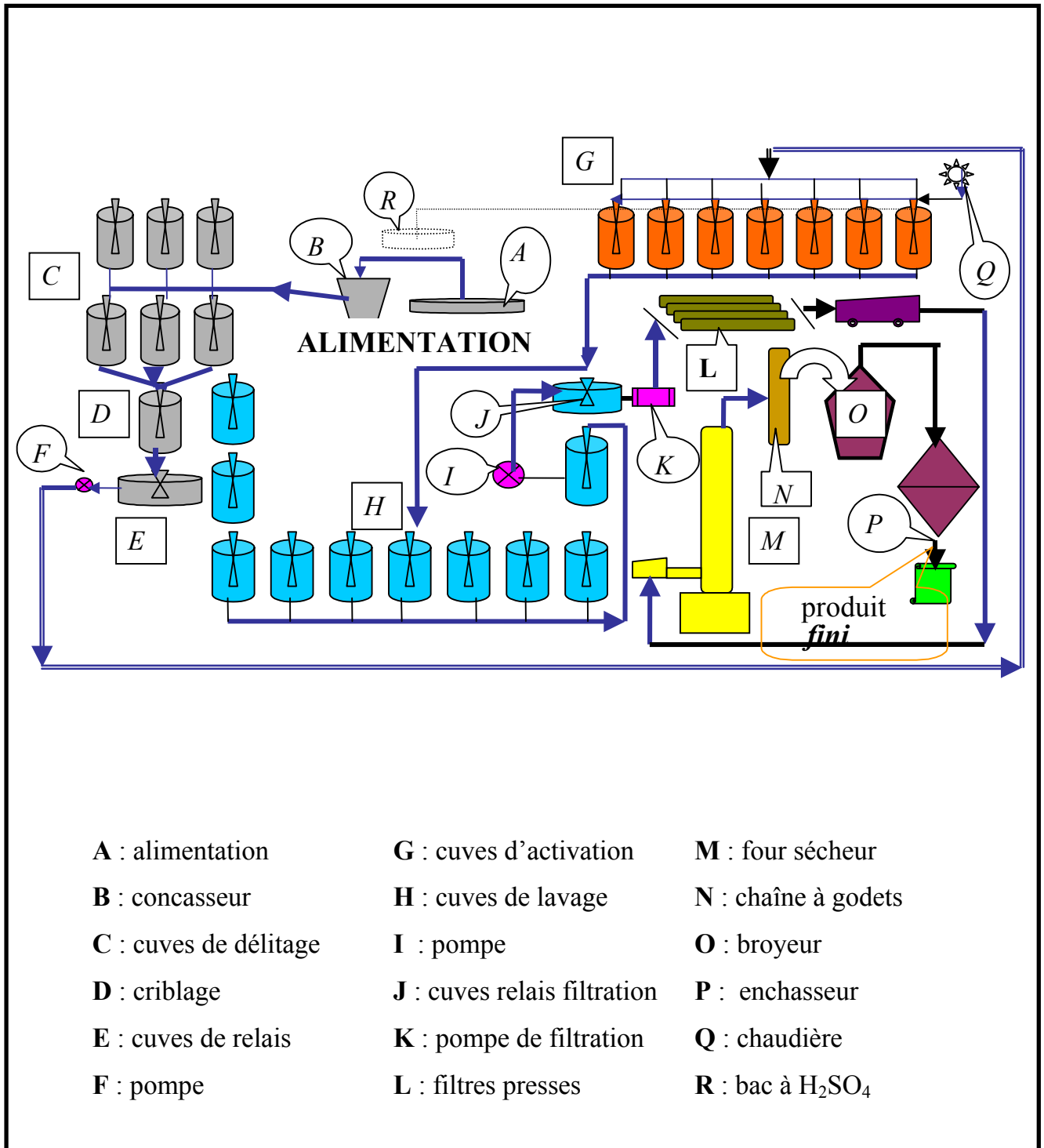


Figure IV. 1 : Schéma d'activation de la bentonite d'après l'ENOF.

c- Broyage et conditionnement :

Les gâteaux des filtres presses sont séchés dans un four rotatif jusqu'à 10% d'humidité maximum. Le produit séché est repris dans un broyeur pendulaire pour y être réduit en une poudre de $- 40 \mu$. Il est ensuite mis en silo puis conditionné dans des sacs pour la vente.

III. CARACTERISATION DES BENTONITES

Pour nous permettre de connaître la structure et la composition de la bentonite, nous avons soumis cette dernière à différentes techniques de caractérisation, à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie à transformée de Fourier FT-IR et l'analyse chimique.

III -1. Diffraction aux rayons X « D.R.X »

L'examen du diffractogramme de l'échantillon naturel, figure IV.2 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'illite. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de résidus feldspathiques, avec en plus des traces de calcite.

La bentonite traitée par l'acide révèle la disparition des impuretés minérales comme la calcite, le pic représentant l'illite disparaît également, figure IV.3, les pics du quartz et les résidus feldspathiques subsistent.

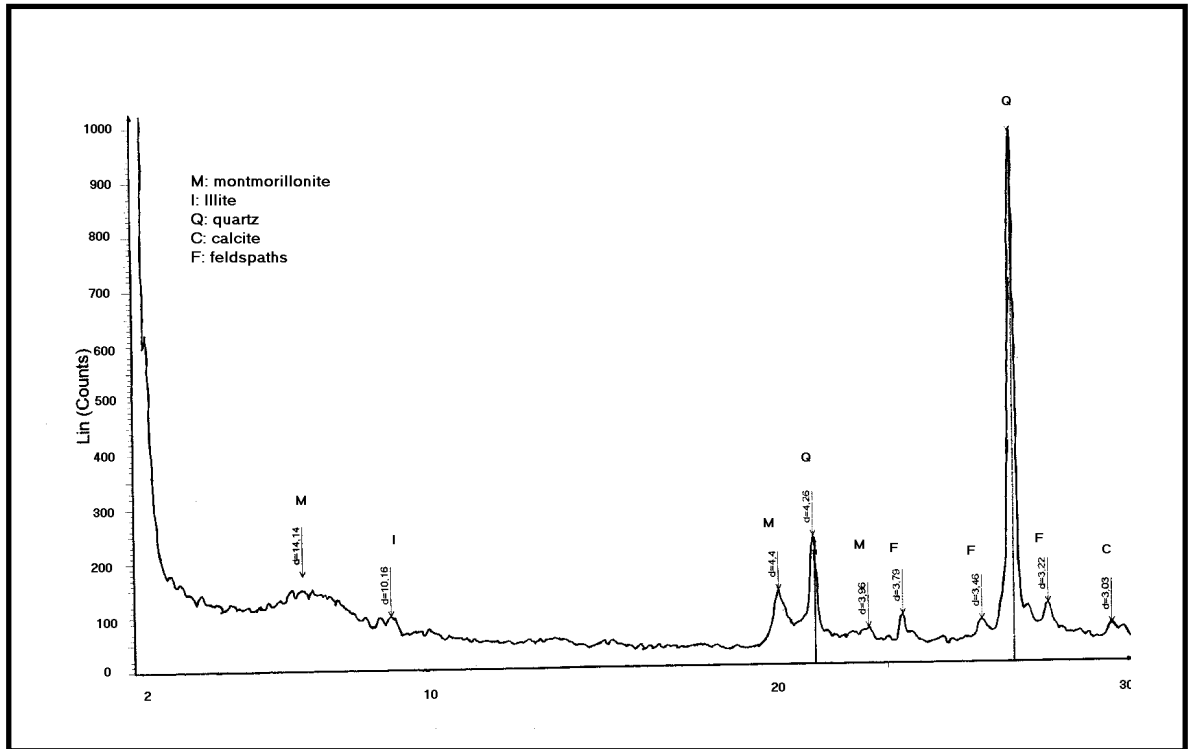


Figure IV. 2 : Diffractogramme de la bentonite naturelle.

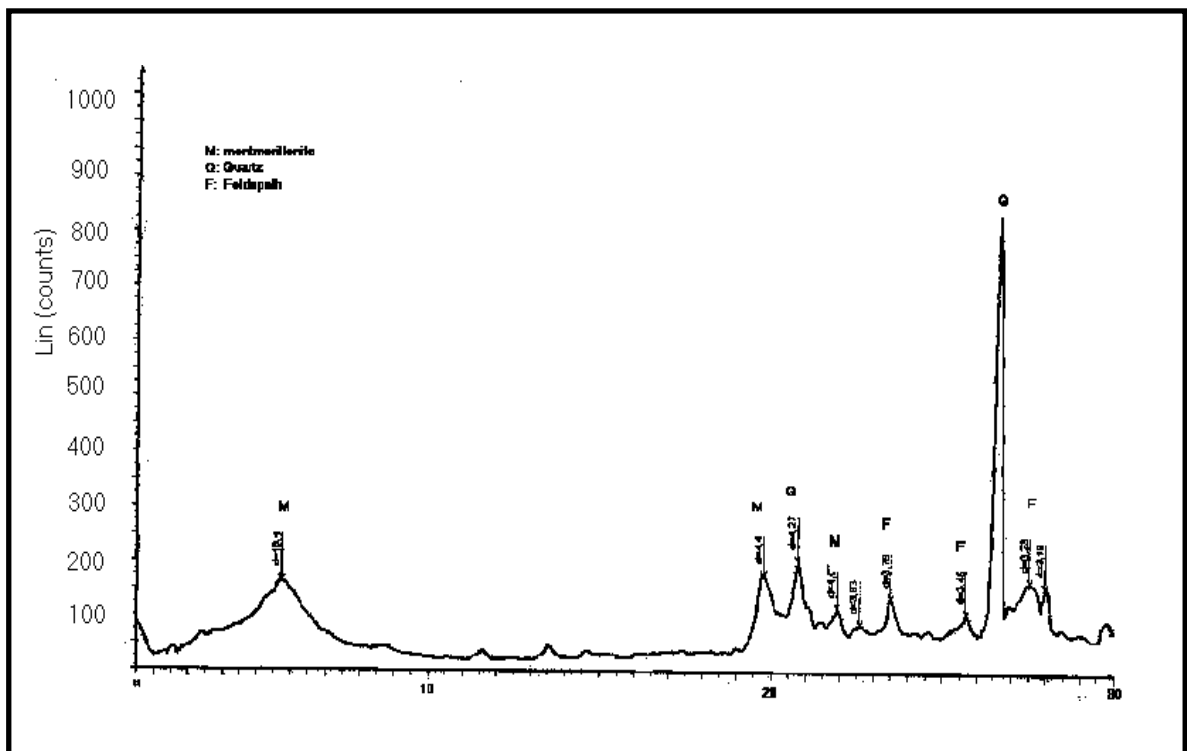


Figure IV. 3 : Diffractogramme de la bentonite traitée.

III - 2. Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier « FT-IR »

III-2.1. Bandes d'absorption caractérisant les impuretés cristallines :

Les bandes spécifiques de la calcite, caractérisée par les vibrations de valence et de déformation des carbonates CO_3^{2-} [63], apparaissant sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 875, et 730 cm^{-1} . ces derniers apparaissent à 2919 et 2839 cm^{-1} et sous forme d'épaulement vers 1800 cm^{-1} sur le spectre de l'argile naturelle, figure IV.4.

La silice libre cristallisée (quartz) dont la bande la plus intense se situe à 1080 cm^{-1} est difficilement mise en évidence, puisque masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000 cm^{-1}) beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre [64].

III-2.2. Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Les formules structurales des argiles font apparaître des liaisons de type Si-O, Si-O-M, M-O-H (M = Al, Mg, ou Fe) ainsi qu'un nombre de OH susceptibles de s'entourer de molécules d'eau.

liaison OH et H-OH

Les vibrations dues aux hydroxyles se définissent dans trois domaines :

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) [65].
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande à 3411 cm^{-1} .
- La bande à 1644 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

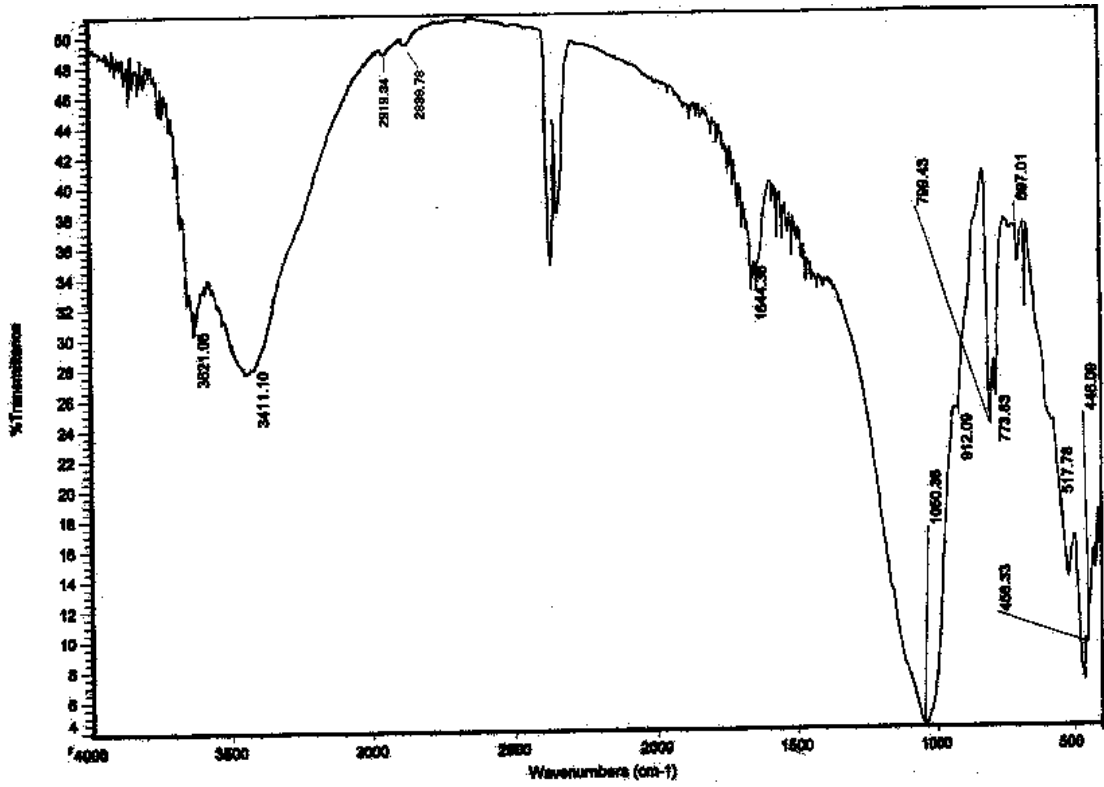


Figure IV. 4 : Spectre IR de la bentonite naturelle.

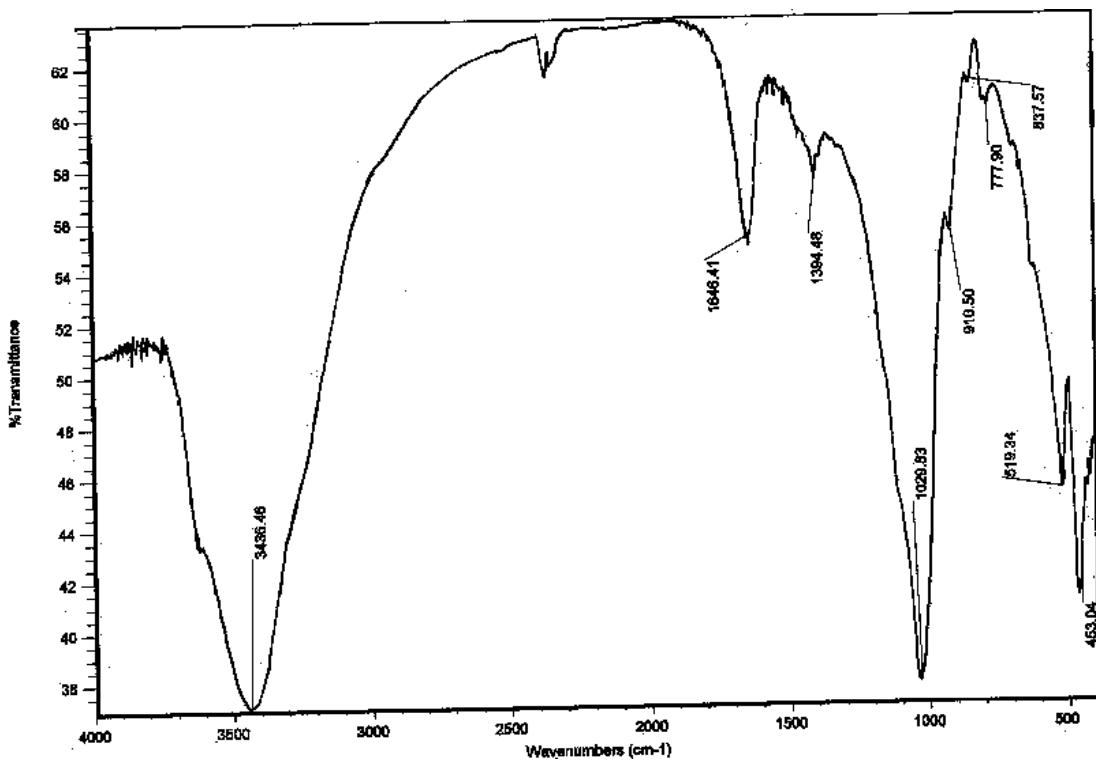


Figure IV. 5 : Spectre IR de la bentonite traitée.

Liaison M (VI) –OH

La position de la bande caractérisant cette liaison est fortement influencée par la nature du cation auquel est lié le groupe hydroxyle.

Dans les montmorillonites, les vibrations Al^{IV} -OH se manifestent par un pic à 920 cm^{-1} [66] qui est sous forme d'épaule à 912 cm^{-1} dans notre échantillon. Les vibrations de la liaison Mg-OH (confondues avec celle de Si-o) sont localisées à 515 cm^{-1} .

Liaison Si-O

Habituellement, dans les montmorillonites, la bande la plus intense correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O apparaît à 1100 cm^{-1} . cette bande est à 1050 cm^{-1} sur le spectre, le léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence, en sites tétraédriques, d'ions trivalents Al^{3+} substitués au silicium et d'ions ferriques en sites octaédriques [67]

liaison Si-O-M (VI) (M = Al, Mg)

dans les montmorillonites, les vibrations de valence de déformation Si-O-Al se manifestent par un pic à 520 cm^{-1} [68] que l'on retrouve dans notre échantillon à 517 cm^{-1} . des pics à $467,456, 446$ et 436 cm^{-1} sont observés aussi, ils seraient dus à la présence de magnésium en sites octaédriques.

L'activation acide conduit à un changement au niveau de l'intervalle $500-1000\text{ cm}^{-1}$, figure IV.5, il serait le résultat de l'augmentation de la teneur en silice. On constate, en outre, la disparition des bandes caractérisant la calcite.

L'action de l'acide est traduite d'autre part, par un changement de la bande d'absorption s'étalant dans le domaine $3200 - 3800\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations de valence des groupements hydroxyles de constitution.

Ce changement peut être attribué à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe [69]. Nous remarquons que la bande située à 3621 cm^{-1} . apparaît sous forme d'épaulement dans le spectre de la bentonite traitée.

III- 3. Surface spécifique par la méthode BET

Les surfaces spécifiques obtenues sont $51\text{ m}^2 / \text{g}$ pour la bentonite naturelle et $142\text{ m}^2 / \text{g}$ pour la bentonite traitée.

Nous remarquons que l'attaque acide des bentonites fait augmenter l'aire spécifique. Cet accroissement pourrait être expliqué par l'élimination des impuretés minérales et dissolution partielle d'ions se trouvant en sites octaédrique [70]. cela entraîne, en effet, un développement du volume poreux entre les feuillets externes.

III - 4. Analyse chimique

Dans l'analyse des argiles, le nombre des éléments essentiels est limité au silicium (Si), à l'aluminium (Al), au magnésium (Mg), au potassium (K) et au sodium (Na). les teneurs sont données sous forme de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O .

A ces oxydes s'ajoutent parfois TiO_2 , MnO , NiO et CoO .

L'analyse des bentonites a été effectuée au C.R.D. (Boumerdes) pour la filiale ENOF-BENTAL.

Tableau IV.1 : composition chimique des bentonites utilisées.

Composition chimique	Bentonite naturelle	Bentonite traitée
SiO ₂	58.89	60 - 70
Al ₂ O ₃	17.37	17- 20
Fe ₂ O ₃	3.32	1 - 3
CaO	1.06	0.5 - 1
MgO	3.37	2.5 - 4
Na ₂ O	1.32	1 - 2
K ₂ O	1.30	0 - 0.74

Nous remarquons, tableau IV.1, que les constituants prédominants de la bentonite sont la silice, l'alumine, les oxydes alcalins, l'oxyde de fer et de magnésium.

L'examen simultané des résultats de la composition chimique de la bentonite naturelle et activée, montre que le traitement des argiles par attaque à l'acide sulfurique entraîne une élimination partielle des métaux alcalins et alcalinoterreux, du fer et de l'aluminium.

En se basant sur l'hypothèse émise par Grim [71], on peut admettre que le départ partiel des ions est le résultat d'une simple réaction de substitution des cations en position octaédrique par les protons H⁺.

En se liant aux atomes d'oxygène des couches octaédriques, les ions hydrogène forment des hydroxyles, ce qui, par voie de conséquence, entraîne la libération des cations octaédriques et leur passage dans la solution, selon le même auteur.

Thomas et al [72] montrent également que l'interaction sorbant – acide se manifeste en partie par des transformations chimiques, avec élimination partielle des ions périphériques et des ions en site octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,...), qui mènent à l'obtention d'un sorbant – H comme le montre la figure IV.2.

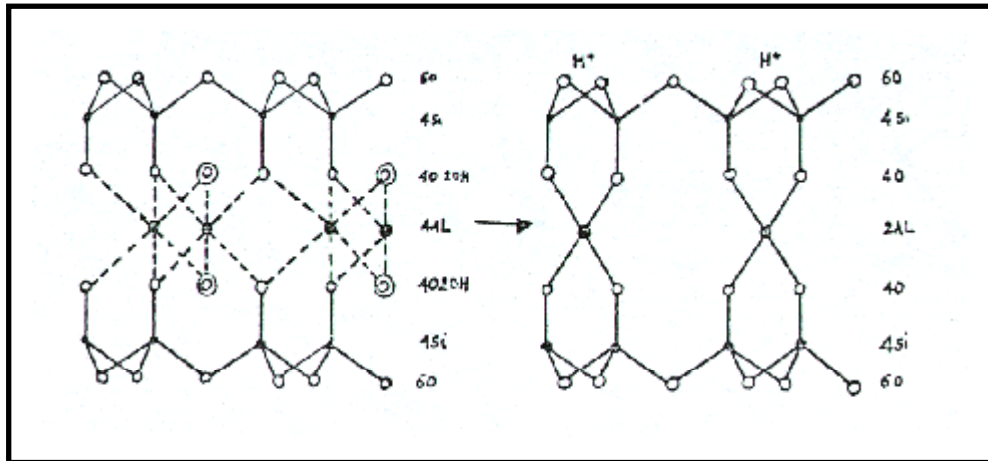


Figure IV.2 : Mécanisme d'activation des montmorillonites

Une attaque acide poussée nous conduirait à l'élimination totale de l'aluminium, et par conséquent à la formation de silice amorphe et la destruction de la structure de la montmorillonite [73].

III - 5. Mesure de pH

Le pH des suspensions argileuses a été déterminé par pH-métrie. En prenant 2 g d'argile pour un volume d'eau distillée de 100 ml, après agitation pendant 30 minutes. Le pH mesuré est de 11.5 pour la bentonite naturelle et de 5.5 pour la bentonite traitée.

Le pH basique obtenue pour la bentonite naturelle est dû à la présence des carbonates, des ions alcalins et alcalinoterreux. Par contre la valeur de pH obtenue pour la bentonite traitée indique l'élimination de la calcite et certains ions.

IV- CONCLUSION

Les caractéristiques types de la bentonite non traitée déterminées par les nombreuses méthodes physicochimiques montrent que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de :

- montmorillonite associée à l'illite,
- quartz, feldspath, calcite comme impuretés.

De plus, la bentonite non traitée est caractérisée par une faible surface spécifique, la caractérisation de la bentonite activée à l'acide sulfurique a montré une augmentation de la surface spécifique par l'élimination des impuretés et la dissolution partielle des ions constituant la bentonite.

CHAPITRE 5

ADSORPTION DES AMINES SUR LES BENTONITES

Dans ce chapitre, nous décrirons le mode opératoire pour l'adsorption sur les bentonites précédemment caractérisées, du 4-bromoaniline, du 4-aminophénol, du N-Ethylbenzylamine et de l'acide 4-aminobenzoïque.

Nous déterminerons en particulier le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (cinétique d'adsorption).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par les équations de Langmuir et de Freundlich.

Nous étudierons également l'influence de certains paramètres sur l'adsorption , tels que:

- le pH du milieu
- la température
- la quantité de l'adsorbant

I. Méthodologie expérimentale

I. 1 Cinétique d'adsorption

L'adsorption de chacune des molécules organiques étudiées est réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml. Une masse de 0.1 g d'adsorbant, à laquelle on ajoute un volume de 25 ml de solution de concentration constante : 200 mg/l, 40 mg/l, 30 mg/l et 10 mg/l pour le N-ethylbenzylamine, 4-aminophénol, 4-bromoaniline, l'acide aminobenzoïque respectivement. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à 24 heures d'agitation à l'aide d'un agitateur mécanique type « Janke, Kunkel Ika. Werk (KS 500) » avec une vitesse de 200 tours/ mn.

les solutions sont par la suite séparées du solide par centrifugation pendant 10 mn à une vitesse de 3500 tours/ mn à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich (EBA S), pour être analysées. Les adsorptions ont été réalisées, à température ambiante ($25 \pm 0.1^\circ \text{C}$).

I. 2 isotherme d'adsorption

les expériences de cette partie ont été réalisées selon le même protocole opératoire, mais en faisant varier la concentration initiales des solutions, les gammes de concentrations prises sont 100 à 1000 mg/l, 1 à 30 mg/l, 1 à 10 mg/l et 5 à 45 mg/l pour le N-ethylbenzylamine, 4-bromoaniline, acide 4-aminobenzoïque et le 4-aminophénol respectivement. les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ($25 \pm 0.1^\circ \text{C}$) et la durée de l'agitation est de 24 heures au bout de laquelle l'équilibre entre les différentes phases est déjà atteint selon les cinétique obtenues.

I. 3. EFFET DU PH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. L'étude de l'adsorption des différents solutés sur les argiles est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 10. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1 M ou de l'acide chlorhydrique (HCl) 0.1 M jusqu'à l'obtention de la valeur du pH désiré. Nous avons utilisé, à cet effet, un ph-mètre de marque «Cyber scan pH 500 ».

Toutes les expériences ont été exécutées à température ambiante ($25 \pm 0.1^\circ \text{C}$).

I. 4. Effet de la température

L'influence de la température, sur la cinétique d'adsorption des amines a été également étudiée. pour cela, nous avons utilisé un agitateur muni d'un bain thermostaté de marque « MEMMERT WB / OB 7-45 WBU45 » pour faire varier la température de 25 à 60° C.

I. 5. Influence de la quantité d'argile

Les adsorptions ont été réalisées à une concentration fixe et une masse variable de l'argile (0.1 à 2 g). Tous les essais ont été réalisés à température ambiante ($25 \pm 0.1^\circ \text{C}$).

II. Résultats et discussion :

II. 1. Cinétique d'adsorption

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes représentant le pourcentage d'élimination (%) en fonction du temps (t) .

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont représentées sur les figures V.1a et V.1b. L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones :

- la première partie des courbes révèle une adsorption rapide des molécules.
- La deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

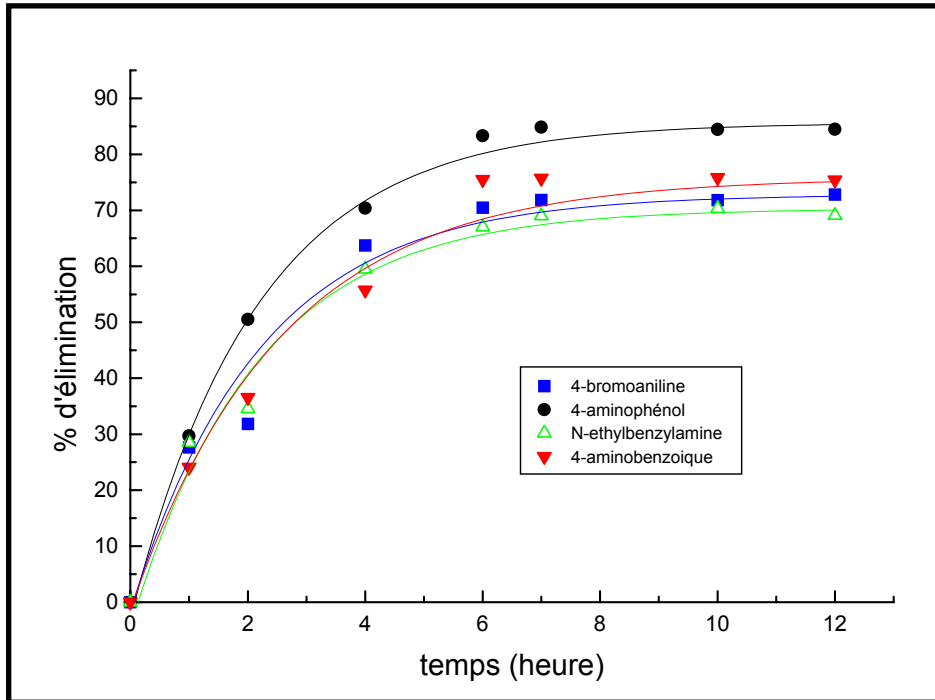


figure V.1.a : cinétique d'adsorption des molécules organiques sur la bentonite traitée.

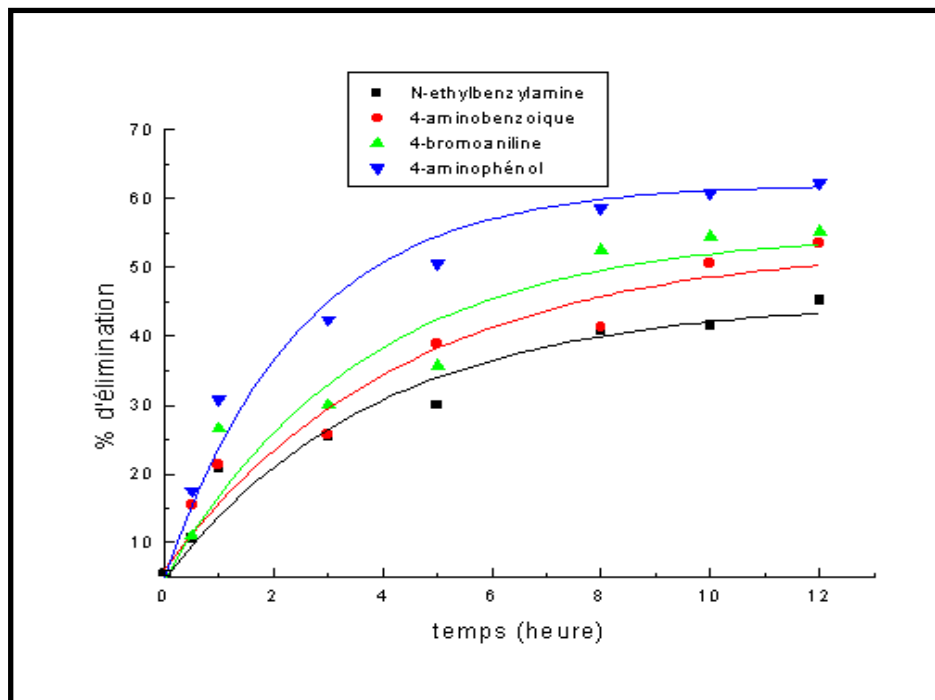


figure V.1.b : cinétique d'adsorption des molécules organiques sur la bentonite naturelle.

On observe une adsorption de l'ordre de 85%, pour le 4-aminophénol, 75 % pour l'acide 4-aminobenzoïque et 70 % pour le N-ethylbenzylamine et le 4-bromoaniline au bout de 6 heures pour la bentonite traitée [74,75].

Nous remarquons que pour la bentonite naturelle l'équilibre est atteint au bout de 8 à 10 heures de contact. Les taux d'élimination obtenus sont plus faibles, ainsi environ 45, 53, 55, 62 % ont été obtenus pour le N-ethylbenzylamine, l'acide 4-aminobenzoïque, le 4-bromoaniline, le 4-aminophénol respectivement

II. 1. A. Calcul des constantes de vitesse

A partir des résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques de fixation nous avons calculé les constantes de vitesse avec l'équation de cinétique du premier ordre de Lagregan [76] et l'équation de cinétique de deuxième ordre respectivement :

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - K t \quad (5-8)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + K t \quad (5-9)$$

Où:

q : quantité adsorbée au temps t (mmole/g).

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

C : concentration en solution au temps t

C_0 : concentration initiale (g/l).

K : constante de vitesse (heure⁻¹)

Les figures V.2a et V.2b montrent que les deux modèles (équations du 1^{er} et 2^{ème} ordre) se sont révélés satisfaisants pour décrire les résultats expérimentaux. Le tableau V.2 donne les constantes de vitesse obtenues par les deux équations.

Tableau V. 2 : constantes de vitesse données pour l'adsorption des amines sur la bentonite traitée.

Molécule	Cinétique de 1 ^{er} ordre	cinétique de 2 ^{ème} ordre
	k (h ⁻¹)	K (h ⁻¹)
N-ethylbenzylamine	0.5179	2.2259
4-aminophénol	0.4343	0.0151
4-aminobenzoïque	0.3432	0.0340
4-bromoaniline	0.1933	0.0057

la discrimination entre les deux modèles n'est pas évidente sur la base de nos valeurs expérimentales.

II. 1. b. Calcul des constantes de vitesse de diffusion

L'adsorption d'un soluté se produit principalement en trois étapes, intervenant dans la vitesse d'adsorption :

- Diffusion extragranulaire de matière (transfert de la phase liquide vers la surface des grains).
- Diffusion intragranulaire (migration à l'intérieur des pores).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

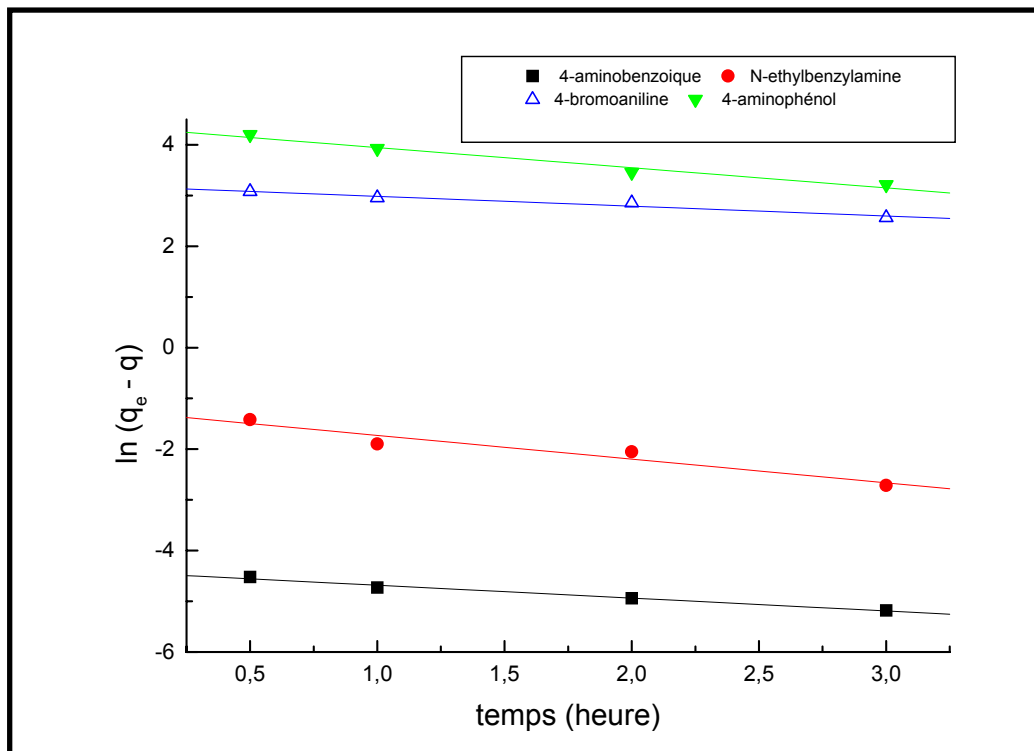


Figure V. 2.a : Cinétique du premier ordre.

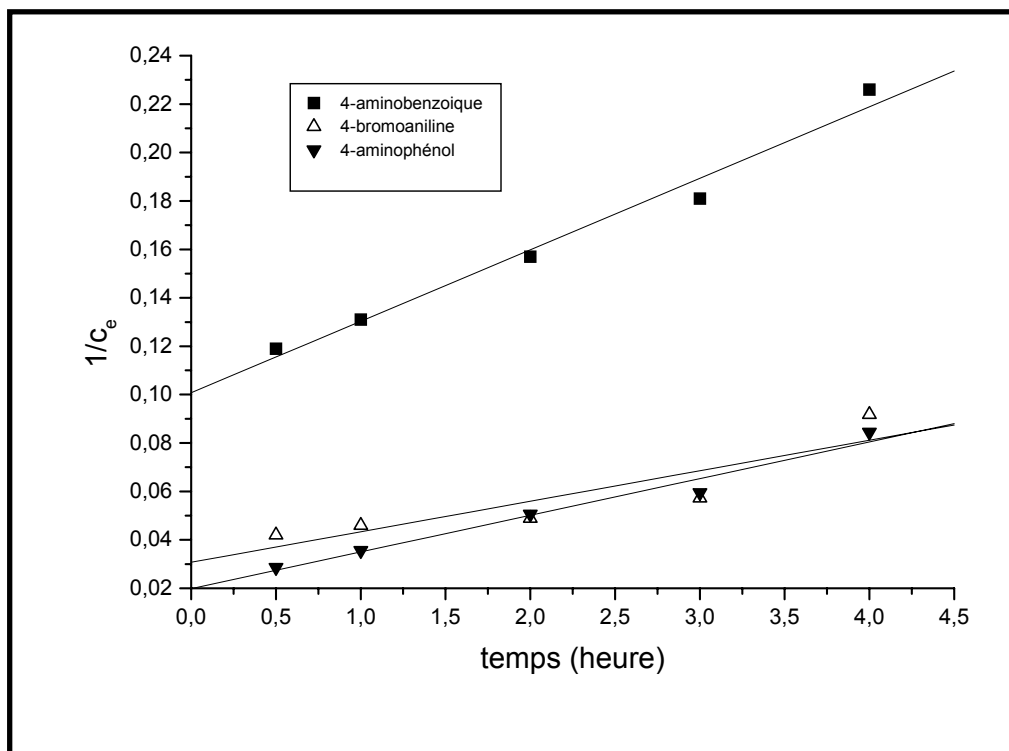


Figure V. 2.b : Cinétique de deuxième ordre.

Plusieurs auteurs [77-80] ont montré que les cinétiques d'adsorption sont essentiellement régies par le phénomène de diffusion. Et afin de montrer l'existence de la diffusion intraparticulaire nous avons utilisé l'équation proposée par Weber et Morris [80] :

$$q = K_d t^{0.5} \quad (5-10)$$

Où

K_d : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mmole.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$).

q : quantité adsorbée (mmole.g^{-1}).

En portant q en fonction de \sqrt{t} , figure V.3, nous déduisons les valeurs des constantes de vitesse de diffusion K_d . Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau V.3.

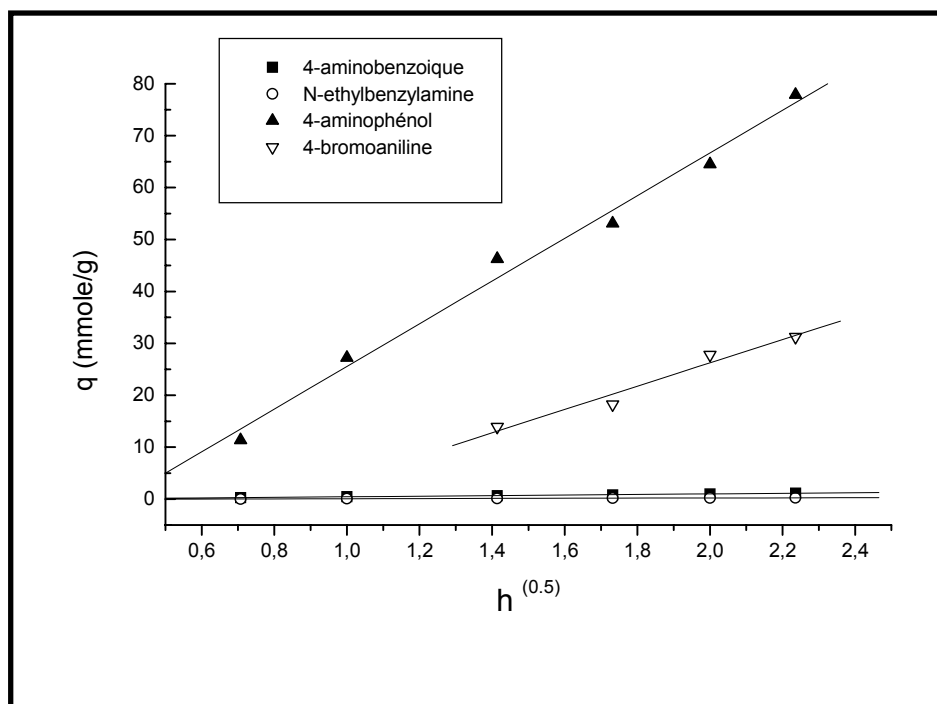


Figure V. 3 : Variation de la quantité adsorbée avec \sqrt{t} .

Tableau V.3 : Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire .

Molécule	K_d (mmole.g ⁻¹ .h ^{-0.5})
4-aminophénol	41.1065
4-bromoaniline	22.4398
4-aminobenzoïque	0.5876
N-ethylbenzylamine	0.1466

II. 2. Isotherme d'adsorption

En se ramenant aux grandeurs q et c définies comme suit :

C : concentration à l'équilibre

$$C = \frac{c_1}{M} \quad (\text{mole / l})$$

q : nombre de mole d'amines fixé par 1 g d'argile

$$q = \frac{c_2 V}{m M} \quad (\text{millimole / g})$$

Avec :

C : concentration à l'équilibre (mg / l)

C_2 : concentration de l'amine adsorbée (mg / l)

V : volume de solution mise en contact $25 \cdot 10^{-3}$ l

M : masse molaire de l'amine adsorbée

m : masse de l'argile en contact 0.1 g.

On tracera les isothermes d'adsorption en portant q en fonction de c .

Les isothermes d'adsorption sont représentées sur les figures V.2.a, b, c et d .

Les courbes représentant les isothermes d'adsorption sont du type ' S ' selon la classification de Gilles [82], elles se divisent en deux étapes :

- la première étape est caractérisée par une adsorption faible où la molécule est retenue probablement par les forces électrostatiques.
- la deuxième étape qui est caractérisée par une grande variation de l'adsorption montre que la matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions à la fois entre adsorbant – adsorbat et adsorbat – adsorbat (entre les molécules elles-mêmes).

Dans les quatre courbes, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier, peut indiquer une formation de multicouches ou une réorientation des molécules déjà adsorbées, dans le sens d'un serrement qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé.

Les isothermes de type S indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente.

Ainsi les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

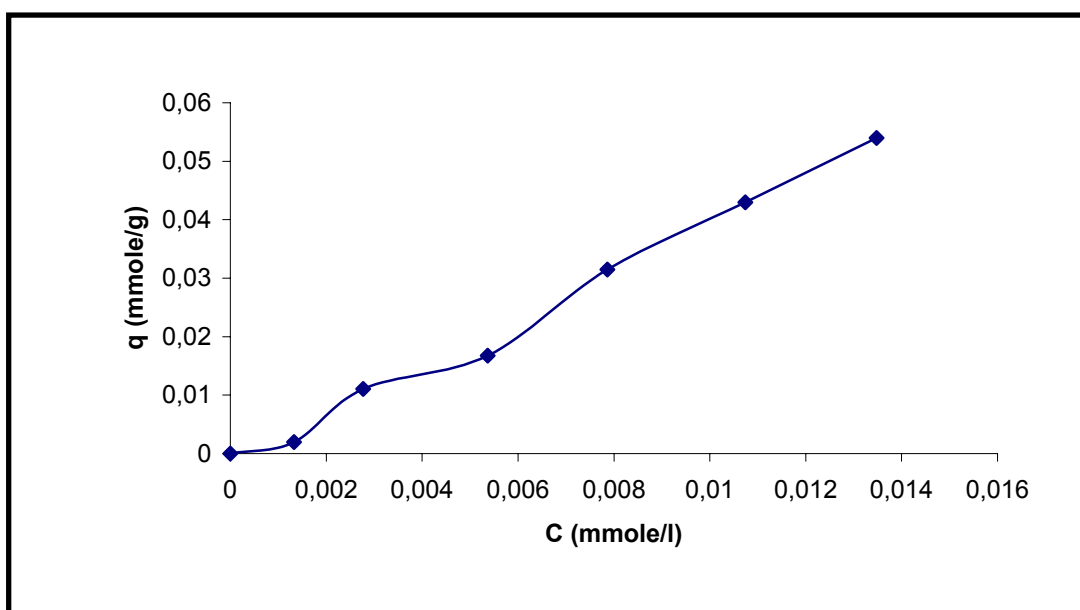


Figure V. 4.a : Isotherme du 4-aminobenzoïque sur la bentonite traitée

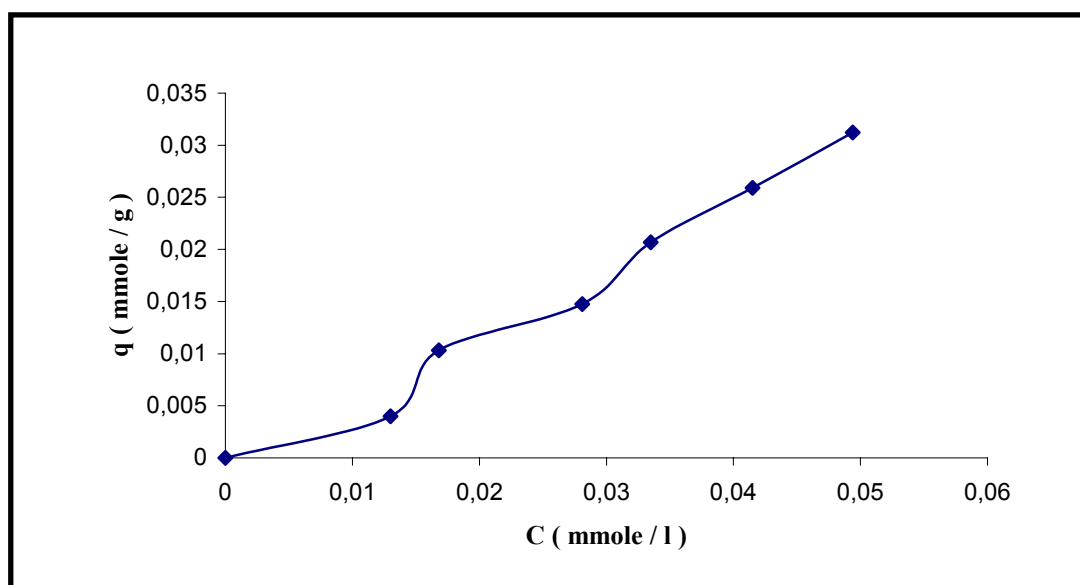


Figure V.4.b : Isotherme du 4-bromoaniline sur la bentonite traitée.

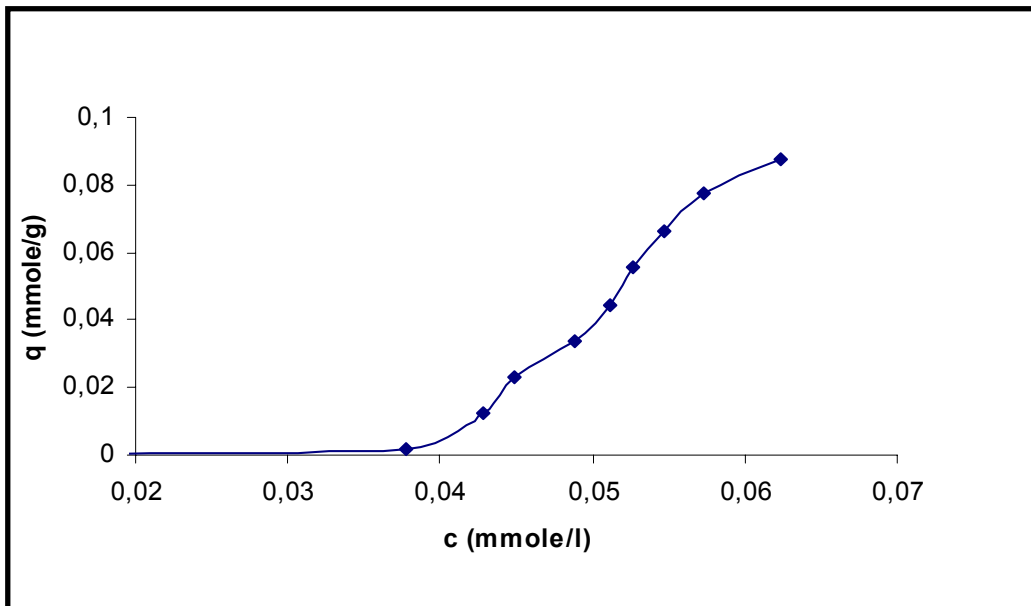


Figure V.4.c : Isotherme du 4-aminophénol sur la bentonite traitée.

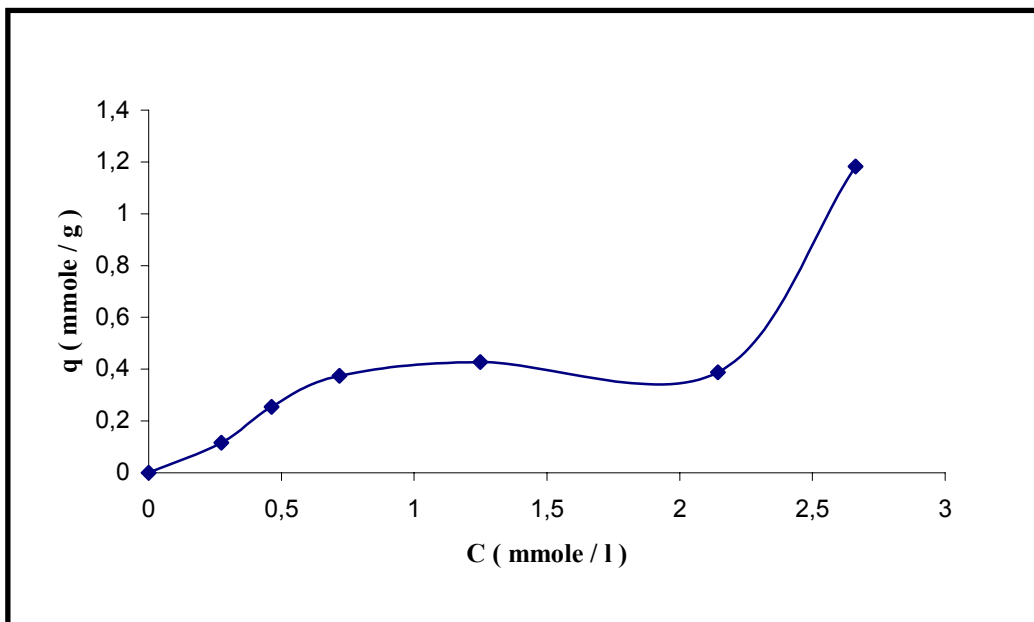


Figure V.4.d : Isotherme du N-ethylbenzylamine sur la bentonite traitée.

Ceci suggère que la bentonite devient encore plus hydrophobe lorsque les concentrations deviennent plus élevées [83].

narkis et al [84] ont montré que l'adsorption de surfactants était correctement décrite par une isotherme S dans le charbon actif et la montmorillonite. Le même comportement a été également observé par Weber et al [85] et Shea et al [86]

II. 2. a. application des modèles de Langmuir et de Freundlich :

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont tracées selon les équations linéaires de ces deux modèles :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (5-2)$$

$$\log Q_e = \log K + n \log C_e \quad (5-6)$$

Les figures V-3 et V-4 montrent que le Modèle de Freundlich décrit correctement les résultats expérimentaux obtenus, on obtient des droites avec des facteurs de corrélation satisfaisants.

Les résultats montrent, par contre, que l'équation de Langmuir n'est pas adaptée dans notre cas. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par bailey et al [87]. les valeurs des constantes de Freundlich sont regroupées dans le tableau V.2

Tableau V. 4 : Constantes de Freundlich

Molécule	n	k (l.g ⁻¹)
4-aminobenzoïque	0.7106	0.3594
N-ethylbenzylamine	0.9348	0.5776
4-bromoaniline	1.3944	1.4145
4-aminophénol	5.1423	199.16

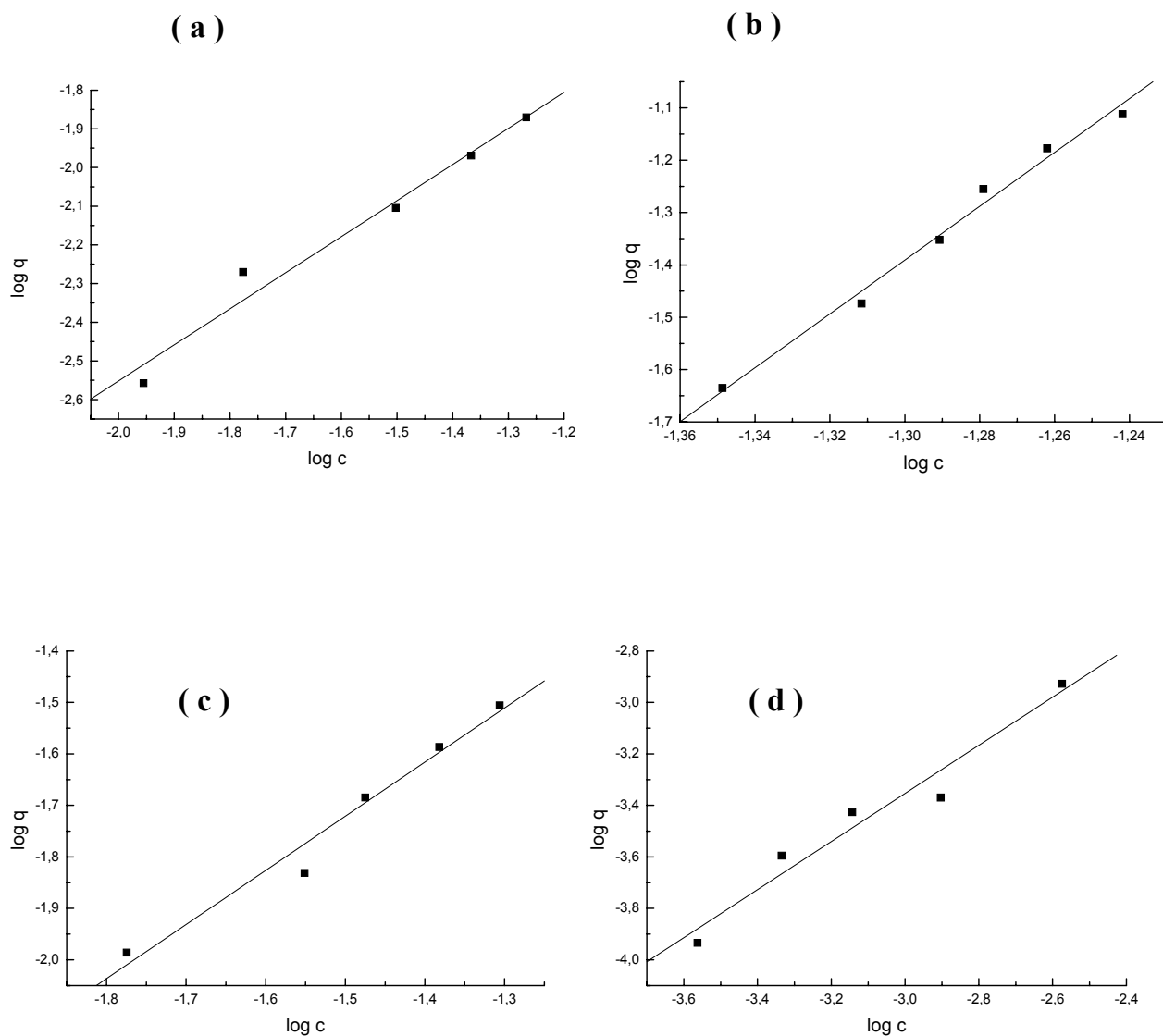


Figure V. 3 : Linéarisation de l'équation de Freundlich, a) acide 4-aminobenzoïque, b) 4-aminophénol, c) 4-bromoaniline, d) N-ethylbenzylamine

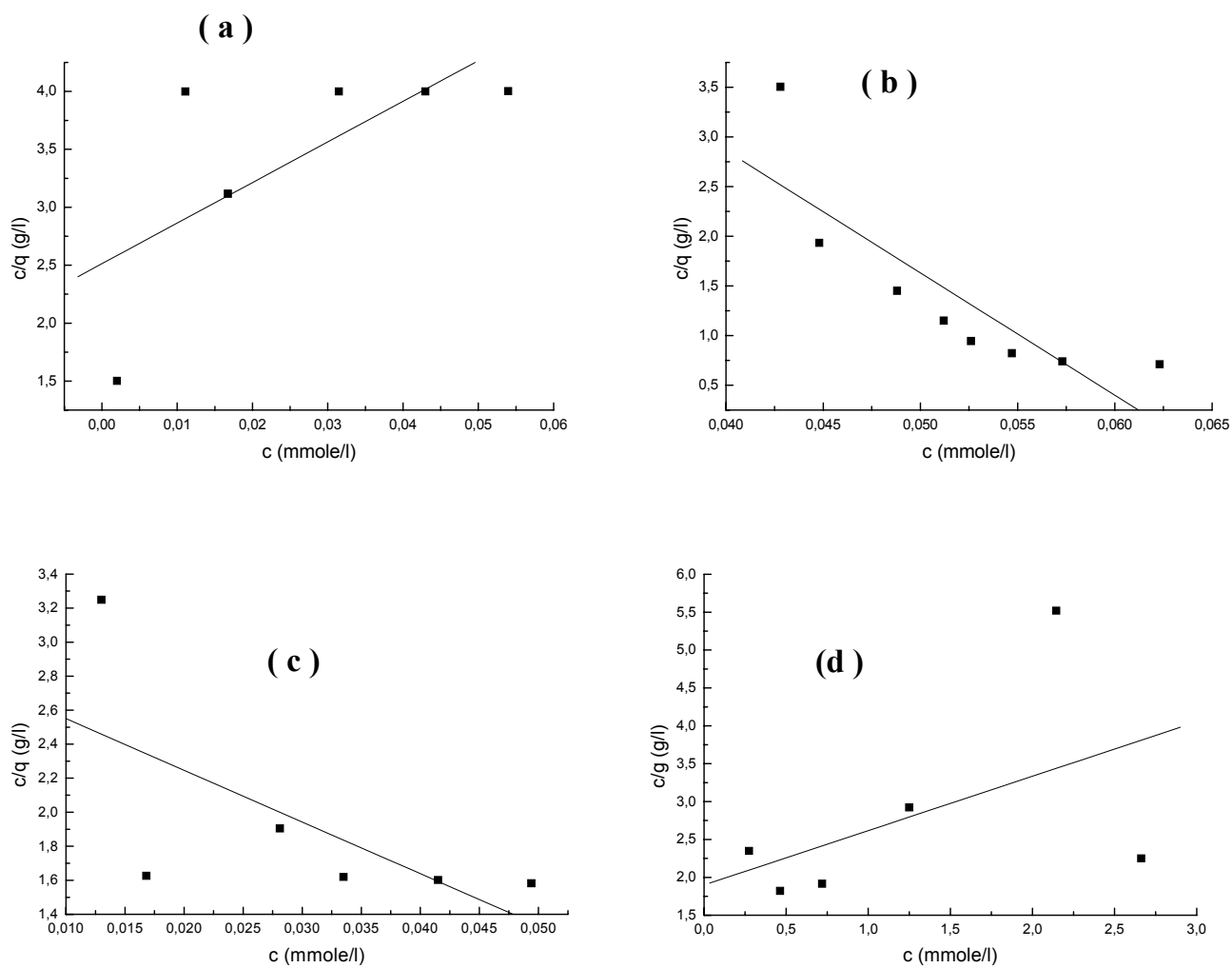


Figure V. 4 : Linéarisation de l'équation de Langmuir, a) acide aminobenzoïque, b) 4-aminophénol, c) 4-bromoaniline, d) N-ethylbenzylamine.

Les valeurs de n pour l'acide 4-aminobenzoïque et le N-éthylbenzylamine sont inférieures à un ($n < 1$), ceci indique une adsorption favorable [88].

Les valeurs du même paramètre sont supérieures à un ($n > 1$) pour le 4-bromoaniline et le 4-aminophénol, ceci suggère que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques [89].

Les valeurs de k indique une affinité plus prononcée pour le 4-aminophénol [90].

III. Facteurs influençant sur l'adsorption

l'élimination des composés organiques par des argiles dépend de plusieurs paramètres comme la concentration du soluté, le pH, la nature chimique des produits en présence et la température.

III. 1. Effet du pH

le pH influe sur le degré d'ionisation des molécules en solution. Ceci conduit, en effet, à des changements dans les quantités adsorbées.

la figure V.7, montre l'influence du pH sur l'adsorption des molécules étudiées dans ce travail. un maximum d'adsorption est obtenu aux environs de $\text{pH} = 2$ pour le 4-aminophénol, pour l'acide 4-aminobenzoïque le 4-bromoaniline et le N-éthylbenzylamine un maximum d'adsorption est obtenu dans le domaine de pH allant de 3 à 5.

Cependant pour les quatre molécules, on constate qu'aux valeurs de pH très acides ($\text{pH} < 2$), les quantités adsorbées diminuent.

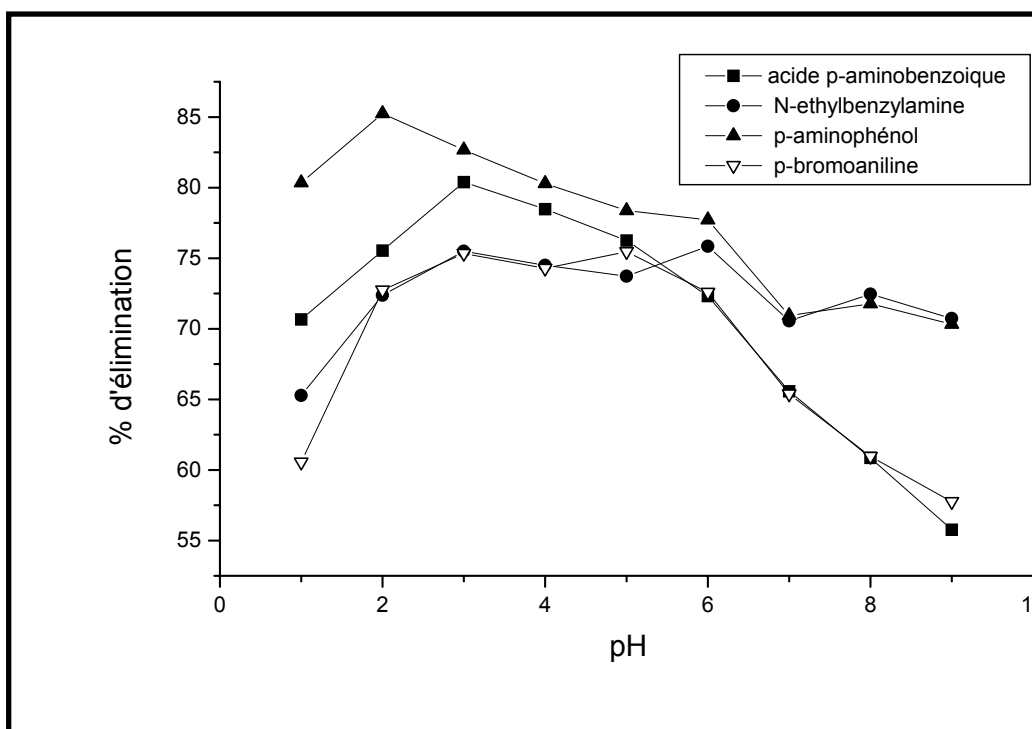


figure V. 7 : influence du pH sur l'adsorption sur la bentonite traitée.

En effet, lorsque le pH diminue, les molécules se protonnent, elles sont adsorbées sous forme cationique. Aux valeurs plus faibles de pH, les ions H^+ entrent en compétition dans l'adsorption.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [91,92]. Uribe et al [93] attribuent le faible taux d'adsorption obtenu pour le phénol et le 2-chlorophénol à pH élevé aux répulsions qui existeraient entre les ions phénolates et la surface chargée négativement des argiles organophiles. Dans une autre étude Aburi [94] suppose qu'à faible pH les interactions entre l'adsorbant et les molécules sont non polaires et les forces responsables de l'adsorption sont essentiellement de type van der waals.

On peut remarquer aussi que dans le cas du 4-bromoaniline et le 4-aminobenzoïque que le maximum est atteint au voisinage du pKa de ces dernières. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Weber [95,96].

Ceci n'est pas toujours vérifié, puisque dans le cas du 4-aminophénol et le N-ethylbenzylamine le maximum d'adsorption n'est pas atteint au voisinage du pka.

III. 2. Influence de la température

Les figures V.6a, V.6b, V.6c et V.6d montrent que la température n'a pas une influence importante sur les cinétiques d'adsorption, en effet, pour les différentes température les courbes de cinétiques ont la même allure. cependant on peut voir que lorsque la température augmente de 25 à 40° C, la capacité d'adsorption augmente légèrement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans des travaux antérieurs [97,98].

Gayle [99] suppose que ce phénomène serait dû à l'augmentation de la porosité et le volume total pores des adsorbants avec la température.

Cet effet peut être dû aussi au fait que l'accélération de la diffusion des molécules dans les pores et l'accroissement du nombre de sites actifs aux température élevées sont plus prononcé que l'affaiblissement des forces électrostatiques et les liaisons hydrogène [100].

cependant, aux températures supérieures à 40° C, il a été observé que l'adsorption des molécules diminue. Moreira et al [77] ont trouvé le même résultat, ils supposent dans leur étude que l'orientation des molécules dans la surface du solide pourrait dépendre de la température.

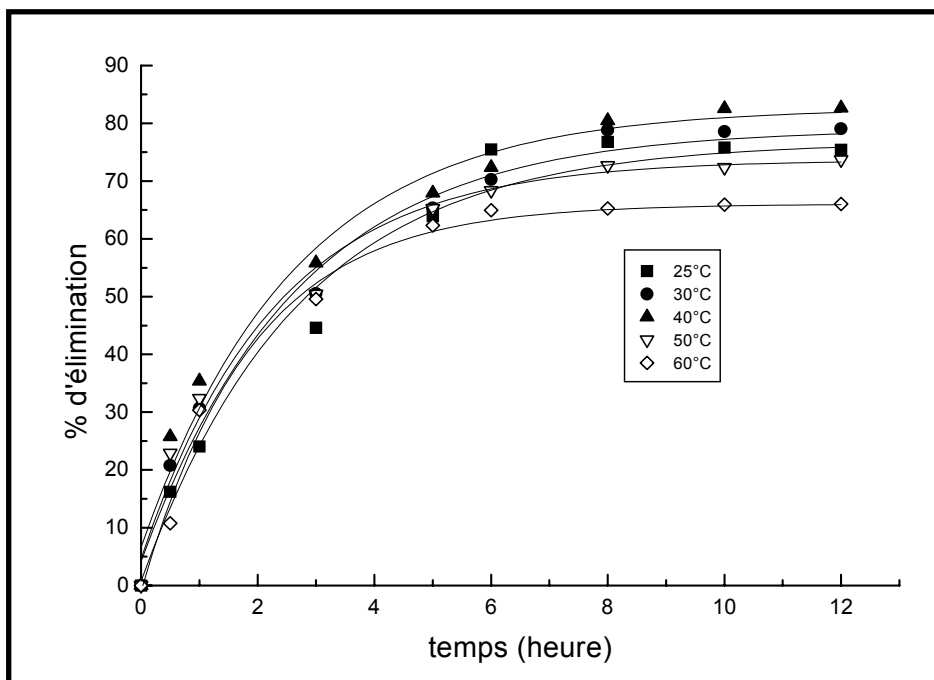


Figure V. 9.a : Effet de la température sur l'adsorption de l'acide 4-aminobenzoïque sur la bentonite traitée.

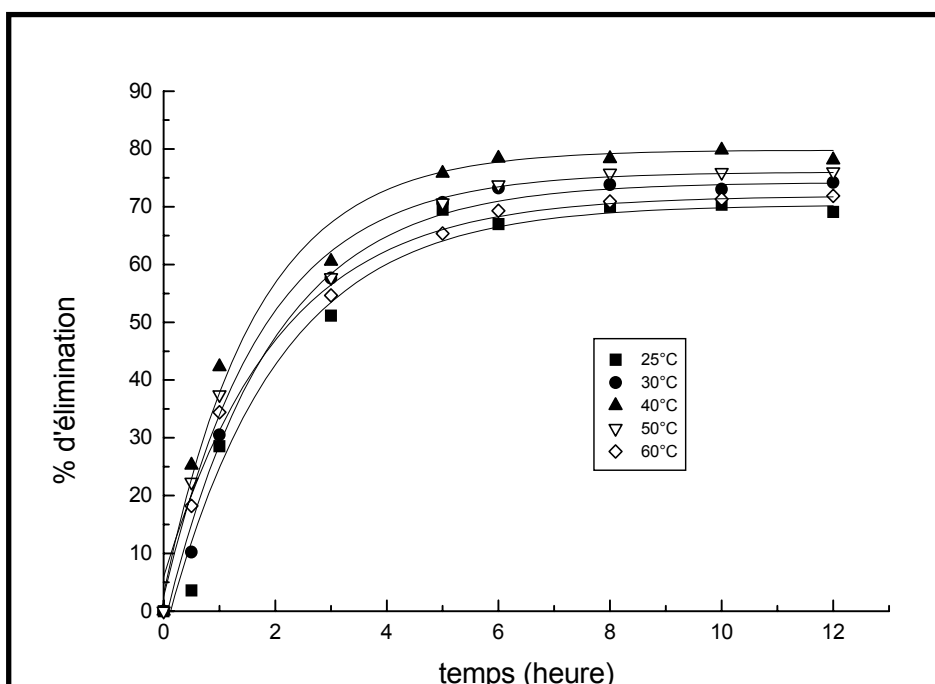


Figure V.9.b : Effet de la température sur l'adsorption du N-Ethylbenzylamine sur la bentonite traitée.

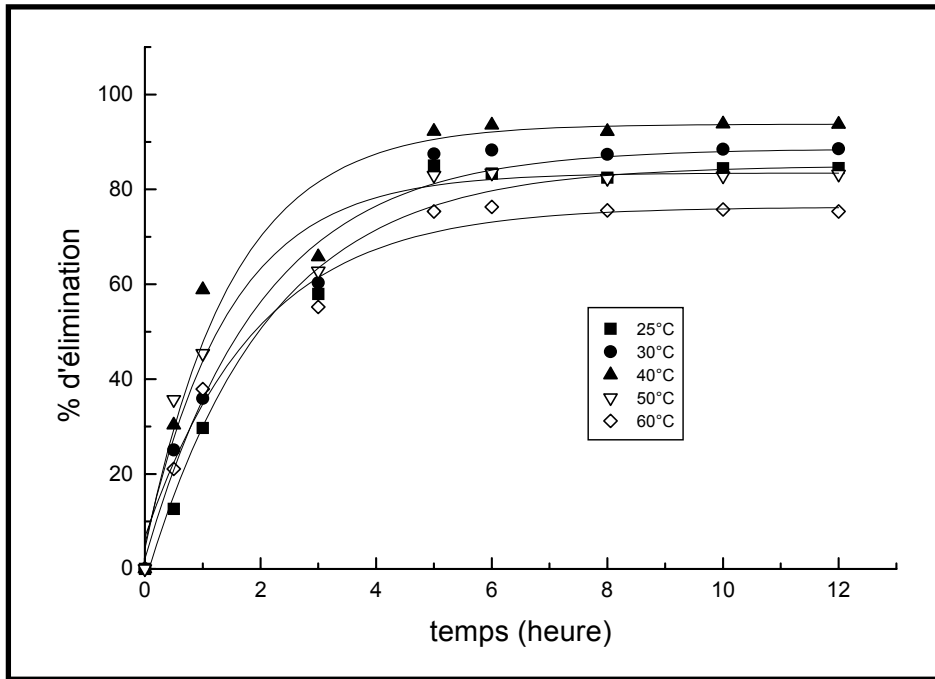


Figure V.9.c : Effet de la température sur l'adsorption du 4-aminophénol sur la bentonite traitée.

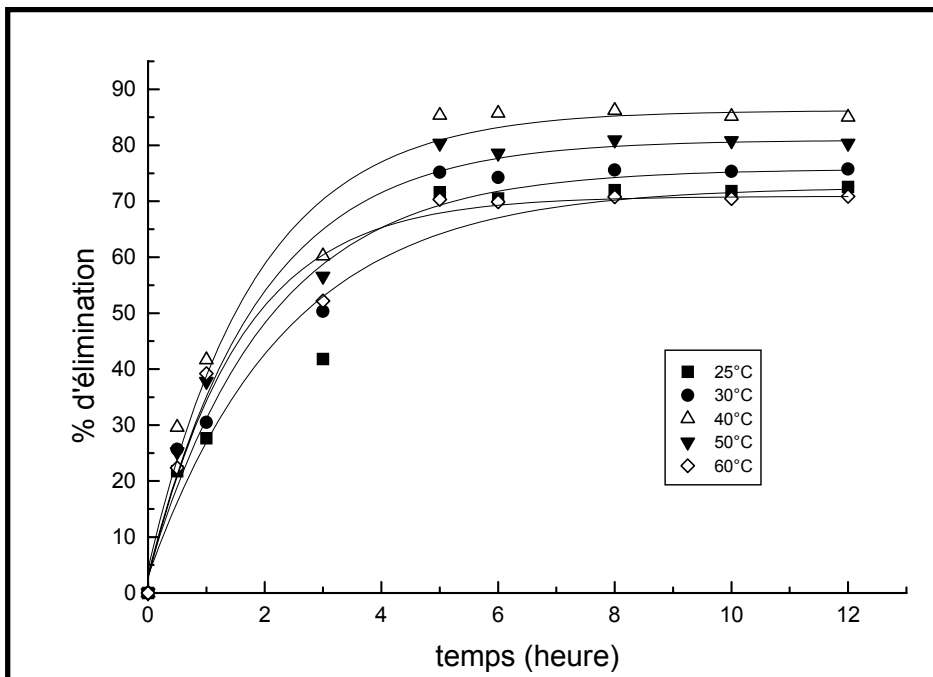


Figure V. 9.d : Effet de la température sur l'adsorption du 4-bromoaniline sur la bentonite traitée.

Toutefois, certaines études [92,101] , ont montré que la capacité d'adsorption diminue avec la température, ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption est un phénomène exothermique.

III. 3. Influence de la quantité d'adsorbant

Les courbes (figure V .8a et V.8b) donnant le % d'élimination en fonction de la masse d'argile introduite, montrent que la fixation des composés croît avec la quantité d'argile mise en jeu jusqu'à atteindre un palier caractéristique du transfert établi lors de l'interaction « argile-substrat ».

ce palier, qui correspond à une adsorption maximale s'étend entre 0.1 et 0.5 g pour la bentonite traitée. Les résultats font apparaître une élimination de 90 % pour le 4-aminophénol dans cette gamme. L'allure de la courbe montre, dans ce cas que l'augmentation de masse n'a pas d'influence, alors que pour les trois autres, l'augmentation de masse entraîne une élimination légèrement plus grande (90% d'élimination avec 0.5 g).

Par contre, pour l'argile naturelle nous notons un pourcentage allant de 60 à 75 % pour une quantité d'argile de 2 g.

Cette augmentation serait due à l'accroissement des sites actifs avec la masse d'argile. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [102,103].

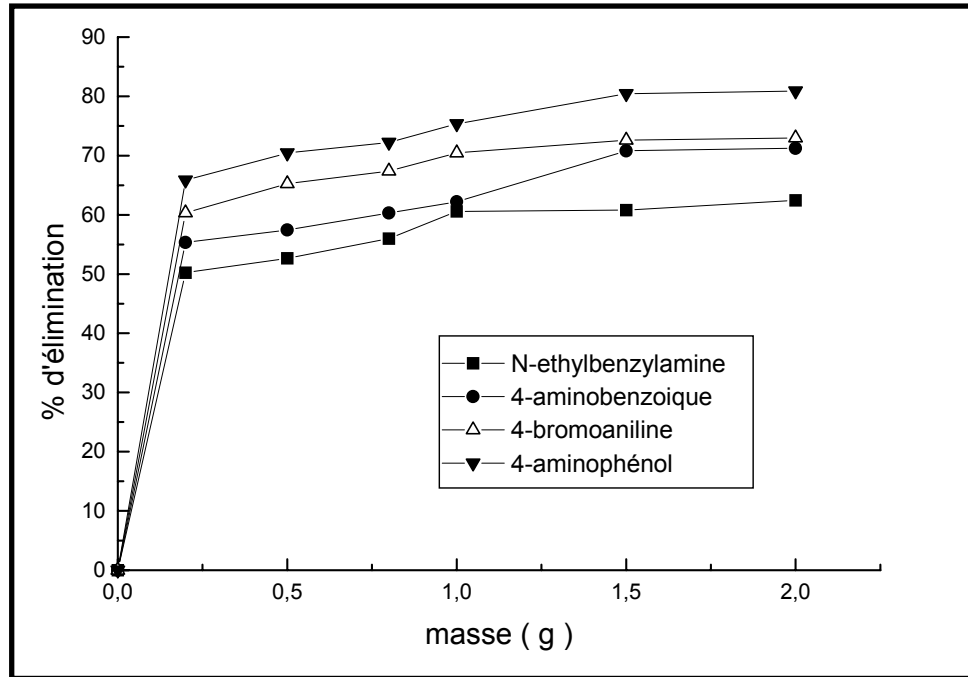


figure V. 8.a : effet de la masse sur le taux d'élimination sur la bentonite naturelle.

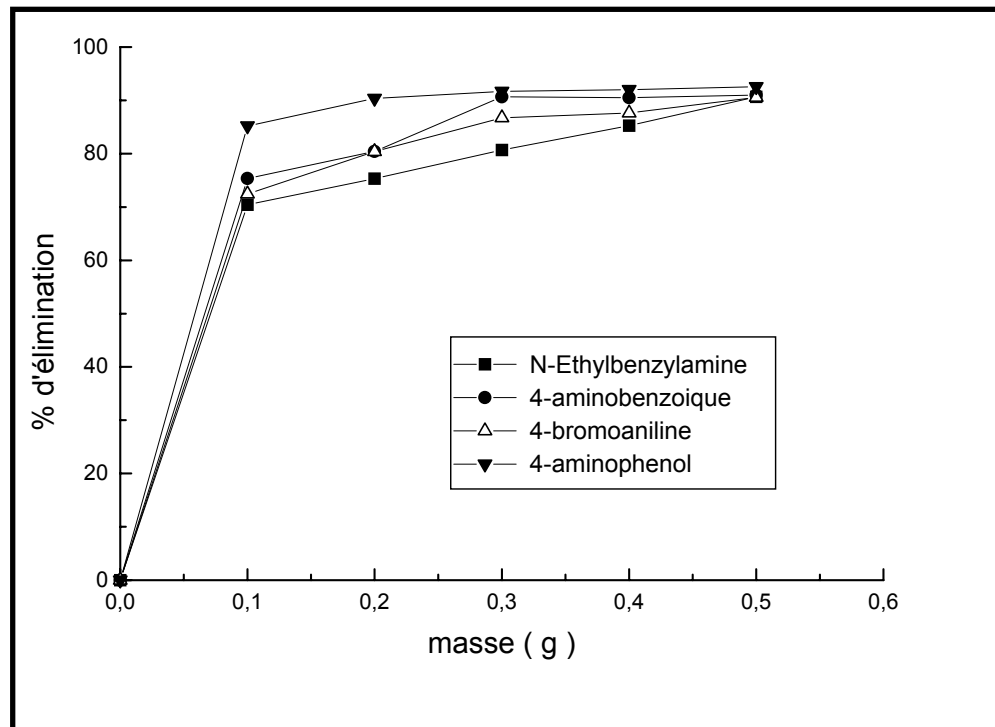


figure V.8.b : effet de la masse sur le taux d'élimination sur la bentonite traitée.

IV. CONCLUSION

Cette étude a permis d'examiner les possibilités d'élimination des amines aromatiques, par adsorption sur des argiles bentonitiques.

Les résultats montrent que la bentonite traitée possède une capacité d'adsorption plus forte que la bentonite naturelle.

L'élimination de ces composés dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration et la nature chimique des composés, la concentration du matériau, le pH et la température.

CONCLUSIN GENERALE

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, les possibilités de rétention de quelques composés organiques aromatiques azotés sur des supports argileux.

Les différentes analyses physicochimiques (D.R.X, FT-IR et analyse chimique) ont montré que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de montmorillonite associée à l'illite, avec le quartz, feldspath et calcite comme impuretés, de plus la bentonite non traitée est caractérisée par une faible surface spécifique. Ce qui provoque une diminution de ses applications industrielles,

La caractérisation de la bentonite traitée a montré que l'activation à l'acide sulfurique fait augmenter l'aire spécifique, ce qui, par conséquence, améliore son pouvoir adsorbant.

Cet effet, a été confirmé dans la partie application dans laquelle nous avons vu le comportement de la bentonite activée et la bentonite naturelle vis à vis de certains composés organiques susceptibles de polluer les eaux.

Les résultats préliminaires obtenus montrent clairement que la bentonite traitée a une plus forte capacité d'adsorption.

Les cinétiques obtenues indiquent que l'équilibre est atteint au bout de six heures avec des taux d'élimination de 85%, pour le 4-aminophénol, 75 % pour l'acide 4-aminobenzoïque et 70 % pour le N-ethylbenzylamine et le 4-bromoaniline.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type S selon la classification de Gilles, et le modèle de Freundlich décrit correctement les résultats expérimentaux.

L'étude de l'influence du pH a montré une efficacité maximale en milieu acide pour les quatre molécules.

L'effet de la température a montré une légère amélioration de la rétention des molécules en augmentant la température de 25 à 40° C, mais au delà de cette température la capacité d'adsorption diminuait.

Les résultats de ce travail montrent que les argiles bentonitiques constituent un moyen naturel de protection contre les déversements accidentels d'eaux usées contenant différents types de composés organiques en particulier des colorants, des pesticides, grâce à leur pouvoir adsorbant important. Il aurait été en effet intéressant de suivre au cours de ce travail le devenir des adsorbats et de définir de façon plus thermodynamiques les mécanismes d'adsorption des molécules organiques sur ces adsorbants.

Enfin, cette étude se voulait une contribution à l'étude du phénomène d'adsorption des amines aromatiques par des montmorillonites traitée à l'acide.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Emergency Planning and Community, right-to-know, Section 313, list of toxic chemicals, US Environment Protection Agency, office of Environmental Information, 2001.
- [2] : Pollution Inventory, England and Wales. The Environmental Agency, 2003.
- [3] : E. Schutz, K. Vaajasaari, A. Joutti et J. Ahtianen, *Ecotoxicol. Environm. Safety*, 52, p248, 2002.
- [4] : G. G. Cash, *Mutation Research*, 491, p.31, 2001.
- [5] : L. Fishbein, *Toxicol. Environm.. Chem. Rev.*, 3, p.145, 1980.
- [6] : J. P. Unsworth, R. D. Wauchope, A. W. Klein, E. Dorn, B. Zeeh, S. M. Yeh, M. Akerblom, K. D. Rake et B. Rubin, *Pure Appl. Chem.*, 71(7), p.1359, 1999.
- [7] : G. L. Baubhman et E. J. Webner, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.267, 1994.
- [8] : J. H. Weisburger, *Mutation Research*, 376, p.261, 1997.
- [9] : H. M. Pinheiro, E. Touraud et O. Thomas, *Dyes and Pigments*, 61, p.121, 2004.
- [10] : G.W. Brindley ; Min. Soc. Great Britich. Monograph, Londres, p.345, 1951.
- [11] : G. Brown, Min. Soc. Londre, 541, 1961.
- [12] : S. Caillere et S. Henin, «Minéralogie des argiles » Ed Masson et Cie. Paris, 1963
- [13] : G. Millot, « Géologie des argiles » Ed. Masson et Cie. Paris, 1954
- [14] : R. Stevens, *Geol. Surv. Bull.*, 101, p.950,1942.
- [15] : U. Hoffmann, K. Endel et D. Wilm, *Krist*, 80A, p.340,1933.
- [16] : E. Maegdefrau et U. Hofmann, *Zeits, Krist.*, 98A, p.299, 1937.
- [17] : C. E. Marshal, *Zeits.*, 91A, p.443, 1935.
- [18] : S. B. Hendricks, *J. Geol.*, 50, p.276, 1942.
- [19] : C.H.Edelman et J.C.L. Fajevee, *Zeit. Krist.*, 102A, p.276, 1940.
- [20] : I. Barshad, *Am. Mineral.*, 35, p.225, 1950.

- [21] : R. E. Grim, *J. Geol.*, 50(3), p.225, 1942.
- [22] : C. Bardon, Institut Français du Pétrole, Rapport I.F.P. n° 10 587, 301, p. 38, 1964.
- [23] : R. Pusch, H. Zwahr, R. Gerbert et J. Schomburg, *Appli. Clay Sci.*, 23(1-4), p.203, 2003.
- [24] : S. R. Bertolino et M. Fabra, *Appli. Clay Sci.*, 24(1-2), p.21, 2003.
- [25] : N. M. Nagy, J. Konya, *Appli. Clay Sci.*, 25, p.57, 2004.
- [26] : L. P. Meir, R. Nuesch, G. Kahr et F. T. Madsen, *Geo. Und Wassertechnologie*, 1, Jahrgang, Heft 4, p.1, 2002.
- [27] : W. Matthes, F. T. Madsen et G. Kahr, *Clays and Clay Minerals*, 47(5), p.617, 1999.
- [28] : Y. Izum et K. Urab, *Zeolite, Clay and Heteropolyacids in organic reactions*, Kodanska, Tokyo, 1992.
- [29] : S. Letaief, B. Casal. P. Aranda, M. A. Martin-Lueng et E. Ruiz-Hitzky, *Appli. Clay Sci.*, 22(6), p.263, 2003.
- [30] : R. Marchall, J. Barret et A. Maujean, *J. Intern. Sci. Vigne et du Vin*, 29(1), p.27, 1995.
- [31] : G. Lagaly, *Appli. Clay Sci.*, 18, p.205, 2001.
- [32] : M. I. Carretero, *Applied Clay Sci.*, 21, p.155, 2002.
- [33] : R. H. S. Robertson, *Volturna Press*, Hythe, Kent, 1986.
- [34] : D. Hradil, T. Grrygar, J. Hradilova et P. Bezdi, *Appli. Clay Sci.*, 22(5), p.223, 2003.
- [35] : P. R. Cheek, *Appli. Animal Nutrition: feeds and feeding* Macmillon publishing, New York, 1991.
- [36] : R. A. Mackenzie, *J. Australian Veterinary*, 68(4), p.146, 1991.
- [37] : G. Sposito, « the surface chemistry of soils », Oxford University Press, Oxford. Chapitre 3 et 4, 1984.
- [38] : Y. I. Tarasevitch et F. D. Ovtcharenko, « Adsorption sur les minéraux argileux », Kiev, p.329, 1975.

- [39] : S. Yariv, *Thermochim. Acta.*, 274, p.1, 1996.
- [40] : M. Tanaka et S. Odasawara, *J. Catalysis*, 25, p.111, 1972.
- [41] : M. W. Kowalska, J. Dale Ortego et A. Jezierski, *Applied Clay Sci.*, 18, p.233, 2001.
- [42] : Z. Gerstel, Y. Chen, U. Mingelgrin et B. Yaron, «Toxic chemicals in porous media», Springer Verlag. Berlin, 1989.
- [43] : S. Saltzman et S. Yariv, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, p.474, 1975.
- [44] : D. Ovadyahu, S. Yariv et I. Lapidés, *J. Thermal Analysis*, 51, p415, 1998.
- [45] : W. K. Backhaus, E. Klumpp, H. D. Narres et M. J. Schwuger, *J. Coll. Interface Sci.*, 242, p.6, 2001.
- [46] : S. Yariv et H. Cross, «Organo-clay complexes and interactions », Chapitre 8, Ed. Marcel Dekker. INC, 2001.
- [47] : S. Yariv, J. D. Russell et V. C. Farmer, *Isr. J. Chem.*, 4, p.201, 1966.
- [48] : C. Del Hoyo, V. Rives et M. A. Vincent, 13th Conf. Clay Miner. Petrog., *Acta Univ. Carolinae Geol.*, 38, p.163, 1994.
- [49] : S. A. Boyd, G. Cheng, B. J. Teppen et C. T. Johnston, *Environ. Sci. Technol.*, 35(4), p.4227, 2001.
- [50] : S. B. Haderlein, K. W. Weissmahr et R. P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.*, 30, p.612, 1996.
- [51] : J. M. Serratos, *Am. Miner.*, 53, p.1244, 1968.
- [52] : A. Sanchez, A. Hidalgo et J. M. Serratos, *Proc. Int. Clay Conf. Madrid*, 2, p.339, 1972.
- [53] : Y. I. Tarasevitch et F. D. Ovtchareko, *Revue Chimique d'Ukraine*, 37, p.895, 1971.
- [54] : L. G. Tensmeyer, R. W. Hoffmann et G. W. Brindley, *J. Phys. Chem.*, Part III, 64, p.1655, 1960..
- [55] : R. W. Hoffmann et G. W. Brindley, *J. Phys. Chem.*, Part IV, 65, p.443, 1961.
- [56] : V. C. Farmer et M. M. Mortland, *J. Phys. Chem.*, 69, p.683, 1965.
- [57] : B. R. G. Lelived, M. Kerkhoffs, F. A. Broersma, D. C. Koningsberger,

- J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, p.315, 1998.
- [58] : R. C. Zielke, T. J. Pinnavaia et M. M. Mortland, Soil. Sci. Soc. Am., Madison, WI, p.81, 1989.
- [59] : D. Walter, D. Saehr et R. Wey, Clay Miner., 25, p.343, 1990.
- [60] : S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, J. Am. Chem., 60, p.309, 1938.
- [61] : R. G. J. Miller « Laboratory methods in infrared spectroscopy », Ed. Heyden & Son LTD, 1972.
- [62] : G. Charlot « dosage absorptiométrique des éléments minéraux », Ed. Masson, 1978.
- [63] : J. M. Hunt, M. P. Wisherd et L. C. Bonham, Anal. Chem., 22, p.1478, 1950.
- [64] : J. P. Launer, Am. Miner., 37, p.764, 1952.
- [65] : V. C. Farmer, Mono. Miner. Soc. London, 4, p.331, 1974.
- [66] : R. Calvet, Ann. Agron., 14(1), p.31, 1963.
- [67] : V. Stubican et R. Roy, Am. Miner., 46(1-2), p.32, 1961.
- [68] : J. Madejova, J. Bujdak, S. Petit et P. Komadel, Clay Minerals, 35, p.7, 2001.
- [69] : Y. I. Tarasevich et F. d. Ovcharenko, « adsorption sur les minéraux argileux », Kiev, p.452, 1975.
- [70] : M. Boulariah, B. Hamdi et Z. Kessaissia, Séminaire sur Elaboration et Caractérisation des Matériaux, « ELACAM », Mostaganem, Juin 1996.
- [71] : R. Grim, « minéralogie des argiles », Trad. Rus., MIL, p.452, 1959.
- [72] : C. Thomas, Ind. Eng. Chem., 42(5), p.766, 1950.
- [73] : E. L. Foletto, C. Volzone et L. M. Porto, Braz. J. Chem. Eng., 20(2), p.139, 2003.
- [74] : O. Hocine, M. Boufatit et A. Khouider, 1^{er} Congrès de la Chimie de l'Interface, Mascara, 18-20 Avril 2004.
- [75] : O. Hocine, M. Boufatit et A. Khouider, EuroMed 2004-Desalination Strateggies in South Mediterranean Countries, Marrakech, Maroc, Mai 2004, acceptée.

- [76] : S. Lagergren, *J. Eur. Polymer*, 9, p.525, 1973.
- [77] : R. F. P. M. Moreira, J. L. Soares et A. E. Rodrigues, *Braz. J. Chem. Eng.*, 18(3), p.327, 2001.
- [78] : A. H. Gemeay, A. S. El-Sherbiny et A. B. Zaki, *J. Coll. Interface Sci.*, 245, p.116, 2002.
- [79] : M. Baudu, G. Guibaud, D. Raveau et P. LaFrance, *Water Qual. Res. J. Canada*, 36(4), p.631, 2001.
- [80] : D. S. Kim, *J. Hazardous Materials*, 106(1), p.67, 2004.
- [81] : W. J. Weber, J. C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div., ASCE*, 89(SA2), p.31, 1963.
- [82] : C. H. Gilles, T. H. McEvan, S. W. Nakhawa et D. J. J. Smith, *Chem. Soc.*, 3973, 1960.
- [83] : G. Rytwo, M. Tavasi, S. Afuta et S. Nir, *Appli. Clay Sci.*, 24, p.149, 2004.
- [84] : N. Narkis et B. David, *Water Res.*, 19(7), p.815, 1985.
- [85] : J. B. Weber, P. H. Shea et S. B. Weed, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50(3), p.582, 1986.
- [86] : P. J. Shea et J. B. Weber, *Wood Science*, 31, p.528, 1983.
- [87] : G. W. Bailey, J. L. White et T. Rothberg, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32, p.222, 1968.
- [88] : D. Ghosh, K. G. Bhattacharyya, *Appli. Clay Sci.*, 20, p.295, 2002.
- [89] : O. Bouras, Thèse de doctorat, Limoges, 2003.
- [90] : O. Hocine, M. Boufatit et A. Khouider, *Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux*, Oran, 8-10 Mai 2004.
- [91] : A. P. Terzyk, G. Rychlicki, S. Biniak et J. P. Lukaszewicz, *J. Coll. Interface Sci.*, 257, p.13, 2003.
- [92] : C. Morena-Castilla, *Carbon*, 42(1), p.83, 2004.
- [93] : A. Uribe, P.L. Bishop et N. G. Pinto, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, p.123, 2002.
- [94] : K. Abburi, *J. Hazardous Materials*, 105, p.143, 2003.

- [95] : J. B. Weber, Soil. Soc. Am. Proc, 34(3), p.401, 1970.
- [96] : J. B. Weber, Res. Rev., 32, p.93, 1970.
- [97] : R. J. E. Martins, R. Pardo et R. A. R. Bea Ventura. Water Res., 38, p.693, 2004.
- [98] : A. R. Shawabkeh et M. F. Tutunji, Applied Clay Sci., 24, p.111, 2003.
- [99] : N. Gayle, J. Coll. Interface Sci., 164, p.452, 1994.
- [100] : S. K. Bajpai, Sep. sci. Technol., 36(3), p.399.
- [101] : T. S. Arnason et R. G. Keil, Marine Chemistry, 71, p.309, 2000.
- [102] : M. Mahramnlioglu, I. Kizilcikli, I. O. Bicer et M. Tuncay, J. Environ. Sci. Health, B35(2), p.187, 2000.
- [103] : R. Yeh et A. Thomas, J. Chem. Techn. Biotechnol., 63, p.55, 1995a.