



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
AOUADI Sara
MESSAID Abd Elrahim

Thème

Etude expérimentale des interactions point
Argile naturelle / tensioactif cationique

Soutenu le : 02/06/2019

Devant le Jury:

Dr. BOUBAKRI Cherifa	Président	Université d'El Oued.
Dr. BEN MAYA Omar	Examineur	Université d'El Oued.
Mr : ROUAHNA Nour Eddine	Rapporteur	Université d'El Oued.

2018/2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Science Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
AOUADI Sara
MESSAID Abd Elrahim

Thème

**Etude expérimentale des interactions de
point Argile naturelle/tensioactif
cationique**

Soutenu le 02/06/2019

Devant le Jury:

Dr. BOUBAKRI Cherifa	Président	Université d'El Oued.
Dr. BEN MAYA Omar	Examineur	Université d'El Oued.
Mr : ROUAHNA Nour Eddine	Rapporteur	Université d'El Oued.

2018/2019

REMERCIEMENTS

*Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour
faire ce travail.*

*Nos tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur le
Mr. **ROUAHNA Nour Elddinne** de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence,
son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et
qui m'ont amené à réaliser ce travail et nous remercions également Mr.**OUAKOUAK Abdel
Kader** de son conseils.*

*On remercier vivement messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont faitent
acceptant d'examiner ce modeste travail et leurs participations à la soutenance.*

*Nous exprimons également notre gratitude au Mr. TLIBA Ali- RIHIA Abd El-Ghani –
MAHBOUBE El-Sadik - Madame. LAOUINI Radja et ABRRA Djamila pour ses connaissances,
pour ses conseils judicieux , ses services et surtout ses encouragements.*

*Nous remercions également toute l'équipe du LGPC et tous mes collègues qui pendant les années
d'étude m'ont aidé professionnellement et moralement nous les remercie de tout mes cœurs.*

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.	Introduction.....	4
II.	Argile.....	4
II.1.	Généralités.....	4
II.2.	Structure des minéraux argileux	5
II.3.	Classification des minéraux argileux	7
III.	Les bentonites	8
III.1.	Origine	8
III.2.	Structure de La montmorillonite	9
III.3.	Caractéristiques physiques de bentonite	10
IV.	Les argiles modifiées.....	12
IV.1.	Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique	12
IV.	Structure des argiles organophiles	13
V.	Méthodes d'analyses.....	14
VI.	Les tensioactifs.....	14
VI.1.	Description.....	14
VI.2.	Classification des agents de surface	15
VI.3.	Propriétés physico-chimiques	16
VII.	Adsorption	17
VII.1.	Types d'adsorption.....	17
VII.2.	Aperçu sur le mécanisme d'adsorption	18
VII.3.	Capacité d'adsorption.....	19
VII.4.	Isothermes d'adsorption.....	20
VIII.	Les différentes études publiées sur le traitement organophile des argiles par les tensioactifs.....	25

IX. Conclusion	28
Références.....	29

Chapitre II: Protocoles expérimentaux et Techniques d'analyses

I. Introduction.....	34
II. Techniques d'analyses	34
II.1. La diffraction des rayons X(DRX)	34
II.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	35
II.3. Spectrophotométrie UV-visible.....	36
III. Protocoles expérimentaux.....	37
III.1. Argile utilisée	37
III.2. Purification de la bentonite	38
III.3. Préparation de l'argile sodique	39
III.4. Elaboration d'argile organophile (organophilisation)	42
III.5 Etude des paramètres qui influence sur l'intercalation de tensioactif sur l'argile	43
IV. Conclusion	50
Références.....	51

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Propriétés physico-chimiques de la bentonite échangée	51
I.1. Argile brute.....	51
I.1.1. Diffraction des rayons X.....	51
I.1.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	52
I.2. Argile purifiée.....	53
I.2.1. Diffraction des rayons X.....	53
I.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	54
I.3. Argile modifiée	54
I.3.1. Diffraction des rayons X.....	54
I.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	56
II. Propriétés physico-chimiques de la bentonite échangée	56
II.1. Détermination de point de zéro charge PZC	56
II.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	57
III. Etude des paramètres de l'intercalation par la méthode « batch »	58
III.1. Effet de pH	58

III.2.Résultats cinétique d'adsorption (temps de contact).....	59
III.2.1.Effet du temps de contact.....	59
III.2.2.Modélisation de cinétique d'adsorption	59
III.3.Résultats d'isotherme d'adsorption.....	61
III.3.1.Isotherme d'adsorption	64
III.4.Effet de la température.....	66
Références.....	67
 Conclusion générale	 68
Résumer	

Liste des abréviations

Caractère	Définition du terme
-----------	---------------------

grec	
-------------	--

ΔG°	Enthalpie libre standard
ΔH°	Enthalpie standard
ΔS°	Entropie standard
θ	Angle de diffraction
λ	Longueur d'onde
ε	Potentiel de Polanyi
β	Constante dépend de l'énergie de l'adsorption E
α	La vitesse initiale adsorbée

Caractère	Définition du terme
-----------	---------------------

latin	
--------------	--

C_e	Concentration dans le surnageant à l'équilibre.
C_0	Concentration initiale
d_{001}	Distance interfoliaire ou distance basale
k_1	Constante de vitesse du premier ordre.
k_2	Constante de vitesse du second ordre.
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
m	La masse de l'échantillon
q_{ads}	La quantité adsorbée
q_e	La quantité adsorbée à l'équilibre
q_m	La quantité adsorbée pour former une monocouche
T	La température
V	Le volume de la solution

Sigle	
--------------	--

BET	Méthode de Brunauer, Emmet et Teller
------------	--------------------------------------

BTBAC	Benzyltributylammonium chloried
--------------	---------------------------------

CEC	Capacité d'échange cationique
------------	-------------------------------

CMC	Concentration micellaire critique
------------	-----------------------------------

DRX	Diffraction aux X
------------	-------------------

ENOF	Entreprise nationale des produits miniers non ferreux
HCl	Acide chlorhydrique
HDTMA	Cations d'alkylammonium HexaDecylTrimethylAmmonium
FTIR	Spectroscopie infra-rouge de transformée de fourier
	Microscopie électronique à balayage
MEB	
NaCl	Chlorure de sodium
Te	Couche tétraédrique
Oc	Couche octaédriques

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1	Représentation schématisée d'un feuillet de phyllosilicates 2:1. [4]	3
Figure I-2	Représentation des couches octaédriques et tétraédriques. [5]	4
Figure I-3	Représentation schématisée de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés. [7]	4
Figure I-4	Structure des minéraux argileux. [8]	5
Figure I-5	Structure de la montmorillonite. [10]	6
Figure I-6	Structures schématisées des systèmes argile / tensioactifs. [24]	10
Figure I-7	Schéma d'une molécule tensioactive	11
Figure I-8	Organisation des tensioactifs en solution en fonction de la concentration et effet sur la tension interfaciale. [29]	14
Figure I-9	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. [33]	15
Figure I-10	Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al. [34]	17
Figure I-11	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir	20
Figure I-12	Isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$.	20
Figure I-13	Linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln q_e = f(\ln C_e)$.	21
Figure I-14	Courbe expérimentale de Freundlich $q_e = f(C_e)$.	22

Chapitre II :

Protocoles expérimentaux et techniques d'analyse

Figure II-1	Illustration de la loi de Bragg	34
Figure II-2	Photo d'appareil DRX "MiniFlex600".	34
Figure II-3	Photo d'appareil IRAffinity-1 SHIMADZU	35
Figure II-4	Photo d'appareil UV-visible.	36
Figure II-5	Localisation des gisements de Hammam Boughrara et M'Zila	36
Figure II-6	Schéma simplifiée le procédé de purification de l'argile brute.	37
Figure II-7	Schéma simplifiée le procédé de préparation de l'argile sodique Mnt-Na	38
Figure II-8	Organigramme du procédé de préparation de l'argile sodique Mnt-Na.	39
Figure II-9	Figure 9 : Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la Mnt-Na). [5]	41
Figure II-10	Photo des essais d'adsorption en variant de pH.	43
Figure II-11	Photo les essais d'adsorption en variant le temps de contact.	44
Figure II-12	Isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$	46
Figure II-13	Courbe expérimentale de Freundlich $q_e = f(C_e)$.	48

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III-1	Diffractogramme de la bentonite brute	51
Figure III-2	Spectres infra rouge de la bentonite brute.	52
Figure III-3	Diffractogramme de la bentonite purifiée.	53
Figure III-4	Spectres infra rouge de la bentonite purifiée.	54
Figure III-5	Diffractogrammes de la bentonite échangée et modifiée.	55
Figure III-6	Spectres infra rouge de la bentonite échangée et modifiée.	56
Figure III-7	Détermination du point zéro charge d'argile échangée.	57
Figure III-8	Evolution de la conductivité en fonction du volume de $MgSO_4$ de l'argile échangée.	57
Figure III-9	Influence du pH sur l'adsorption de surfactants BTBAC par l'argile étudiée Mnt-Na.	58
Figure III-10	Cinétique d'adsorption de surfactants BTBAC par l'argile étudiée (Mnt-Na).	59
Figure III-11	Modélisation de la cinétique d'adsorption de surfactants BTBAC	60
Figure III-12	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de tensioactif BTBAC.	61
Figure III-13	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de tensioactif BTBAC	62
Figure III-14	Variation des quantités adsorbées du tensioactif BTBAC par l'argile échangée Mnt-Na en fonction le temps.	63

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1	Classification des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs espèces. [2]	4
Tableau I-2	La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [11]	7
Tableau I-3	La capacité d'échange cationique pour les principales familles argileuses. [11]	8

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et techniques d'analyse

Tableau II-1	Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [2]	36
Tableau II-2	La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [11]	41

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-2	Effet de pH sur l'adsorption de tensioactif BTBAC sur l'argile échangée.	60
Tableau III-3	Cinétique d'adsorption du BTBAC sur l'argile.	61
Tableau III-4	Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de BTBAC sur Mnt-Na.	62
Tableau III-5	Les données d'isothermes d'adsorption du BTBAC sur l'argile.	63
Tableau III-6	Les différents paramètres de modèle de Freundlich et modèle Langmuir et modèle de DKR.	64
Tableau III-7	Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif BTBAC par d'argile échangée sur .	65

Introduction générale

Introduction générale

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1]. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par greffage de molécules tensioactives cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi d'une augmentation de la distance basale. Une autre modification de la bentonite est l'activation avec des acides concentrés comme l'acide sulfurique à une température élevée, le traitement augmente l'acidité de la surface, il conduit à la destruction profonde du réseau cristallin et augmente la surface spécifique et le nombre des sites actifs. [2]

Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'applications importantes, la nature hydrophobe de la bentonite organophile implique que le matériel peut être employé comme matériel de filtre pour la purification d'eau [3], un adsorbant pour une grande variété de polluants organiques [4, 5], et dans le domaine des nanocomposites [6]. Les bentonites activées ne sont pas utilisées uniquement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseur ou support catalytique. [7, 8]

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées, cependant les procédés physico-chimiques tels que la coagulation, la floculation, la filtration membranaire et l'adsorption sur certains matériaux sont les plus employés.

Le travail présenté dans ce manuscrit, est consacré à la préparation et à la caractérisation d'une argile organophile obtenue en intercalant un tensioactif BTBAC dans les espaces interfoliaires d'argiles échangées.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** de ce travail est consacré à la synthèse bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les caractéristiques des argiles en général et les notions générales sur la bentonite, les argiles modifiées, les différentes méthodes de modification des argiles, les tensioactifs et le phénomène d'adsorption.
- **Le deuxième chapitre** de ce travail présente dans un premier lieu, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : la DRX, l'IRTF et UV-visible. Dans un second temps, les différents traitements effectués pour la préparation des matériaux argileux. Dans un troisième temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif dans cette argile. Enfin, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques et les isothermes d'adsorption.
- **Le troisième chapitre** de ce travail est focalisé sur les résultats et l'interprétation de la caractérisation des différents matériaux argileux, les propriétés physico-chimiques de la bentonite échangée, étude des paramètres de l'intercalation de tensioactif sur l'argile échangée.

En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Références

- [1] Pédro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, 1994.
- [2] T. Min-Yu et L. Su-Hsia, «Removal of basic dye from water onto pristine and HCl activated montmorillonite in fixed beds,» Desalination, vol. 194, pp. 156-165, 2006.
- [3] H. Khalaf, O. Bouras et V. Perrichon, «Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite,» Microporous Materials, vol. 8, pp. 141-150, 1997.
- [4] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus et D. Sternik, «Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA,» Chem. Eng.J, vol. 179, pp. 140-150, 2012.
- [5] M. Pohlmann-Lortz, R. Dohrmann, S. Kaufhold et R. Nüesch, «About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity,» Appl. Clay Sci, vol. 35, pp. 39-46, 2007.
- [6] A. Betega, «Organoclays: properties, preparation and application,» Appl. Clay.Sci, pp. 8-24 , 2008.
- [7] C. N. Rhodes, «The effect of acide tratment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylolation catalysts,» Chem. Soc. Chem. Comm, pp. 804-807 , 1991.
- [8] C. N. Rhodes et D. R. Brown, «Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- prorosity silica supports for ZnCl₂ alkylolation catalysts,» J.Chem. Soc. Faraday Trans, vol. 88, pp. 2296-2274, 1992.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Introduction

En raison de leurs propriétés, l'argile peut être utilisée dans différentes applications. L'application industrielle des argiles est importante et se développe avec la capacité d'utiliser leurs propriétés et de les employer dans la production de matériaux composites. En outre, les argiles peuvent retenir les polluants inorganiques et organiques, et possèdent d'excellentes propriétés adsorbantes, souvent utilisée en catalyse, dans l'industrie du pétrole. L'argile qui fait l'objet de notre travail est la bentonite. Ce dernier est notamment utilisé dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle désigne une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites).

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les caractéristiques des argiles en général. Ainsi, nous allons étudier la bentonite et leur microstructure, sa capacité d'échange cationique, surface spécifique, hydratation et ses propriétés de gonflement. Après, nous exposons les argiles modifiées et les différentes méthodes de modification des argiles et sur toute la méthode d'intercalation avec les tensioactifs. Nous présentons par la suite, une revue bibliographique sur les tensioactifs. Puis, nous présentons le phénomène de l'adsorption et ses différents aspects. La fin de ce chapitre est consacrée sur les différentes études publiées dans le domaine de l'adsorption sur les argiles organophiles.

II. Argile

II.1. Généralités

En général, le terme argile désigne un matériau naturel, terreux, à grain fin, qui développe la plasticité lorsqu'il est mélangé avec une quantité limitée d'eau. Les analyses chimiques des argiles montrent qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine et d'eau, avec souvent des quantités appréciables de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux [1].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs,

sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles[2].

II.2. Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche d'**octaèdres** alumineux, ferriques ou magnésiens dans un rapport 2 :1 ou 1 :1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (Figure I -1). La structure des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [3, 4]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

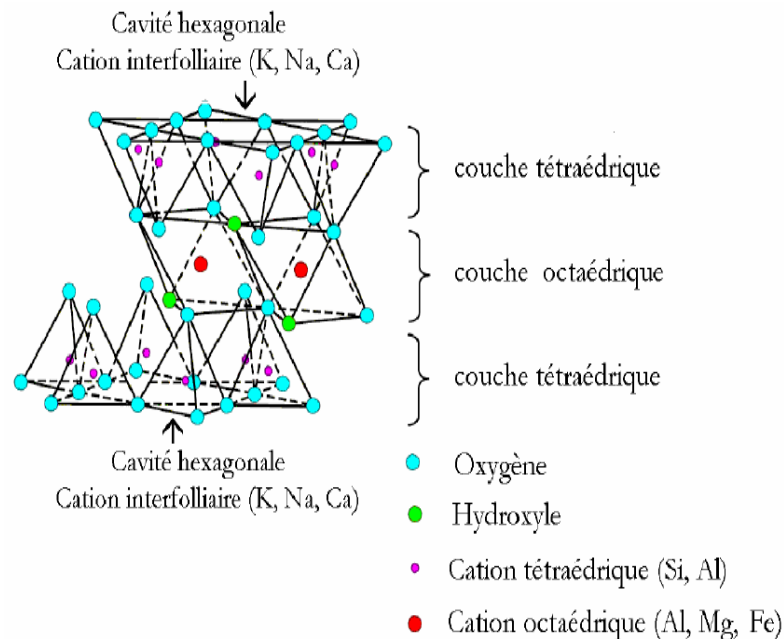


Figure I -1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1 [4].

II.2.1. Une couche tétraédrique

Chaque tétraèdre est formé par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{+3} .

II.2.2. Une couche octaédrique

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

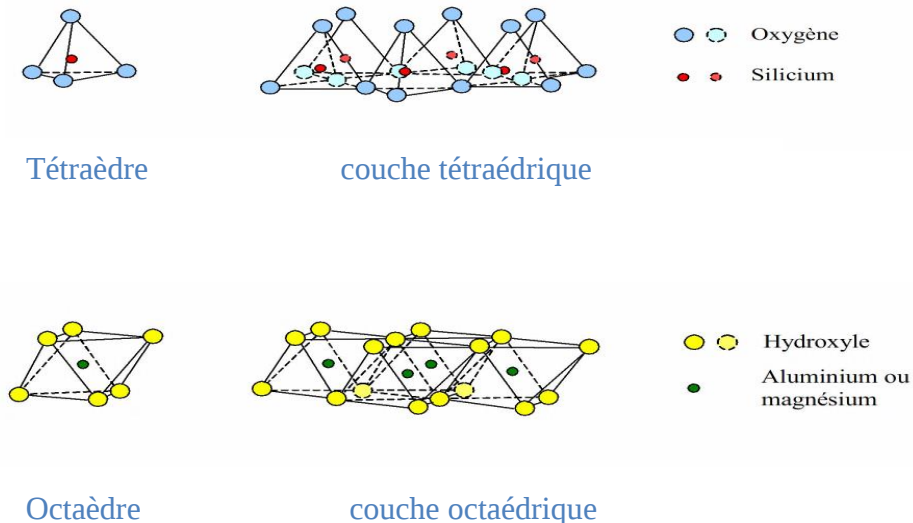


Figure I -2 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques[5].

Les sites octaédriques peuvent aussi être occupés par les cations Fe^{3+} , pour les couches de type dioctaédrique et Mg^{2+} pour les couches de type trioctaédriques.

Du fait de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite), et des ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'étant pas atteint, la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) qui servent de lien entre les feuillets[6].

Les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles[7]. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure I -3).

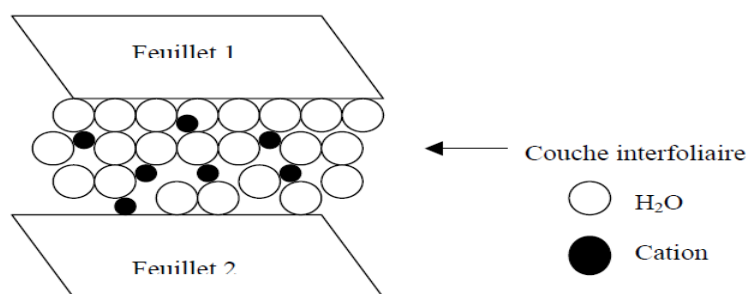


Figure I -1 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés[7].

II.3. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet (Tableau I-1). On distingue 4 grandes familles[7]:

II.3.1. Les minéraux à $7\text{\AA}$ de type 1 :1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique (T-O), son épaisseur est d'environ $7\text{\AA}$, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

II.3.2. Les minéraux à $10\text{\AA}$ de type 2 :1

Cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique (T-O-T), elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de $9\text{\AA}$ à $15\text{\AA}$.

II.3.3. Le groupe de minéraux à $14\text{\AA}$ de type 2 :1 :1

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T-O-T-O) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

II.3.4. Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. L'épaisseur du feuillet est variable.

Tableau I - 1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs espèces [2].

Groupede Minéraux Argileux	Espace minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
----------------------------------	--------------------	---

Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches : T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches : T-O-T T-O-T
Illite Vermiculite Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	T-O-T (H ₂ O, cations) T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches : T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite Attapulgite	Minéraux en lattes : T-O-T T-O-T T-O-T

La figure I – 4 représente les structures des différents types des minéraux argileux.

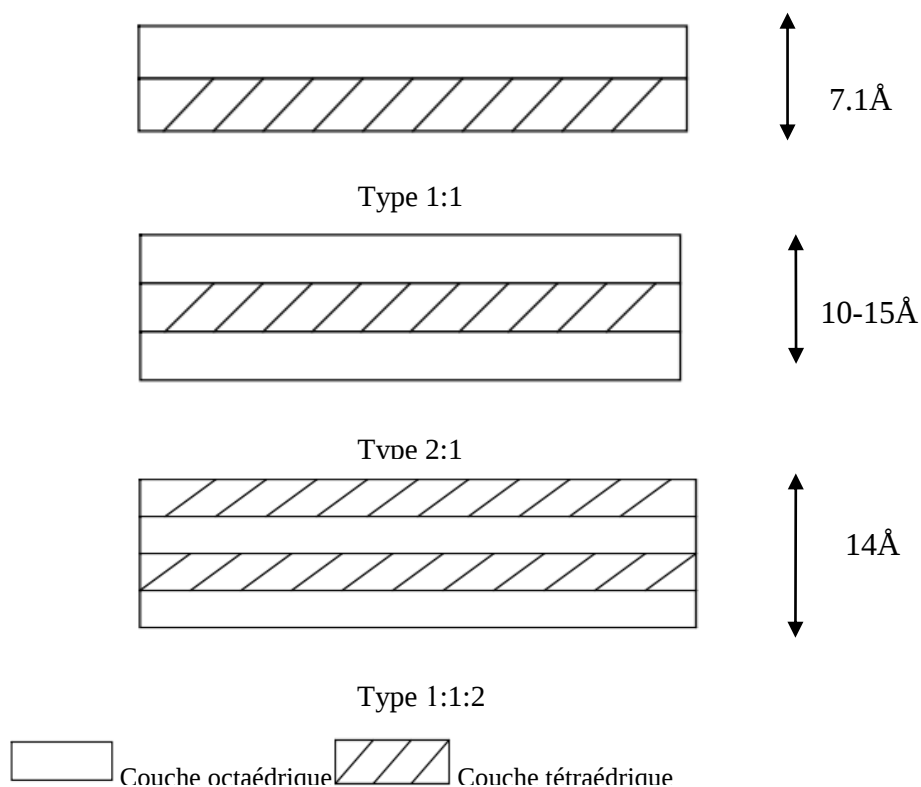


Figure I - 4: Structure des minéraux argileux[8].

III. Les bentonites

III.1. Origine

La bentonite est une argile colloïdale naturelle découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite. La montmorillonite découverte pour la première fois en (1847) près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oran (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes[4].

III.2. Structure de La montmorillonite

La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme Na^+ , Ca^{2+}

La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates, dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régie par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [9].

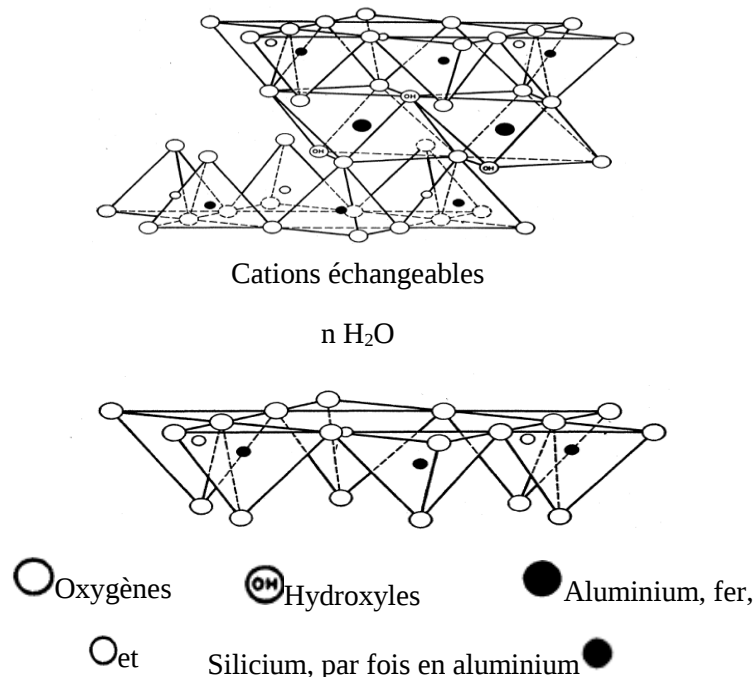
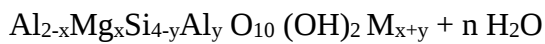


Figure I -5: Structure de la montmorillonite [10].

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



M : cations échangeables

Sa formule simplifiée est : $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

III.3. Caractéristiques physiques de bentonite

Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points oubien définir leurs propriétés comme : la surface spécifique, l'hydratation et le gonflement et la capacité d'échange cationique.

III.3.1. Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m² par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé [11].

Tableau I -2: La surface spécifique de quelques minéraux argileux [11].

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite		100-175	100-175

III.3.2. L'hydratation et le gonflement

La bentonite peut former en présence d'eau un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une Mt, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [12].

III.3.3. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatifs de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Comme il apparait dans la plupart des publications. La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) [13].

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation[14]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.

De diverses méthodes ont été présentées par l'utilisation des tensioactifs cationiques [15], des ions cobalthéxamine[16], silverthiourea [17].

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement.

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I -3.

Tableau I -3 : La capacité d'échange cationique pour les principales familles argileuses[11].

Minéral	La capacité d'échange cationique (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

IV. Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

IV.1. Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de l'aspect $(CH_3)_3NR^+$ (où R est un hydrocarbure d'alkyle) [18] sont couramment utilisés pour la formulation d'argile organophile[19]. La large utilisation de la bentonite pour la fabrication des argiles organophiles est due à sa grande capacité d'échange de cations, à sa surface spécifique, à sa capacité d'adsorption et à sa capacité de gonflement [20].

Plusieurs stratégies d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir des argiles organophiles, il est possible de distinguer les deux modes de mise en œuvre les plus communes: l'intercalation et le greffage. L'intercalation consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles. On distingue deux méthodes[21]:

IV.1.1. Méthodes« batch »

Cette méthode de préparation est la plus commun, elle consiste à mélanger le tensioactif ainsi que l'argile dans un solvant courante, pour ensuite l'éliminer. Elle est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et dissoudre le tensioactif. Le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des espaces interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire.

IV.1.2. Préparation par micro-ondes

L'utilisation de micro-ondes dans la synthèse des argile organophiles présente une nouvelle technique de préparation. Elle offre plus d'avantages que les méthodes classiques et thermiques énumérant le temps de préparation élevé et la consommation d'énergie. Cependant il y a peu de travaux publiés sur l'utilisation irradiations micro-ondes pour préparer des argiles organophiles.

IV.2. Structure des argiles organophiles

Les minéraux argileux sont souvent de nature hydrophile qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles, c'est à dire compatibles avec les composés organiques. Parmi ces traitements chimiques, l'échange cationique est la méthode de modification la plus répondue. Elle consiste à échanger les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkylammonium (Figure I -6).

Cet échange conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance basale, d_{001} , observable par la diffraction des rayons X. L'augmentation de cette distance dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées, résultant en grande partie de la longueur et de la concentration de ces dernières. Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration des chaînes alkyles augmentent[22, 23].

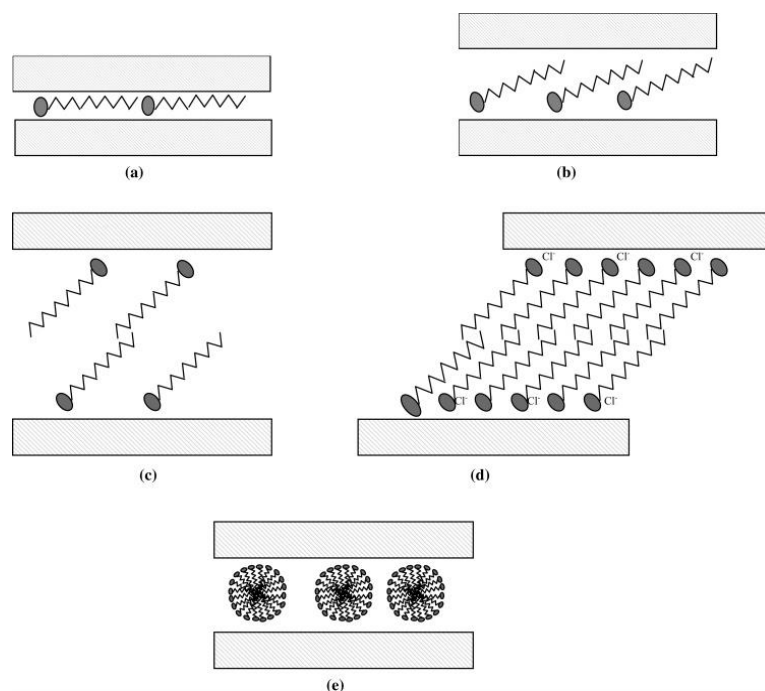


Figure I -6: Structures schématiques des systèmes argile / tensioactifs.[24]

Les feuilles de silicate sont indiquées par des rectangles. Les sphères sombres et les lignes brisées correspondent au groupe de tête et à la chaîne alkyle des molécules tensioactifs : (a) Arrangements monocouches avec une chaîne alkyle parallèle aux feuilles de silicate ; (b) des agencements monocouches avec une chaîne alkyle inclinée par rapport aux feuilles de silicate ; (c) début de l'arrangement en paraffine ; (d) arrangement de paraffine ; (e) auto association de chaînes alkyles conduisant à des structures admicelles.

La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption [25].

Le procédé d'adsorption sur les argiles organophiles, montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les colorants et les métaux lourds.

V. Méthodes d'analyses

La composition chimique complexe des argiles rend cette catégorie de matériaux particulièrement difficile à étudier. Les techniques de diffusion de rayon X et spectrométrie d'infrarouge, microscopie électronique en transmission permettent cependant d'obtenir un grand nombre d'informations sur la structure cristallographique des argiles, ainsi que sur la nature des liaisons entre les différentes espaces chimiques qu'elles contiennent et leur

morphologie. Des méthodes techniques peuvent également être employées, notamment via des analyses thermogravimétries (ATG) dont l'interprétation de la perte de masse en fonction de la température permet de tirer des conclusions sur la composition des argiles [26].

VI. Les tensioactifs

VI.1. Description

Une molécule possède des propriétés tensioactifs lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes (Figure I -7) : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) [27].

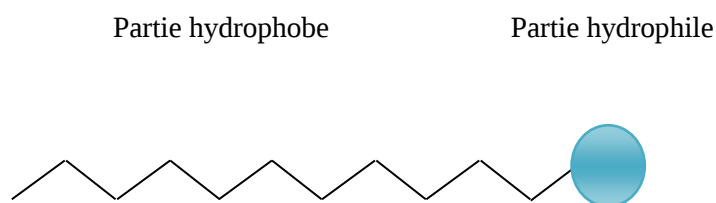


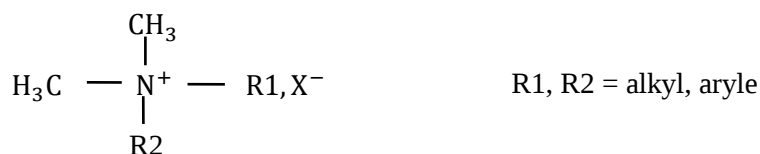
Figure I -7:Schéma d'une molécule tensioactive.

VI.2. Classification des agents de surface

Les tensioactifs ou « surfactants » en terme anglo-saxon peuvent être classés de différentes façons en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés.

VI.2.1. Les tensioactifs cationiques

Ces composés sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium de la forme[28]:



VI.2.2. Les tensioactifs anioniques

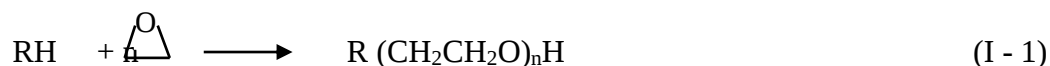
Ces composés possèdent une tête hydrophile contenant une charge négative. Il existe les sels d'acides carboxyliques ($\text{RCO}_2^- \text{M}^+$), les alkyles sulfates ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), les sulfonates ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$) et les phosphates ($\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{M}^+$) [28].

VI.2.3. Les tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques)

Ces composés possédant à la fois un groupement anionique et cationique, ces composés sont relativement stables dans tous les milieux (acides ou basiques), et peuvent être facilement associés aux autres types de tensioactifs[29].

VI.2.4. Les tensioactifs non ioniques (ou neutres)

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale[27]:



VI.3. Propriétés physico-chimiques

VI.3.1. Tension superficielle

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit leur forte tendance à s'accumuler dans la zone inter faciale entre l'eau (ou solvant organique) et l'air. On observe ainsi, la modification de la tension superficielle a la surface du liquide. On parle de tension de surface γ cette force définie comme l'énergie libre F par rapport a l'aire interfaciale A à la température(T), volume (v) et composition constants (n) [30]

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, v, n} \quad (\text{I} - 2)$$

VI.3.2. Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de

l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant [31].

VI.3.3. Concentration micellaire critique (CMC)

A faible concentration, les tensioactifs en solution auront tendance à venir s'adsorber à la surface. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, appelée Concentration d'Agrégation Critique (CAC) ou Concentration Micellaire Critique (CMC), l'interface est saturée et les molécules tensioactives, fortement concentrées en solution, vont s'auto-organiser pour former des micelles (de tailles comprises entre 10 Å et 100 Å) ou des agrégats (Figure I -8)[29].

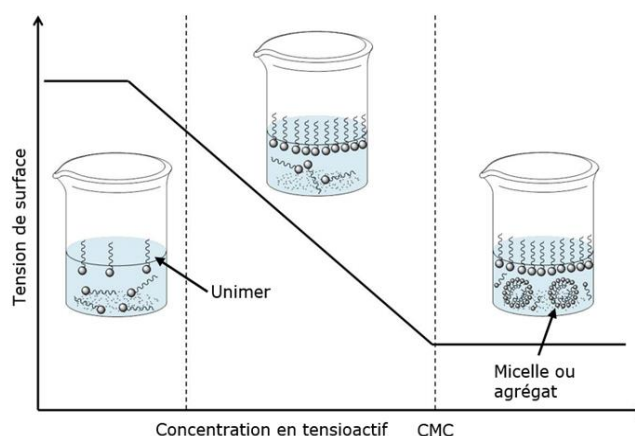


Figure I -8:Organisation des tensioactifs en solution en fonction de la concentration et effet sur la tension interfaciale[29].

VII. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [32]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

VII.1. Types d'adsorption

VII.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met enjeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol[32].

VII.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

VII.2. Aperçu sur le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques en processus d'adsorption:

- ❖ Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ❖ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ❖ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- ❖ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

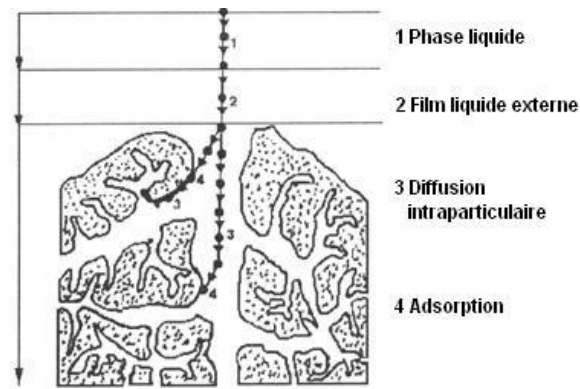


Figure I -9: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[33].

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple (Lagergren) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t)^\alpha \quad (I - 3)$$

Avec:

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

k_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (le cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination et la constante k_{ad} , à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration, on trouve :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_{ad} dt \Rightarrow \ln(q_e - q_t) = -k_{ad}t + \ln q_e \quad (I - 4)$$

La constante k_{ad} est déterminée graphiquement en représentant :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (I - 5)$$

VII.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure

et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [33]:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V_s}{m} \quad (I - 6)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_{ads} : Capacité d'adsorption du support(en mmol. g⁻¹)

C_0 : Concentration initiale (mmol.L⁻¹) à t = 0

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.L⁻¹)

V_s : Volume de solution (L)

M : masse du support (g)

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [33].

VII.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [32]. Elles permettent essentiellement:

- ❖ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [33].

VII.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe S (Sigmoïde), la classe L (Langmuir), la classe H (Haute affinité) et la classe C

(partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions:

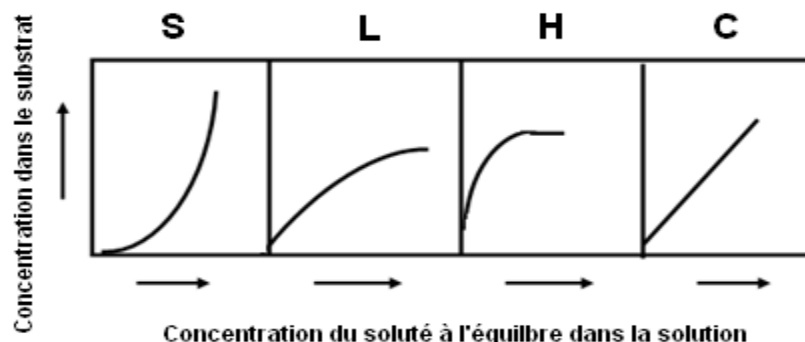


Figure I -10 :Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al[34].

Cette classification tient compte, entre autres, d'un certain nombre d'hypothèses [34]:

- ❖ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ❖ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ❖ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

❖ Isotherme de type L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales.

❖ Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der**

Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [35].

❖ Isotherme de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté[35].

❖ Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [35].

VII.4.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918), et celle de **Freundlich**(1962) :

VII.4.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [36]. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ❖ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- ❖ L'adsorption se produit en monocouche.
- ❖ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ❖ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I -7})$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I -8})$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol. g⁻¹)

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol. L⁻¹).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹).

q_m : Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant capacité d'adsorption (mg. g⁻¹).

Cela permet de déterminer les paramètres: q_m et K_L .

En représentant:

$$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{I -9})$$

Nous pouvons déduire ainsi:

q_m , à partir de l'ordonnée à l'origine.

K_L , à partir de la pente.

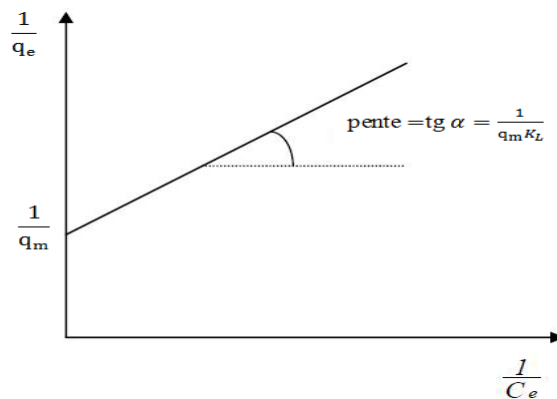


Figure I -11 :Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par $q_e = f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :

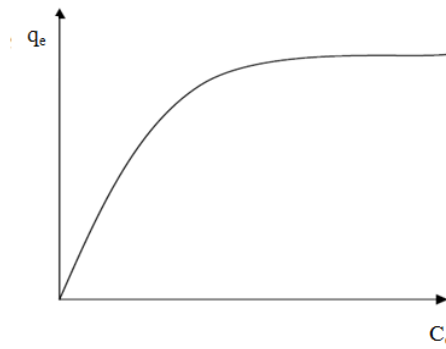


Figure I -12: Isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{I -10})$$

VII.4.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I -11})$$

Où :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_f : Constante de Freundlich.

$\frac{1}{n}$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I -12})$$

Cela permet la détermination de $\frac{1}{n}$ et de k_f , en représentant :

$$\ln q_e = f(\ln C_e) \quad (\text{I -13})$$

Voir la figure ci-dessous :

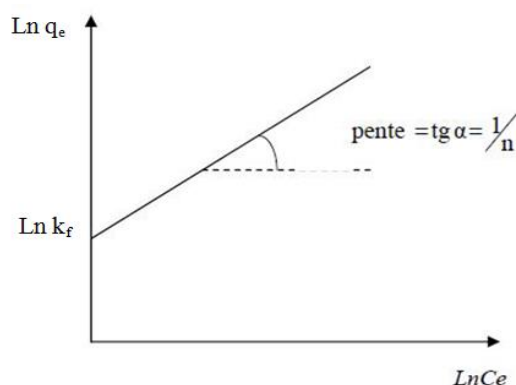


Figure I -13: Linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

On note que : pour $1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous :

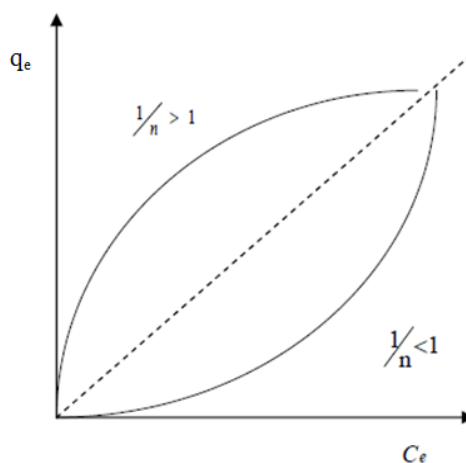


Figure I -14: Courbe expérimentale de Freundlich $q_e = f(C_e)$.

VIII. Les différentes études publiées sur le traitement organophile des argiles par les tensioactifs

Le procédé d'adsorption sur les argiles organophiles et activées organophiles montre une productivité et une performance importante pour l'élimination des micro polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les colorants et les métaux lourds.

Plusieurs études sont publiées concernant l'adsorption de ces polluants par les argiles organophiles, nous nous proposons de présenter des différents travaux effectués dans ce domaine, entre ces études, on indique :

Un des premiers articles publié dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi 1995, Lebek et Wardyslaw 1996, Choi et Cho 1996, se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs [37].

Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

De leur côté Bouras, et al., 1999[38] ont préparé des complexes mixtes organiques-inorganiques-bentonite ont été obtenus par adsorption de cétyltriméthylammonium cations sur al-hydroxy-montmorillonite préparée avec de la bentonite algérienne dépôts. Ces complexes mixtes sont caractérisés par un grand espacement interlamellaire d'environ 0,9 nm et petite surface. Les données d'adsorption suggèrent que leurs capacités de sorption ont été amélioré par rapport aux matériaux naturels.

Le Pluart, et al., 2002[23] ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkyl ammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organosines (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques, évaluer la quantité intercalée et proposer un mécanisme sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite.

Des résultats publiés aussi sur les argiles sont apparus par Othmani-Assmann, et al., 2007 [24] ont été préparés des argiles organophiles à partir de deux bentonites de Na purifiées en Tunisie, en utilisant du chlorure de benzyltétradécyl diméthylammonium (C14) et du chlorure de benzyldodécyl diméthylammonium (C12).

EL Messabeb-Ouali, et al., 2009[39] ont été obtenues des smectites organophiles par intercalation de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) dans l'intercalaire l'espace d'une smectite sodique tunisienne purifiée. Les quantités de HDTMA variaient de 0,5 à 3 fois la capacité d'échange de cations (CEC) de l'argile purifiée. L'isotherme d'adsorption montre une adsorption totale de HDTMA par la smectite purifiée lorsque la quantité du sel est inférieur ou égal à 2 CEC.

Xi, et al., 2010 [40] et He et al. 2010 [41] ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles, ces adsorbants ont été caractérisés par différentes analyses, DRX et IRTF. L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaîne ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

El Messabeb-Ouali, et al., 2013[42] se sont intéressés de leur côté à caractériser la structure intercalaire et la morphologie d'argiles naturelles modifiées. Ils ont modifié une bentonite de Na purifiée par échange de cations avec le bromure d'hexadécyl triméthylammonium (HDTMA) et le caractérisé à l'aide de ; Spectroscopie UV, diffraction des rayons X, spectroscopie photo-acoustique FTIR (PA-FTIR), analyse thermogravimétrique (TGA), distribution par diffusion laser (LSD), microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à transmission (TEM).

Une revue bibliographique a été attribuée par H. He et al. 2014[43] concernant les argiles organophiles et les cations d'ammonium quaternaire dans le but principal de donner une vue sur l'ensemble des propriétés de la montmorillonite organophile, leur synthèse et leur application dans les traitements des eaux usées. La relation qui se trouve entre la capacité d'échange cationique de la montmorillonite (CEC) et l'espace basal des argiles organophiles qui dépend de la nature et de la concentration des cations d'ammonium quaternaire (CAQ).

La bentonite algérienne de Maghnia a été modifiée par Nibou, et al., 2016[44] avec un tensioactif cationique alkylammonium (HDTMA-Br) de 30 à 150% de la CEC. Une bicouche chargée positivement des cations tensioactifs de HDTMA est créée dans la structure de l'argile. La modification organique modifie le comportement du matériau de la bentonite vis-à-vis des espèces polluantes cationiques et anioniques. Des expériences de sorption à l'équilibre de bentonite non modifiée et de bentonite modifiée chargée en HDTMA inférieur ou égal à 1 CEC étaient mieux adaptées à l'isotherme de Langmuir et les données cinétiques suivaient le modèle du pseudo-second ordre.

Autre travail vise à évaluer l'organophilisation de la montmorillonite avec deux types de tensioactifs différents : un ionique contenant du chlorure de di (alkyl ester) C16-C18 (EA) et un non ionique contenant de l'amine de suif éthoxylée (ETA). Les montmorillonites modifiées par l'ETA ont présenté des valeurs de d_{001} similaires (environ 4,0 nm) et une stabilité thermique supérieure à celles de la montmorillonite modifiée à l'AE [45].

Msadoka, et al., 2019[46] ont été modifiées les surfaces des argiles de montmorillonite tunisiennes par méthode discontinue par intercalation du tensioactif cationique hexadécylpyridinium (HDPy^+) par une réaction d'échange. Les propriétés structurales, textuelles et de surface des argiles, avant et après modification, ont été étudiées par diffraction

des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), surface spécifique (méthode BET) et calorimétrie à balayage différentiel (DSC). L'absorption de surfactant cationique dépassant la CEC de la montmorillonite a entraîné l'exposition de la tête polaire HDPy^+ ; par conséquent, la potentiométrie acide-base et l'angle de contact indiquent une charge de surface plus positive avec une augmentation de la concentration de surfactant.

IX. Conclusion

En conclusion, les argiles sont des matériaux ayant des propriétés de surface très importantes (présence de nombreux sites, surface spécifique relativement élevés, capacité d'échange cationique important,). Elles sont utilisées dans de nombreux domaines de la vie. Leur fort pouvoir adsorbant pourrait être exploité particulièrement pour la dépollution des effluents industriels contenant les métaux lourds, colorants....

Notre but de travail sera focalisé principalement sur la recherche et la volarisation d'un matériau argileux local, à savoir la bentonite de Mostaganem, Dans le chapitre suivant, nous présenterons la préparation de ce matériau. Puis, il a été organophilisé par un tensioactif cationique pour modifier ses propriétés de surface et texturale et leurs caractérisations. Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif dans cette argile: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques et les isothermes d'adsorption.

Références

- [1] R. E. Grim, Clay Minéralogy, New York: McGraw-hill book company, 1953.
- [2] O. Bouras, «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation,» Limoges, 2003.
- [3] S. Caillère, S. Hénine et M. Rautureau, Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés, Paris: Edition INRA et Masson, 1982.
- [4] L. Amirouche, «Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes,» Tizi-Ouzou, 2011.
- [5] O. Cuisinier, «Comportement hydrodynamiques des sols gonflants compactés,» 2002.
- [6] N. Abidi, «Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants,» Bezert, 2015.
- [7] N. Jozja, «Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne.Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité,» Archives-ouverte, Orléans, 2003.
- [8] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques technique, 1 éd., Paris: septima, 1979, pp. 85-94.
- [9] S. Bouzid, «Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums,» Oran, 2015.
- [10] R. E. Grim, «Clay Mineralogy,» SCIENCE, vol. 135, pp. 890-898, 16 Mars 1962.
- [11] G. Derafa, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques,» 2014.
- [12] F. Zahaf, «Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants,» Maskara, 2017.
- [13] M. Janek et G. Lagaly, «Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study 281, 293-301, 2003,» Colloid Polym Sci, vol. 281, pp. 293-301, 2003.
- [14] J. Pleysier et A. Cremers, «Stability of silver-thiourea complexes in montmorillonite clay,» Farad. Trans, vol. 71, pp. 256-264, 1975.
- [15] L. Orsini et J. C. Remy, «Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la

- détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols,» Science du sol, pp. 269-275, 1976.
- [16] F. Bergaya et M. Vayer, «CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex,» Applied Clay Science, pp. 275-280, 1997.
- [17] L. P. Meier et G. Kahr, «Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine,» Clays and Clay Minerals, pp. 38-388, 1999.
- [18] N. Yıldız, R. Gönülşen, H. Koyuncu et A. Calımlı, «Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically,» Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 260, pp.187-94, 2005.
- [19] d. L. B. Paiva, A. R. Morales et F. R. Díaz, «Organoclays: Properties, preparation and applications,» Applied Clay Science, vol. 42, pp.18-24, 2008.
- [20] A. A. Atia, «Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite,» Applied Clay Science, vol. 41, pp.173-84, 2008.
- [21] S. Gammoudi, «Interaction Bentonite- Tensioactif Application à la retention des ions nitrates et fluorure,» Tunis, 2008.
- [22] Z. Zhao, T. Tang, Y. Qin et B. Huang, «Distance of Layered Silicates and Excess Intercalation of Cationic Surfactants,» Langmuir, vol. 22, pp.119, 2003.
- [23] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sauterau et J. F. Gerard, «Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites,» The Journal of Adhesion, vol. 78, pp. 645-662, 2002.
- [24] H. Othmani-Assmann, M. Benna-Zayani, S. Geiger, B. Fraisse, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, N. E. Ghermani et J. L. Grossiord, «Physico-Chemical Characterizations of Tunisian Organophilic Bentonites,» J. Phys. Chem. C, vol. 111, pp. 10869-10877, 2007.
- [25] M. F. Abou Taleb, D. E. Hegazy et S. A. Ism, «Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite,» Carbohydrate Polymers, vol. 87, pp. 3-7, 2012.
- [26] L. Mrah, «Synthèses et caractérisations de poly(oxyde de propylène) et polystyrène,» Oran, 2016.
- [27] C. Rondel, «Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives,» Toulouse, 2009.

- [28] J. Dauvergne, «Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires,» Marseille, 2010.
- [29] F. Mangin, «Syntheses de nouveaux tensioactifs ecocompatibles.étude de syntheses catalytiques et radicalaires en milieu micellaire,» 2015.
- [30] L. C. Epoune, «Nouveaux agrotensioactifs glycolipidiques:,» Lion, 2011.
- [31] D. L. Nogueira, «Extraction a deux phases aqueuses a l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'elimination de polluants organiques et d'ions metalliques,» France, 2005.
- [32] F. Benamraoui, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,» Setif, 2014.
- [33] B. Gouarir, «Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux,» Constantine, 2008.
- [34] C. H. Giles, D. Smith et A. Huitson, «A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm,» Journal of Colloid and Interface Science, vol. 3, 1974.
- [35] M. Belmouden, Agadir, 2000.
- [36] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc, p. 1361, 1918.
- [37] W. Zhansheng, L. Chun, S. Xifang, X. Xiaolin, D. Bin, L. Jin'e et Z. Hongsheng, «Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang,» Chinese J. Chem. Eng, vol. 14, pp. 253-258, 2006.
- [38] O. Bouras, M. Houari et H. Khalaf, «Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated al-pillared Algerian bentonite,» Toxicological & Environmental Chemistry, vol. 70, pp. 221-227, 1999.
- [39] A. EL Messabeb-Ouali, M. Benna-Zayania, N. Kbir-Ariguiba et M. Trabelsi-Ayadia, «Physicochemical characterization of organophilic clay,» Physics Procedia, vol. 2, p. 1031-1037, 2009.
- [40] "Preparation, characterization of surfactants «N. Raven , M. Mallavarapu ,Y. Xi .2010 ,pp. 92-96 ,Applied Clay Science "«modified clay minerals and nitrate adsorption
- [41] H. He, L. Ma, J. Zhu, P. Yuan et Y. Qing, «Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues,» Applied Clay Science, vol. 48, pp. 67-72, 2010.
- [42] A. El Messabeb-Ouali, M. Benna-Zayani, M. Ayadi-Trabelsi et S. Sauvé, «Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Modified Smectite,» International Journal of

Chemistry, vol. 5, pp.12, 2013.

- [43] H. He, L. Ma, J. Zhua, R. L. Frost, B. K. Theng et F. Bergaya, «Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues,» Applied Clay Science, vol. 100, pp. 22-28, 2014.
- [44] D. Nibou, F. Houhoune, S. Chegrouche et S. Menacer, « Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species,» Environmental Chemical Engineering, vol.25, pp. 1-33, 2016.
- [45] J. L. Alvesa, P. d. T. V. e. Rosab et A. R. Moralesa, «Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants,» Applied Clay Science, vol. 150, pp. 23-33, 2017.
- [46] I. Msadoka, N. Hamdia, S. Gammoudi, M. A. Rodríguez et E. Srasraa, «Effect of cationic surfactant HDPy⁺ on the acidity and hydrophilicity of Tunisian clay,» Materials Chemistry and Physics, pp. 279-283, 2019.

Chapitre II

Protocoles expérimentaux et Techniques d'analyses

Chapitre II

Protocoles expérimentaux et Techniques d'analyses

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : la DRX, IRTF et UV-visible. Ensuite nous allons décrire les différents modes opératoires pour la préparation d'un matériau argileux local, à savoir la bentonite de Mostaganem, nous présenterons la préparation et la purification de ce matériau. Puis, il a été organophilisé par un tensioactif cationique pour modifier ses propriétés de surface et texturale et leurs caractérisations et la détermination de la capacité d'échange cationique CEC et de point zéro charge d'argile échangée. Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif sur l'argiletel que : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques et les isothermes d'adsorption.

II. Techniques d'analyses

Après la synthèse, il est nécessaire d'identifier la texture et la structure de chaque échantillon. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées sont :

1. La diffraction des rayons X.
2. La spectroscopie infrarouge.
3. Spectrophotométrie UV-visible.

II.1. La diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [1] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

L'analyse minéralogique de la bentonite brute a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type MiniFlex600 modèle Rigacu, dans le but d'identifier les principaux minéraux.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II-1})$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,5418 \text{ nm}$).

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

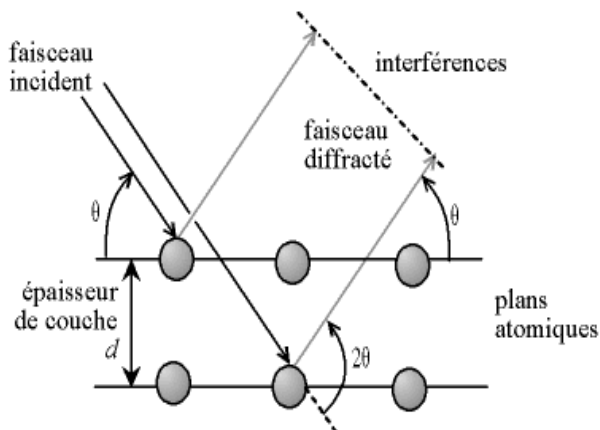


Figure II-1: Illustration de la loi de Bragg.



Figure II-2: Photo d'appareil DRX "MiniFlex600".

II.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses, de même, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin, c'est-à-dire utilisée pour la détermination des

groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre IRAffinity-1 modèle SHIMADZU, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).



Figure II-3: Photo d'appareil IR Affinity-1 SHIMADZU.

II.3. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie de spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative.

Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

$$A = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{II-2})$$

Où :

I : intensité de lumière sortante.

I_0 : intensité de lumière entrante.

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou spécifique ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L : chemine optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C : concentration du soluté à analyser dans la solution (mol/l).



Figure II-4: Photo d'appareil UV-visible.

III.3. Protocoles expérimentaux

III.3.1. Argile utilisée

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site gisement dénommé M'Zila (Figure II-5). Ce gisement est situé à environ 10 km à l'Est du village El Hchachta, une localité relevant de la commune d'Ain Tédélès, dans la wilaya de Mostaganem. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise "Bental" Alger, filiale de l'Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

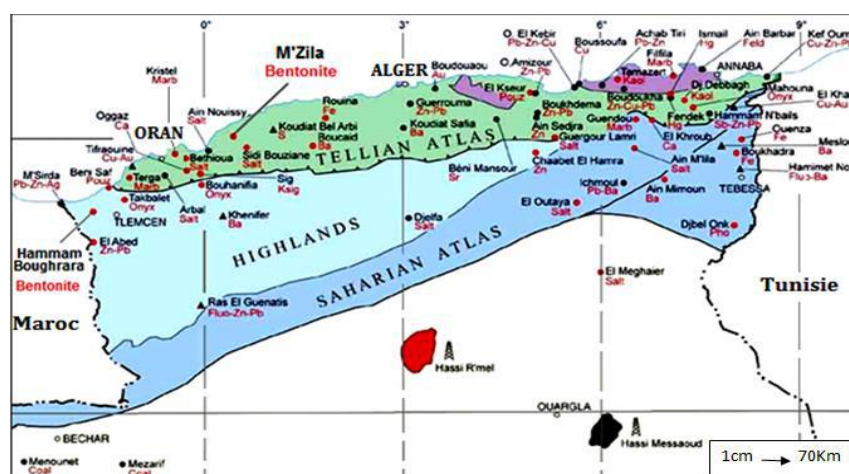


Figure II-5: Localisation des gisements de Hammam Boughrara et M'Zila.

Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)[2].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	65.2	17.2	2.1	3.1	1.2	2.1	0.6	0.2	-	11

PAF : perte au feu à 900 °C.

III.3.2. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de l'argile a été effectué afin d'éliminer les impuretés associées tels que (le sable, les carbonates et les phases cristallines :quartz, calcite, ...). Ce procédé de purification consiste à disperser une masse de l'argile brute dans l'eau distillée, avec un rapport solide/liquide (1 :5). Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 10 minutes jusqu'à l'homogénéisation complète suivie d'une centrifugation pendant 15 minutes puis on récupère l'eau qui contient l'argile dissoute. Cette opération (agitation-centrifugation-récupération) est répétée 5 fois jusqu'à ce que nous obtenions de l'eau pure. Cette technique permet d'avoir des fractions granulométriques bien déterminées, de taille inférieure à 2 micromètres ($<2\mu\text{m}$) (Figure II-6).

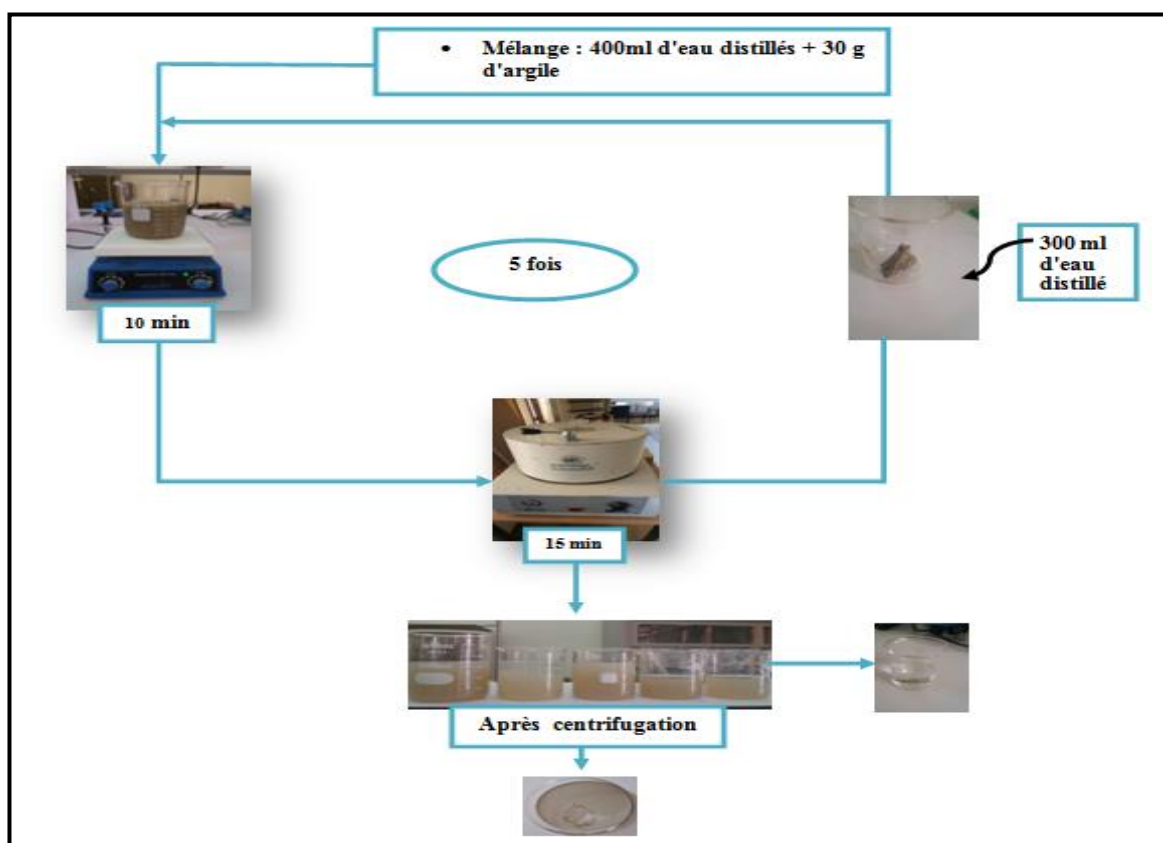


Figure II-6: Schéma simplifiée le procédé de purification du l'argile brute.

III.3.3. Préparation de l'argile sodique

L'argile homoionique est préparée par une réaction d'échange cationique de l'argile prétraitée. Ce procédé d'échange consiste à disperser une masse de l'argile purifiées avec la même masse de NaCl (1M) dans l'eau distillée. La suspension est, ensuite, soumise à une agitation pendant un jour suivie d'une centrifugation. La suspension d'argile sodique ainsi

obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis soumise à une série de dialyse jusqu'à élimination totale des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent). Cette suspension est ensuite séchée à une température de 65 °C, broyée et récupérée. L'argile préparée est notée, dans la suite Mnt-Na.

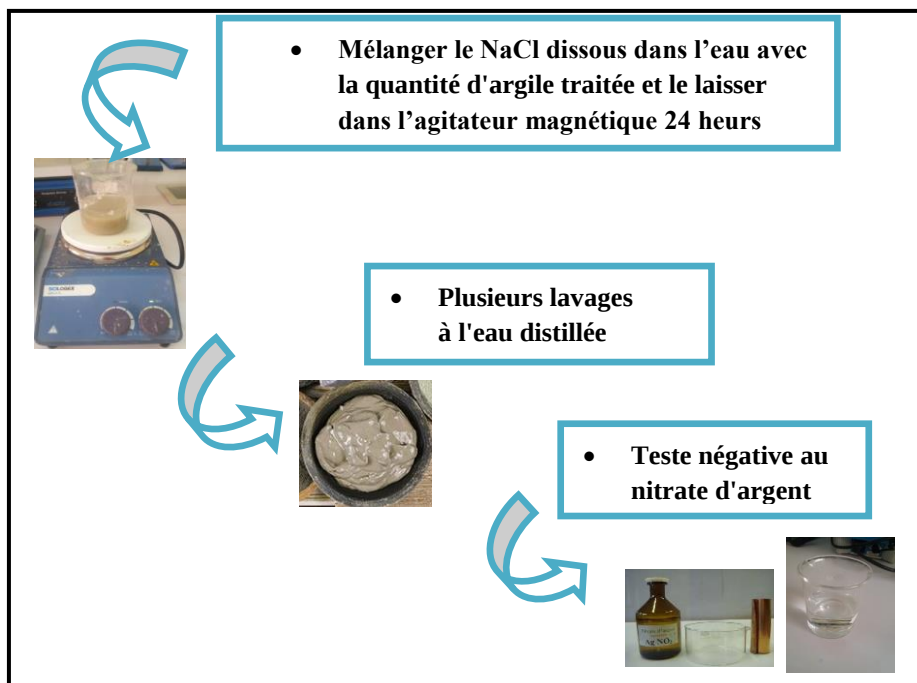


Figure II-7: Schéma simplifié le procédé de préparation de l'argile sodique Mnt-Na.

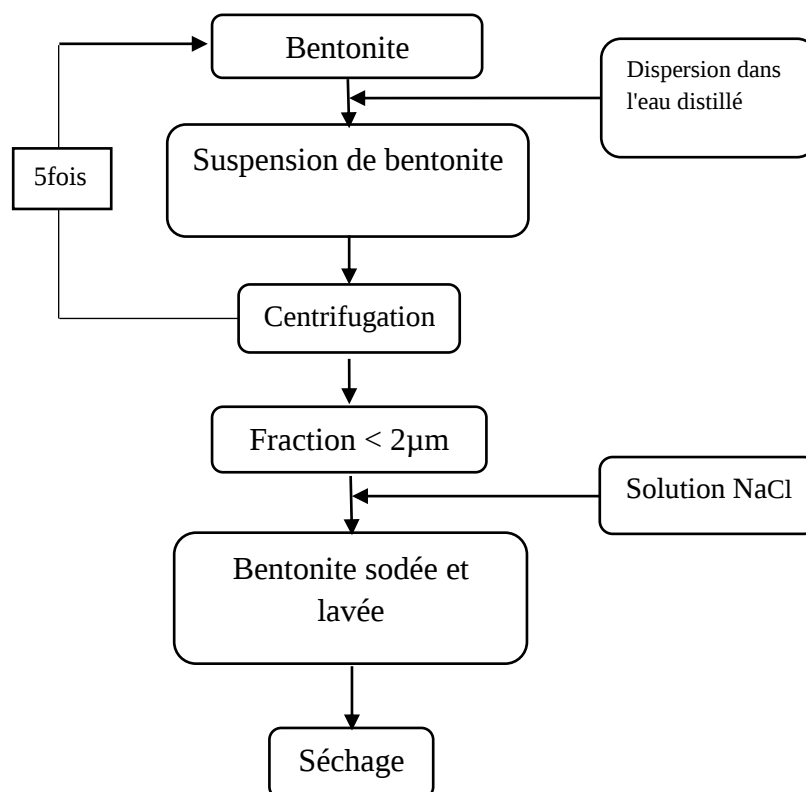


Figure II-8: Organigramme du procédé de préparation de l'argile sodique Mnt-Na.

III.3.4. Propriétés physico-chimiques de l'argile sodique

III.3.4.1. Détermination de point zéro charge

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliqués dans ces mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par excès d'ions H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient un échangeur cationique[3].

Méthode de mesure

La méthode consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs (2-12). On y ajoute 30mg de la bentonite à chaque solution de volume 30 ml à $T = 20^\circ C$. L'ensemble est laissé sous agitation pendant une nuit, et le pH final est alors noté.

On porte sur un graphe $pH = f(pH_i)$ où $pH = (pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point zéro charge (le point isoélectrique).

III.3.4.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges positives susceptible de se fixer entre les feuillets d'argiles. Elle s'exprime en centi-moles par Kg, ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des mille équivalents pour 100 gr d'argiles (meq/100g).

Par une solution molaire de chlorure de baryum on effectue un échange entre les cations retenus par l'argile et les ions Ba^{2+} du réactif. Après lavage, on déplace le baryum fixé par un sel de magnésium en enregistrant la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume du réactif pour déterminer le point équivalent[4].



Méthode de mesure

Une masse d'un gramme de la bentonite est dispersée dans 100 ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 ml de solution une fois molaire de BaCl_2 est ajouté à la suspension. Répéter cette opération deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C pendant une nuit et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5 g d'argiles traité dispersée dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 04 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M, attendre un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution.

Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suite :

$$\text{CEC} = 2C \cdot (V/m) \cdot 100 \quad (\text{II-4})$$

Avec :

C: concentration initiale exprimée en normalité = 0,02M

V: volume de solution (ml)

m: masse l'échantillon en (g)

III.5. Elaboration d'argile organophile (organophilisation)

Une simple réaction d'échange permet d'échanger les cations inorganiques hydrophiles par des cations organiques (ammoniums, phosphoniums...) à longues chaînes alkyles, beaucoup plus lipophiles[5]. Le principe est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins : Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence d'augmenter la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules(Figure II-9: cas de la Mnt-Na).

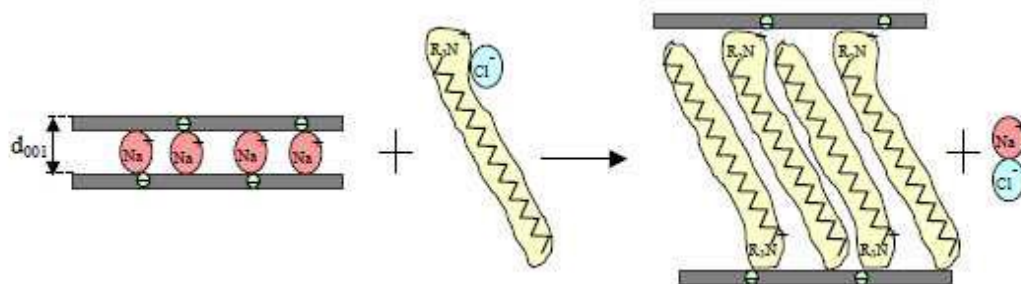


Figure II-9: Principe de traitement organophile de la bentonite (Cas de la Mnt-Na) [5].

- Le benzyltributylammonium chloride BTBAC est utilisé dans cette étude proviennent de Sigma Aldrich Chemicals, l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ce tensioactif est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau II-2: Les principales caractéristiques physico-chimiques de BTBAC.

Le tensioactif	Le BTBAC
Formule brute	$C_{19}H_{34}ClN$
Masse molaire (g/mole)	311.93
Pureté(%)	98%

Deux paramètres jouent un rôle prépondérant dans la conformation adoptée par le surfactant : la capacité d'échange cationique de la montmorillonite (80-150 meq/100g) qui agit sur la densité de cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle dans le benzyltributylammonium chloride BTBAC, qui influe sur la distance séparant les feuillets.

III.6. Etude des paramètres qui influence sur l'intercalation de tensioactif sur l'argile

Nous avons synthétisé l'argile organophile par la méthode « batch ». Cette méthode consiste à mettre en contact une solution du tensioactif cationique BTBAC avec une masse déterminée de l'argile. Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de petits flacons de 50 ml.

Dans ce travail, nous examinerons la capacité d'argile Mnt-Na à adsorber du BTBAC en étudions l'effet des paramètres opératoires appliquées afin de déterminer l'effet de ces paramètres sur le processus d'adsorption :

- Effet du pH
- Effet du temps
- Effet de la concentration
- Effet de la température

Les solutions filtrées sont analysées par spectrométrie UV-visible à $\lambda = 209$ nm dans le cas du BTBAC, afin de déterminer les quantités restantes à l'équilibre. Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de surfactant adsorbée exprimée en mg. g^{-1} . Elle est déterminée par différence entre la concentration introduite et celle restante en solution par la relation suivante :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V_s}{m} \quad (\text{II-5})$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_{ads} : Quantité de surfactant par unité de masse de solide (en mmol. g^{-1})

C_0 : Concentration initiale (mmol. L^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol. L^{-1})

V_s : Volume de solution (L)

M : masse de l'argile (g)

III.6.1. Préparation de la solution du tensioactif BTBAC standard

Le solution mère du tensioactif avec une concentration de a été préparée en mélangeant 1.405g de BTBAC avec un litre d'eau distillée (5 CEC). La solution mère subie une dilution à la concentration initiale désirée. Nous suivons en suite, l'adsorption du BTBAC sur l'argile de Mostaganem Mnt-Na.

III.6.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage qui est représentée par la suite dans la partie annexe a été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses du BTBAC.

Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de [0.451-3.608] mmol/L (0.5-4 CEC). Dans tous les cas, la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation proche de 0.995. Ce courbe servi à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de loi de Beer-Lambert.

III.6.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des espèces chimiques sur des minéraux argileux. En effet il agit aussi bien sur la charge de surface de l'argile que sur la répartition et la spéciation de ces espèces.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de tensioactif par les argiles échangées a été menée en utilisant des solutions initiales du BTBAC ($C_0 = 1.804 \text{ mmol. L}^{-1} = 2\text{CEC}$) mises en contact avec une masse d'argile de dose 2 g par litre et pour des pH variantes entre les valeurs 2 et 9, par ajout de NaOH et HCl (0.01 M).

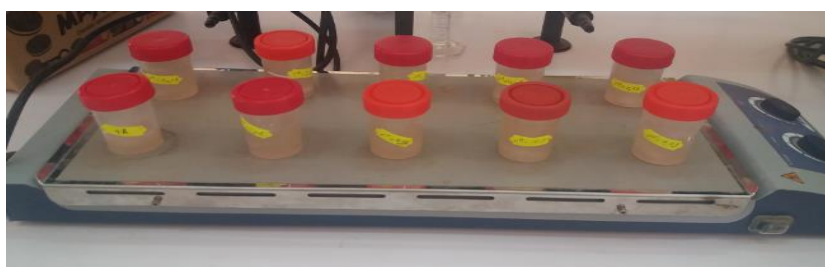


Figure II-10: Photo des essais d'adsorption en variant le pH.

III.6.4. Etude de la température

Nous procédons de la même manière L'effet de la température de la solution sur l'adsorption de surfactants BTBAC sur l'argile Mnt-Na a été étudiée pour une gamme de températures comprise 298 K et 333 K (25 et 60 °C) pour un pH= 9.07 et pour une concentration initiale $C_0 = 1.804 \text{ mmol. L}^{-1}$ (2 CEC) et la masse d'argile de dose 2 g par litre.

III.6.5. Effet du temps de contact

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre d'adsorption du BTBAC sur les échantillons étudiés, des études de cinétique ont été réalisées au pH naturel des suspensions (9.07) en variant le temps de contact entre les surfactants et les argiles de 5 minutes à 15 heures. La concentration en surfactant des suspensions est fixée à $1.804 \text{ mmol. L}^{-1}$ (2 CEC) et la masse d'argile de dose 2 g par litre.

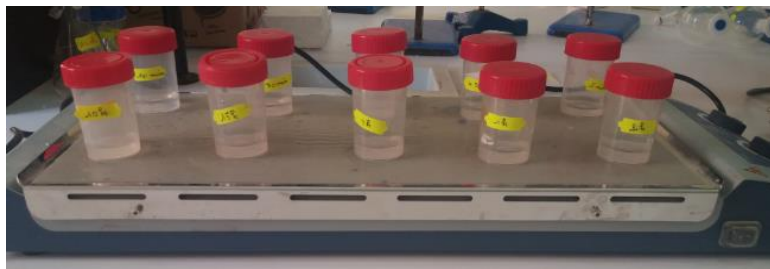


Figure II-11: Photo des essais d'adsorption en variant le temps de contact.

III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour évaluer les paramètres cinétiques trois modèles ont été appliqués. Ces modèles sont: Modèle de pseudo-premier-ordre, Modèle de pseudo-second-ordre et Modèle d'Elovich.

III.7.1. Le modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergen)

Il est présenté par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II-6})$$

La forme linéaire de l'équation précédente est donnée par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II-7})$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1})

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

q_t : quantité adsorbée à l'instante t (mmol/g)

t : temps de contact (heures)

III.7.2. Le modèle de pseudo-seconde ordre

L'équation est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-8})$$

L'intégration de l'équation (II-8) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II-9})$$

k_2 : constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre d'adsorption ($\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$)

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

q_t : quantité adsorbée à l'instante t (mmol/g)

t : temps de contact (heures)

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

$$\vartheta_i = k_2 * q_e^2 \quad (\text{II-10})$$

III.8. Isotherme d'adsorption

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

Différentes concentrations du BTBCA (de 0.451 à 3.608mmol/l) et chaque échantillon (20mg) ont été préparées dans 30 ml de solution et à pH= 9.07. Ensuite, ils sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante pendant (4heures), au bout duquel l'équilibre est atteint. Les mélanges ont été centrifugés et les surnageants ont été analysés par UV- visible à longueur d'onde ($\lambda=209\text{nm}$).

Les résultats obtenus sont tracés sous forme $q_e = f(C_e)$.

III.8.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les trois principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918), et celle de **Freundlich** (1962) et celle de Dubinin-Kaganer-Radushkevich:

III.8.1.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [6]. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ❖ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- ❖ L'adsorption se produit en monocouche.
- ❖ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ❖ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II-11})$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II-12})$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol. g⁻¹)

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol/l).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (l/g).

q_m : Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mmol.g⁻¹).

Cela permet de déterminer les paramètres : q_m et K_L .

En représentant :

$$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II-13})$$

Nous pouvons déduire ainsi:

q_m , à partir de l'ordonnée à l'origine.

K_L , à partir de la pente.

On peut également déduire q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par $q_e = f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :

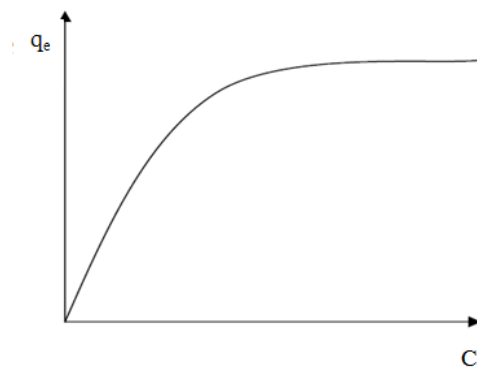


Figure II-12: Isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{II-14})$$

III.8.1.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-15})$$

Où :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol.g^{-1})

K_f : Constante de Freundlich.

$\frac{1}{n}$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-16})$$

Cela permet la détermination de $\frac{1}{n}$ et de K_f , en représentant :

$$\ln q_e = f(\ln C_e) \quad (\text{II-17})$$

On note que : pour $1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous :

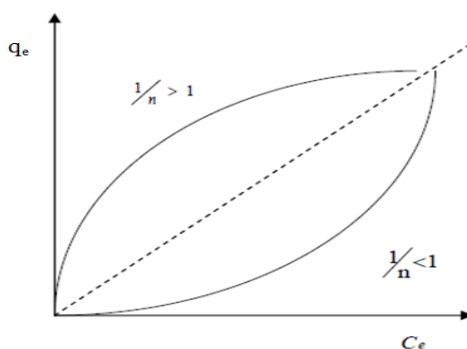


Figure II-13 : Courbe expérimentale de Freundlich $q_e = f(C_e)$.

III.8.1.3. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick)

Langmuir et Freundlich isotherme sont insuffisantes pour expliquer la physique et caractéristiques chimiques d'adsorption. D-K-R isothermes est couramment utilisé pour

décrire les isothermes de sorption des systèmes de soluté simple. L'isotherme D-K-R, en plus d'être analogue de Langmuir, est plus générale que Langmuir isotherme qu'elle rejette la surface homogène ou potentielle d'adsorption constante. Dubinin-Kagare-Radushkevich isotherme est généralement appliqué pour exprime le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle a souvent montré avec succès des activités de haut soluté et la gamme intermédiaire des données de concentrations bien. L'isotherme D-K-R est exprimé sous la forme suivant[7] :

$$q_e = q_m \cdot e^{(-\beta \varepsilon)} \quad (\text{II-18})$$

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II-19})$$

Avec :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : la quantité adsorbée pour forme une monocouche.

β : constante dépend de l'énergie de l'adsorption E ($\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$).

ε : potentiel de Polanyi et égale à :

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (\text{II-20})$$

L'approche a été généralement appliqué pour distinguer la physique et l'adsorption chimique d'ions métallique avec son énergie libre moyenne E par molécule d'adsorbat (pour enlever une molécule à partir de son emplacement dans l'espace de sorption à l'infini) peut être calculée par la relation.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II-21})$$

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : la DRX, IRTF et UV-visible, et les procédés de préparation et la purification de l'argile étudiée. Puis, il a été organophilisé par un tensioactif cationique pour modifier ses propriétés. Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif dans cette argile : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques et les isothermes d'adsorption.

Nous avons représenté dans le chapitre III les résultats de caractérisations des échantillons étudiés avant et après l'organophilisation par le tensioactif (BTBAC) et les résultats de l'étude des paramètres qui influencent sur l'intercalation de tensioactif sur l'argile étudiée et leurs interprétations.

Références

- [1] G. Derafa, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques,» 2014.
- [2] H. Khalaf, O. Bouras et V. Perrichon, «Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite,» Microporous Materials, vol. 8, pp. 141-150, 1997.
- [3] A. K. Kushwaha, N. Gupta et M. C. Chattopadhyaya, «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota,» Journal of Saudi Chemical Society , 2011.
- [4] F. Zahaf, «Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants,» Maskara, 2017.
- [5] G. Lagaly, «Interaction of alkylamines with different types of layered compounds,» Solid State Ionics, vol. 22, 11, pp. 43-51, 1986.
- [6] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc, p. 1361, 1918.
- [7] G. Akçay, M. Akçay et K. Yurdakoç, «The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution,» Journal of Coll and Interface Sci 296, vol. 296, pp. 428-433, 2006.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Résultats de caractérisation

I.1. Argile brute

I.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de la bentonite brute est montrée sur la figure III-1.

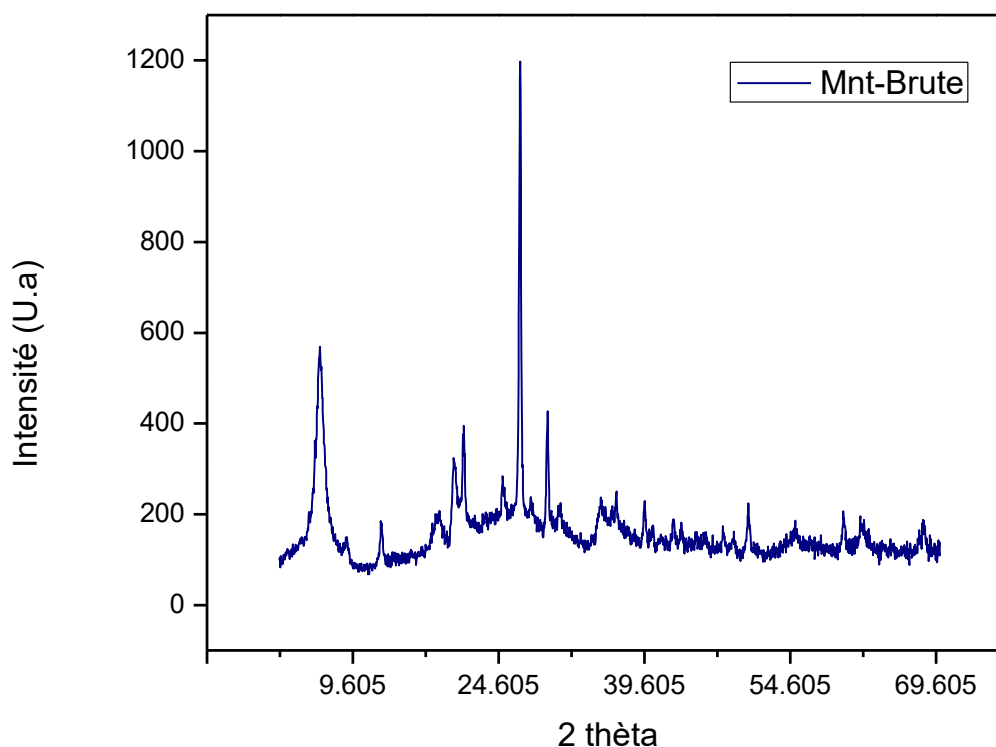


Figure III-1 : Diffractogramme de la bentonite brute

❖ Interprétation des résultats

Les principaux pics des phases solides sont les suivant [1]:

- L'illite est identifiée à $2\theta = 10^\circ$ parfois peut se confondre au quartz à $2\theta = 24^\circ$;
- La kaolinite est montrée à $2\theta = 14^\circ$;
- Le quartz se voit à $2\theta = 26^\circ$;
- La calcite a un maximum à $2\theta = 31^\circ$;
- La dolomite s'identifie à $2\theta = 32,5^\circ$;

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite. Le minérale argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic à $2\theta = 07,25^\circ$ ($d=13,778 \text{ \AA}$) et une série de pics secondaires d'intensité variables.

I.1.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres l'adsorption de nos échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge a transformée du Fourier de type IRAffinity-1 modèle SHIMADZU.

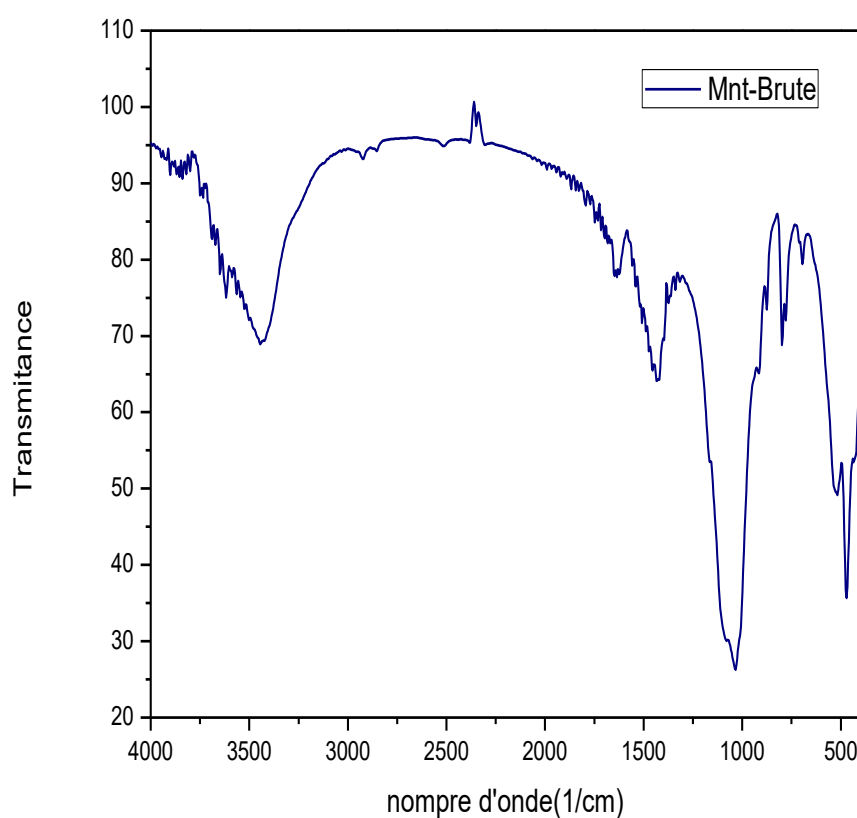


Figure III-2 : Spectres infra rouge de la bentonite brute.

❖ Interprétation des résultats

L'analyse du bentonite brute par IR permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique et montrent que les principales liaisons chimiques de la bentonite brute sont[2]:

- **3620 cm^{-1}** : bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH liées à l'aluminium (Al_2OH), cette bande caractérise la montmorillonite. En générale, les minéraux 2/1 sont caractérisée par une bande principale dont le max est à 3600 cm^{-1} .
- **1620 cm^{-1}** : une bande très faible est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution.
- **1000 cm^{-1}** : elle caractérise la silice libre cristallisée (quartz), les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O.
- **900 cm^{-1}** : Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm^{-1} . On observe une bande à 848 cm^{-1} , attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.
- **692 cm^{-1}** : attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH.
- **520 cm^{-1}** : Vibration Si-O-Al.
- **400 cm^{-1} - 470 cm^{-1}** : Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M (M désigne les métaux Al, Mg et F situés en position octaédriques) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} .

I.2. Argile purifiée

I.2.1. Diffraction des rayons X

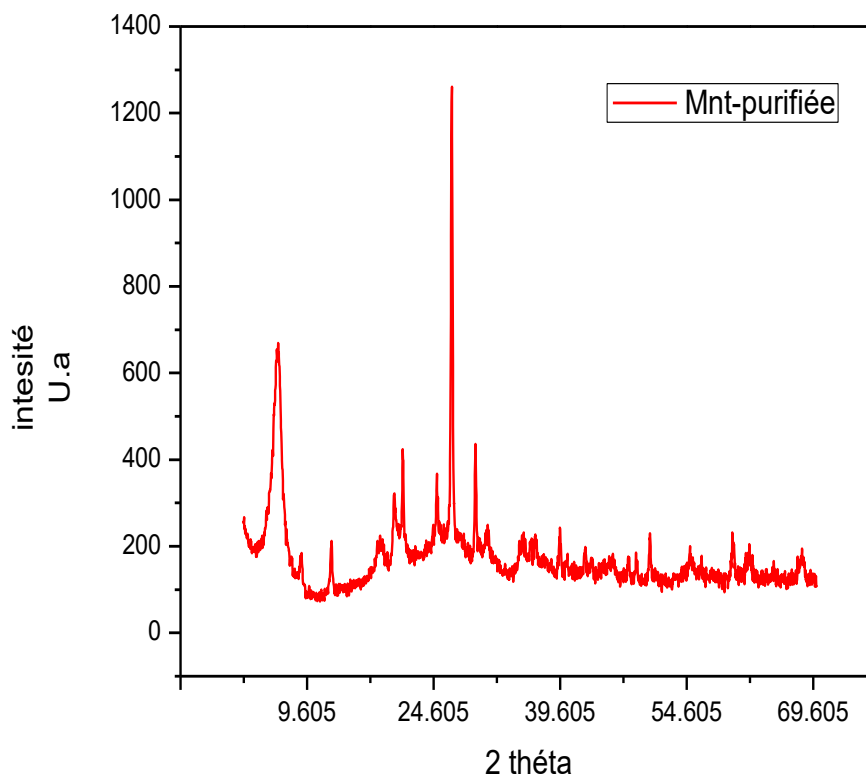


Figure III-3 : Diffractogramme de la bentonite purifiée.

❖ Interprétation des résultats

Le diffractogramme de la DRX (Figure III-3) de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute. On constate que le minéral principal de l'argile, montmorillonite, demeure toujours. On remarque l'existence du pic de quartz à faible taux, mais l'existence également des raies des carbonates et de quartz. D'où le pic secondaire de la calcite à $2\theta = 34^\circ$ a pratiquement disparu. Donc en générale, la majorité des impuretés a été éliminée, sauf la persistance d'une très petite quantité de carbonates et une faible taux de quartz.

I.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres l'adsorption de nos échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Figure III-4).

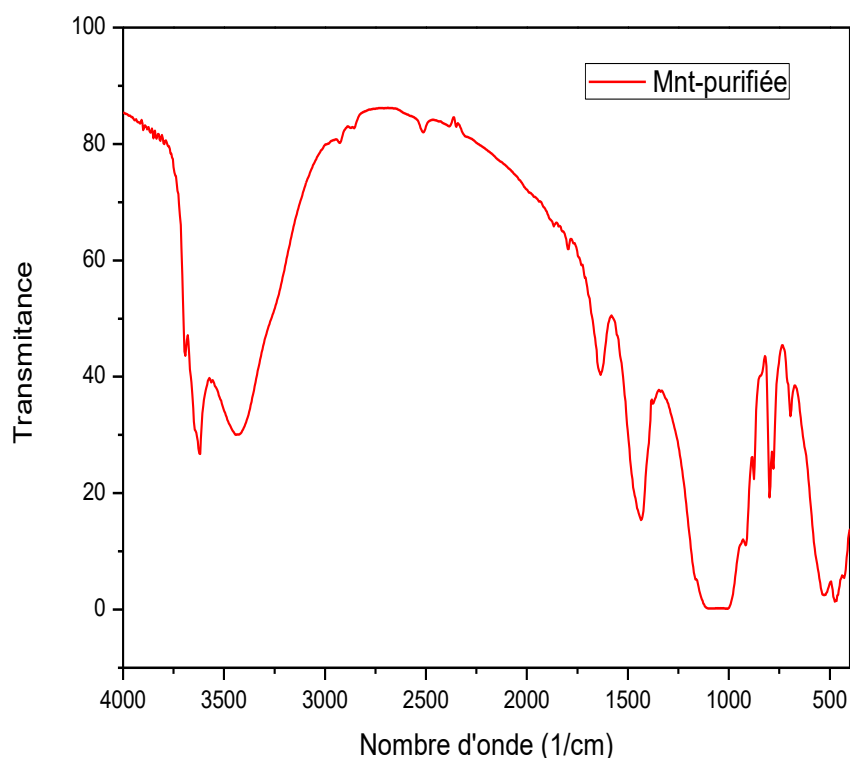


Figure III-4 : Spectres infra rouge de la bentonite purifiée.

❖ Interprétation des résultats

L'examen des spectres de la bentonite purifiée a montré la présence des mêmes bandes d'adsorption que la bentonite brute. Concernant les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al ceux des argiles par contre nous remarquons que les bandes de 3600, 1620 et 1400 cm^{-1} sont seulement diminuées car ils représentent en général la partie organique dans notre matériau brut, on constate aussi la restriction nette de la bande à 1000 cm^{-1} caractéristique de la silice libre.

I.3 Argile modifiée

I.3.1. Diffraction des rayons X

La figure ci-dessous regroupe les quatre spectres de DRX, de la bentonite échangée et celles intercalées par BTBAC à différentes concentrations (2 CEC, 3CEC, 4CEC). En prenant le pic de la montmorillonite en considération à fin d'identifier l'épaisseur des feuillets.

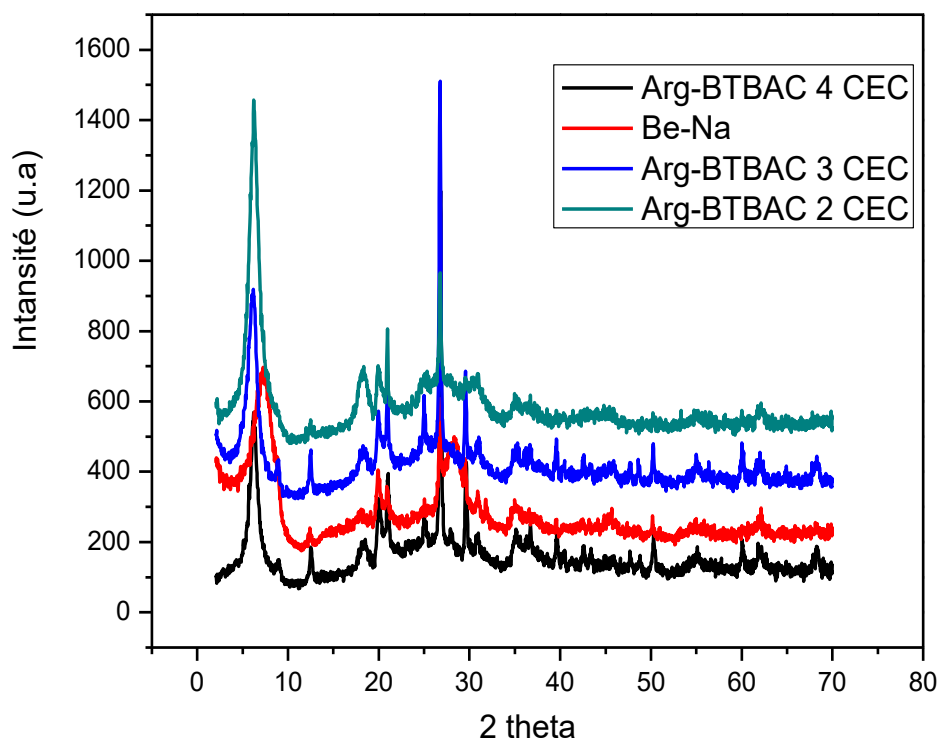


Figure III-5 : Diffractogrammes de la bentonite échangée et modifiée.

Tableau III-1 : Paramètres cristallographiques de la bentonite échangée et modifiée.

	θ (°)	d_{001} (Å)
Mnt-Na	3.65	12.11
2 CEC	3.125	14.12
3 CEC	3.087	14.31
4 CEC	3.15	14.03

❖ Interpretation des résultats

D'après les résultats, on remarque qu'il existe une augmentation de l'espace interfoliaire de 12,11 Å jusqu'à 14,31 Å. Cette augmentation se traduit par l'intercalation du BTBAC. D'autre part, l'espace basal reste constant dès que la concentration du tensioactif atteint 2CEC. Ces résultats sont trouvés par d'autres études bibliographiques [3, 4]; ont montré que l'arrangement des cations organiques intercalés et l'espacement basal des argiles organophiles sont étroitement liés à la longueur et le nombre de la chaîne alkyle et la quantité de tensioactif utilisée.

I.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

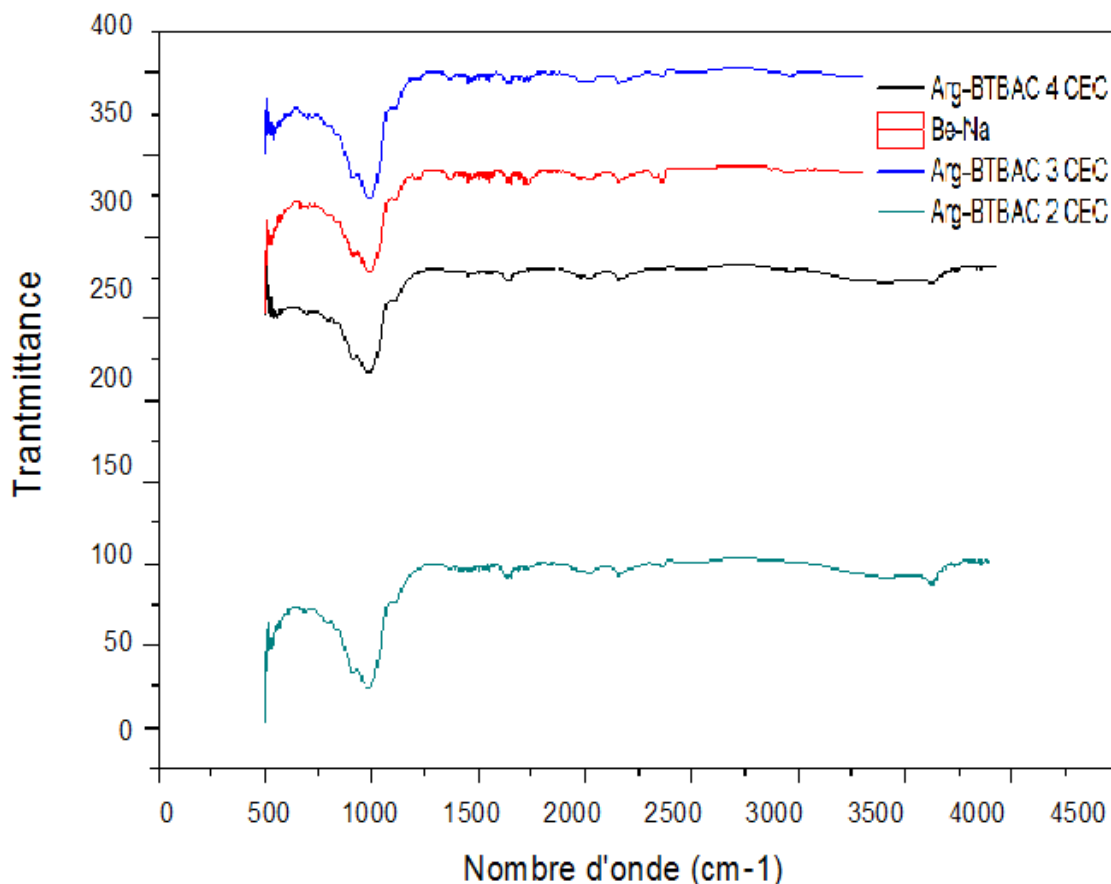


Figure III-6 : Spectres infra rouge de la bentonite échangée et modifiée.

❖ Interpretation des résultats

Sur la figure 6 nous avons représenté le spectre IR de l'argiles échangée Mnt-Na et des bentonites organophiles (2 CEC, 3CEC, 4 CEC). L'objectif recherché par l'insertion des tensioactifs dans les espaces interlamellaire des argiles, est d'avoir un espacement selon le plan 001 adéquat et pour rendre le milieu plus hydrophobe surtout lors de l'interaction surfaces minérales et milieu organique.

L'intercalation du tensioactif est confirmé par apparition de nouveau pics qui attribue au mode de vibration des liaisons aux nombre d'onde : 2927 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 720 cm^{-1} .

II. Propriétés physico-chimiques de la bentonite échangée

II.1. Détermination de point de zéro charge PZC

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les

phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliqués dans ces mécanismes.

La méthode consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs (2-12). On y ajoute 30mg de la bentonite à chaque solution de volume 30 ml à $T = 20^{\circ}\text{C}$. L'ensemble est laissé sous agitation pendant une nuit, et le pH final est alors noté.

On trace le graphe pH en fonction du pH_i avec $\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Selon la figure III-7 :

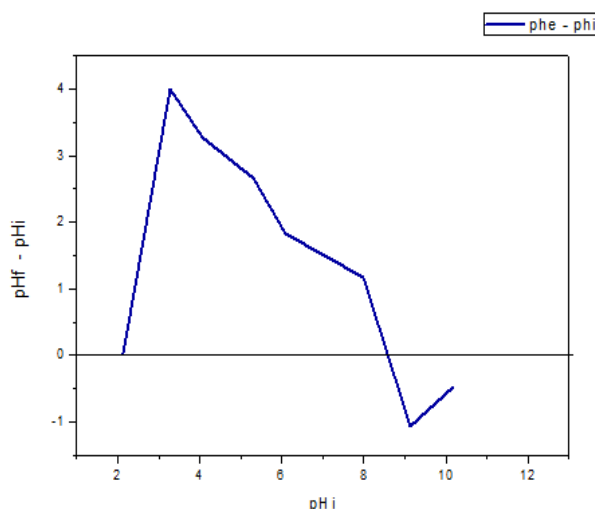


Figure III-7: Détermination du point zéro charge d'argile échangée.

D'après le graphe, la valeur de PZC est égale à **8,5**, ainsi pour des pH supérieur à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire la surface est chargée positivement.

II.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La méthode de mesure est expliquée dans le chapitre II. On trace le graphe (Figure III-8) conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution.

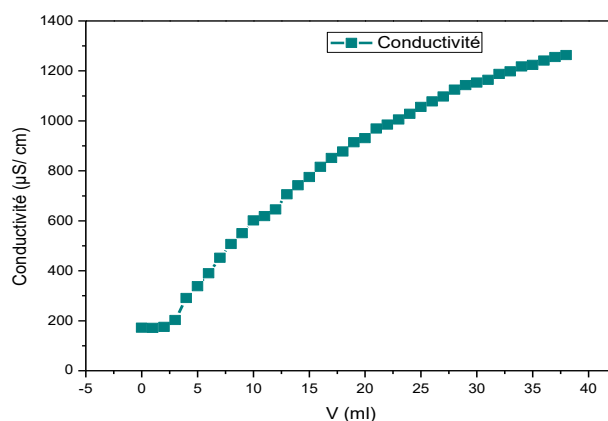


Figure III-8 : Evolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO_4 de l'argile échangée.

Le point équivalent est déterminé au point de concours des deux demi droites du graphe conductivité = $f(V_{\text{mlMgSO}_4})$; ce point a pour coordonnées **$V=12.23 \text{ ml}$, $\mu=645.94 \text{ } \mu\text{s/cm}$** . La capacité d'échange cationique CEC correspond à une valeur environ **97.84 meq/100g** d'argiles.

❖ Interprétation des résultats

Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées sont kaolinite (3-15meq/100g), Smectites (80-150meq/100g), et chlorite (5-15meq/100g). D'après ces données, on constate que la valeur de la CEC de l'argile brute de Mostaganem se situe dans l'intervalle des Smectites.

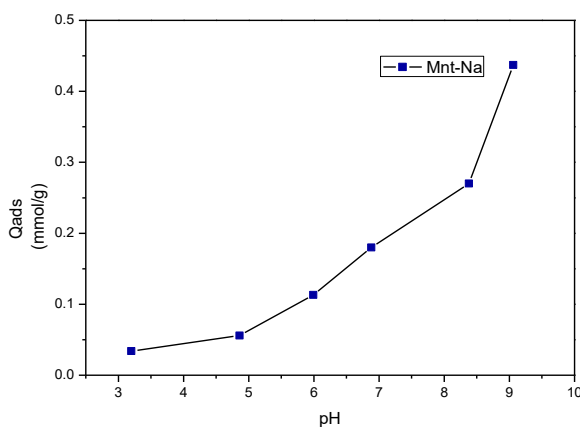
III. Etude des paramètres de l'intercalation par la méthode « batch »

III.1. Effet de pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des espèces chimiques sur des minéraux argileux. En effet il agit aussi bien sur la charge de surface de l'argile que sur la répartition et la spéciation de ces espèces. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de tensioactif par les argiles échangées a été menée en utilisant des solutions initiales du BTBAC ($C_0 = 1.804 \text{ mmol. L}^{-1} = 2\text{CEC}$) mises en contact avec l'adsorbant à la concentration 2 g. L^{-1} et pour des pH variantes entre les valeurs 2 et 9, par ajout de NaOH et HCl (0.01 M). Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III-2 et la figure III-9.

Tableau III-2: Effet de pH sur l'adsorption de tensioactif BTBAC sur l'argile échangée.

pH	$C_e(\text{mmol/l})$	$Q_e(\text{mmol/g})$
3.2	0.365350	0.034
4.86	0.36535	0.056
5.99	1.445	0.113
6.88	1.578	0.18
8.38	1.692	0.27
9.06	1.736	0.437

**Figure III-9 :** Influence du pH sur l'adsorption de surfactants BTBAC par l'argile étudiée Mnt-Na.

Conditions : $C_0=1.804 \text{ mmol/l}$, $m=20\text{mg}$.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité du BTBAC adsorbée sur l'argile EP-Na augmente avec l'augmentation du pH.

Il est connu dans la littérature que structures de tensioactifs BTBAC sont stables dans le domaine de $\text{pH}=3-9$.

III.2. Résultats cinétique d'adsorption (temps de contact)

III.2.1. Effet du temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La figure III-10 et le tableau III-3 représente

l'évolution des quantités adsorbées de surfactants BTBAC par l'argile étudiée (Mnt-Na) en fonction du temps.

Tableau III-3 : Cinétique d'adsorption du BTBAC sur l'argile.

Temps (heurs)	C_e (mmol/l)	q_e (mmol/g)
0.16667	1.604	0.1
1	0.604	0.6
2	0.404	0.7
4	0.024	0.89
10	0.004	0.9
15	0.000196	1

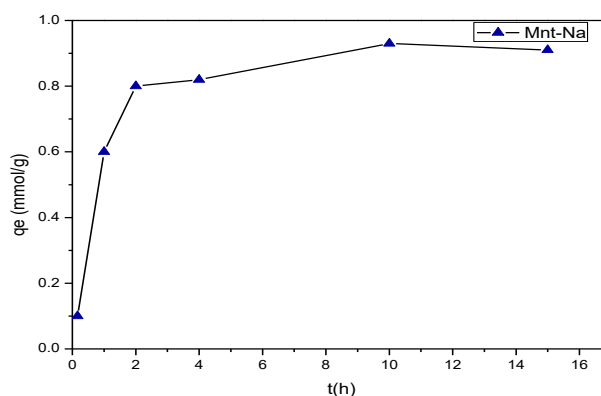


Figure III-10 : Cinétique d'adsorption de surfactants BTBAC par l'argile étudiée (Mnt-Na).

Conditions : $C_0=1.804$ mmol/l, pH=9.05, m=20mg

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la fixation de tensioactif BTBAC sur la bentonite peut atteindre l'équilibre après 4 heures d'agitation.

III.2.2. Modélisation de cinétique d'adsorption

Pour bien décrire le processus d'adsorption de surfactants BTBAC par l'argile échangée Mnt-Na, les données cinétiques d'adsorption de BTBAC ont été analysées sur base de deux modèles cinétique très utilisés dans la littérature : le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre.

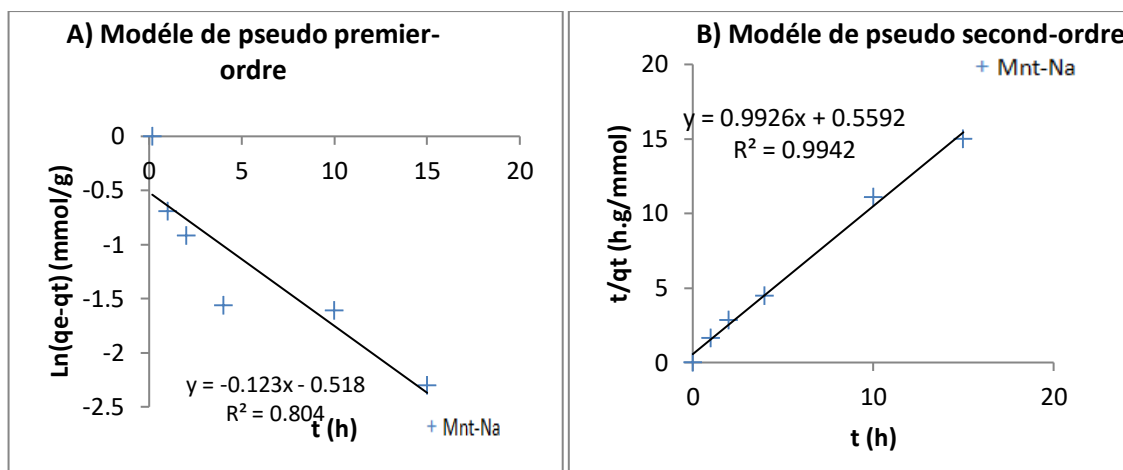


Figure III-11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de surfactants BTBAC

A) Modèle premier ordre. B) Modèle deuxième ordre.

Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions de BTBAC sont récapitulés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de BTBAC sur Mnt-Na.

	Model cinétique Pseudo-seconde ordre			Model cinétique Pseudo-premier ordre			
Adsorbant	R^2	K_2 (g/h.mmol)	q_e (mmol/g)	R^2	q_e (mmol/g)	K_1 (l/h)	q_{exp} (mmol/g)
Mnt-Na	0.994	1.760401	1.008065	0.804	0.595711	0.123	1.01

❖ Interprétation des résultats

D'après les résultats obtenus, nous concluons que :

- L'application du modèle de pseudo premier ordre a montrés une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental avec un coefficient de corrélation faible.
- En utilisant le modèle de pseudo second ordre, les quantités expérimentales sont très proches des quantités calculées, ceci peut confirmer également par la valeur élevée de R^2 . Ce modèle cinétique est le meilleur modèle qui peut décrire l'adsorption des BTBAC sur l'argile Mnt-Na.
- Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

III.3. Résultats d'isotherme d'adsorption

Les isothermes de rétention des surfactants cationiques BTBAC par l'argile échangé traduisant la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e sont représentées sur la figure III-12 et le tableau III-5.

Tableau III-5 : Les données d'isothermes d'adsorption du BTBAC sur l'argile.

C_0 (mmol/l)	C_e (mmol/l)	q_e (mmol/g)
0.451	0.1	0.025
0.902	0.85	0.09
1.353	1	0.1
1.804	1.5	0.11
2.706	2.3	0.15
3.608	3.1	0.179
4.059	3.4	0.18

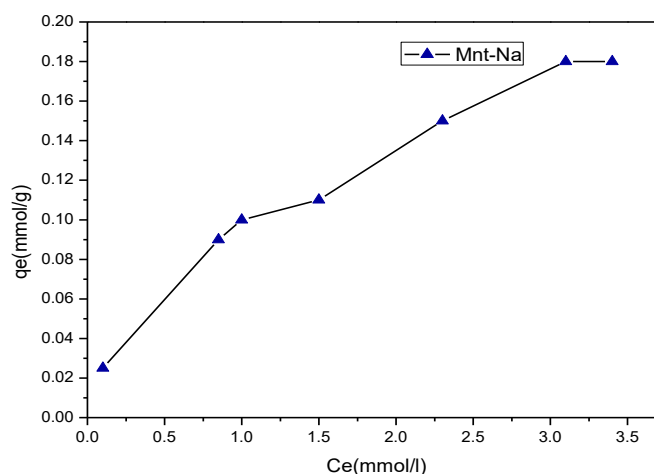


Figure III-12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de tensioactif BTBAC.

Les isothermes d'adsorption obtenus sont de type-L selon la classification de Giles. En effet, pour les faibles concentrations l'adsorption de surfactants cationiques est élevée. Au-delà, elle est presque invariante.

III.3.1. Isotherme d'adsorption

Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption de surfactant BTBAC par l'argile échangée Mnt-Na, les données d'isotherme d'adsorption de BTBAC ont été analysées sur base de trois modèles mathématique très utilisés dans la littérature : modèle de Langmuir, Freundlich et le modèle de DKR.

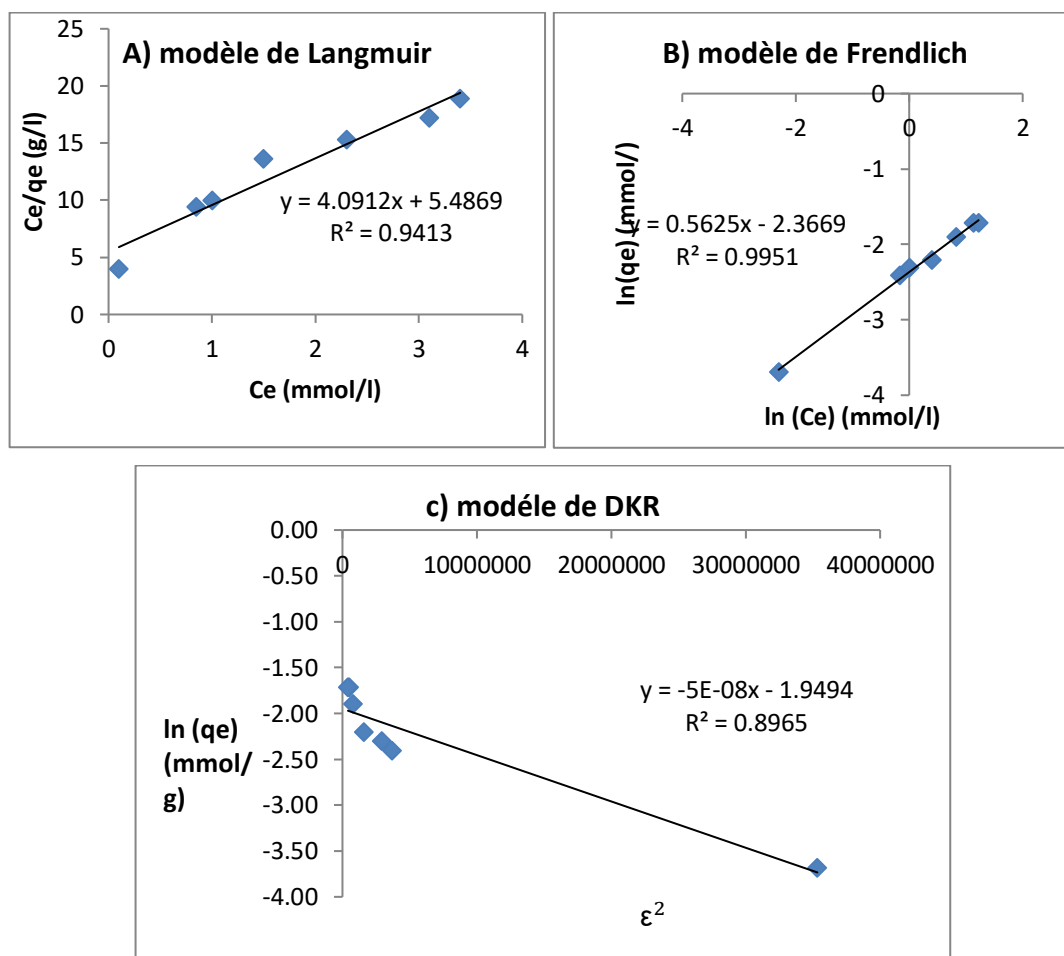


Figure III-13 : modélisation de l'isotherme d'adsorption de tensioactif BTBAC :

(A) Le modèle de Langmuir (B) le modèle de Freundlich (C) modèle DKR.

Nous consignons les différents paramètres des trois modèles dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Les différents paramètres de modèle de Freundlich et modèle Langmuir et modèle de DKR.

Adsorbent	Argile sodique	
Freundlich	n	1.779359
	K_F (mmol/g)	0.093855

Langmuir	R^2	0.995
	$q_m(\text{mmol/g})$	0.244439
	$K_L(\text{l/mmol})$	0.745716
Modèle de DKR	R^2	0.941
	$q_m(\text{mmol/g})$	0.14241642
	$E(\text{KJ/g})$	1000
	$\beta(\text{mmol}^2/\text{KJ}^2)$	5.10^{-8}
	R^2	0.896

❖ Interprétation des résultats

D'après les résultats obtenus, La comparaison des coefficients de corrélation (R^2) (tableau 3), montre que le modèle d'isotherme de Freundlich est plus appropriés pour décrire l'adsorption du BTBAC sur Mnt-Na.

Les quantités maximales adsorbées coïncident avec celles obtenus expérimentalement qui confirme que se modèle convient bien pour interpréter l'adsorption du BTBAC sur l'argiles étudiées.

III.4. Effet de la température

La figure III-14 et le tableau III-7 représente la variation de la quantité adsorbée de tensioactif sur Mnt-Na en fonction de la température de la solution.

Tableau III-7 : Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif BTBAC par d'argile échangée sur .

Température (K)	C_e (mmol/l)	Q_e (mmol/g)
298.15	0.910891	0.446554
308.15	0.990099	0.40695
323.15	1.009901	0.39705
333.15	1.029703	

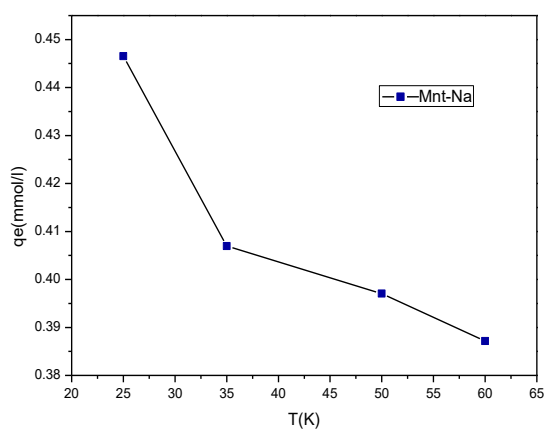


Figure III-14 : Variation des quantités adsorbées du tensioactif BTBAC par l'argile échangée Mnt-Na en fonction le temps.

❖ Interprétation des résultats

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption diminue légèrement avec la montée de la température. Nous déduisons que lorsque la température augmente la réaction tensioactif/argile devient de plus en plus difficile et insponnée.

Références

- [1] J. C .Dai, et J T.Huang, «Surface modification of clays and clay–rubber composite,» Applied Clay Science, Vol. 15, pp. 51-65,1999.
- [2] H .Khalaf, O .Bouras et V. Perrichon, «Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite,»Microporous Materials, Vol. 8, pp. 141-150, 1997.
- [3] N.Yilmaz, et S.Yapar, Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium- bentonites. Appl. Clay Sci. Vol. 27, pp. 223–228, 2004.
- [4] Z. Zhao, et al, « Distance of Layered Silicates and Excess Intercalation of Cationic Surfactants. Langmuir,»Vol. 19,pp. 22, 2003.

Conclusion

Conclusion

Cette étude avait pour objectif principal de préparer un nouvel adsorbant de type bentonite. En effet cette recherche nous a permis de ressortir quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles organophiles :

- Nous avons montré en premier lieu qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle de Mostaganem, un adsorbant organo-montmorillonite. Ce dernier est très hydrophobe et organophile peut être utilisé à la récupération d'une large variété de polluants en milieu aqueux.
- Les résultats de l'échange cationique ont montré que la CEC de la bentonite purifiée est de l'ordre de 97 meq/100g.
- Le point de zéro de charge (PZC) de Mnt-Na est égal à 8,5. Au-dessous de cette valeur, la bentonite développe en solution, une charge positive à la surface, et elle devient négative à des valeurs de pH supérieures au PZC.
- L'analyse de la composition chimique a montré que la bentonite naturelle contient essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux qui sont les principaux oxydes dans l'échantillon. Les principaux minéraux existants sont ceux de la montmorillonite, de l'illite, du quartz et de la calcite, suite à l'analyse par DRX.
- Nous avons réussi par la suite à préparer des bentonites intercalées avec de grands espacements basaux variant de 12,11 à 14,3 Å pour 2 CEC ; 3 CEC ; 4 CEC.
- L'étude cinétique montre que l'adsorption est rapide et les résultats expérimentaux sont bien présentés par le modèle pseudo-second ordre.
- L'isotherme d'adsorption de tensioactif BTBAC sur le Mnt-Na obtenu est de type-L selon la classification de Giles. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est bien décrit les données expérimentales.
- Les résultats de l'effet de température montrent que la capacité d'adsorption diminue légèrement avec la montée de la température. Nous déduisons que lorsque la température augmente la réaction tensioactif/argile devient de plus en plus difficile et spontanée.

الملخص :

تكرس دراستنا حول إعداد الطين العضوي الذي تم الحصول عليه عن طريق ادراج مركب سطحي benzyletributylammonium Chloriede (BTBAC) في مساحات الطين البيئي القادمة من مستغانم ، وتهدف أساسا لعلاج المياه الملوثة (المبيدات الحشرية والمنظفات والمعادن الثقيلة والأصبغ والفينولات) التي تمثل خطرا حقيقيا على البيئة. قمنا بتشخيص العينات التي تم الحصول عليها بتقنيات مختلفة (FTIR ،DRX). أثبتت النتائج أن عملية الاندماج تمت بشكل جيد من خلال زيادة المساحة القاعدية للصفائح الطينية.

قمنا بدراسة تأثير العوامل المختلفة على قدرة امتزاز المركب السطحي في هذا الطين: وقت الاتصال ، وتركيز الجزيء الممتز ، ودرجة الحموضة في المحلول ودرجة الحرارة. أظهرت الدراسة الحركية أن الامتزاز سريع وأن النتائج التجريبية معروضة بشكل جيد من خلال نموذج الدرجة الثانية. توضح دراسة التوازن في الامتزاز أن نموذج فرنديش يمثل جيدا النقاط التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الطين ، الامتزاز ، BTBAC ، DRX ، FTIR.

Résumé :

Notre étude est consacrée à la préparation d'une argile organophile obtenue en intercalant un tensioactif cationique benzyletributylammonium Chloriede (BTBAC) dans les espaces interfoliaires d'argile provenant de Mostaganem qui destinées essentiellement aux traitements des eaux polluées (les pesticides, détergents, métaux lourds, colorants, phénols ...) qui représente un réel danger pour l'environnement. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IRTF). La caractérisation de l'adsorbant a montré que l'intercalation a été bien réalisée en augmentant l'espace basal des feuillets.

Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif dans cette argile : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. L'étude cinétique montre que l'adsorption est rapide et les résultats expérimentaux sont bien présentés par le modèle pseudo-second ordre. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Freundlich a bien décrit les données expérimentales.

Mots clés : Argile. Adsorption. BTBAC. DRX. IRTF.

Abstract :

Our study is dedicated to the preparation of an organophilic clay obtained by interleaving a surfactant benzyletributylammonium Chloriede (BTBAC) in the interfoliary clay spaces coming from Mostaganem, mainly intended for the treatment of polluted waters (pesticides, detergents, heavy metals, dyes, phenols,...) which represents a real danger for the environment. The samples obtained were characterized by different techniques (DRX, FTIR). Characterization of the adsorbent showed that intercalation was well done by increasing the basal space of the leaflets.

Then, we studied the influence of the different parameters on the adsorption capacity of this surfactant in this clay: the contact time, the concentration of the adsorbed molecule, the pH of the solution and the temperature. The kinetic study shows that the adsorption is rapid and the experimental results are well presented by the pseudo-second-order model. The study of the adsorption isotherm shows that the Freundlich model has well described the experimental data.

Key words: Clay, Adsorption, BTBAC, DRX, FTIR.