

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA  
Faculté des sciences  
Département de chimie



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2016

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

# Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques

Option : Chimie physique

Présentée par

**BENSID NADIA**

Directeur de these: Mr. BOULMOKH Ahmed

Prof. Université de Annaba

Soutenue le :

Devant le jury :

President: M<sup>r</sup>. GUERFI Kamel

Prof. Université de Annaba

Examineurs:

M<sup>r</sup>. GHEID Abdelhak

Prof. Université de Souk-Ahras

M<sup>r</sup>. MEDJRAM Mohamed Salah

Prof. Université de Skikda

## ***Dédicaces***

*Après de longues années des efforts ce modeste manuscrit voit en fin le jour.*

*Je le dédie à mes deux adorables et agréables parents,  
mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse  
ma chère mère et le généreux père*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon mari*

*A ma petite fille, mon rayon de soleil Ritéje*

*Aux deux prunelles de mes yeux, mes anges*

*Oussama et Baha*

*qui savaient toujours m'épanouir avec leurs petits sourires.*

*A ma sœur Karima*

*A mes frères Fouad, faouz et le petit Lamine, ainsi que leurs petites familles*

*A toute mes amies et mes collègues le long de mes études et que ce manuscrit soit*

*utile pour tous ceux qui en auront besoin.*

## ***Remerciements***

La présente étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie).

Avant tout, je dois remercier **le bon Dieu** le tout puissant qui m'a donné le courage, la patience et la bonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement mon encadreur et Directeur de thèse **BOULMOKH AHMED** Professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Magister puis du Doctorat.

Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation post graduée. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée.

Je tiens aussi à remercier le Professeur **GUERFI Kamel** (Professeur à l'Université d'Annaba), pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury.

Les professeurs : Monsieur **GHEID Abdelhak** (Professeur l'Université de Souk-Ahras), et Monsieur **MEDJRAM Mohamed Salah** (Professeur à l'Université 20 Aout skikda), ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de ma thèse et de participer au jury. Je les remercie sincèrement.

Je remercie également Madame **BERREDJEM Yamina** (Maître de conférences à l'Université de Souk-Ahras), qui m'a aidé professionnellement et moralement.

J'adresse mes sincères remerciements à M<sup>elle</sup> **Hattab Zhour** (Maître de conférences à l'Université d'Annaba) pour son aide, ces conseils et sa bonne humeur, je la remercie de tout mon cœur.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je n'oublie pas tous mes chers amis que j'ai croisé lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux des bons moments. Je vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi. Un grand merci pour mes chers parents.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer? Les autres ne vont pas l'apprécier. Alors, je dis juste un mot: La thèse? C'est déjà du passé.  
Et la suite?????????

***Merci à tous***

## ملخص:

تهدف هذه الدراسة الى استعمال طين مغنية (الجزائر ) المنقي و المتوسع بمادة فعالة و هي بروميد دوديسيل ثري ميثيل امونيوم كدامز لنزع الاحماض الحلقية حمض السليسيليك و حمض البنزويك المتوقع وجودهم في مياه الصرف .

الخصائص الفيزيوكيميائية ( MEB ,ATG/ATD ,IR ,DRX ) لهذا الدامز العضوي و الاعضوي تؤكد دخول المواد الفعالة سطحيا ما يبين صفائح الطين النقي و الذي يؤدي الى تغير في البنية المامسية لهذا الطين الذي يسمح باستعماله في ادمصاص المواد العضوية .

اظهرت عدة تجارب تاثير بعض العوامل ( كتلة الطينة. درجة الحموضة. وقت التوازن .القوة الايونية و درجة الحرارة) على سعة ادمصاص هذه الاحماض على هذه العينة من

الطين المنقي و المتوسع . النتائج المتحصل عليها بينت ان 0.1 غ من كل عينة (الطين ) نستطيع ادمصاص 6.06 الى غاية 11.49 مغ/غ لحمض السليسيليك و حمض البنزويك على

الترتيب و ذلك حسب نموذج Langmiur.

حركية ادمصاص لهذه الأحماض تتبع النموذج الحركي من الدرجة الاولى بشكل افضل و حسب قيم ( $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ ) فان عملية تثبيت الأحماض على عيني الطين هي عملية ماصة للحرارة و غير تلقائية .

الكلمات المفتاحية : طين - المواد الفعالة - التوسيع - الخصائص - ادمصاص - احماض عضوية

## Résumé

Le présent travail a pour objectif l'utilisation de La bentonite de Maghnia (Algérie) purifié et intercalée par un surfactant à savoir le bromure de dodécyl-triméthyl ammonium (DDTMA), comme adsorbant pour éliminer des acides organiques, salicylique (AS) et benzoïque (AB) susceptibles d'être présents dans les eaux de rejet. La caractérisation physico-chimique (IR, DRX, ATD/ATG et MEB) du support organo-inorganiques confirme l'insertion de ce agent actif dans l'espace interfoliaire de la bentonite-Na. Cette intercalation entraine une amélioration de la texture poreuse des matériaux, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption de ces composés organiques. Des essais en batch ont été réalisés, nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres ( $m_{\text{solide}}$ ,  $\text{pH}_{\text{solution}}$ ,  $t_{\text{contacte}}$ , la force ionique et la température) sur la capacité d'adsorption de ces acides par nos échantillons. Le processus envisagé en régime statistique, montre que 0,1g des adsorbants peuvent fixer selon le modèle de Langmuir jusqu'à 6,06 et 11,49  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour l'acide salicylique et benzoïque. La cinétique d'adsorption de ces acides pourrait être considérée comme pseudo-premier ordre avec une diffusion intraparticulaire. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de ces adsorbats est non spontanée et endothermique.

**Mots clés :** Bentonite, Intercalation, Tensioactifs, Caractérisation, Adsorption, Acides organiques.

## Abstract

The aim of the present work was to apply a local bentonite (Maghnia, Algeria) purified and intercalated with a surfactant namely dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB) as an adsorbent to remove organic acids such as benzoic (BA) and salicylic (SA) which could be present in wastewaters. The physico-chemical characterization of organo-inorganic material using different methods (FTIR, XRD, TG/DTA and MEB) confirms the insertion of DTMAB in the Na-bentonite interlayers. This intercalation process leads to improve the porous texture of materials that allows adsorbing efficiently organic compounds. Batch experiments were carried out to investigate the effect of some parameters such as: mass of adsorbent, pH, contact time, ionic force and temperature on the adsorption capacity of sodium and intercalated bentonite for both acids. The adsorption kinetics of both acids could be considered as pseudo-first order with internal diffusion. The results showed that, based on Langmuir model, 0.1 g of adsorbent can fix 6.06 and 11.49 mg.g<sup>-1</sup> of salicylic and benzoic acids respectively . The adsorption kinetics of both acids could be considered as pseudo-first order with internal diffusion. The thermodynamic study showed that the adsorption of both acids is not spontaneous and endothermic.

**Key words:** Bentonite, Intercalation, Surfactant, Characterization, Adsorption, Organic acids.

# Liste des figures

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
	<b>Partie I : Synthèse bibliographique</b>	
	<b>Chapitre I :</b>	
<b>I.1</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	<b>13</b>
<b>I.2</b>	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite)	<b>15</b>
<b>I.3</b>	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres	<b>15</b>
<b>I.4</b>	Représentation du chlorite	<b>16</b>
<b>I.5</b>	Modèle structural de kaolinite	<b>17</b>
<b>I.6</b>	Représentation d'une smectite	<b>18</b>
<b>I.7</b>	<b>(a)</b> Illustration de l'empilement des feuillets d'argile montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfeuillets	<b>19</b>
<b>I.8</b>	Modèle structurale l'illite	<b>20</b>
<b>I.9</b>	Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite	<b>20</b>
<b>I.10</b>	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas cation interfoliaires hydratés	<b>21</b>
<b>I.11</b>	Adsorption à l'équilibre et échange ionique	<b>23</b>
<b>I.12</b>	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	<b>27</b>
<b>I.13</b>	Structure multi-échelle de la montmorillonite	<b>28</b>
<b>I.14</b>	Greffage du $\gamma$ -APS des silanes sur TIXOGEL. Selon Leplaurt, 2002	<b>34</b>
<b>I.15</b>	Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$	<b>35</b>
<b>I.16</b>	Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly	<b>40</b>
<b>I.17</b>	Différentes organisations des chaînes alkyles des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire D'après Vaia et al	<b>42</b>

	<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1</b>	Classes des isothermes d'adsorption	<b>62</b>
	<b>Partie II : Etude expérimentale</b>	
	<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1</b>	Schéma du procédé pour l'obtention d'argile sodique	<b>80</b>
<b>I.2</b>	Principe de traitement organophile de la bentonite	<b>81</b>
<b>I.3</b>	Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (hkl). $d_{hkl}$ est la distance réticulaire	<b>84</b>
<b>I.4</b>	Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible	<b>86</b>
	<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1</b>	Spectre FTIR: (a) bent-Na, (b) bent-Na-DDTMAB	<b>94</b>
<b>II.2</b>	Spectre DRX de l'argile brute de Hamam Boughrara	<b>96</b>
<b>II.3</b>	Spectres DRX de la bentonite sodique et intercalée	<b>97</b>
<b>II.4</b>	Analyse thermique (ATG) de (a) bent-Na, et (b) bent-Na-DDTMA	<b>98</b>
<b>II.5</b>	Photo MEB: (a) bent-Na, (b) bent-Na-DDTMA	<b>100</b>
<b>II.6</b>	Arrangement des ions alkylammonium à la surface des feuillets	<b>101</b>
<b>II.7</b>	Courbes d'étalonnage de l'acide benzoïque et salicylique	<b>105</b>
<b>II.8</b>	Détermination du temps de contact de l'AB et AS sur la bent-Na et intercalée	<b>106</b>
<b>II.9</b>	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption : (a) AS —bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : AS-bent-Na-DDTMA et (d) : AB -bent-Na-DDTMA	<b>107</b>
<b>II.10</b>	Effet du pH sur l'adsorption : (a) : AS -bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : AS-bent-Na-DDTMA et (d) : AB -bent-Na-DDTMA	<b>108</b>
<b>II.11</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption : (a) AS -bent-Na, (b) : AB bent-Na, (c) : AS-bent-DDTMA et (d) : AB -bent-Na-DDTMA	<b>109</b>
<b>II.12</b>	Isothermes d'adsorption de l'AB (a) : bent-Na et (b) : bent-Na-DDTMA à différentes températures (pH=10, m=10g.L <sup>-1</sup> )	<b>111</b>
<b>II.13</b>	Isothermes d'adsorption de l'AS (a) : bent-Na et (b) : bent-Na-DDTMA à différentes températures (pH=10, m=10g.L <sup>-1</sup> )	<b>112</b>

<b>II.14</b>	Cinétiques d'adsorption de:(a) AS --bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : AS-bent-Na-DDTMA et (d) : AB -bent-Na-DDTMA (m=0,1g, pH=10, T=45°C ET Ci=0,8M)	<b>114</b>
<b>II.15</b>	Regression linéaire PFO de l'adsorption des deux acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>116</b>
<b>II.16</b>	Regression linéaire PSO de l'adsorption des deux acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>117</b>
<b>II.17</b>	Modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption des acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>119</b>
<b>II.18</b>	Modèle de diffusion intra-particulaire relatif à l'adsorption des acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>121</b>
<b>II.19</b>	Isotherme d'adsorption de Freundlich de AB (1) et AS (2) à différentes températures. (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>123</b>
<b>II.20</b>	Isotherme d'adsorption de Langmuir de AB (1) et AS (2) à différentes températures. (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>124</b>
<b>II.21</b>	Courbes d'isostère lnK en fonction de 1/T pour l'adsorption de AB et AS par : (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>128</b>

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
	<b>Partie I : Synthèse Bibliographique</b>	
	<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1</b>	Classification des phyllosilicates	<b>14</b>
	<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1</b>	Propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et l'acide salicylique (Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, 2009)	<b>53</b>
<b>II.2</b>	Effets indésirables de l'acide benzoïque et l'acide salicylique sur la santé humaine	<b>55</b>
<b>II.3</b>	Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs	<b>66</b>
	<b>Partie II : Etude Expérimental</b>	
	<b>Chapitre II :</b>	
<b>II.1</b>	Les attributions des bandes caractéristiques de la bentonite sodique (bent-Na) et intercalée (bent-DDTMA).	<b>95</b>
<b>II.2</b>	Diagramme des rayons X de la bentonite brute	<b>96</b>
<b>II.3</b>	La variation du taux d'adsorption de l'AB et AS par la bent-Na- et bent-Na-DDTMA avant et après l'addition du sel (NaCl)	<b>110</b>
<b>II.4</b>	Effet de la température sur l'adsorption de l'AS et AB par la bent-Na et bent-Na-DDTMAB	<b>110</b>
<b>II.5</b>	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA	<b>120</b>
<b>II.6</b>	Paramètres Modèle de Langmuir et Freundlich de l'adsorption d'AB et AS par bent-Na et bent-DDTMA	<b>125</b>
<b>II.7</b>	Rapport $R_L$ en fonction des concentrations initiales des acides (AS et AB)	<b>126</b>
<b>II.8</b>	Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'équilibre de sorption d'AS et AB sur la bent-Na et bent-Na-DDTMA	<b>129</b>

# Liste des abréviations

## ***Liste des Abréviations***

<b>bent</b>	Bentonite brute
<b>bent-Na</b>	Bentonite sodique
<b>DDTMABr</b>	le bromure de dodécyl-triméthyl ammonium
<b>bent-DDTMA</b>	Bentonite intercalée par le bromure de dodécyl-triméthyl ammonium
<b>COB</b>	Complexe organo-bentonite
<b>AB</b>	Acide benzoïque
<b>AS</b>	Acide salicylique
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>IRTF</b>	Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
<b>q<sub>t</sub></b>	Quantité d'adsorbat au temps t (mg.g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg.g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>max</sub></b>	Quantité maximale d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )
<b>Δq</b>	Erreurs de la quantité adsorbée
<b>m</b>	Nombre des paramètres de modèle
<b>n</b>	Nombre de données expérimentales
<b>R</b>	Rendement %
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L <sup>-1</sup> )
<b>t</b>	Temps de contact (min)
<b>T</b>	Température absolue (K)
<b>V</b>	Volume de la solution (L)
<b>m</b>	Masse d'adsorbant (g)
<b>k<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich
<b>n</b>	Facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)

<b><math>k_L</math></b>	Constante de Langmuir
<b><math>k_1</math></b>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre un (g/mg.h)
<b><math>k_2</math></b>	Constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)
<b><math>k_{int}</math></b>	Constante de la diffusion intra particule ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )
<b><math>\alpha</math></b>	Le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
<b><math>\beta</math></b>	Constante reliée à la surface externe ( $\text{g.mg}^{-1}$ )
<b><math>D_p</math></b>	Coefficient de diffusion
<b><math>d</math></b>	Diamètre des particules (cm)
<b><math>\Delta G</math></b>	Variation de l'énergie libre ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b><math>\Delta H</math></b>	Variation de l'enthalpie ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b><math>\Delta S</math></b>	Variation de l'entropie ( $\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
<b><math>k_{ads}</math></b>	Constante de distribution de la quantité adsorbée à la surface
<b><math>R</math></b>	Constante des gaz parfaits 8,314 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<b><math>R^2</math></b>	Coefficient de régression linéaire
<b><math>R_L</math></b>	Facteur de séparation
<b><math>T_{1/2}</math></b>	Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	Longueur d'onde maximale
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
<b><math>n</math></b>	L'ordre de la diffraction (nombre entier)
<b><math>d</math></b>	Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller $h, k, l$
<b><math>\theta</math></b>	Angle de diffraction ( $^\circ$ )
<b><math>t_s</math></b>	temps de sédimentation (en mn)
<b><math>d</math></b>	diamètre des particules (en $\mu\text{m}$ )
<b><math>x</math></b>	profondeur de descente des particules de diamètre $d$ (en cm)

# Sommaire

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>5</b>
 <i>Partie I : Etude bibliographique</i>	
 <i>Chapitre I : Les Argiles et leurs applications.....</i>	
<b>I.1 : Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2 : Les argiles.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.1 : Définition et Origine.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2 : Les argiles et leurs organisations structurales.....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.3 : Classification des argiles.....</b>	<b>13</b>
➤ <i>Minéraux à 7Å.....</i>	<b>15</b>
➤ <i>Minéraux à 10 Å.....</i>	<b>15</b>
➤ <i>Minéraux à 14 Å.....</i>	<b>16</b>
➤ <i>Minéraux interstratifiés.....</i>	<b>16</b>
<b>I.2.4 : Morphologie et Modèle structural des argiles.....</b>	<b>17</b>
➤ <i>Kaolinite.....</i>	<b>17</b>
➤ <i>Smectites.....</i>	<b>17</b>
➤ <i>Illite.....</i>	<b>19</b>
➤ <i>Minéraux à pseudo-feuillets.....</i>	<b>20</b>
<b>I.3 : Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC).....</b>	<b>21</b>
<b>I.3.1 : Phyllosilicates non-expansibles.....</b>	<b>21</b>
<b>I.3.2 : Phyllosilicates expansibles.....</b>	<b>22</b>
<b>I.2.3 : Les différents types de la CEC.....</b>	<b>22</b>
-La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)	<b>22</b>
-Les phénomènes de bordure (CEC externe).....	<b>22</b>
<b>I.4 : Charges des surfaces argileuses.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5 : Mesures de la CEC.....</b>	<b>24</b>

<b>I.6 : La Bentonite.....</b>	<b>25</b>
<b>I.6.1 : Structure de la montmorillonite.....</b>	<b>26</b>
<b>I.6.1.1 : Théories de la structure de la montmorillonite.....</b>	<b>26</b>
a) Structure selon Hofmann, Enel et Wilm.....	26
b) Hypothèse d'Edelman-Favejee.....	27
<b>I.6.1.2 : Microstructure de la bentonite.....</b>	<b>28</b>
➤ Le feuillet élémentaire.....	28
➤ La particule primaire.....	29
➤ L'agrégat.....	30
<b>I.7 : Propriétés des argiles.....</b>	<b>30</b>
<b>I.7.1 : Hydratation interne ou gonflement.....</b>	<b>31</b>
<b>I.7.2 : Cations échangeables et adsorption.....</b>	<b>31</b>
<b>I.8 : Argiles Modifiées.....</b>	<b>32</b>
<b>I.8. 1 : Evaluation des argiles modifiées.....</b>	<b>33</b>
<b>I.8.2 : Méthodes de modification des phyllosilicates.....</b>	<b>33</b>
<b>I.8.2.1 : Echange cationique.....</b>	<b>33</b>
<b>I.8.2.2 : Modification par réaction de greffage.....</b>	<b>34</b>
<b>I.8.2. 3 : Les argiles pontées (Pillared-Clays).....</b>	<b>35</b>
<b>I.8.3 : Influence de la structure hôte.....</b>	<b>36</b>
<b>I.8.4 : Influence du cation compensateur.....</b>	<b>36</b>
<b>I.8.5 : Influence du type d'ion alkylammonium.....</b>	<b>37</b>
<b>I.8.6 : Organisation des ions alkylammonium à la surface des</b>	<b>39</b>
Feuillets	
<b>I.9 : Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite.....</b>	<b>43</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>44</b>
<b><i>Chapitre II : L'adsorption et les polluants organiques.....</i></b>	<b>51</b>
<b>II.1 : Les polluants organiques.....</b>	<b>51</b>
<b>II.1.1 : Introduction.....</b>	<b>51</b>
<b>II.1.2 : L'acide Benzoïque.....</b>	<b>52</b>
<b>II.1.3 : L'acide Salicylique.....</b>	<b>52</b>
<b>II.1.4 : Propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et de...</b>	<b>53</b>
l'acide salicylique	

<b>II.1.5:</b> Les effets indésirables de l'acide benzoïque et de l'acide Salicylique	53
<b>II.1.5.1 :</b> Effet sur la santé .....	54
<b>II.1.5.2 :</b> Effet sur l'environnement.....	54
<b>II.2 :</b> Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques	56
<b>II.3 :</b> Evaluation de l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique	56
<b>II. 4 :</b> L'adsorption : approche quantitative.....	59
<b>II.4.1 :</b> Isotherme d'adsorption en batch.....	59
<b>II.4.2 :</b> Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	60
<b>II.4.3 :</b> Classification des isothermes d'adsorption.....	60
✓ Les isothermes de type C.....	61
✓ Les isothermes de type L.....	61
✓ Les isothermes de type H.....	61
✓ Les isothermes de type S.....	61
<b>II.4.4 :</b> Cinétiques d'adsorption.....	62
<b>II.4.5 :</b> Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	63
<b>II.4.5.1 :</b> Isotherme de Langmuir.....	64
<b>II.4.5.2 :</b> Isotherme de Freundlich.....	65
<b>II.4.5.3 :</b> Autres modèles mathématiques.....	65
<b>II.5 :</b> Utilisation industrielle de l'adsorption.....	67
<b>II.5.1 :</b> Application de l'adsorption en phase gazeuse.....	67
<b>II.5.2 :</b> Application de l'adsorption en phase liquide.....	67
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>74</b>

## ***Partie II : Etude expérimentale***

<b><i>Chapitre I : Methodologie Experimentale</i></b> .....	75
<b>I.1. Matériels.....</b>	<b>75</b>
<b>I.1.1. Préparation des adsorbants.....</b>	<b>76</b>
<b>I.1.1.1: Purification de la bentonite.....</b>	<b>77</b>

I.1.1.2: Le traitement organophile (organophilisation).....	81
<b>I.2. Méthodes de caractérisations.....</b>	<b>82</b>
I.2.1: Diffraction des Rayons X (DRX).....	83
I.2.2: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)...	84
I.2.3: Analyse thermique (ATG) .....	85
I.2.4: Microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
<b>I.3. Méthode de dosage des acides.....</b>	<b>85</b>
I.3.1: Principe de la Spectrométrie UV visible.....	85
I.3.2: Protocoles expérimentaux.....	87
-Matériels.....	87
-Réactifs.....	87
-Le choix des micropolluants.....	92
I.3.3: Préparation et étalonnage des solutions.....	87
<b>I.4. Méthodologies des expériences d'adsorption.....</b>	<b>88</b>
I.4.1: Calcul des quantités adsorbées « méthode de reste ».....	88
I.4.2: Effet de la masse.....	89
I.4.3: L'effet du temps de contact et cinétique d'adsorption.....	89
I.4.4: Isotherme d'adsorption.....	90
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>91</b>
<b><i>Chapitre II : Résultats et Discussion.....</i></b>	<b>93</b>
<b>II.1. Caractérisation de la bentonite sodique et intercalée.....</b>	<b>93</b>
II.1.1: Spectroscopie infra rouge (IRTF).....	93
II.1.2: Diffraction des rayons.....	95
II.1.3: Analyse Thermogravimétrique ATG.....	98
II.1.4: Analyse MEB.....	99
II.1.5: Arrangement des ions alkylammonium à la surface des.....	101
feuillet	
<b>Conclusion.....</b>	<b>102</b>
<b>II.2: Application à l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique.....</b>	<b>104</b>
II.2.1: Dosage des solutions des acides benzoïque et salicylique....	104
II.2.2: Détermination de la concentration en acide en solution.....	104

<b>II.2.3 : Essais d'adsorption de l'AB et AS sur la bentonite sodique et intercalée</b> .....	<b>105</b>
<b>II.2.3.1: Détermination du temps de contact</b> .....	<b>105</b>
<b>II.2.3.2: Effet de la masse des adsorbants</b> .....	<b>106</b>
<b>II.2.3.3: Effet du pH</b> .....	<b>107</b>
<b>II.2.3.4: Effet de la force ionique</b> .....	<b>109</b>
<b>II.2.3.5: Effet de la température</b> .....	<b>110</b>
<b>II.2.3.7: Isothermes d'adsorption</b> .....	<b>111</b>
<b>II.3. Modélisation des résultats</b> .....	<b>113</b>
<b>II.3.1: Cinétique d'adsorption</b> .....	<b>113</b>
<b>II.3.2: Les modèles cinétiques d'adsorption</b> .....	<b>114</b>
<b>II.3.2.1: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PFO)</b> .....	<b>115</b>
<b>II.3.2.2: Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre (PSO)</b> .....	<b>116</b>
<b>II.3.2.3 : Validité des modèles PFO et PSO</b> .....	<b>118</b>
<b>II.3.2.4: Modèle d'Elovich</b> .....	<b>118</b>
<b>II.3.2.5: Modèle cinétique de la diffusion intra particule</b> .....	<b>120</b>
<b>II.3.3: Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	<b>122</b>
<b>II.3.3.1 : Modèle de Freundlich</b> .....	<b>123</b>
<b>II.3.3.2 : Modèle de Langmuir</b> .....	<b>124</b>
<b>II.3.3.3 : Détermination de la qualité de l'adsorption</b> .....	<b>126</b>
<b>II.4. Thermodynamique d'adsorption</b> .....	<b>126</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>130</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>131</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>137</b>

# Introduction générale

### Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique, pour cela la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société [1], encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres [2, 6]. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées [7-10]. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés; la coagulation-floculation [11], l'adsorption sur charbon actif [12,13] et tout dernièrement l'électrocoagulation [14] entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant [15-18].

Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles ..) et certains rejets industriels [19-22]. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération [23-26].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [27-30]. Ceci explique, en particulier, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [31-33].

A l'heure actuelle un des principaux objectifs de l'étude des interactions argile/polluant concerne l'utilisation des argiles comme barrière de surface. L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature.

Une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites et appelée communément argiles modifiées [34-35], est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons, pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse [36-40].

Dans notre étude, nous avons utilisé une argile de type bentonite riche en montmorillonite [41-42], cette dernière présente des caractéristiques intéressantes (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) [43-44]. Afin d'améliorer les propriétés sorptives de la bentonite nous avons pensé à la modification de la texture par l'intercalation d'un surfactant, Le bromure de dodecyltriméthyl qui présente dans sa structure une chaîne carbonée à C<sub>12</sub>, dont sa conformation, qui peut jouer un rôle dans l'élimination de certains micropolluants organiques et non organique tel que l'acide benzoïque et l'acide salicylique [45-46].

Ces acides sont largement utilisés comme conservateurs dans les boissons, les produits aux fruits, produits de boulangerie levure chimique et aussi dans le domaine pharmacocinétique [47, 48]. Le choix de ces molécules a été motivé d'une part, par leurs caractères nocifs pour l'environnement, et d'autre part la facilité de leurs dosages

Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature sur l'adsorption de ces molécules organiques [49, 50]. En effet, différents matériaux ont été appliqués dans l'adsorption de ces acides, les charbons actifs [51, 52], le sol loess [53] et les structures microporeuses [42, 44, 54]. Cependant très peu d'informations sont disponibles en ce qui concerne l'adsorption de ces acides par la bentonite naturelle et intercalée.

Le travail présenté dans ce manuscrit, à pour objectifs de valoriser une argile Algérienne: la bentonite de Maghnia, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifié et d'élaborer de nouveaux supports à base de la bentonite. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Ce manuscrite est articulé autour de deux grandes parties :

La première partie présente une synthèse bibliographique qu'est organisée de la manière suivante dans deux chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique visant à rappeler et à préciser les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux et la bentonite en particulier.

Dans ce chapitre, nous avons présenté également un aperçu théorique sur la modification des argiles par les polycations (les alkyl ammoniums) et leurs applications.

- Dans le chapitre deux de cette partie, nous avons rappelé des notions importantes concernant les polluants organiques, et plus précisément les acides aromatiques tels que l'acide benzoïque et salicylique. Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption et leur applications.

La deuxième partie de ce travail, constitue la partie expérimentale, qui est scindée en deux chapitres.

- le premier chapitre sera consacré à la purification et la préparation des différents échantillons argileux, nous donnerons par la suite une description des différentes techniques et dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation et les mesures d'activité de nos matériaux. L'application de ces adsorbants à la rétention des deux polluants organiques aromatiques l'acide salicylique (AS) et benzoïque (AB) a été étudié aussi dans ce chapitre.
- Le chapitre deux, sera axé sur les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions et la modélisation des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

- 
- [1] **Cristina. G**, Hugo Figueiredo, Teresa Tavare (2011). The effect of clay treatment on remediation of diethylketone contaminated wastewater: Uptake, equilibrium and kinetic studies. *Journal Hazardous Materials* 186, p 1241-1248.
- [2] **I. Kumakiri**, J. Hokstad, T.A. Peters, and al (2011), Oxidation of aromatic components in water and seawater by a catalytic membrane process, *J. Petrol. Sci. Eng.* 79, p 37–44.
- [3] **Mondal, B.**, Srivastava, V.C., Kushawaha, J.P., Bhatnagar, R., Singh, S., Mall, I.D (2013). Parametric and multiple response optimizations for the electrochemical treatment of textile printing dye-bath effluent. *Sep. Purif. Technol.* 109, p 135–143.
- [4] **Vergili, I.**, Kaya, Y., Sem, U., Gonder, Z.B., Aydiner, C (2012). Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach. *Resour. Conserv. Recycl.* 58, p 25–35.
- [5] **Verma, A.K.**, Dash, R.R., Brunia, P (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manag.* 93, p 154–168.
- [6] **J.Zhu**, T.Wang, R. Zhu, L.; Ge, F.; Yuan, P.; He, H. P., Expansion ... Ge, F.; Wei, J. M.; Yuan, P.; He, H. P (2011). Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters. *Appl Clay Sci* 51, p 317–322.
- [7] **Anirudhan, T.S.**, Bringle, C.D. Rijith, S (2010). Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. *J. Environ. Radioact.* 101, p 267–276.
- [8] **M. Boufatit**, H.Ali-Amar, W.R.McWhinnie (2007). Development of Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* 206, p 394–406.
- [9] **Z. Rawajfih**, N. Nsour (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J Colloid Interf Sci.* 298, p 39-49.
-

- [10] **Tulden Kalburcu**, Ahmed Tabak, Nevra Ozturk, Nalan Tuzmen, Sinan Akpol, Bulent Caglar, Adil Denizli (2015). Adsorption of lysozyme from aqueous solutions by a novel bentonite–tyrptophane (Bent–Trp) microcomposite affinity sorbent. *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1083, 5, p 156–162.
- [11] **Kacha S**, Ouali M.S.Et Elmalahs (1997). Elimination des colorants des eaux résiduares del‘industrie textile par la bentonite et des sels d‘aluminium. *Rev. Sci. Eau*, Vol. 2, p 233-248.
- [12] **Ahmaruzzaman, M.**, Gayatri, S.L (2010). Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activatedjute stick char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem.Eng. J.* 158, p 173–180.
- [13] **Duman, O.**, Ayranci, E (2010). Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutionsonto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy.*J. Hazard Mater.* 174, p 359–367.
- [14] **Shin H.S.** And Lee J.K (2006). Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge. *Korean J. Chem. Eng.*, 23(2), p 188-193.
- [15] **U. Beker**, B. Ganbold, H.Dertli, D.D. Gülbayir (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH, *energy Convers Manage*51, p 235-240.
- [16] **V. K.Gupta**, T A .Sleh (2013), Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview*Environm Sci Pollut R20*, p 2828-2843.
- [17] **V.K.Gupta**, R. Kumar, A.Nayak, T.A. Saleh and M.A. Barakat (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review, *Adv Colloid Interface Sci* 193-194, p 24-34.
- [18] **T. A.Saleh**, V K .Gupta (2014). Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review *Adv Colloid Interface Sci.* 211, p 93-101.
- [19] **Xiaohui Ren**, Zilong Zhang Hanjin Luo, Bingjie Hu, Zhi Dang , Chen Yang, Luye Li (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appli Clay Sci* 97-98, p 17-23.

- [20] **Kamel Rida**, Sarra Bouraoui, Selma Hadnine (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl Clay Sci* 83-84, p 99-105.
- [21] **Omar Bouras**, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu, Hussein Khalaf (2007). Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Appl Clay Sci* 37, p 240-250.
- [22] **Z. Boubberka**, S.Kacha, M. Kmeche, S.Elmaleh, Z. Derriche (2005). Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *Journal of Hazardous Materials B* 119, p 117-124.
- [23] **F.Arbaoui**, M N.Boucherit. Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study. *J Appl Clay Sci* 91-92 (2014) 6-11.
- [24] **R. Koswojo**, RP. Utomo, YH.Ju *Y.H.*, Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. and Ismadji, S (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Appl Clay Sci* 48, p 81-86.
- [25] **B. Hamdi**, M. Houari, S. Ait Hamoudi, Z. Kessaïssia (2004). Adsorption of some volatile organic compound on geomaterials. *Desalination* 166, p 449-455.
- [26] **Zahir. Rawajfih**, Najwa. Nsour (2010). Adsorption of  $\gamma$ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution. *Appl Clay Sci* 47, p 421-427.
- [27] **Brigatti M. F.**, Corradini F., Franchini. G.C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. (1995). Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 9, p 383-395.
- [28] **Bereket G.**, Aroguz A. Z., Ozel M. Z (1997). Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science*. Vol 187, Iss 2, p 338-343.
- [29] **Auboiroux M** (1998). Affinité de différents cations métalliques ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- [30] **Marcos L** (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modélés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281 p.

- [31] **Pons C. H.**, Rouddeaux F., Tchoubar D (1981). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, p 23-42.
- [32] **Pons C. H.**, Rousseaux F., Tchoubar D (1982). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, p 327-338.
- [33] **Tessier D.** (1984) -Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.
- [34] **P. Chutia**, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa (2009), Adsorption of As (V) on surfactant-Modified natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162, p 204–211.
- [35] **P. Chutia**, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162, p 440–447.
- [36] **Is. Fatimah**, Thorikul. Huda (2013). Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Appl Clay Sci.* 74, p 115-120.
- [37] **Alejandro Pérez**, Mario Montes, Rafael Molina, Sonia Moreno (2014). Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. *Appl Clay Sci* 95, p 18–24.
- [38] **Benamar. C**, Omar Bouras, Michel Budu, Jean-Philippe Basly, Aicha Cherguielaine (2010). Granul inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterisation and application to the removal of Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 158, p 528-534.
- [39] **Faghihian H**, Mohammad Hadi Mohammadi (2014). Acid activation effect on the catalytic performance of Al-pillared bentonite in alkylation of benzene with olefins. *Appl Clay Sci* 93-94, p 1-7.

- [40] **Wang; Li, Wang, A (2008)**. Sorption Properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal Hazardous Materials*, 160, p 173-180.
- [41] **Rajkiran R. Tiwari, Kartic C. Khilar, Upendra Natarajan (2008)**. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Appl Clay Sci* 38, p 203-208.
- [42] **Bouberka Z, Khenifi Aicha, Sekrane Fatima, Bettahar Nourredine, Derriche Zoubir (2008)**. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal* 136, p 295–305.
- [43] **H. Khalaf, O. Bouras (1997)**. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *Micropor. Mater.* 8, p 709-717.
- [44] **A. Safa. Özcan, BILGE. Erdem, Adnan. Özcan (2004)**. Adsorption of acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Colloid and Interface Science* 280, p 44-54.
- [45] **A. Marsal, E. Bautista, I. Ribosa, R. Pons, M.T. García (2009)**. Adsorption of polyphenols in waste water by organo-bentonites. *Appl Clay Sci* 44, p 151-155.
- [46] **Angove, M.J., Fernandes, M.B., Ikhsan, J. (2002)**. The sorption of anthracene onto goethite and kaolinite in the presence of some benzene carboxylic acids. *J. Colloid Interface Sci.* 247, p 282–289.
- [47] **Okamura, Y (1990)**. Consecutive adsorption of salicylic acid and its structural analogues on allophonic clay. *Clay Science* 7, p 325-335.
- [48] **Chern, J. M., Chien, Y. W (2003)**. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Res.* 37, p 2347–2356.
- [49] **Ayranci, E., Hoda, N., Bayram, E (2005)**. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *J. Colloid Interface Sci.* 284, p 83–88.
- [50] **Zhou, W., Zhu, K., Zhan, H., Jiang, M., Chen, H (2003)**. Sorption behaviors of aromatic anions loess soil modified with cationic surfactant. *J. Hazard. Mat.* B100, p 209–218.

- [51] **Del. Hoyo, C., Vicente, M.A., Rives, V (1998)**. Application of phenyl salicylic-sepiolite systems as ultraviolet radiation filters. *Clay Minerals* 33, **p** 467-474.
- [52] **Tozuka, Y., Sasaoka, S., Nagae, A., Moribe, K., Oguchi, T., Yamamoto, K (2005)**. Rapid adsorption and entrapment of benzoic acid molecules onto mesoporous silica (FSM-16). *J. Colloid Interface Sci.* 291, **p** 471–476.
- [53] **Celis, R., M., Hermosin, M.C., Comejo, J (2005)**. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. *European Journal of soil Science* 56, **p** 287-297.
- [54] **Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H., Çalimli, A (2005)**. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.* 260, **p** 87–94.

Partie I  
Synthèse bibliographique

Chapitre I  
Les argiles et leurs  
applications

## I. Les Argiles et leurs applications

### I.1- Introduction

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom de "*bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [1].

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une *suspension eau-argile*. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [2].

Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [2-3].

### I.2. Les argiles

#### I.2.1. Définition et Origine

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Deux connotations englobent le mot « argile », l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue et le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2  $\mu$  m. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [4].

En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2  $\mu$  m. Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxydes de titane de très petite taille.

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phylites) provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium [5]. Cette structure en feuillets, dont la surface basale est bien plus importante que l'épaisseur, permet à certaines espèces d'argiles d'adsorber de grandes quantités d'eau par adhésion et leur confère une forte réactivité chimique et physique, ce qui leur donne leur plasticité et fait gonfler certaines variétés.

### **I.2.2 Les argiles et leurs organisations structurales**

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés [6], ce sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [7].

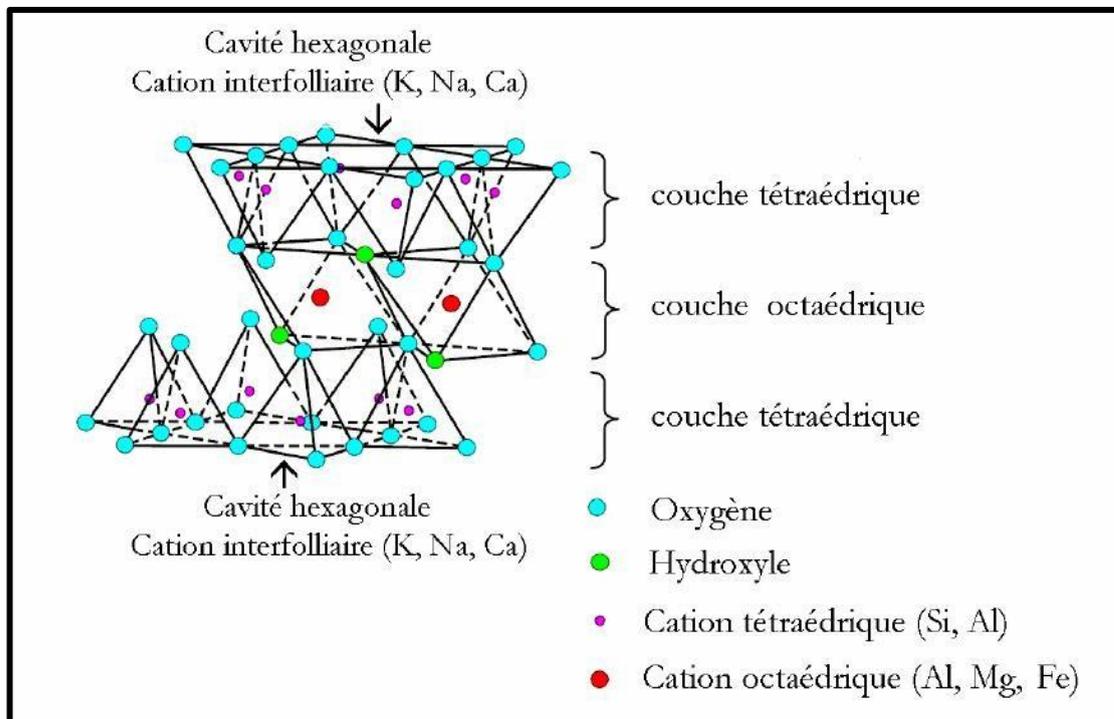
Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.1. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [8].

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques ( $\text{O}^{2-}$ ). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 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.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure I.1** – Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1[7].

### I.2.3 Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro [9], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- ✓ Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- ✓ Charge globale du feuillet;
- ✓ Nature des cations interfoliaires.
- ✓ L'épaisseur et la structure du feuillet.

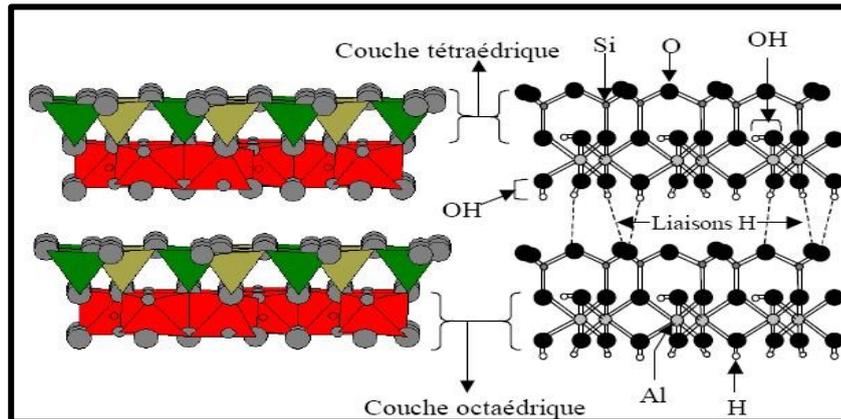
**Tableau I-1: Classification des phyllosilicates [9].**

<b>MINERAUX 1/1</b>	<b>MINERAUX DIOCATERIQUE</b>	<b>MINERAUX TRIOCTAEDRIQUE</b>
IT+IO = 4,5 Å Charge électrique du feuillet = 0 IT+IO + Esp.Int. = 7 Å	<b>KAOLINITE</b> Kaolinite, dickite, nacrite	<b>SERPENTINE</b> Amesite, berthiérine, chrsolite, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
<b>MINERAUX 2/1</b>	<b>MINERAUX DIOCATERIQUE</b>	<b>MINERAUX TRIOCTAEDRIQUE</b>
IT + IO + IT = 7Å Charge électrique du feuillet = 0 IT + IO +IT + Esp.Int. = 9 Å	<b>PYROPHYLLITE</b>	<b>TALC</b>
Charge électrique du feuillet : 0,2-0,6 IT + IO +IT + Esp.Int. = 10 -18 Å Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H <sub>2</sub> O :14 Å ; EG : 17 Å)	<b>SMECTITES</b> Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	<b>SMECTITES</b> Mg: saponite, stevensite, hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6-0,9 IT + IO + IT + Esp.Int. = 10 -15 Å Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H <sub>2</sub> O :14 Å ; EG : 14 Å)	<b>VERMICULITES</b>	<b>VERMICULITES</b>
Charge électrique du feuillet = 0,9 IT + IO + IT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (K)	<b>ILLITE, GLAUCONITE</b>	
Charge électrique du feuillet = 1 IT + IO +IT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (K, Na)	<b>MICAS MOUS</b> Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	<b>MICAS</b> Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet = 2 IT + IO +IT + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (Ca)	<b>MICAS DURS</b> Al : margarite, clintonite	
<b>MINERAUX 2/1/1</b>	<b>MINERAUX DIOCATERIQUE</b>	<b>MINERAUX TRIOCTAEDRIQUE</b>
Charge électrique du feuillet variable IT + IO + IT +IO (Esp.Int.) = 14 Å (Esp.Int.) : feuillets octaédrique (type brucite ou gibbsite)	<b>CHLORITES</b> Donbassite <b>CHLORITES</b> Di- <b>TRIOCTAEDRIQUES</b>	<b>CHLORITES</b> Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, ripidolite, spheridanite

Avec : (T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; 2H<sub>2</sub>O : 2 couches d'eau associées au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol).

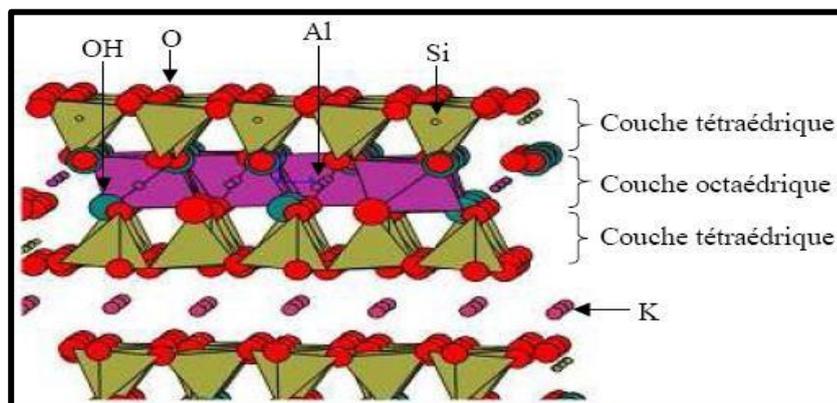
Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- **Minéraux à 7 Å** : (kaolinite, Halloysite, Dombasite, ....) Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure I.2). Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.



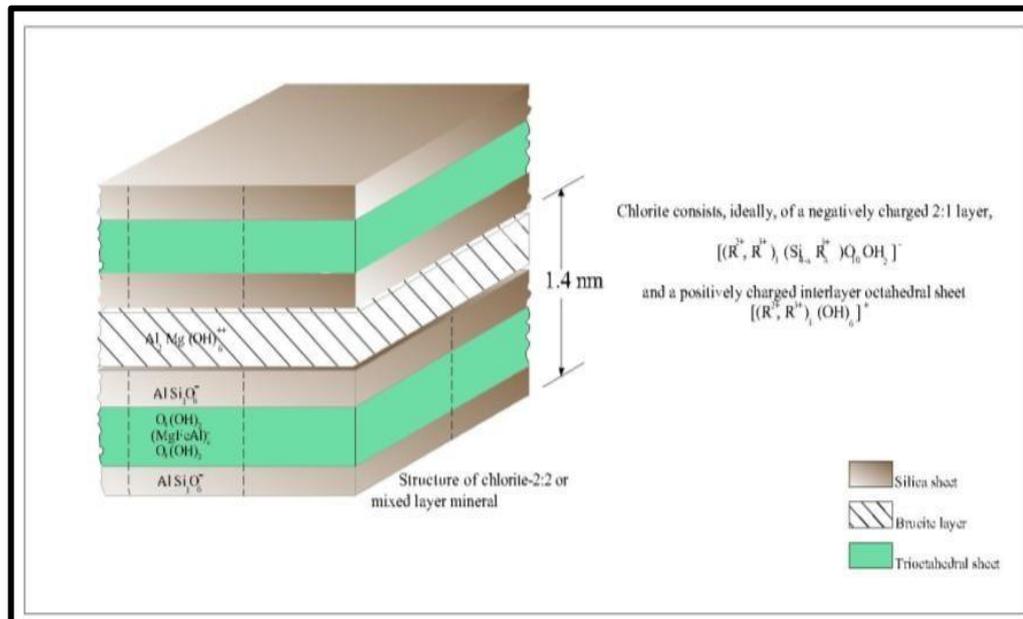
**Figure I.2** – Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite)

- **Minéraux à 10 Å** : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...) Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (Figure I-3). Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. alumineux (cas d'une illite) [13].



**Figure I.3** – Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres.

- **Minéraux à 14 Å :** (Chlorites) L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (**Figure I.4**). L'espace basal caractéristique atteint 14Å. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxydes.



**Figure I.4** – Représentation du chlorite [13].

- **Minéraux interstratifiés:** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus :

Par ailleurs, on trouve dans la littérature une deuxième classification des phyllosilicates , établie par Mering, J [10], prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

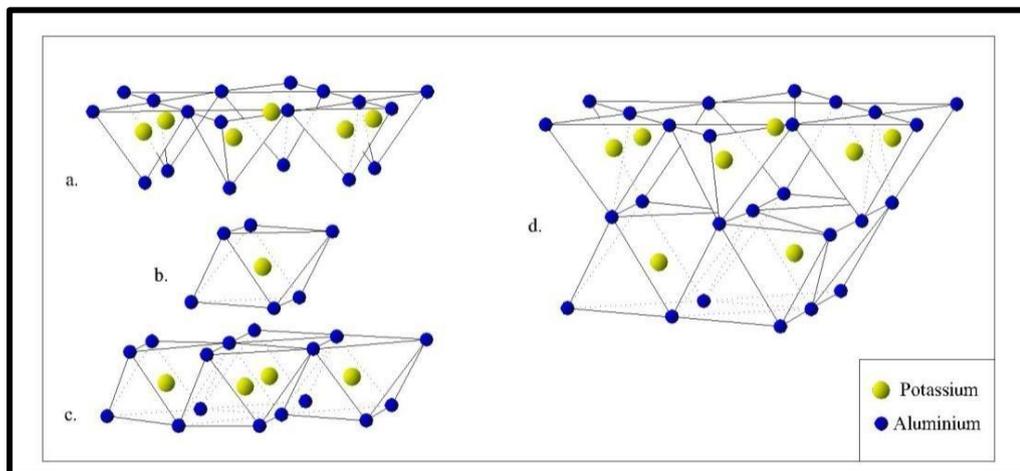
La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau I.1). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie [11] et Brindley [12].

#### I.2.4. Morphologie et Modèle structural des argiles

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau I.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

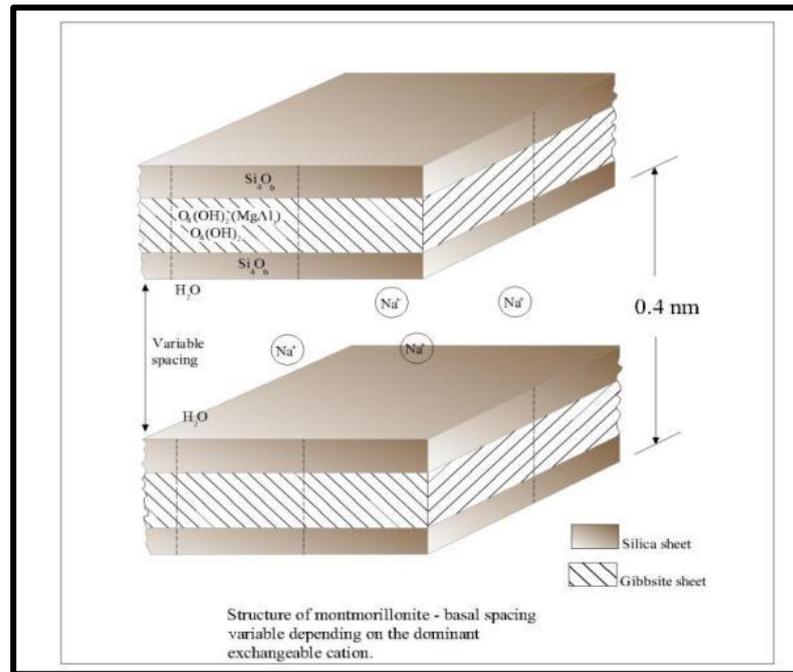
- **Kaolinite** : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par demi-maille [9].

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements des feuillets (Figure I.5). La faible capacité d'échange des kaolinites sont dues à des sites de surface amphotères.



**Figure I.5** – Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite [13].

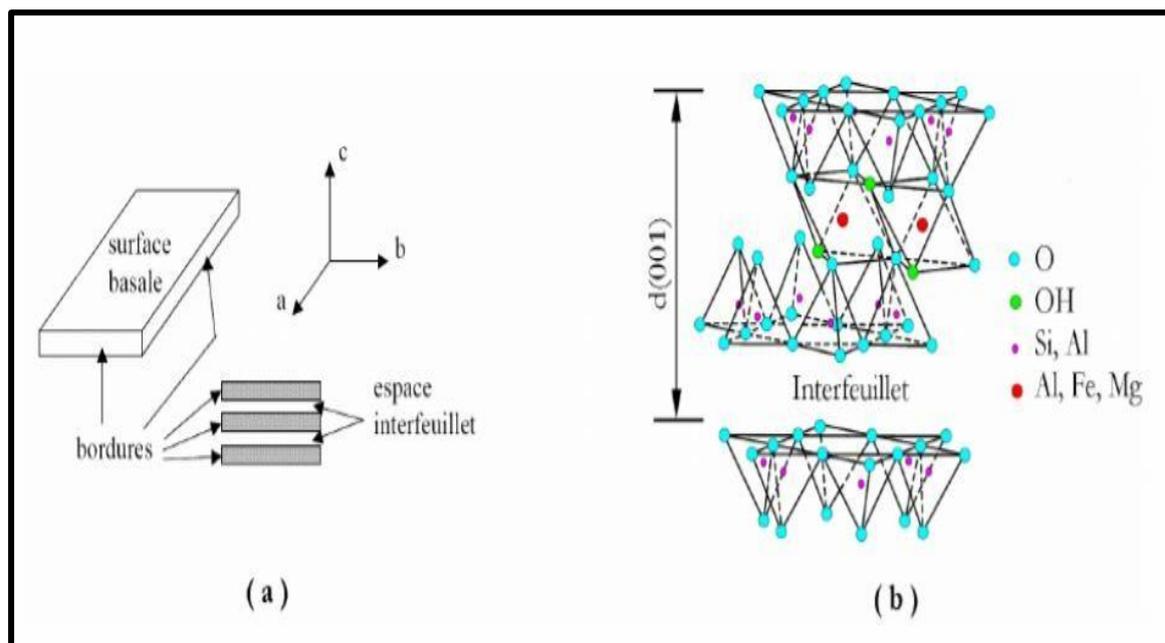
- **Smectites** : Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1) (Figure I.6). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [3].



**Figure I.6** – Représentation d'une smectite [13].

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (Figure I.7.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [13]. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de 7-10 Å.

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative (Figure I.7.b). Cette possibilité de «gonflement» des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme «d'argiles gonflantes».



**Figure I.7 – (a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfeuillets [13].

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre d'exemple, la *montmorillonite* est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. IL peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.

- **Illite** : Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium (Figure I.8). La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [14].

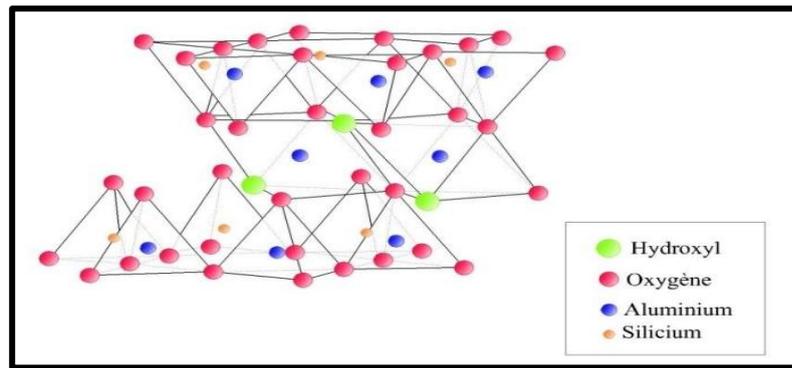


Figure I.8 – Modèle structurelle l'illite [15].

- **Minéraux à pseudo-feuillets**

Les argiles fibreuses ne se caractérisent pas des feuillets argileux discontinus (**Figure I.9**). Elles présentent une structure de base en ruban de type 2/1, proche du talc en composition mais avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou le bas dans les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liées ou non (eau zéolitique) et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. La sépiolite comporte essentiellement le Mg comme cation échangeable, rarement le Na.

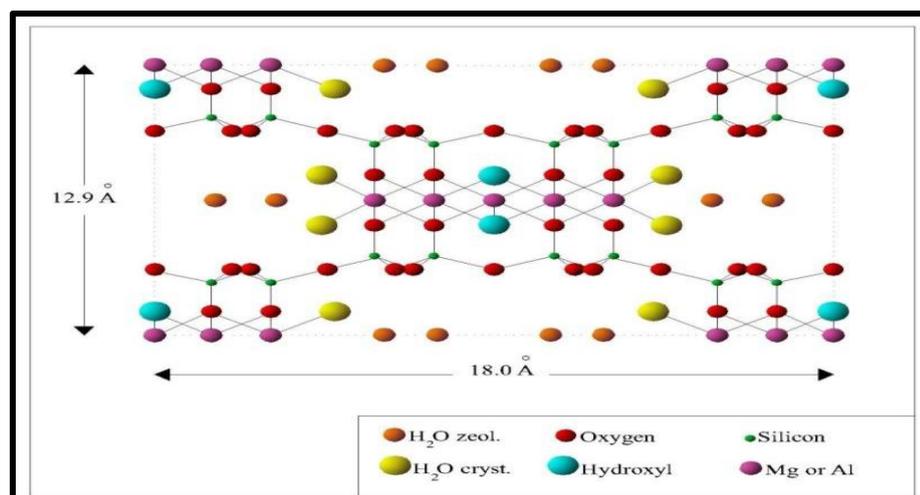
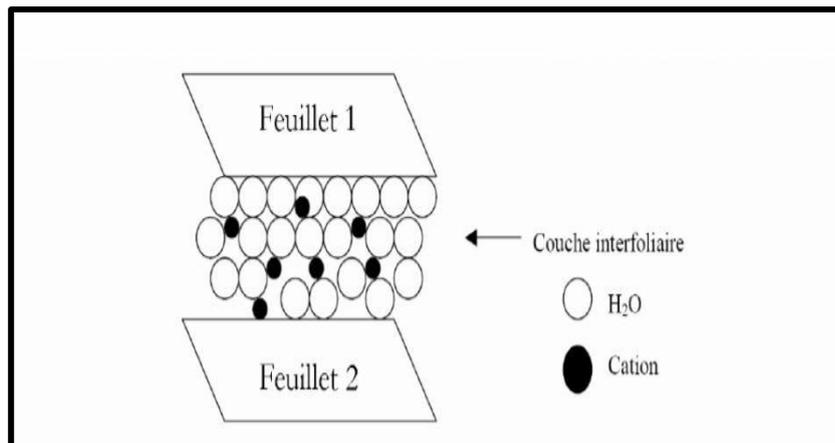


Figure I.9 – Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite [16].

### I.3. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis pour les phyllosilicates (Figure I.10). Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite [9]. Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques.



**Figure I.10** – Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [3]

Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

#### I.3.1 : Phyllosilicates non-expansibles

Les feuillets d'illite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. La cohésion des feuillets est telle que l'échange du cation compensateur par d'autres cations ne peut se réaliser dans les conditions naturelles. Nous avons affaire à des minéraux à l'espace interfoliaire anhydre et présentant des espacements constants, voisins de l'épaisseur du feuillet ( $\sim 10\text{Å}$ ).

**I.3.2 : Phyllosilicates expansibles**

Dans ce cas 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. 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

**I.2.3 : Les différents type de la CEC**

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa Capacité d'Echange Cationique (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [17] :

- **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :** La plus fréquente est la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [8], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.
- **Les phénomènes de bordure (CEC externe) :** Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

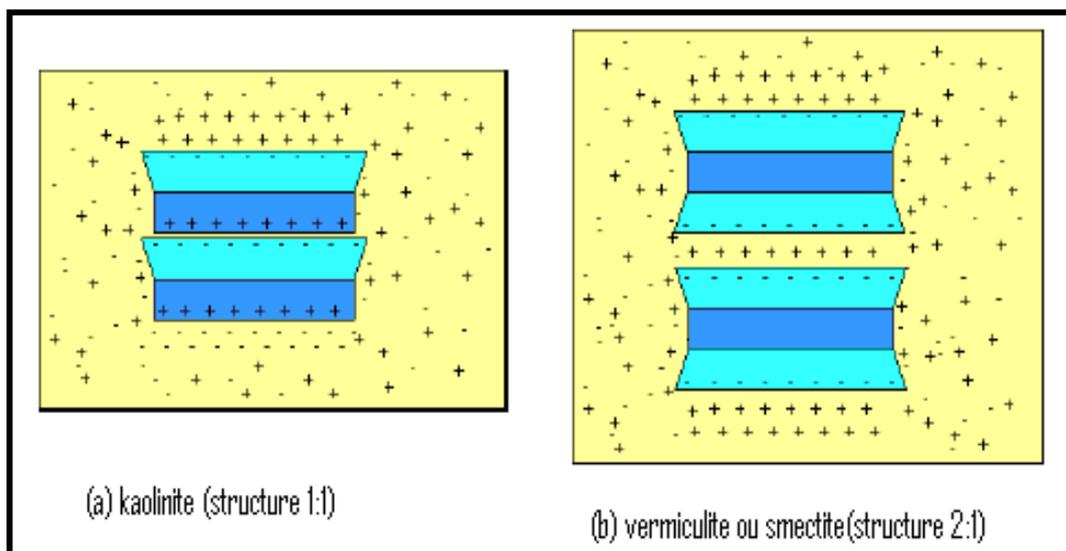
Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [3]. Langmuir [18] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue.

#### I.4. Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (**Figure.I.11**). Il existe deux types de charge:

**a-** une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans le tétraèdre,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans l'octaèdre), de signe négatif.

**b-** une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe (+) ou (-).



**Figure.I.11.** Adsorption à l'équilibre et échange ionique [19].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces.

- A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique:  $\text{H}^+$  se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , une charge positive se développe.



- A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les  $\text{OH}^-$  se lient davantage que  $\text{H}^+$  et une charge négative se développe.



A l'équilibre ou " au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange.

### **I.5. Mesures de la CEC**

La détermination de la CEC se heurte à deux problèmes principaux : le pH auquel est effectué la mesure et le choix du cation à utiliser pour cette mesure.

**A-** Concernant le pH de la suspension, trois possibilités, présentant chacune des inconvénients, sont envisageables:

1. Le pH peut être fixé à une valeur arbitraire qui est généralement pH 7. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition plus ou moins poussée avec le cation de l'acide ou de la base (généralement  $H^+$  ou  $Na^+$ ). Le risque est donc d'engendrer une diminution de la quantité de cation témoin fixé, et de sous-estimer la CEC.
2. Le pH est fixé à une valeur particulière correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.
3. Le pH n'est pas imposé. La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée pour la mesure et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile). L'inconvénient de cette méthode est que le pH de la mesure peut ne pas être représentatif des pH rencontrés en milieux naturels, ni des pH utilisés pour des expériences ultérieures.

**B-** Le second point problématique lors de la mesure de la CEC est le choix du cation témoin. Une revue rapide de la littérature montre que ce choix est très vaste et qu'un grand nombre de cations ont déjà été proposé pour servir d'indicateur. Ces cations ont été utilisés sous forme non complexée tels que le calcium, le sodium, le potassium, le magnésium, le baryum, l'ammonium [20] mais également sous forme de complexes organiques, tels que l'acétate d'ammonium [21], l'argentthiourée, la cobalthexamine [22, 23], ou encore l'éthylènediamine de cuivre [24], ou des ions alkylamonium [25].

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative [26].

## I.6. La Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut 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'oranie (ouest algérien). On note en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M<sup>z</sup>ila) avec des réserves de deux millions de tonnes [27].

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles gonflantes de la famille de smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets.

Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydraulique et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [28].

Pour comprendre la structure et la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. . Cette démarche est motivée par:

- a- forte présence de la montmorillonite dans la littérature [29],
- b- le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [30].

---

c- la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type déminera.

### **I.6.1. Structure de la montmorillonite**

La montmorillonite est un phyllosilicate qui se présente sous forme de particules souples, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres). Elle possède une formule comme suit  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+} (2-x)\text{Mg}^{2+} x (\text{OH})_2]$ , où  $x$  représente les substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet, contrebalancé par la présence de cations compensateurs entre les feuillets.

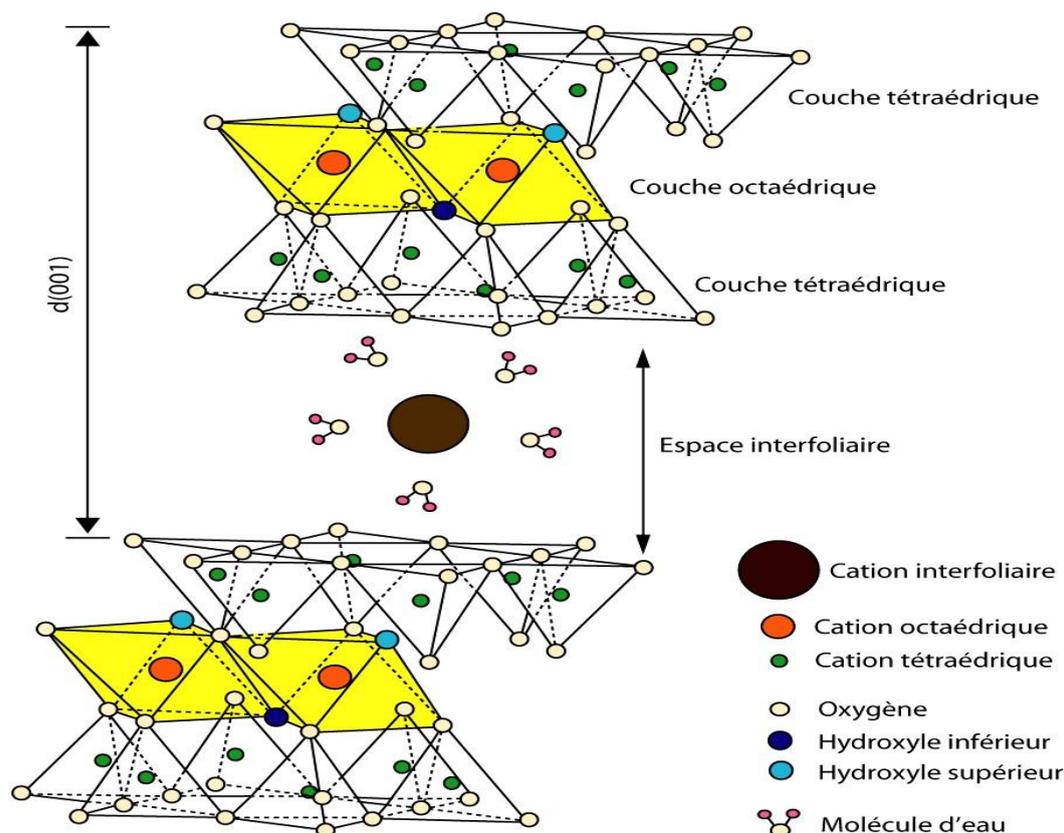
#### **I.6.1.1. Théories de la structure de la montmorillonite**

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [31], revue par Maegdefrau Hofmann [32], Marshall [33], Hendrickes [34].

##### **a) Structure selon Hofmann, Enel et Wilm**

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique (Figure I.12) [31].

La distance interfoliaire (notée  $d_{001}$ ), varie selon le type de phyllosilicate. Elle correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ 9,6 Å [32].



**Figure I.12** – Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [33].

### b) Hypothèse d'Edelman-Faveje

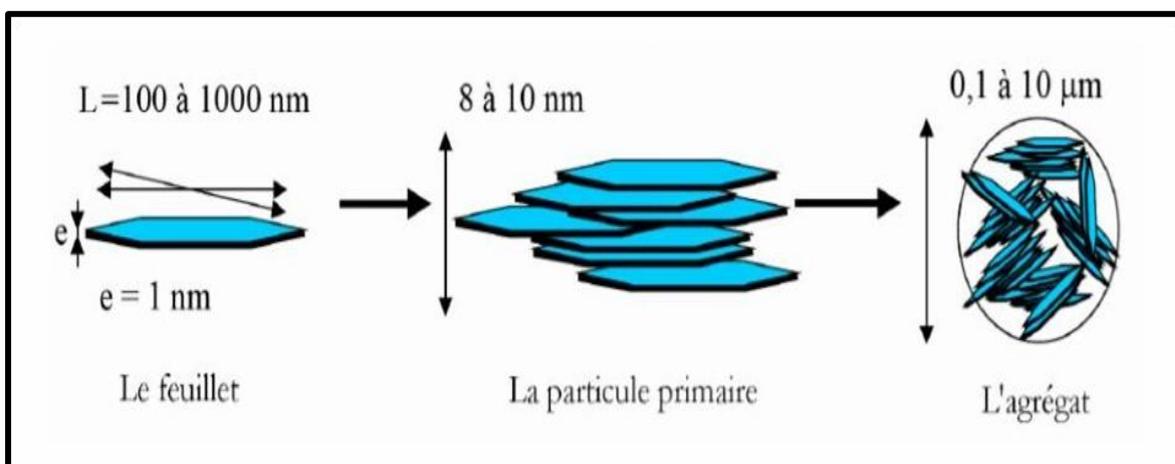
Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [35] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée.

Chaque sommet réorienté peut en suite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient par conséquent, une couche externe de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide [36]. Cette considération ci dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazo méthane [36], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau [35].

Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement [35].

### I.6.1.2. Microstructure de la bentonite

Nous nous attachons dans cette partie à décrire la structure de la montmorillonite à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [37], la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon d'échelle d'observation [38]. Différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle sont représentés schématiquement sur la figure I.13.



**Figure I.13** – Structure multi-échelle de la montmorillonite [26].

#### ➤ Le feuillet élémentaire

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m<sup>2</sup>/g.

La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm<sup>3</sup>.

Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau, et les valeurs disponibles dans la littérature font état d'un module de Young de 178 GPa [39].

Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [34].

Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

#### ➤ **La particule primaire**

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnée (distance interfeuillets variable) [37].

Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules.

- Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin [39] particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « Domaine de cohérence interférenciel » [40].

- La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association des plusieurs particules primaires qui a été désignée par Mering et Oberlin [40] comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan *ab*, est particulièrement importante. (Ben Rhaïem, *et al*, Pons *et al*, et Tessier) [41, 45]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres.

### ➤ L'agrégat

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci, en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin [40] et de Van Olphen [46], portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules: bord à bord et face-face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé «unité morphologique».

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage.

## I.7 Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions.

Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de

---

volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes.

Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [47]. La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

### **I.7.1. Hydratation interne ou gonflement:**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

### **I.7.2. Cations échangeables et adsorption:**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne.

BLADE et Boulton Cités Par Marchal [48] classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

### **I.8. Argiles Modifiées**

Cette partie de l'étude bibliographique a pour objectif de recenser les différents travaux réalisés dans la littérature concernant la synthèse et les propriétés texturales des bentonites intercalées.

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées (modifiées) ainsi que les différentes méthodes de préparation et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

Une troisième catégorie de matrices adsorbantes a été développé désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption aussi.

Nous nous proposons de présenter en revue, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique en particulier la famille des complexes organo-argileux.

### **I.8. 1. Evaluation des argiles modifiées**

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et col ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines); ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices [49].

Plus tard, Yariv et Heller (1970) se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites [50].

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA vis-à-vis les composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxypropionique ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactifs à longues chaînes.

### **I.8.2. Méthodes de modification des phyllosilicates**

Parmi les méthodes de modification organophile que nous allons utiliser, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en oeuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

#### **I.8.2.1. Echange cationique**

Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice (ou ses précurseurs) consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium.

Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [51] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires.

Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [52].

### I.8.2.2. Modification par réaction de greffage

Cette méthode est plus utilisée dans la fonctionnalisation des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, en raison de la proportion importante des groupes silanols (SiOH) de bords qu'ils contiennent engendrés par la discontinuité de leurs couches silicatées [53, 54].

Ces groupes silanols, localisés sur les surfaces externes et sur les bords des canaux structuraux du minéral fibreux, peuvent réagir avec des agents de couplage à base de silane ( $\equiv\text{Si-X}$  avec  $X = \text{OR}, \text{Cl}$ ) en engendrant des ponts siloxanes stables (Figure I.14) [55]:

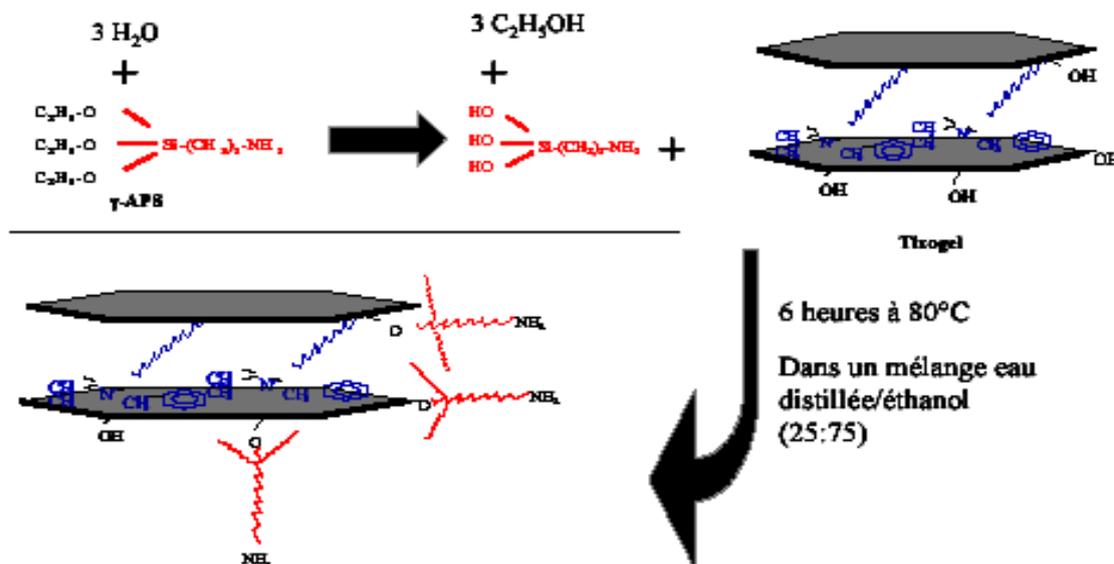
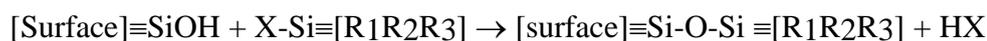
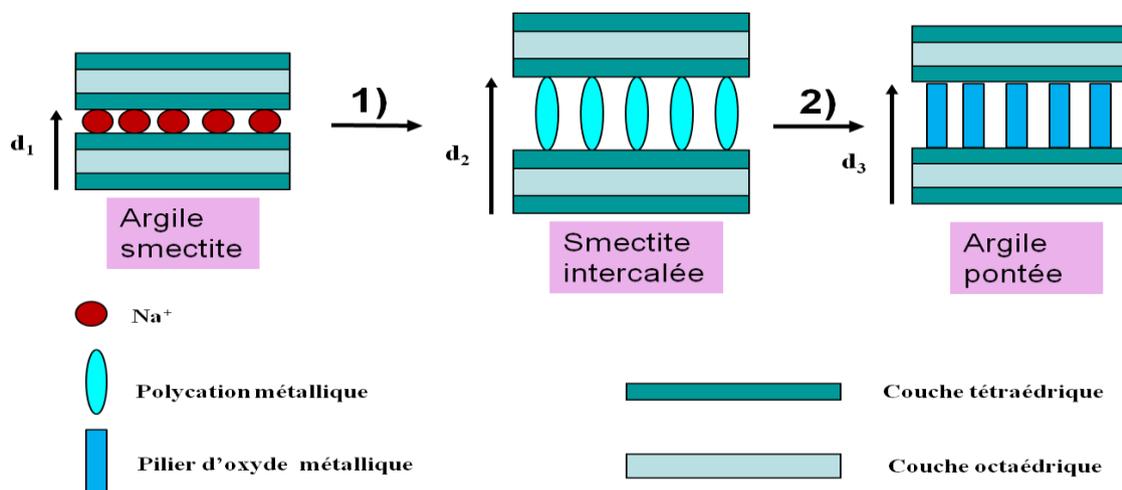


Figure I.14 – Greffage du  $\gamma$ -APS des silanes sur TIXOGEL. Selon Leplaurt, 2002 [56].

### I.8.2. 3. Les argiles pontées (Pillared-Clays)

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire (Figure I.15).

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants (Figure I.15). Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée [57].



**Figure I.15** – Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage  
 Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal  
 Etape 2 : calcination

Malgré leur grande surface spécifique, les argiles pontées sont surtout utilisées dans le domaine de la catalyse. Néanmoins on peut citer quelques travaux qui ont porté sur l'adsorption de métaux lourds [58, 59]. Plus récemment ont montré l'efficacité des argiles pontées dans la rétention des colorants [60].

---

**I.8.3. Influence de la structure hôte**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile.

Dans le cas de certaines argiles, quand la CEC est élevée (environ 200 meq/100g) et l'échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important [61].

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile.

**I.8.4. Influence du cation compensateur**

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse.

Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratant, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Cs^+$  qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Å) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [62]. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

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

### **I.8.5. Influence du type d'ion alkylammonium**

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

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [63 – 65]. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de type Van der Waals.

Cependant, d'après Grim et al. [66], Jordan [67] et T. Lan et al [68], l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Une adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [69], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées.

Enfin, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique pour un même pourcentage molaire initial. Il est alors nécessaire l'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [70].

Les petits cations  $\text{NH}_4^+$  et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte. De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique.

Les résultats des travaux de Mc Atee [71] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène.

L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons  $\pi$  avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'ion est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements :

- Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [72-75].
- Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice.  
On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire (fonction styrène réactive lors de la polymérisation du polystyrène [76,77] ou méthacrylate pour celle du PMMA [78] par exemple). On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis à vis de l'un des monomères du réseau [79,80].

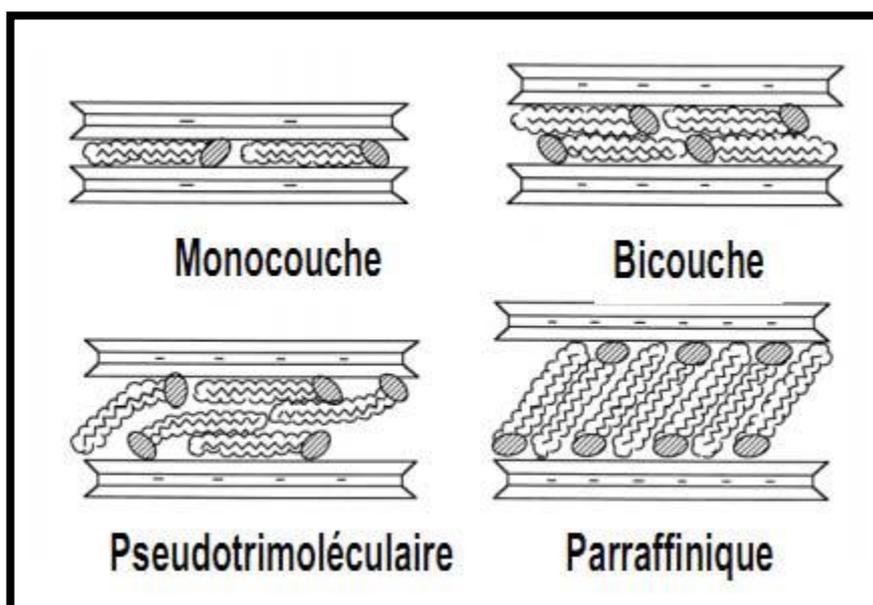
### **I.8.6. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets**

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [81,82]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques.

**Lagaly [82]** décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche, en bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique. (Figure I.16). On parle de monocouche interdigitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci.

Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ  $14 \text{ \AA}$  est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupement méthylène.

Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ  $18 \text{ \AA}$ . Cet incrément de  $0,4 \text{ nm}$  correspond à "l'épaisseur" des groupements méthylène de la chaîne alkyle.



**Figure I.16** – Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly [82].

Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ  $22 \text{ \AA}$ . Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de groupements ou de

molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi-, ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes.

Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

Ainsi, Gherardi [83] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Å. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals [84 – 86].

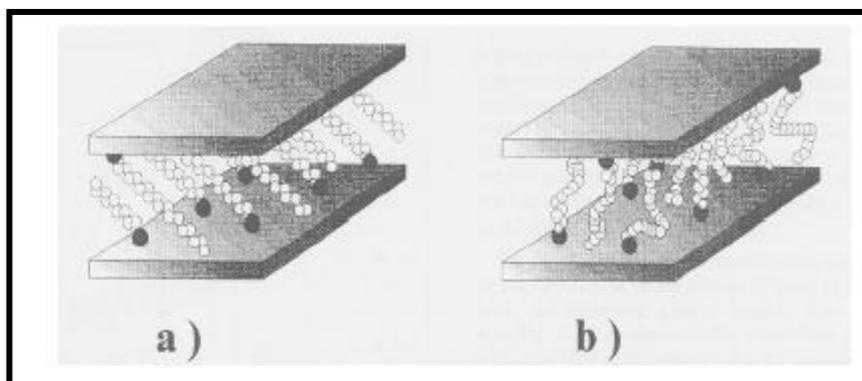
Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Å. La montmorillonite est alors quasiment délaminiée (3 feuillets par particule).

Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée.

Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [83].

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly [82] utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans.

Vaia *et al.* [87] ont démontré en mesurant par spectrométrie infrarouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbones en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries. Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques (Figure I.17), c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfoliaire est abusive.



**Figure I.17** – Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbones sont tous en conformation trans, (b) les carbones présentent de nombreuses conformations gauche.

D'après Vaia *et al.* [87].

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

### **I.9. Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite**

Pour bien comprendre le comportement de la bentonite en suspension aqueuse ainsi que l'interaction entre les particules argileuses, il est intéressant d'étudier de près les interactions entre les feuillets et les différents paramètres influant la stabilité colloïdale du système bentonite-eau.

Dans la littérature, le terme colloïde désigne tout système dispersé dont les dimensions varient de 1 à 100 nm. L'utilisation de ce terme n'est cependant pas aussi restrictive ; il est appliqué pour des structures plus "grossières" résultant d'assemblages d'éléments colloïdaux comme les suspensions argileuses de bentonite qui peuvent avoir une distribution granulométrique de l'ordre du micron [88 – 90]. La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide.

Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures [91], le scénario "idéal", où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable.

Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les "doubles couches électriques" existant autour de chaque particule. Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO) [92].



- [1] **Laribi, S.**, J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib (2005). "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* 44, p 262-269.
- [2] **Besq A.**, Monnet Ph., Pantet A(2000), Flow Situations of drilling muds– Effects of thixotropic property ; Flucome Euro.
- [3] **Nevila Jozja** , Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, Carole Burgevin (2003). Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* 335, n° 9 p 729-736.
- [4] **Luckham, P. F.** and S. Rossi (1999), Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, p 43-92.
- [5] **Caillere S.**, Henin S (1966). Et Rautureau M. *Minéralogie des argiles : Tome I. Et II.* Paris.
- [6] **Brindley G.W**(1966). Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 14, p 27-34.
- [7] **S. Cailler**, S.Henin, M.Pautureau (1982). *Mineralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimique*, 2eme edition, p11.
- [8] **Caillère, S.**, S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, (1982) Tomes 1 et 2, p 184 et 189.
- [9] **Pédro G.** (1994) –Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. Constituants et propriétés du sol.* Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665 p.
- [10] **Mering, J.** and G. Pedro (1969). "Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1." *Bulletin du groupe français des argiles*, 21, p 1-30.
- [11] **Brindley, G. W** (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* 14, p 27-34.
- [12] **Mc Kenzie, R. C** (1975), "The classification of soil silicates and oxides " in "Soil Components Inorganic Components)". Gieseking J. E. eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, p 1-25.
- [13] **Hélène Viallis-Terrisse**, André Nonat, Jean-Claude Petit (2001), Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 244, p 58-65.

- [14] **M'bodj, O., N. K.** Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin (2004), "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.*, p 675-684.
- [15] **Celso G. Velho J.** et Ramirez C. *Minerais industriais (1998)*. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicações, especificações, produções e mercados. Ed. Univ. De Aveiro, 591p.
- [16] **Chamley H. (1989)**. - Clay Sedimentology, Springer- Verlag, Berlin, 623 p
- [17] **Glaeser, R. (1953)**, "Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, "Thèse de doctorat d'état de Université Paris VI.
- [18] **Langmuir, D. (1997)**, "Aqueous Environmental Geochemistry" Prentice Hall, p 600.
- [19] **M. I. Carretero (2002)**. A review. *Applied Clay Science*, **21**, p 155-163.
- [20] **Ravina I., Gurovich E. (1977)** –Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. *Soil Science Society of America Journal*, 41, p 319-322.
- [21] **Hendershot W.H., Duquette M. (1986)** -A simple Barium chloride method for determining Cation Exchange Capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*, 50, p 605-608.
- [22] **Morel., A (1957)**. Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, p 3-8.
- [23] **Mantin I., Glaeser R. (1960)**. Fixation des ions cobaltihexamine par les montmorillonites acides. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, p 83-88.
- [24] **Bergaya F., Vayer M. (1997)**. CEC of Clays. Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Applied Clay Science*, 12, p 275-280.
- [25] **Senkayi A.L., Dixon J.B., Hossner L.R., Kippenberger L.A (1985)**. Layer charge evaluation of expandable soil clays by an alkylammonium method. *Soil Science Society of America Journal*, 49, p 1054-1060.
- [26] **Ravina I., Gurovich E (1977)**. Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. *Soil Science Society of America Journal*, 41, p 319-322.
- [27] **O Bouras, T Chami, M Houari, H Khalaf, JC Bollinger, M Baudu (2003)**. Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental technology* 23, p 405-411.

- [28] **Ben Rhaiem H. (1999)**. Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p.
- [29] **Tombácz, E. and M. Szekeres (2004)**, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* V. 27, p75-94.
- [30] **D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon (2004)**. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 278, Issue 1, , Pages 26-39.
- [31] **U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur and Quellung von (1933)**. Montmorillonit, *Zeolit. Krist.* 861, 340.
- [32] **U. Hofmann (1937)**. *Zéolit. Krist.* 98A, 299.
- [33] **E. Marshall (1937)**. *Zéolit. Krist.* 91A, 443.
- [34] **B. Hendtiks (1942)**. *J. Geol.* Vol. 50. p 276, London.
- [35] **H. Edlmann, L. Favejee (1940)**. *Zéolit. Crist.* 102A, 417.
- [36] **G. Berger (1941)**. *Jour. Chem.* Vol. 38, p 42.
- [37] **Pons, C. H. (1980)**. "Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eausmectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," Thèse de doctorat de L'Université d'Orléans.
- [38] **Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard (2004)**. "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* 25, p 207-219.
- [39] **T. D. Fornes (2003)**, D. R. Paul, *Polymer*, **44**, p 4993- 5013.
- [40] **Mering J., Oberlin (1971)**. The smectites. Electron optical investigation of Clays. *Mineralogical Society, London*, 12, p135-145.

- [41] **Drits V. A., Tchoubar C. (1990).** X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 371 p.
- [42] **Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H. (1986).** Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Part I. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, p 9-29.
- [43] **Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. (1982).** Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, p 327-338.
- [44] **Pons C. H., Ben Rhaiem H., Tessier D., Clinard C. (1987).** Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. In : *Soil Micromorphology*, 7, p 37-42.
- [45] **Tessier D. (1984).** Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.
- [46] **Van Olphen H. (1963).** An introduction to clay colloid chemistry. Ed. Interscience New York.
- [47] **Touret O., Pons C.H., Tessier D. and Tardy Y (1990).** Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* 25, p 217-233.
- [48] **Marchal R., Barret J, Maujean A (1995).** Relation entre les caractéristiques physico chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, *Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin*, 29,1, p 27-40.
- [49] **Samajova E., Kraus I., Lajcakova (1992),** Smectite Clays properties. *A. Geol. Carpath. Ser. Clays*, 42, p 21.
- [50] **Tkac I., Komadel P., Mule D. (1994).** Infrared study of octahedral site in clay minerals. *Clay Miner*, 29, p 11.
- [51] **G. Legacy (1986).** *Solid State Ionics*, 22, p 43-51.
- [52] **E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek (2006).** in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Ed Elsevier, p 583- 622.
- [53] **J.L. Ahlrichs, J.C. Serna, J.M. Serratos (1975).** Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals*, 23, p 119-124.

- [54] **E. Ruiz-Hitzky (2001)**. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, 11, p 86-91.
- [55] **E. Ruiz-Hitzky, J.J. Fripiat (1976)**. Organomineral Derivatives Obtained by Reacting Organochlorosilanes with the Surface of Silicates in Organic Solvents. *Clays and Clay Minerals*, 24, p 25-30.
- [56] **L. Lepluart (2002)**. Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse polymère et composites, Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon.
- [57] **O. Bouras (2003)**. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse Doctorat, Université Limoges.
- [58] **O. Bakhti-Mohammed, S. Baramaa, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard (2009)**. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. *Catalysis Today* 141 p 385–392.
- [59] **V. Lenoble, Omar Bouras, V´eronique Deluchat, Bernard Serpaud, and Jean-Claude Bollinger (2002)**. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 255, p 52–58.
- [60] **O. Bouras, Cheknane, F. Zermane, M. Baudu, J.P. Basly (2012)**. Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381 p 158–163.
- [61] **T. Lan, P. D. Karivatna, T. J. Pinnavaia (1995)**. *Chem. Mater.*, 7, p 2144-2150
- [62] **J.L. Mac Atee (1959)**. *Am. Mineral.*, 44, p 1230-123
- [63] **T. J. Pinnavaia, T. Lan, P. D. Karivatna, Z. Wang, H. Shi (1996)**. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*, 74, p 117-118.
- [64] **T. Lan, P. D. Karivatna, T. J. Pinnavaia (1994)**. *Chem. Mater.*, 6, p 573-575.
- [65] **C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter (1999)**. *Macromol. Chem. Phys.*, 200, p 661-670
- [66] **P. Dreyfuss, P (1965)**. *Dreuduss, Polymer*, 6, p 93
- [67] **P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss (1970)**. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. Wiley Interscience, New York, 13, p 670.
- [68] **T. Lan, P. D. Kaniration, T. J. Pinnavaia (1995)**. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, p 2144-2150.

- [69] **Shinzo Kohjiya** and coll., Bull (1990). Chem.Soc.jpn. **63**, p 2089-2093
- [70] **J. E. Fromer**, R. R. Chance (1986). "Electrically conducting polymers " 462-507 in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", , H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds. ,Wiley-Interscience, New York, **5**.
- [71] **R. S. Potember**, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler (1987). Polymer, **28**, p 574
- [72] **M. Aldissi** (1989). Macromol. Chem. Machromol. Symp. **1**, p 2.
- [73] **Lawrence**, M.A.M., Kukkadapu, R.K., Boyd, S.A (1998). Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosponium-exchanged montmorillonite. Appl Clay Sci. **13**, p 13–20.
- [74] **J. C. Dubois**. P., Michel(1993), Polymères Conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, **E1860**, p 1-13
- [75] **Handbook** of Solid State Batteries and Capacitors (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, 740 (1995).
- [76] **P. Stevens**, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir (2000). Piles à Combustible, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique, **D3340**, 1-28
- [77] **A. G. Green**, A. E. Woodhead (1910). J. Chem. Soc., Trans., **97**, Part I, p 2388 – 2403.
- [78] **H. Shirakawa**, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger (1977). J. Chem. Soc., Chem. Comm. **16**, p 578-580.
- [79] **H. Shirakawa**, Angew.ChemShirakawa (2001). For the discovery and development of conductive polymers, Int. Ed., **40**, **14**, p 2574- 2580
- [80] **H. Shirakawa**, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. J. C. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem (1977). Soc. Chem. Commun. p 578.
- [81] **M. Leclerc**, R. E (1987). Prud'homme, Macromolecules, **20**, p 2153.
- [82] **D. M. Ivory**, G. G. Miller, J. M Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman(1979). J. Chem. Phys., **71**, p 1506.
- [83] **M. Rehim**, A. D. Schluter, G. Wegner (1990). Macromol. Chem., **191**, p 1991.

- [84] **C. L. Geüinger**, A. J. Heeger (1994). *J. Chem. Phys.*, **101**, p 1673.
- [85] **M. Sato**, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama (1986). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 873.
- [86] **Roncaii** (1992). *J. Chem. Rev.*, **92**, p 711.
- [87] **A. F. Diaz**, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p 635.
- [88] **L. Lepluart** (2002). Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse polymère et composites, Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon.
- [89] **G. Lagaly** (1999), introduction: form clay mineral-polymer interaction to clay mineral-polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **15**, p 1-9.
- [90] **N. Ogata**, S. Kawakage, T. Ogihara (1997). Poly (vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide) –clay blends prepared using water as solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, p 573-581.
- [91] **S. Zhiqi Shen**, G. P. Simon, Y. B. Cheng (1998). The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites. *Journal of Australian Ceramic Society*, **2**, p 1- 6.
- [92] **Carty W.M** (2000), The colloidal nature of kaolinite, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. **77**, p 72-76.
- [93] **Sposito G** (1984). *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, p 277.
- [94] **Zhou Z.**, Gunter W.D (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays Clay Miner* **40**, p 365-368.

Chapitre II

L'adsorption et les polluants  
organiques

## **II. L'adsorption et les polluants organiques**

### **II.1. Les polluants organiques**

#### **II.1.1 Introduction**

L'usage des composés organiques synthétisés dans l'industrie, l'agriculture et les usages médicaux est une source importante de la contamination du sol et de l'eau [1]. Les autres sources de contaminations peuvent être classées en trois types de pollutions liés aux modes de propagation : les pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques [2].

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes : les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides [3,4]. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les milieux poreux tels que les sols, et plus généralement leur comportement dans l'environnement.

L'infiltration et la précipitation de la plus part des polluants organiques dans les sols génèrent d'autres composés très persistants. De ce fait les attaques microbiennes naturelles n'ont plus d'effet entraînant une baisse de leur Biodégradabilité.

Il est difficile de faire un inventaire des conséquences de la pollution de l'eau sur la vie humaine à cause de leur multitude et disparité, néanmoins une chose est certaine, beaucoup de maladies sont attribuées à la pollution de l'eau notamment les maladies parasitaires [5].

Le phénol et ses dérivés font partie des polluants les plus indésirables dans l'environnement, en particulier dans les milieux aquatiques à cause de leur biodégradabilité très faible voire nulle [6].

L'acide benzoïque et l'acide salicylique étant des composés aromatiques, et conjointement avec le phénol, sont présents dans les eaux usées provenant de différentes sources et peuvent donc pénétrer dans l'environnement à travers une variété de sources, y compris les ménages, les hôpitaux et notamment l'industrie pharmaceutique et alimentaire [7]. Ces acides aromatiques à basse concentration sont souvent utilisés comme conservateurs alimentaires ou agents antiseptiques, tandis qu'à forte concentration ils peuvent mener à de sérieux problèmes de santé et d'écologie.

En raison de leurs effets nocifs, les eaux usées contenant ces acides aromatiques doivent être traités avant de les rejeter aux récepteurs des plans d'eau [8].

### **II.1.2. L'acide Benzoïque**

L'acide benzoïque de formule chimique  $C_6H_5COOH$  (ou  $C_7H_6O_2$ ) est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle, et naturellement présent dans certaines plantes et fruits.

Il est bien connu pour avoir été largement utilisé en tant que principal type de conservateurs chimiques dans l'industrie alimentaire ou des intermédiaires de réactions chimiques ou biochimiques. L'accumulation de l'acide benzoïque dans les eaux usées se fait inévitablement suite aux processus de sa fabrication et de ses applications [9].

### **II.1.3. L'acide Salicylique**

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque, de formule chimique  $C_7H_6O_3$ , est l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule (d'où il tire son nom), utilisé comme médicament principalement comme précurseur de l'acide acétylsalicylique, l'aspirine. L'acide salicylique est très utilisé dans les domaines de la pharmacie et du cosmétique pour soigner des problèmes de peau (acné, verrues, eczéma).

Il est utilisé comme matière première ou agent intermédiaire pour la synthèse des médicaments, car on l'utilise depuis très longtemps pour sa capacité de soulager les douleurs et de réduire la fièvre.

L'acide salicylique est aussi utilisé en synthèse organique, il fonctionne comme hormone synthétique, comme additif dans : l'industrie alimentaire (conservateur), les produits d'entretien (produits de nettoyage) et l'industrie chimique : colorants, résine pour la fonderie, conservation (bactéricide) [10].

#### II.1.4. Propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.

Les principales propriétés physico-chimiques de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** – Propriétés physico chimiques de l'acide benzoïque et l'acide salicylique (Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, 2009) [11].

Nom et Formule Chimique (IUPAC)	Acide Benzoïque $C_7H_6O_2$	Acide Salicylique $C_7H_6O_3$
Masse moléculaire	122.12	138.12
Solubilité dans l'eau pure (mg/L)	2900 à 20 °C 3200 à 25 °C	2000 à 20°C 2240 à 25°C
pKa à 25°C (Ayranci et al., 2006)	4,2	2.81 (phénol) 13.74 (acidecarboxylique)
$\lambda_{max}$ (nm)	227	297
LogKOW	1.87	2.26

#### II.1.5. Les effets indésirables de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique

La croissance rapide actuelle de l'industrie s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'eaux usées rejetées, comme c'est le cas dans de nombreux pays en voie de développement.

Ces effluents contiennent de nombreux polluants organiques toxiques, tels que des composés aromatiques. Beaucoup d'entre eux ont été classés comme polluants dangereux en raison de leur toxicité potentielle pour la santé humaine.

Depuis des décennies, l'acide benzoïque et l'acide salicylique ont été considérés comme des produits inoffensifs et pour cette raison ils ont été utilisés dans l'industrie

sans ménagement. Ces produits sont classés comme «nouveaux contaminants préoccupants».

En plus de leurs effets toxiques sur les humains et les animaux (même sous forme de traces), il a été prouvé qu'ils peuvent causer une toxicité aquatique accrue, le développement de la résistance chez les microbes pathogènes, la génotoxicité et la perturbation endocrinienne [12].

L'acide benzoïque de son côté qui est largement utilisé en très grande quantité en tant que conservateur alimentaire et en raison de sa toxicité a été récemment interdit dans plusieurs pays développés notamment: le Japon, la Chine et l'Union européenne [13].

#### **II.1.5.1. Effet sur la santé**

Selon la recommandation de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), la concentration admissible du contenu phénolique dans les eaux potables est de 1 µg/L [14], et des règlements par l'agence de la protection environnementale (EPA) appelle à l'abaissement de la teneur en phénol dans les eaux usées de moins de 1 mg /L [15].

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'acide benzoïque et l'acide salicylique qui sont largement utilisés dans diverses industries peuvent ainsi causer de sérieux problèmes de santé.

Le tableau II.2 regroupe les problèmes majeurs qui peuvent être causés par l'abus d'utilisation des deux acides.

#### **II.1.5.2. Effet sur l'environnement**

Chaque année, une grande quantité de composés organiques naturels et artificiels s'accumulent dans les sols et les milieux aquatiques.

Majoritairement les produits chimiques industriels ou leurs produits de dégradation sont des phénols substitués, ou possèdent des caractéristiques phénoliques. Utilisé comme médicaments par les humains et les animaux grâce à son action pharmacologique, l'acide salicylique en tant que précurseur de l'aspirine (acide acétylsalicylique) agit comme anti-inflammatoire, antiseptique, anti-rhumatismal, et même antioxydant, ne peut pas être utilisé directement sur le corps humain, car ils'agit d'un acide trop fort. En outre il n'est pas complètement métabolisé à l'intérieur du corps.

---

Par conséquent, ces quantités digérées sont excrétées à travers les déchets et avec les produits de métabolisation, entrent dans les eaux usées en substances biologiquement actives [12].

Se trouvent en plus, des quantités libérées fréquemment lors de leur fabrication, ainsi que par élimination des produits non utilisés ou périmés. Ces acides aromatiques qui participent naturellement à de nombreux processus des sols y compris à la mobilisation des oligo-éléments qui sont requis par les plantes et la formation de composants humiques. Néanmoins, leur existence en surdoses est préoccupante en raison de leur rôle d'agents allélopathiques. L'acide benzoïque par exemple inhibe la germination et la croissance des

Des plantes lorsqu'il est appliqué de manière exogène [16].

**Tableau II.2** – Effets indésirables de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique sur la santé humaine.

	<b>Acide benzoïque</b>	<b>Acide salicylique</b>
<b>Principales utilisations</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conservateur alimentaire</li> <li>• Additif alimentaire</li> <li>• Synthèse organique</li> <li>• Bactéricide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse organique (Pesticides)</li> <li>• Industrie pharmaceutique</li> <li>• Industrie cosmétique</li> <li>• Conservateur alimentaire</li> </ul>
<b>Problèmes de santé causés par l'abus d'utilisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Allergies, Irritations cutanées</li> <li>• Hyper activité chez les enfants</li> <li>• Cancers (dans le cas des expositions prolongées et répétées) [17,18]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité aigüe en cas d'ingestion</li> <li>• Lésions oculaires</li> <li>• Irritations respiratoires [19]</li> </ul>

## II.2. Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux interactions argiles matières organiques.

En effet, l'adsorption des molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies [20,21].

Les études sur les interactions entre des argiles et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées. Les travaux

concernant les interactions avec des polluants organiques plus diluées dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argiles modifiées par traitements (les argiles organophiles par exemple) [22].

Les interactions avec les molécules organiques incluent les échanges de cations et les diverses formes d'adsorption de molécules polaires et non polaires.

Les phénomènes d'adsorption peuvent se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons, les interactions de type van der Waals ou encore les interactions hydrophobes-hydrophobes et dispersives. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide [22].

### **II.3. Evaluation de l'adsorption de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique**

Jusqu'à nos jours, peu de travaux et publications ont été rapporté concernant l'adsorption des acides benzoïque et salicylique sur les minéraux argileux.

**Yildiz et al., en 2005 [23]** ont rapporté l'étude de l'adsorption de l'acide benzoïque et l'hydroquinone sur la bentonite organophile en utilisant l'Hexadecyltriméthyle ammonium bromide (HDTMAB) et l'octadecyltriméthyleammonium bromide(ODTMAB). Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption obtenue par l'ODTMAB est supérieure à celle trouvée avec l'HDTMAB.

**Liang et al., en 2007 [24]** ont montré que l'adsorption de l'acide benzoïque sur la montmorillonite organophile (échangée avec le cetyltriméthylammonium (CTMA) a donné une élimination de plus de 60% d'acide benzoïque en milieux aqueux avec une

concentration de 20 g/l d'adsorbant à pH 9 et en présence d'un électrolyte. L'isotherme d'adsorption était linéaire ce qui a indiqué que le mécanisme de partition a eu lieu lors de l'adsorption de l'acide sur l'argile organophile.

**Bonina et al., en 2007 [25]** ont étudié la cinétique d'adsorption du complexe Fe (III) -salicylate sur la montmorillonite et le kaolin naturel. Ils ont trouvé des différences notables sur le phénomène d'adsorption, principalement en raison du temps d'équilibre dans l'adsorption sur le kaolin (jusqu'à 1 semaine) contre 24h pour la montmorillonite. Ils ont expliqué ce phénomène par la dégradation du salicylate dans les premiers jours et la différence des caractéristiques de surfaces des adsorbants notamment la CEC.

**Xin et al., en 2011 [13]** ont testé l'adsorption de l'acide benzoïque sur trois types de bentonites modifiées: bentonite pontée, bentonite organophile par l'octadecyltrimethyl ammoniumchloride et l'ensemble octadecyltrimethylammonium chloride-bentonite pontée. Ils ont rapporté que: la bentonite sodique et pontée avec l'aluminium ont donné une adsorption quasi nulle contre une capacité d'élimination qui peut aller jusqu'à 90% avec une concentration de 50g/L de bentonite organophile ou pontée-organophile.

Récemment, **Rakic et al. en 2013 [12]** ont étudié l'adsorption de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique à partir de solutions aqueuses sur la clinoptilolite modifiée par des cations métalliques sorbés (Cu (II), Zn (II), Ni (II) ou Mn (II)) et des argiles naturelles (kaolin et la bentonite, pur ou avec un échange d'ions comme l'octadécyl diméthylbenzylchlorure d'ammonium). Ils ont trouvé que les minéraux modifiés ont montré de capacités meilleures par rapport aux minéraux naturels. Les capacités d'adsorption sont fortement liées aux caractéristiques du composé actif car leur adsorption dépend fortement du type, du nombre et de la position des groupements attachés au cycle benzénique.

Les résultats obtenus sont relativement comparables à ceux trouvés avec les charbons et les résines. Citons par exemple **Otero et al. en 2005 [7]** qui ont fait une étude comparative de l'adsorption du phénol et de l'acide benzoïque sur deux types de résine polymériques. Les deux résines ont montré la même capacité d'adsorption envers le phénol ( $\approx 90 \text{ mg/g}$ ), contrairement à l'acide salicylique où l'une des résines a adsorbé le double de l'autre 85 et 43 mg/g, ceci a été attribué à l'affinité des polluants envers les adsorbants (nature des interactions).

**Ayranci et al., en 2005 [26]** ont étudié l'adsorption de l'acide benzoïque en milieu aqueux sur un tissu de charbon avec une importante surface spécifique à différents pH. Ils ont conclu que les types d'interactions qui régissent le procédé d'adsorption tiennent compte de la charge de surface du tissu et du degré de dissociation de l'acide benzoïque

**Khenniche et al., en 2010 [27]** ont préparé cinq charbons actifs à partir des résidus de café par activation chimique utilisant  $\text{ZnCl}_2$  dans plusieurs rapports. Tous les charbons préparés ont été soumis à l'adsorption de l'acide salicylique. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'acide est plus efficace sur le charbon actif préparé avec 25% de  $\text{ZnCl}_2$ . Cet échantillon est celui qui a montré la plus grande microporosité.

**Hu et al. en 2012 [28]** ont synthétisé une série de résines à base de polystyrène modifiées par le bisphénol-A élaborées pour l'élimination par adsorption de l'acide salicylique en milieu aqueux. Toutes les résines modifiées étaient efficaces à l'élimination de l'acide salicylique, et l'échantillon qui a montré la plus grande capacité d'adsorption (100 mg/g) est celui qui a montré la plus grande surface spécifique.

#### **II. 4. L'adsorption : approche quantitative**

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [29].

La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Il y aura donc adsorption si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante. L'adsorption peut être physique ou chimique.

#### II.4.1. Isotherme d'adsorption en batch

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

#### II.4.2. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ou  $\text{mg.g}^{-1}$  d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution.  $C_e$  (exprimée en  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.l}^{-1}$  ou  $\text{mg.l}^{-1}$ ) est calculée à l'aide du bilan matière : un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [30]:

$$q_e = (C_o - C_e).(V/m) \dots\dots\dots (1)$$

Où:

**q<sub>e</sub>**: Quantité de polluant par unité de masse d'argile ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ou  $\text{mg.g}^{-1}$ ), **C<sub>0</sub>**

Concentration initiale ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.l}^{-1}$  ou  $\text{mg.l}^{-1}$ ),

**C<sub>e</sub>** Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.l}^{-1}$  ou  $\text{mg.l}^{-1}$ ), **V** : Volume de l'adsorbat (l) et m: Masse de l'adsorbant (g).

### II. 4.3. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [30]. Ces classes sont représentées sur la figure II.1. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [31] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

•

#### ✓ *Les isothermes de type C*

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $\text{l.kg}^{-1}$ ) [30].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

#### ✓ *Les isothermes de type L*

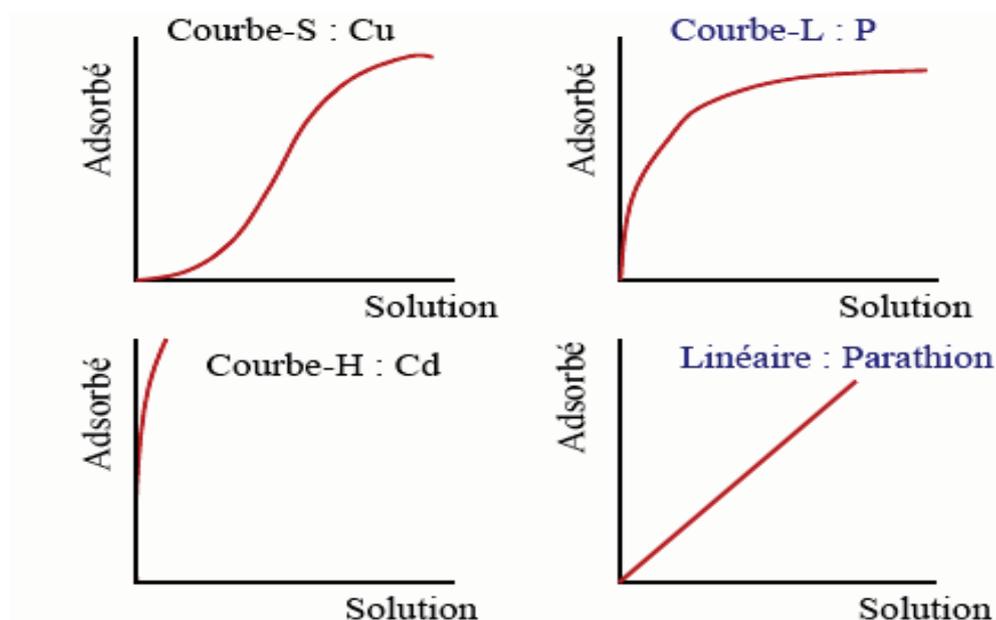
Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [32]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [30].

✓ *Les isothermes de type H*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

✓ *Les isothermes de type S*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [30].



**Figure II.1** – Classes des isothermes d'adsorption [31].

#### II.4.4. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la

phase solide. A l'instant  $t$  des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter:

- le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro- méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre; tel que le Modèle du pseudo premier ordre (PFO) [33] et pseudo-second ordre (PSO) [34].
- Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire. C'est le modèle de la diffusion intra particule [35]

#### **II. 4.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption**

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous la quelle elle a lieu [36 – 38]. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme *isothermes*.

$$\frac{x}{m} = f(C) \dots\dots\dots (2)$$

Où :

x: masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;

C concentrations dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes.

#### II. 4.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise.

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante [39] :

$$q_e = q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \dots\dots\dots (3)$$

Avec :

$q_e$ : La quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en mg/ g),

$C_e$ : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

$q_{\max}$ : La capacité maximale de saturation de l'adsorbant ((en mg/g)

K : La constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (en L/.mg)

La linéarisation de cette relation par diverses transformations, c'est-à-dire

Le passage à l'inverse ou au double inverse (représentations de Eadie-Hofstee ou scatchard) donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine, qui peuvent varier suivant le type de linéarisation employée permettant de définir les paramètres  $q_{max}$  et  $K$  relatifs respectivement à la capacité maximale d'adsorption du matériau pour le soluté et à la constante de l'équilibre.

Selon D.G. Kinniburgh et al. [40], la meilleure transformation n'est pas forcément celle qui donne le coefficient de corrélation le plus élevé mais plutôt celle pour laquelle la distribution des erreurs résultantes est la plus proche de la véritable distribution d'erreurs. Ainsi, suivant le type de transformation, la détermination des paramètres de Langmuir peut aboutir à des variations dans les valeurs de  $q_{max}$  et de  $K$  pour certaines données expérimentales [41].

#### II. 4.5.2. Isotherme de de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concernée plusieurs sites d'adsorption (surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents).

Les isothermes du type "L" ou type "H" sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen [42] et Freundlich [43] le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  d'après la relation suivante [30] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (4)$$

Où :  $K$  ( $l \text{ kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes de Freundlich ( $n < 1$ ).

$K_F$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement et à l'affinité [30].

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

Ces deux paramètres définissent des termes liés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (5)$$

L'extrapolation de cette droite pour la concentration initiale, à la condition que celle-ci soit constante dans l'expérience, permet de déterminer la capacité d'adsorption ultime de Freundlich ( $q_m$ ) pour le domaine de concentration étudié [44].

### II. 4.5.3 Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbé.

Les principaux sont répertoriés dans le tableau II.3. La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges.

**Tableau II.3** – Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs  
[45, 46]

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller	$q = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot C}{(1 - K_2 \cdot C) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \frac{(K \cdot C)^\gamma}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{q}{q_{\max}}}{K \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)} \cdot e^{\frac{Z \cdot E}{R \cdot T} \frac{q}{q_{\max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q = q_{\max} \cdot \left(1 - e^{-K \cdot C}\right)$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \left(1 - e^{-(K \cdot C)^\gamma}\right)$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Tóth	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

\*  $q_{\max}$  représente la quantité adsorbée à saturation de la monocouche.

## II.5. Utilisation industrielle de l'adsorption

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements

industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

### **II.5.1. Application de l'adsorption en phase gazeuse**

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbant est par nature intermittent et doit comporter deux phases [36]:

- ✓ Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne: point de rupture ou point de fuite.
- ✓ Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

A titre d'exemple, on peut citer :

- Le stockage des gaz permanents;
- Fractionnement des mélanges gazeux;
- La récupération des solvants;
- Dessiccation des gaz;

La purification de l'hydrogène.

### **II.5.2. Application de l'adsorption en phase liquide**

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines:

Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;

- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques industriels.

- 
- [1] **D. J. Klein**, T. Ivanciuc, O. Ivanciuc (2006). Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super-Structure/Property Relationships (QSSPR), *Int. J. Mol. Sci.*, 7 p 132-143.
- [2] **Mohamed Ould Sid Ahmed Ould Kankou** (2004). Vulnérabilité des eaux et des sols de la rivedroite du fleuve Sénégal en Mauritanie. Thèse doctorat, université de LIMOGES.
- [3] **Catherine Fantozzi-merle** (2003). Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles: propriétés structurales et de transfert, Thèse doctorat, université Lyon (France).
- [4] **Khalil Hanna** (2004). Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cage" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines, Thèse doctorat, université Lyon (France).
- [5] **Belhaj A** (2001). Les épidémies d'origine hydrique dans le monde. Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, 12, p 1-16.
- [6] **K. Kunin** (1976), *Pure Appl. Chem.* 46, p 205–211.
- [7] **Marta Otero**, Miriam Zabkova, Al'irio E. Rodrigues (2005). Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. *Separation and Purification Technology*.45, p 86–95.
- [8] **Jianhan Huang** (2011), Guan Wang, Kelong Huang. Adsorption of salicylic acid onto a naphthol-modified hyper-cross-linked poly (styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 168, p 715–721.
- [9] **K. Chai**, Hongbing. Ji (2012). « Dual functional adsorption of benzoic acid from waste water by biological-based chitosan grafted b-b-cyclodextrin » *Chemical Engineering Journal*.203, p 309–318.
- [10] **S. Suresh**, S. Gunasekaran, S. Srinivasan (2014). Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and quantum chemical studies of molecular geometry, Frontier molecular orbital, NLO, NBO and thermodynamic properties of salicylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. Spectroscopy* 132, p 130–141.
-

- [11] **(Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, (2009)**, consultée le 9 mai 2009. Masse molaire calculée d'après: Atomic weights of the elements.
- [12] **Vesna Rakic**, Nevenka Rajic, Aleksandra Dakovic (2013), Aline Auroux. Adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* 166, p 185–194.
- [13] **Xiao dong Xin**, Wei Si, Zhenxing Yao, Rui Feng, Bin Du, Liangguo Yan, Qin Wei (2011). Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 359, P 499–504.
- [14] **Who** (World Health Organization), *Guidelines for Drinking Water Quality (vol. II): Health Criteria and Supporting Information*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, (1984).
- [15] **N. Dutta**, S. Brothakur, R. Baruah (1998). A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: laboratory study and predesign cost estimate, *Water Environ Res*, 70, p 4–9.
- [16] **Benny Chefetz**, Shay Eldad, Tamara Polubesova (2011). Interactions of aromatic acids with montmorillonite:  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ -saturated clays versus  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ca}^{2+}$ -clay system. *Geoderma* 160, p 608–613.
- [17] **Hélène Barbier** Du Vimont. Ed. Trédaniel Poche, (2008), ISBN 978-2-84445-860-5. Livre « Les additifs alimentaires. Ce que cachent les étiquettes »
- [18] **Cécile Voss**, Ed. Test-Achats / VSZ, (2000), ISBN 2-930241-18-7. Livre « Du poison dans votre assiette ? »
- [19] **(GPS) Stratégie mondiale des produits** Document d'orientation de l'ICCA sur l'évaluation des risques chimiques: une gestion responsable des produits chimiques dans le monde. Acide salicylique –Résumé sécurité GPS Rév 01 décembre (2011).
- [20] **Yariv S.** and Cross H (2002). *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker New York, 688 p.

- [21] **Lagaly G.**, Ogawa M. and Dékány I (2006). Clay mineral organic interactions. In: Handbook of clay science (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam: 309-378.
- [22] **Ghayaza Meriem (2012)**. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat, école doctorale sciences et technologies. Université d'Orléans.
- [23] **N.Yildiz**, H'ulya Koyuncu, Ayla , alimla (2005). Colloids and Surfaces. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. Physicochem. Eng. Aspects 260, p 87–94.
- [24] **Liang-GuoYan a**, Jin Wang, Hai-Qin Yu, Qin Wei, Bin Du, Xiao-Quan Shan (2007). Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. Applied Clay Science. 37, p 226–230.
- [25] **F.P. Bonina**, M.L. Giannossi, L. Medici, C. Puglia , V. Summa , F. Tateo (2007). Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments. Applied Clay Science 36, p 77–85.
- [26] **Ayranci, E.** Hoda, N. Bayram. E (2005). Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. J. Colloid Interface Science. 284, p.83–88.
- [27] **L. Khenniche**, F. Aissani (2010). Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons. J. Chem. Eng. Data 55, p 728–734.
- [28] **Huanxiao Hu**, Xiaomei Wang, Shengyong Li, Jianhan Huang , Shuguang Deng . Bisphenol (2012). A modified hyper-cross-linked polystyrene resin for salicylic acid removal from aqueous solution: Adsorption equilibrium, kinetics and breakthrough studies. Journal of Colloid and Interface Science 372, p 108–112.
- [29] **Senesi,N.** Chen.Y. N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron (1989), Editors, Springer-Verlag, Berlin ,pp. 12, p 37–90.
- [30] **Limousin G**, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V. Et Krimissa M (2007). Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, p 294-275.

- [31] **Ramesh A**, Lee D.J, Wong J.W (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 291, p 588-592.
- [32] **Edeline.F (1998)**. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed.Cebedoc Sprl, Liège.
- [33] **I. Uzun (2006)**. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes Pigments*. 70, 76–83.
- [34] **Blanchard. G.**, Maunaye. M., Martin. G (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*. 18, p 1501-1507.
- [35] **Chakravorti R (1974)**. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbents. *Amer. Inst. Chem. Engng. Jour*. 20, p 228-238.
- [36] **F. Edeline (1992)**. L'épuration physico-chimique des eaux' Théorie et technologie TEC et DOC.
- [37] **E.L. Slejko**, M.Dekker (1985). *Adsorption Technology: A Step By Approach To Process Evaluation And Application*, Ed M.DKKER, New York.
- [38] **G. Rorrer**, Tzu-Uang HSEIN (1993). Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res*. 32, p 2170-2178.
- [39] **W. J. Weber**, P. M. Mc Ginley, L. E. Ktz (1991). Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, Vol. 25, p.499-528.
- [40] **H.W.Van Riemsduk**, C. M. De Wit Johannes, L. J. Mous Sipko, K. Koopal Luuk, D. G. Kinniburgh (1996), An Analytical Isotherm Equation (CONICA) for Nonideal Mono- and Bidentate Competitive Ion Adsorption to Heterogeneous Surfaces ; *Journal of Colloid and Interface Science*. 183 (1, 15), p 35-50,.
- [41] **I. Langmuir (1918)**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc*. 40, p 1361–1403.

- [42] **I. Bettermann**, C. Staudt (2009). Desulfurization of kerosene evaporation of benzothiophene/n-dodecane mixture, *J. Membr. Sci.* 343, **p** 119–127.
- [43] **Freundlich,H** (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.
- [44] **Zhou M.L**, Martin G., Taha S. Et Santanna F (1998). Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, *Wat. Res.*, vol.32, N°4, **p**.1109-1118
- [45] **Quinones, I.**, Guiochon, G (1996). Derivation and application of a Jovanovic- Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Colloid and Interf. Sc.* 183, **p** 57-67.
- [46] **García Galdo, J.**, Jáuregui Haza, U (2001). Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, *Revista Facultad de Ingeniería*, 23, **p** 55-70.

Partie II  
Etude expérimentale

# Chapitre I

## Méthodologie expérimentale

## I. Méthodologie Expérimentale

Ce chapitre expose La nature et les propriétés des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les tests de dépollution de l'eau contaminée par l'acide benzoïque et salicylique. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées.

Nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: l'IRTF, DRX, ATG et MEB.

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des acides sur la bentonite sodique et intercalée.

### I. 1. Matériels

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite riche en montmorillonite extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). Elle est commercialisée par la société Algérienne ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux) de composition chimique: SiO<sub>2</sub> (67,42%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,46%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,19%), CaO (0,3%), MgO (1,93%), Na<sub>2</sub>O (0,15%), TiO<sub>2</sub> (0,11%), MnO (0,04%), K<sub>2</sub>O (0,08%), SO<sub>3</sub> (0,1%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,03%), Cl (0,04%), SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,66%) et perte au feu (12,1%). Cette argile développe une surface spécifique de 95 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et une capacité d'échange cationique (CEC) égale à 99 méq /100g. [1].

La composition chimique par fluorescence de rayons X (laboratoire central de l'ENOF) permet de déterminer les constituants de l'argile en oxyde dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique que l'argile présente une teneur élevée en SiO<sub>2</sub> à tendance aluminique. Ces résultats confirment que la bentonite utilisée est essentiellement constituée de montmorillonite, puisque le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égal à 4,66% elle appartient à la famille des Phyllosilicates. [2].

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85%). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

### **I.1.1. Préparation des adsorbants**

Différentes études ont été menées avec des supports tels que des surfaces métalliques [3], des polymères [4] ou des supports inorganiques [5-6], mais on constate que la modification d'adsorbants classiques, tels que les charbons actifs reste moins étudiés. Parmi les supports inorganiques, la bentonite est la plus fréquemment utilisée et représente un bon exemple des techniques mises au point.

L'un des objectifs de ce travail est d'améliorer les capacités de rétention du support solide vis-à-vis des polluants organiques. Le moyen adopté pour aboutir à cet adsorbant solide modifié est la fixation en surface et insertion des surfactants organiques [7] (des cations contenant une longue chaîne alkyle) dans l'espace interfoliaire de la matrice solide.

Cependant le support solide de base doit présenter certaines caractéristiques telsque:

- ✓ Posséder des groupements fonctionnels permettant une modification chimique du support solide.
- ✓ Une faible solubilité dans les solvants.
- ✓ Un faible gonflement en solution.
- ✓ Une bonne résistance mécanique du support afin qu'il conserve ses caractéristiques physio-chimiques.

L'utilisation de la bentonite à l'état brut en vue de la dépollution des eaux usées chargées de polluants organique, a montré beaucoup de limites en ne donnant pratiquement aucun résultat, de par le très faible pouvoir de rétention envers ces espèces organiques. Cependant, comme mentionné dans la partie précédent, la présence des motifs surfactants permet de modifier aisément la surface afin d'améliorer son pouvoir de rétention.

### I.1.1.1. Purification de la bentonite

Pour bien caractériser un phyllosilicate, il faut séparer la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ) des autres phases des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...). La séparation de cette fraction a été faite suivant la méthode classique, basée sur le principe de sédimentation différentielle (loi de Stokes) de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés. De plus, un échange cationique a été fait pour rendre l'argile homoionique.

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. La procédure de purification, mise au point dans le cadre de cette étude, a mis en jeu la suite des opérations suivantes [8-9]:

- L'échantillon brut a été d'abord broyé à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leur composition chimique. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées. Cette opération préliminaire de tamisage permet de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.
  
- Une prise de masse (50 g) d'argile broyée et lavée plusieurs fois à l'eau (distillée) a été totalement dispersée dans 6 litres d'eau distillée. Ensuite, la suspension aqueuse d'argile a été transvasée (déplacée) dans une éprouvette graduée. Le prélèvement de la fraction fine argileuse (taille des particules  $< 2 \mu\text{m}$ ) a été achevé par sédimentation dont le principe est basé sur la loi simplifiée de Stokes [9]:

$$t_s = 190 x / d^2$$

Où:

$t_s$ : temps de sédimentation (en mn),  $d$  : diamètre des particules (en  $\mu\text{m}$ )

$x$  : profondeur de descente des particules de diamètre  $d$  (en cm)

Pratiquement, nous avons procédé au prélèvement de la fraction de particule d'argile de diamètre  $d < 2 \mu\text{m}$  en siphonnant par aspiration, à l'aide d'un tuyau maintenu vertical et fixe afin d'éviter des turbulences susceptibles de provoquer le prélèvement des particules supérieures à  $2 \mu\text{m}$ , un volume de la suspension à une profondeur de 20 cm après l'avoir laissée au repos pendant 20 h. Cette opération est répétée plusieurs fois. Les opérations de prélèvement sont arrêtées lorsque le surnageant apparaît presque transparent. Le culot de la fraction fine de l'argile est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 6000 tours/mn pendant 30 mn.

- Les particules argileuses dont la taille est  $< 2 \mu\text{m}$  sont dispersées et chauffées à  $70^\circ\text{C}$  en présence d'une solution composée de bicarbonate (1M), de citrat (0,3M) et de chlorure (2M) de sodium. Cette opération est la plus sensible et cruciale de toute la procédure de purification et mérite d'être menée avec le plus de précaution possible, elle a pour but d'éliminer les composés minéraux et organiques, l'aluminium de l'espace inter-feuillets et les divers cations libres. L'élimination de carbonate se fait à froid avec HCl (0,5M), le chlorure étant éliminé après plusieurs lavages. Les matières organiques sont éliminées totalement avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% vol) à  $70^\circ\text{C}$  pendant une nuit.
- Toutes ces fractions extraites ont subi un traitement chimique supplémentaire par une solution de NaCl (1M). Le mélange est agité mécaniquement pendant 24 heures à froid, puis centrifugé à une vitesse de 6000 tr/min. Plusieurs lavages avec l'eau distillée sont nécessaires pour éliminer l'excès de NaCl, les filtrats sont contrôlés avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) pour vérifier l'absence des ions  $\text{Cl}^-$ . Par cette méthode, nous récupérons uniquement la bentonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide.

Ainsi La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique. La bentonite sodique obtenue est ensuite séchée dans l'étuve à 75°C puis broyée, qui sera symbolisée dans la suite de notre travail par bent-Na.

La saturation des espaces interfoliaires des minéraux argileux par des cations monovalents, en particulier les ions  $\text{Na}^+$ , permet en fait d'améliorer la dispersion aqueuse de l'argile après l'élimination de l'excès du sel. En effet, selon la règle de Hardy [10], les contre-ions  $\text{Na}^+$  forment, autour des surfaces chargées négativement des feuillets des minéraux argileux, une couche diffuse si épaisse que les forces de répulsion sont prédominantes entre les particules argileuses. Ce qui conduit, selon la théorie de DLVO, à la stabilisation de la dispersion des particules d'argiles [11].

Le protocole de traitement de bentonite sodique présenté par la figure I.1.

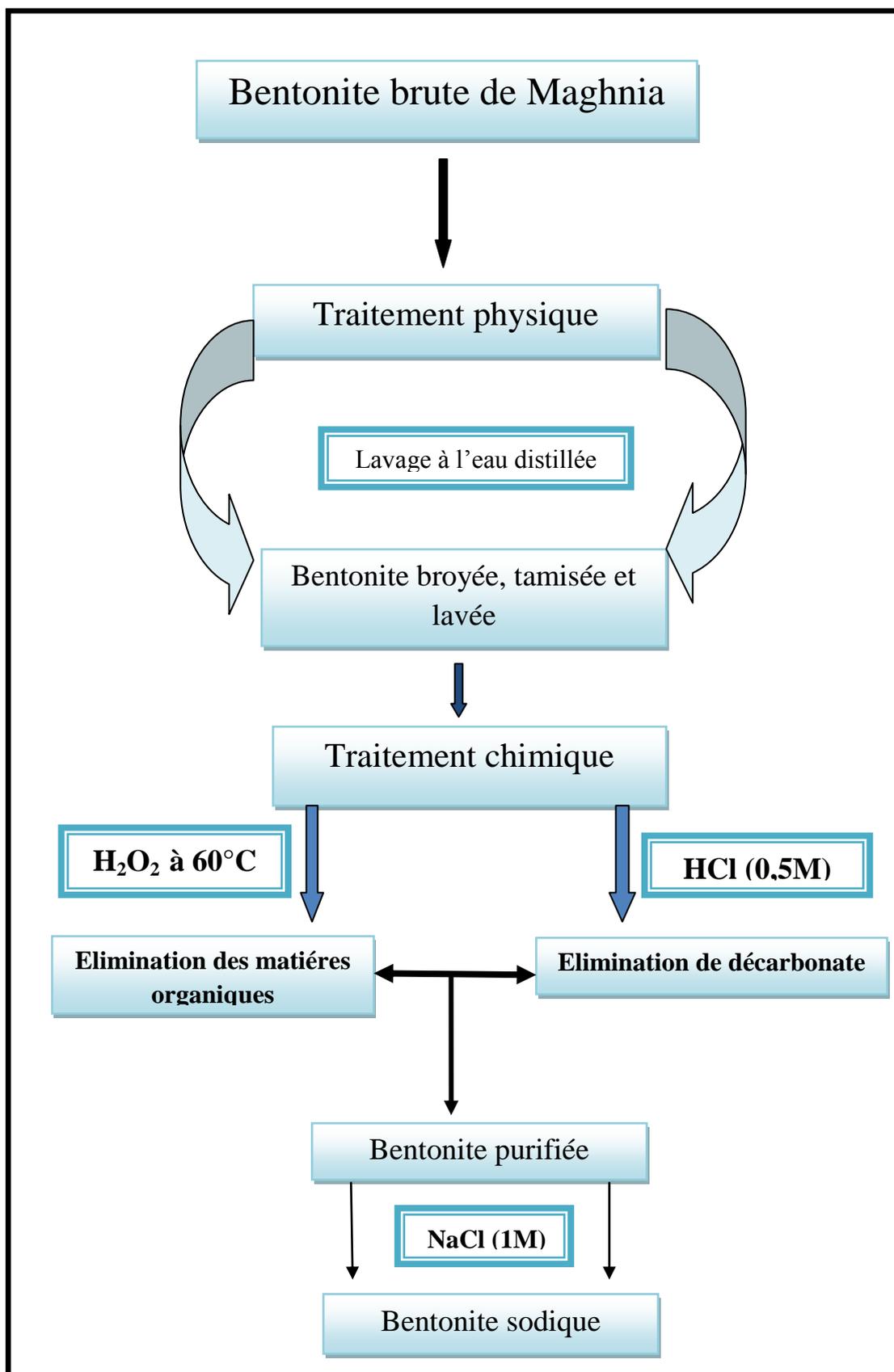


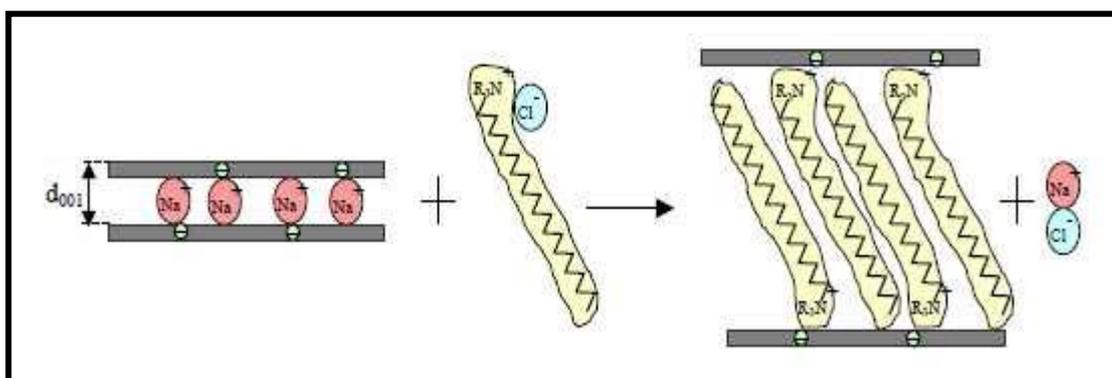
Figure I.1– Schéma du procédé pour l'obtention d'une argile sodique [8].

### I.1.1.2. Le traitement organophile (organophilisation)

Les complexes organo-bentonites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies, mais un traitement organique de surface est nécessaire pour assurer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Le traitement organique convertit typiquement la surface de la bentonite inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de la bentonite d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-bentonite (COB).

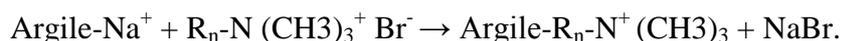
Le traitement organique le plus généralement utilisé pour la modification des bentonites est l'échange ionique (cationique) avec des sels organiques.

Le traitement organophile est un échange cationique (Figure I.2), les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des surfactants organiques (des cations contenant une longue chaîne alkyle), la substitution est réalisée en milieu aqueux car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkylamines au sein des galeries interfoliaires. Ces surfactants rendent l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. Ils possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire, lors de la réaction d'échange, en générale la tête polaire de surfactants s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire  $d_{001}$  selon la figure I.2.



**Figure I.2** – Principe de traitement organophile de la bentonite

• Nous avons utilisé pour l'échange cationique dans cette étude le bromure de dodecyltriméthylammonium (DDTMAB) comme alkylammonium:  $C_{15}H_{34}NBr$  (dénommé:  $C_{12}$ ).proviennent de Sigma Aldrich Chemicals. La capacité d'échange a été saturée à une CEC par l'alkyl ammonium. Les cations initiaux, particulièrement ceux du sodium ( $Na^+$ ) ont été échangés par les cations des surfactants selon la réaction suivante:



Le traitement organophile de la bentonite sodique de Maghnia par le surfactant dodecyltriméthylammonium du brome ( $DDTMA^+$ ) se fait selon les étapes suivantes : [12, 13,14] :

- ❖ 10g de la bentonite sodique ont été mélangés avec 500 mL d'une solution de DDTMA de concentration égale à deux fois la capacité d'échange cationique (2CEC) de la bentonite sodique. Le mélange est ensuite agité durant 24 h puis centrifugé, l'opération est reproduite 3 à 4 fois afin d'assurer que les ions  $Na^+$  présents dans la couche interfoliaire soient substitués en quasi- totalité par  $DDTMA^+$ .
- ❖ L'argile modifiée par DDTMA (bent-DDTMA), est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions  $Br^-$  en excès, et on procède également à une dialyse si nécessaire. L'élimination totale des ions  $Br^-$  est vérifiée en utilisant le test au nitrate d'argent. L'argile organophile obtenue est séchée à  $70^\circ C$ , puis broyée et tamisée.

## I.2. Méthodes de caractérisations

Pour bien confirmer l'intercalation de la bentonite sodique par le surfactant (DDTMAB) et définir le phénomène d'adsorption des polluants organiques sur la bent-Na, et celui de la rétention de ces polluants par le nouveau système bent-DDTMA, il est nécessaire de mettre en évidence les propriétés structurales et texturales de la bentonite purifiée et intercalée. Pour cela nos échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques à savoir spectroscopie infra-rouge, la diffraction des rayons X, thermogravimétrie et microscopie électronique à balayage.

---

**I.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident (Figure I.3) [15]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où :

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$ : est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

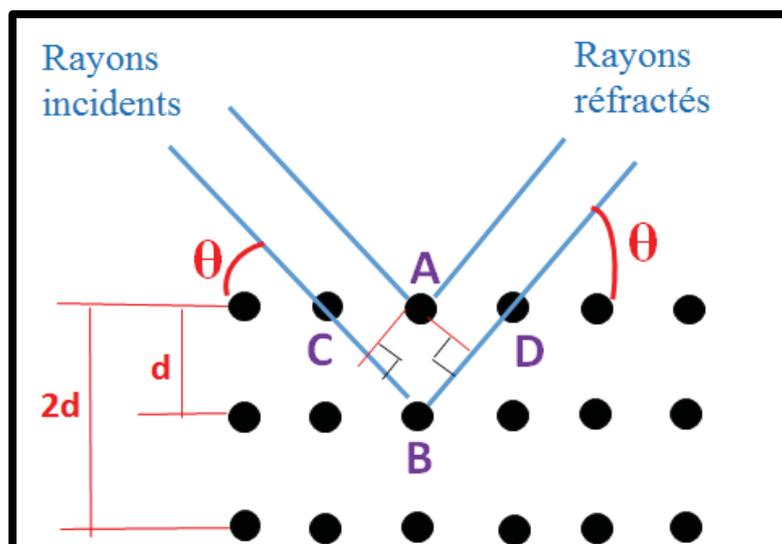
$d$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$

$\theta$  : Angle de diffraction ( $^\circ$ )

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentées en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans (hkl) qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires  $d_{001}$  et les plans hkl correspondants.

La détermination des différentes espèces minéralogiques et l'apparition de nouveaux pics après intercalation, est effectuée par diffractomètre aux rayons X. Dans le cadre de nos études, les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre INEL XGR 2500 avec un détecteur CPS 120, utilise une longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  du cuivre  $1,5406\text{\AA}$  et une radiation monochromatique  $\text{CuK}\alpha$ . Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  était compris entre (2- 80)  $^\circ$ .



**Figure I.3** – Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

### I.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [16,17]. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques des matériaux, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental. [18]

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin Elmer type 1720-x. Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (2 mg) de capsules séchées préalablement à  $60\text{ °C}$  et finement broyées avec 200 mg de KBr. Le mélange est comprimé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse.

### **I.2.3. Analyse thermique**

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, Une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc.... [19]. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température, alors que l'analyse ATD représente la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température maximale où s'effectue la réaction de la perte de masse. Les deux analyses thermiques sont faites simultanément à l'aide d'un appareil model TGA/TDA 2050 Thermogravimetric Analyser TA instruments.

### **I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des poudres de la bentonite sodique et intercalée a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type (JEOL). Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois. L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à 2 $\mu$ m est dispersée sur une plaquette métallisée d'une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation [20].

## **I.3. Méthode de dosage des acides**

L'efficacité de la dépollution de l'eau par la bentonite sodique et intercalée a été estimée à partir de la quantité de l'acide benzoïque et salicylique adsorbée, qui est déterminée par la mesure d'absorbance en spectrométrie UV visible (JENWAL 7315 Spectrophotometer).

### **I.3.1. Principe de la Spectrométrie UV visible**

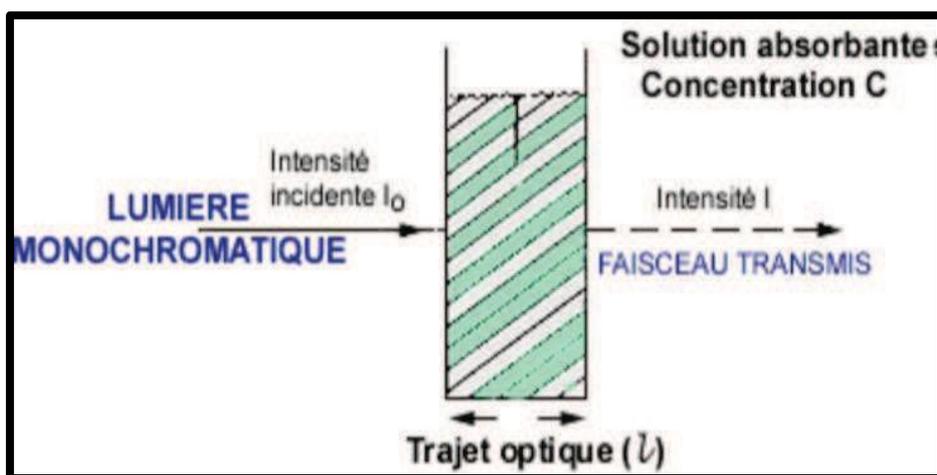
La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des

photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité ( $I_0$ ) de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (Figure I.4). Le rapport  $I_0/I$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance ( $A$ ) est exprimée à partir de la transmittance :  $A = \log(T)$ .

La fonction qui relie l'absorbance à la longueur d'onde de la lumière utilisée constitue le spectre électronique de la substance utilisée. L'intensité et le positionnement des différentes bandes d'absorption observées sur ce spectre sont caractéristiques des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans le produit analysé. Ces groupements sont appelés chromophores, et sont responsables de l'absorption électronique. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure.

L'incertitude relative à l'absorbance est  $\pm 0,003$ .



**Figure I.4** – Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

### **I.3.2. Protocoles expérimentaux**

#### **- Matériels**

Le pH-mètre utilisé est de type microprocessor 211, menu d'une électrode combinée en verre Orion pH Ross 8102. L'électrode est remplie avec une solution tampon Orion de pH 4,01, 7,01 et 10,01. La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse à une vitesse égale 6000 tr/min, pendant 20 min. L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un rotateur (Rotary-mixer 34526) et un agitateur mécanique Buhler KS10.

#### **- Réactifs**

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique d'une haute pureté. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

#### **- Le choix des micropolluants**

Nous avons examiné l'adsorption, sur les deux supports de la bentonite préparées, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Les adsorbats utilisés sont l'acide benzoïque (AB) et l'acide salicylique (AS). Le choix de ces molécules organiques de nature aromatique a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés.

### **I.3.3. Préparation et étalonnage des solutions**

Les solutions de tous les micropolluants organiques utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres. Pour tous les composés acides étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée en grande quantité et elles sont renouvelées tous les mois, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration  $C_0$  et qui obéit à la loi de Beer-Lamber. Tenons compte que Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 400 nm.

#### I.4. Méthodologies des expériences d'adsorption

Afin de comprendre l'influence de la nature de l'argile, de la nature des charges de surface et de leur répartition, des cations compensateurs de charge, et de la nature de la solution sur les processus d'adsorption des acides, des expériences de différents types ont été menées.

L'étude cinétiques de l'adsorption des deux acides: benzoïque et salicylique sur des bentonites de natures différentes : ben-Na et bent-DDTMA est exploitée en trois grandes étapes :

- ❖ déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, l'étudier de l'influence et l'évolution de différents paramètres physico-chimiques sur les interactions adsorbants-adsorbats (la masse, temps de contact, pH, température, les additifs et la concentration initiale du soluté) pendant l'adsorption,
- ❖ modéliser cette cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption, à savoir, les constantes de vitesse d'adsorption, et la participation de la diffusion intramoléculaire dans le mécanisme cinétique
- ❖ calculer les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque adsorbant vis-à-vis de chaque ion d'acides. Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et/ou de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,90.

##### I.4.1. Calcul des quantités adsorbées « méthode de reste »

La méthode de reste est souvent appliquée pour déterminer et calculée les quantités de produit adsorbées sur les surfaces solides.

Si une masse  $m$  est exprimée en gramme du solide est en contact avec un volume  $V$  (mL) d'une solution de concentration initial  $C_i$  et si  $C_e$  est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide  $q_e$  est exprimé en (mg /g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

L'évaluation du rendement d'élimination des substances organique (AB-AS) est suivie par le paramètre R : où R est défini comme suit,

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Où :

$C_i$  la concentration initiale en substances d'acides (mg/l) et  $C_e$  la concentration des substances d'acides résiduelles (mg/l), déduite de la courbe d'étalonnage (figure 1).

#### **I.4.2. Effet de la masse**

Pour déterminer la quantité nécessaire des adsorbants correspondant à une élimination maximale, dans quatre séries de tube, on place des quantités croissantes (0,01- 0,4) g de chaque adsorbant sodique et intercalé, puis en ajoute à chaque tube un volume de 10ml de la solution aqueuse des acides (AB et AS) de concentration 0,5 M.

#### **I.4.3. L'effet du temps de contact et cinétique d'adsorption**

L'obtention du temps au bout du quel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isothermes ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'étude consiste à la mise en contact, dans un réacteur d'une capacité de 500ml un volume de 200ml d'une solution d'acide (AB et AS) de 0,5M et une dose argileuse de nos supports préparé au laboratoire (bent-Na et bent-DDTMA). L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à 20°C. Puis nous suivons la variation de la concentration de la phase liquide en fonction du temps.

Au fil du temps, on prélève un volume constant de la suspension et on dose le surnageant après centrifugation à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Les valeurs du pH de différentes suspensions ont été ajustées avec une solution de HCl ou NaOH (0,1M).

#### **I.4.4. Isotherme d'adsorption**

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique par la bent-Na et bent-DDTMA, Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations et températures (25°C, 35°C et 45°C) en régime statique dans les conditions optimales établies dans l'étude cinétique. Les suspensions, après agitation ont été centrifugées et le surnageant a été ensuite analysé.



- [1] **O. Bouras**, Khalaf H., Berrezeg A. & Ghribi D (1998). Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycondensations de titane et tensioactif, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*. 8, p 57-66.
- [2] **Nevila Jozja**, Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, Carole Burgevin (2003). Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* 335, n° 9, p 729-739.
- [3] **D. Velic**, G. Köhler (2003). *Chem. Phys. Lett.* 371, p 483.
- [4] **I. Tabushi**, N. Shimizu, K. Yamamura (1979). U.S. Patent 4169079,
- [5] **T.N.T. Phan**, M. Bacquet, M. Morcellet (2000). *J. Inclusion Phenom.* 38, p 345.
- [6] **V.N. Belyakov**, L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, O.V. Khora, S.L.Vasilyuk, K.A. Kazdobin, T.V. Maltesa, A.G. Kotvitsky, A.F. Danil de Namor (2005). *J Colloid. Interface Sci.*, 285, p 18.
- [7] **Khalaf H.**, Bouras O., Perrichon V (1997). Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *Microporous Mater.* 8, p 141-150.
- [8] **Robert, M.** and Tessier, D (1974). Méthode de préparation des argiles des sols pour études minéralogiques. *Ann. Agrom.* 25, p 859-861.
- [9] **T. Holtzapffel** (1985). Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du nord.* 12, p 1543.
- [10] **J. Briant** (1989). Les phénomènes électriques aux interfaces. Pp.153207 in: *Phénomènes d'interface. Agents de surface. Principes et modes d'action.* Editions Technip, Paris et l'Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, 340 pages.
- [11] **J.P. Jolivet** (1994). De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. *International. Editions/CNRS* edition Paris, 387 pages.

- [12] **Dutta A, Singh N (2015)**. Surfactant-modified bentonite clays:preparation, characterization and atrazine removal. *J: Eviron Sci Pollut Res Int.* 22(5): **p** 3876-85.
- [13] **Liaqat Ali Shah, Maria das Graças da Silva Valenzuela, Abdul Mannan Ehsan Francisco Rolando Valenzuela Díaz, Nazir Shah Khattak (2013)**.Characterization of Pakistani purified bentonite suitable for possible pharmaceutical application *Appl Clay Sci.* 83-84, **p** 50-55.
- [14] **G. Sheng, S. Xu,t S. A., Boyd, Eberhart (1989)**. Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris, **p** 614.
- [15] **Eberhart, J.-P (1989)**. Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris, **p** 614.
- [16] **A. Fina, H.C.L. Abbenhuis (2006)**. Polymer Degradation and Stability, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 91, **p** 1064-1070.
- [17] **Thomas. N. W (2008)**. The Physics of selecting ball clays. *Ceramic Forum International/Ber. DKG*, vol. 85, n°3, **p.** 29-40.
- [18] **Farmer.V .C (1974)**. The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London.
- [19] **V.C. Farmer (1974)**. The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor.
- [20] **Ning-chuan, F. Xue-yil, G. (2012)**. Charctrization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orang peel.*Trans.Nonferrous Met.Soc.China.* 22, **p** 1224-1231.

# Chapitre II

## Résultats et discussion

## II. Résultats et Discussion

### II.1. Caractérisation de la bentonite sodique et intercalée

#### II.1.1. Spectroscopie infra rouge (IRTF)

Nous reproduisons par la figure II.1 les spectres IRTF des échantillons de la bent-Na et intercalée obtenu par synthèse dans ce travail, qui a permis de connaître les assignements des groupements OH et celles du réseau ainsi que les modifications introduites aux cours de l'intercalation.

L'attribution des différentes bandes caractéristiques de la bentonite sodique ressemble à celle décrite par Bouras (1998) [1].

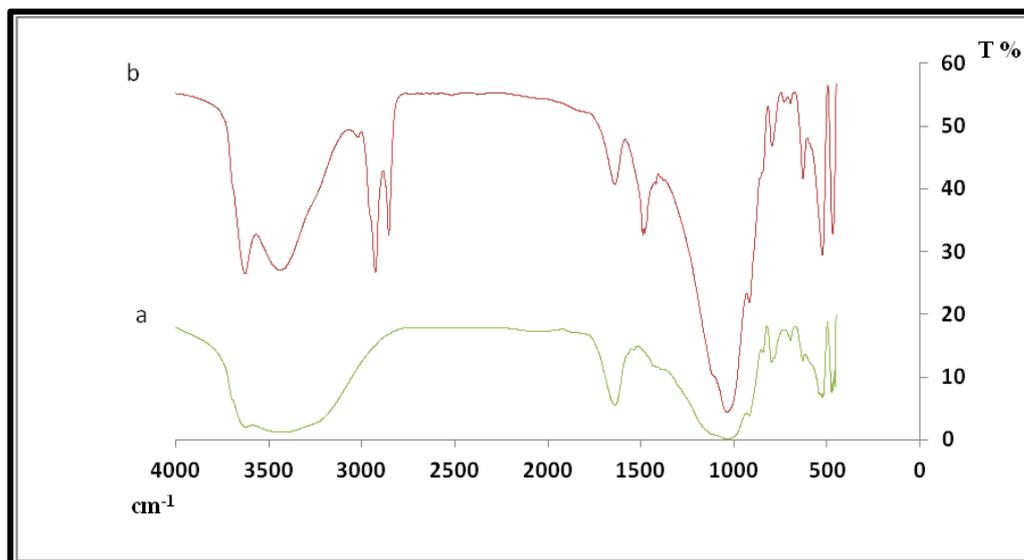
La bande caractéristique de la bent-Na (Figure II.1.a) à  $3618\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement ( $\nu$  OH) des vibrations de groupes OH de la couche octaédrique située dans les blocs intérieurs de la matrice. La bande à  $1639\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation OH de l'eau, tandis que les bandes centrées à  $990$  et  $880\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la déformation des vibrations des groupes hydroxyle liés à l'aluminium tétraédrique [2-3].

Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Une bande d'absorption intense entre  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est centrée vers  $1040\text{ cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O. Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M (M désignent les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle  $400-550\text{ cm}^{-1}$ .

La méthode spectroscopie IRTF est choisie pour voir les modifications apportées par l'intercalation de l'alkylammonium ( $\text{C}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ ) sur la montmorillonite. Cette méthode possède une sensibilité suffisante pour permettre la distinction entre les bandes de vibrations caractéristiques de l'attachement alkylammonium avec la bentonite dû à une modification chimique de l'argile.

La spectroscopie IR révèle des différences significatives entre les deux échantillons comme le montre la figure II.1 représentant la superposition des spectres de bent-Na (a) et bent-DDTMA (b).



**Figure II.1** – Spectre FTIR: (a) bent-Na, (b) bent-DDTMAB.

Sur la figure II.1.b nous constatons les mêmes bandes d'absorption des molécules d'eau que sur le spectre de la bent-Na, à une différence d'intensité. Ceci est dû à la présence du tensioactif qui rend l'argile organophile et hydrophobe.

On voit nettement l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques de surfactant (Figure II.1.b) qui confirment la modification des propriétés de surface de la bent-Na. La bande intense entre  $2859$  et  $2921\text{ cm}^{-1}$  peut être affectée à des vibrations de groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  et leurs vibrations de flexion entre  $1380$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$ [4].

La bande de vibration de la liaison C-N des surfactants se situe entre  $910$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ [5], confirmant aussi l'intercalation de molécules d'ammonium quaternaire entre les couches de silice.

Le tensioactif donne également deux bandes à  $1484$  et  $1472\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .

Les attributions des bandes caractéristiques qui apparaissent après l'intercalation sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II-1 :** Les attributions des bandes caractéristiques de la bentonite sodique (bent-Na) et intercalée (bent-DDTMA)

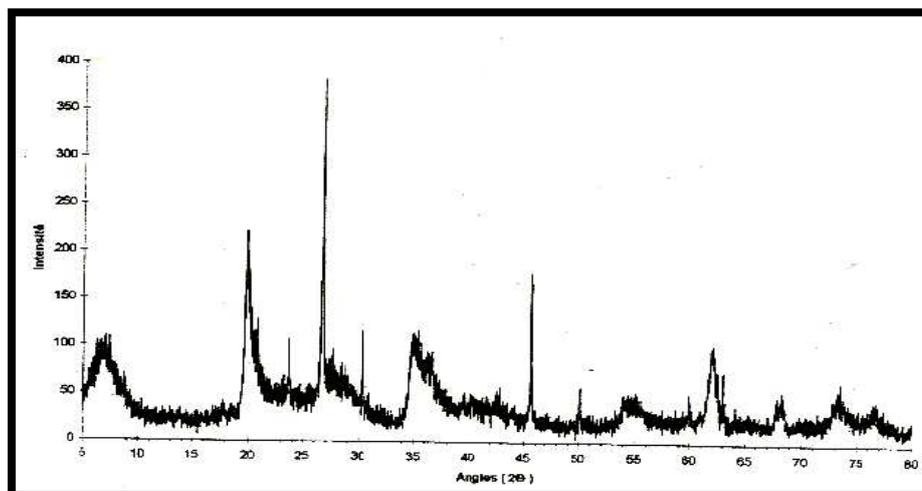
Type de vibration	$\nu$ bent-DDTMA ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ bent-Na ( $\text{cm}^{-1}$ )
H-OH ( $\nu_s$ ) forte	<b>3618</b>	<b>3618</b>
H-OH ( $\nu_s$ ) moyen	-----	<b>3463</b>
N-H Amine primaire ( $\nu_a$ )	<b>3259</b>	-----
N-H Amine primaire ( $\nu_s$ )	<b>2372</b>	-----
-CH <sub>2</sub> -	<b>2921</b>	-----
-CH <sub>3</sub> -	<b>2859</b>	-----
N-H faible	<b>1382</b>	-----
H-OH	<b>1630</b>	<b>1639</b>
Al-OH	<b>916</b>	<b>916</b>
Si-O et Si-O-Si forte	<b>1040</b>	<b>1040</b>
Si-O-Al	<b>1031</b>	<b>522</b>
Si-O	<b>462</b>	<b>462</b>

### II.1.2. Diffraction des rayons X

Le succès de la modification organophile de la bentonite est également prouvé par l'analyse DRX.

L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute.

D'après les résultats de la diffraction des rayons X (Figure II.2), les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite, quartz et l'illite. Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.



**Figure II.2** – Spectre DRX de l'argile brute de Hamam Boughrara [6].

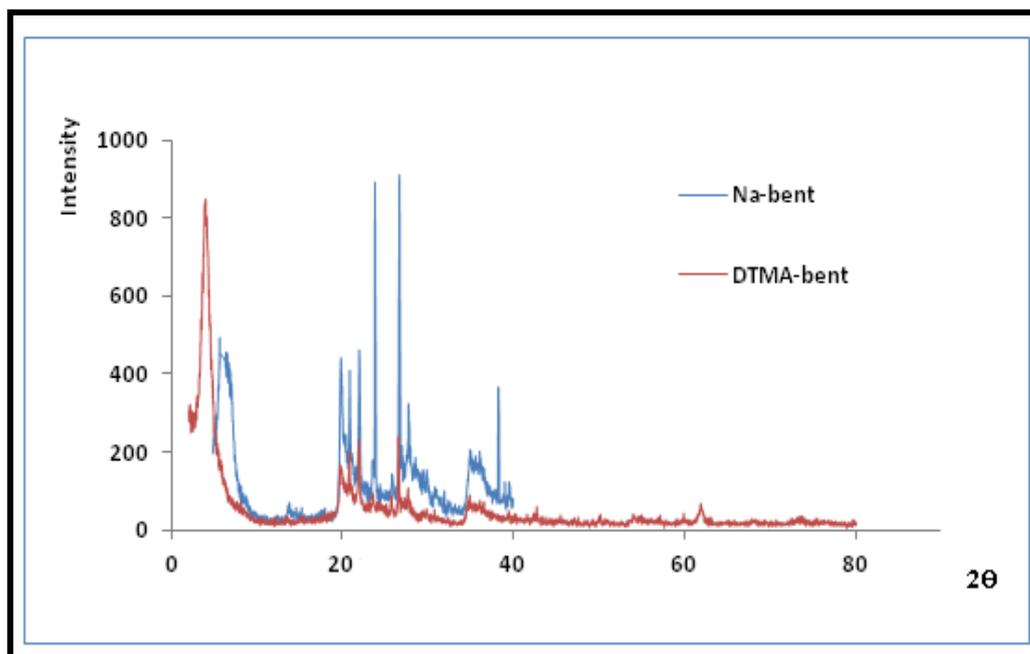
L'examen du diffractogramme de la bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ( $d=4,47\text{\AA}$ ,  $2\theta=19,84^\circ$ ), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite.

Le tableau II.2 montre les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires des différentes phases minéralogiques présentées dans la bentonite brute.

**Tableau II.2** – diagramme des rayons X de la bentonite brute.

		$2\theta(^{\circ})$		$d(\text{\AA})$		Plans (hkl)	
<b>Phase argileuses</b>	<b>Mont.</b>	19,84	34,65	4,47	2,58	110, 020	006
		23,62	41,37	3,76	2,16	200	007
		25,91	62,07	3,44	1,49	005	060
		27,88		3,19		114	
	<b>Illite</b>	34,65	54,08	2,58	1,69	100	133
<b>Impuretés</b>	<b>Quartz</b>	20,89	45,85	4,23	1,97	320, 221	201
		26,53	63,97	3,35	1,45	101	113
		36,55	68,34	2,45	1,37	117	203
		40,34	73,67	2,23	1,28	111	104
	<b>Dolomite</b>	22,10	59,97	4,02	1,54	101	211
		30,92		2,89		104	
		<b>Calcite</b>	29,97	39,58	2,99	2,27	104

La figure II.3 repporte la superposition des spectres de diffraction des rayons X (DRX) enregistrés pour la bentonite sodique (bent-Na) et intercalée (bent-DDTMA) avec ces fractions fines inférieure à  $2\mu\text{m}$ .



**Figure II.3** – Spectres DRX de la bentonite sodique et intercalée

Le diffractogrammes DRX de la bentonite modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire.

La bent-Na présente une distance interfoliaire ( $d= 13,21\text{\AA}$ ) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001). [7].

L'examen de ce spectre confirme réellement l'absence de certaines phases cristalline partiellement éliminées lors de la purification de la bentonite brute avec :

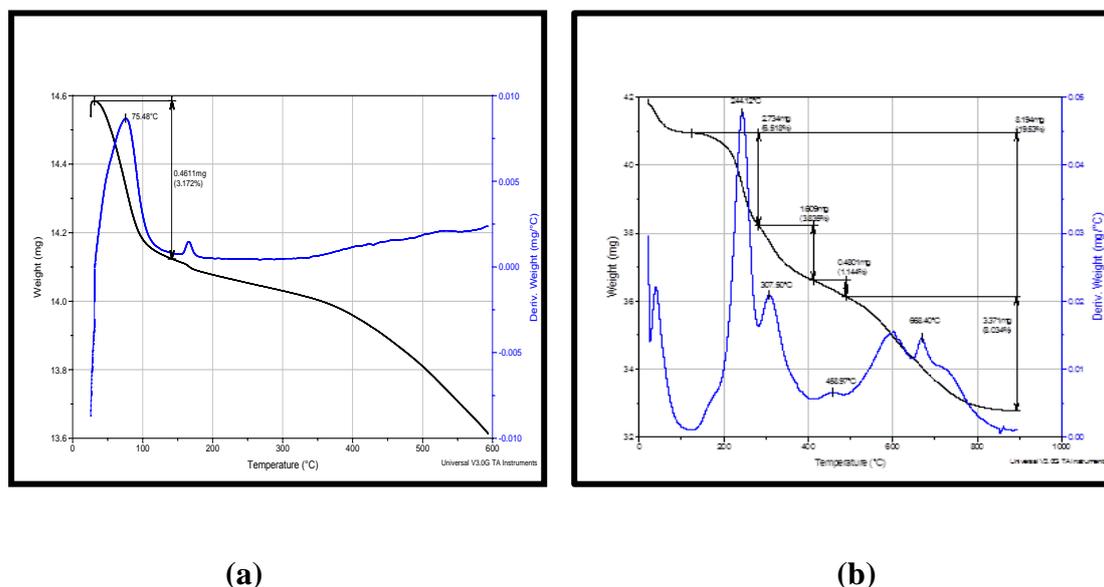
- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à  $26,605^\circ$
- une intensification de certaines raies localisées à  $27,675^\circ$
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers  $15$  et  $17^\circ$ .

D'après le spectre DRX de la bentonite intercalée on constate qu'il y a un net déplacement du pic de diffraction du plan 001 sensible à l'intercalation, vers les plus petits angles de Bragg  $2\theta$  de  $6,86^\circ$  à  $4,45^\circ$ , qui traduit une augmentation de la distance intraparticulaire de 13,21 à 20,196 Å pour l'organophile préparé par l'échange cationique avec l'alkylammonium organique utilisé (DDTMA). Cette augmentation de la distance basale est engendrée par l'insertion des espèces du surfactant dans les espaces interlamellaires lors de la modification de la bentonite.

### II.1.3. Analyse Thermogravimétrique ATG

Afin de quantifier la teneur en eau, et d'avoir une indication sur les prédépositions au gonflement et à l'échange cationique de notre support, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques.

L'analyse thermogravimétrique des différents échantillons est présentée par les courbes ATG figure II.4. (a.b) dans la gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  en atmosphère neutre.



**Figure II.4** – Analyse thermique (ATG) de (a) bent-Na, et (b) bent-Na-DDTMA

Le thermogramme de la bentonite sodique (Figure II.4.a) montre la présence d'un pic dont le maximum apparaît vers la température 100°C, accompagné d'une perte de masse de 0,4% prouvant la vaporisation de l'eau d'humidité ou d'adsorption retenue par attraction résiduelle à la surface de bent-Na et de l'eau insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline, et d'un pic situé dans l'intervalle 400-600°C accompagné d'une perte de masse égale à 1,8 % montrant le départ de l'eau de constitution résultant de la libération des hydroxyles appartenant aux réseaux cristallins des minéraux argileux pour former des liaisons siloxanes en dégageant de l'eau [8].

Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la texture des argiles [9].

La perte de masse totale au cours de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite intercalée par l'ions alkylammonium quaternaire (Figure II.4.b) présente plusieurs zones d' inflexions ou perte de masse essentielle : la première zone à 110°C jusqu'à 280°C (3,68%) correspond à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, cette perte est très importante par rapport à l'échantillon sodique.

Une seconde zone de perte de masse entre (280-410)°C (2,69%) due à la décomposition des cations de DDTMA<sup>+</sup> (244°C) à l'intérieur de l'espace interfoliaire de la bentonite. Une inflexion est observée aussi dans la zone de l'intervalle de température (500-900) de pourcentage 6,89% due à la destruction et à la recristallisation du réseau silicaté.

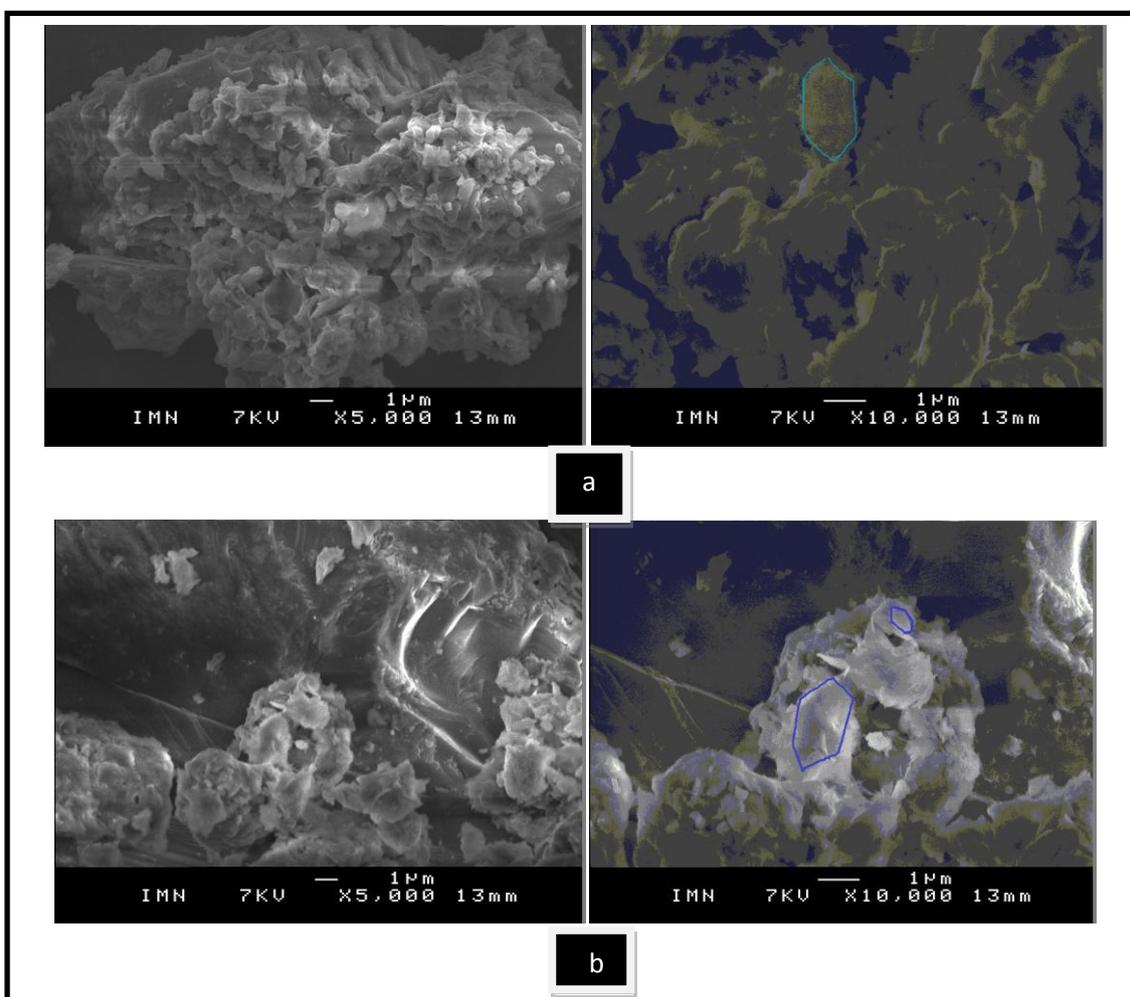
A ces zones sont associés trois phénomènes thermiques ont été observés selon les courbes ATD, deux phénomènes endothermiques (30 à 120) °C et entre 450 - 600°C correspond à la déshydroxylation et à la déshydratation de la montmorillonite et un phénomène exothermique (200-400) °C correspond à l'oxydation de la matière organique. [10].

#### **II.1.4. Analyse MEB**

Le MEB est largement utilisé pour analyser la morphologie des différentes surfaces. Les micrographies MEB, présentées dans la figure II.5, ont été enregistrées

afin d'obtenir un aperçu de la morphologie des particules. Pour la bent-Na (Figure II.5.a) de grands agrégats de plaquettes mélangés avec de petites particules ont été observés.

L'intercalation de surfactant dans l'espace interfoliaire de la bent-Na, modifiée de façon significative sa morphologie (Figure II.5.b) [11], ce qui est cohérent avec les résultats de la diffraction des rayons X et les études FTIR. Nous constatons que les grains d'argile (Figure II.5.b) sont formés de plats et d'amas compacts. Ceci, est dû probablement à une forte présence du surfactant en surface.

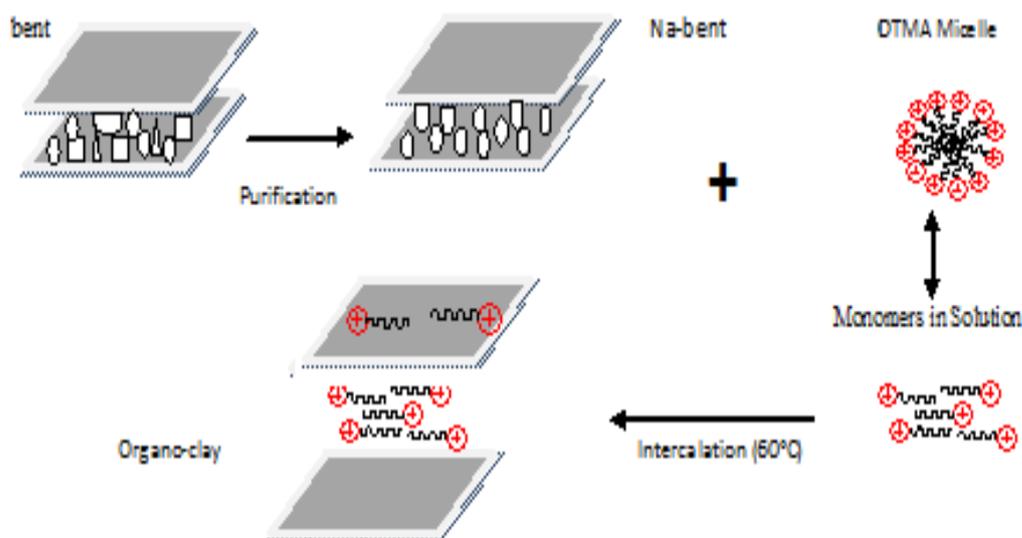


**Figure II.5** – Photo MEB: (a) bent-Na, (b) bent-Na-DDTMA

### II.1.5. Arrangement des ions alkylammonium à la surface des feuillets

D'après des études bibliographiques, l'arrangement des cations organiques intercalés sont étroitement liés à la longueur, le nombre de la chaîne alkyle et à la quantité de surfactant utilisée [12–14].

Selon certaines études, l'augmentation des chaînes alkyles présentent dans les galeries de la bentonite, permettent d'espacer les feuillets par leur conformation la plus stable [15]. En effet, nous avons calculé la longueur de la chaîne théorique de cet ion alkylammonium. Lorsque les liaisons carbone-carbone sont toutes en conformation trans, cette longueur de la chaîne aliphatique, calculée selon la littérature d'après Cherardi [16]. Dans notre cas, la longueur de la chaîne de l'ion alkylammonium calculée, est égale à 18,91 Å, les chaînes alkyles vont plutôt former une structure bicouche (Figure II.6). De plus la structure bicouche conduit à un meilleur ajustement des ions alkylammonium à la surface des atomes d'oxygène donc une meilleure stabilité du matériau et aussi comme nous le verrons plus loin une meilleure adsorption du polluant [17].



**Figure II.6** – Arrangement des ions alkylammonium à la surface des feuillets.

Il est tout à fait clair que les résultats indiquent que le surfactant a bien été intercalé dans l'espace interlamellaire. Cette organophilisation de la bentonite se traduit par une organophilie croissante vis-à-vis des micropolluants organiques que nous allons étudier au cours de ce travail. Généralement à partir de trois couches, les ions alkylammonium sont énergétiquement instables en raison de la répulsion électrique,

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisées dans le présent travail ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétriques et analyse texturale par MEB.

Les fractions argileuses, dites aussi fines, majoritairement riches en minéraux argileux dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , ont été isolées avec succès par sédimentation à partir des dispersions stables des argiles, après qu'elles soient préalablement traitées par les différentes attaques chimiques de purification et homionisées.

Un effort considérable a été fait pour caractériser l'échantillon de départ (bent-Na) et intercalé (bent-DDTMA) du point de vue et de la texture de la chimie de surface.

- Les caractérisations minéralogiques effectuées sur la bentonite sodique ont révélé qu'elles sont constituées, en plus des fractions riches en minéraux argileux et confirme réellement l'absence de certaines phases cristalline partiellement éliminées lors de la purification de la bentonite.
- L'analyse par DRX nous a permis de confirmer réellement l'intercalation des couches de la bentonite par le surfactant dodécyltriméthylammonium bromide

(DDTMABr) avec le déplacement de la raie principale du plan  $d_{001}$  vers les petits angles de Bragg.

- L'apparition des bandes caractéristiques de surfactant confirme aussi la modification des propriétés de surface de la bent-Na.
- La stabilité thermique de la bent-Na et modifiées sont confirmées, elle aussi, grâce à l'analyse thermique (ATG) même pour des températures très élevées allant jusqu'à 1000 °C.
- Les micrographies MEB ont été enregistrées afin d'obtenir un aperçu de la morphologie des particules. Nousque l'intercalation du surfactant dans l'espace interfolière de la ben-Na, modifiée de façon significative sa morphologie, ce qui est cohérent avec les résultats de la diffraction des rayons X et les études FTIR.

## **II.2. Application à l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique**

L'objectif de cette partie expérimentale est d'appliquer les matériaux organo inorganique à l'étude de l'adsorption des deux acides en fonction de différents paramètres physico-chimiques.

### **II.2.1. Dosage des solutions des acides benzoïque et salicylique**

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption des acides, on a d'abord déterminé les longueurs d'ondes maximales ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est favorable en grande proportion qui sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 400 nm.

La vérification de la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié a été aussi effectuée. Les longueurs d'ondes maximales des acides benzoïque et salicylique obtenus sont respectivement 226 et 297nm.

Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour les deux acides utilisés afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

### **II.2.2. Détermination de la concentration en acide en solution**

Les concentrations des solutions des deux (AB et AS) ont été analysées en mesurant leur absorbance à 226 et 297 nm respectivement sur un spectrophotomètre JENWAL 7315.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations pour chaque acide a été obtenue en employant leurs solutions de concentrations comprises entre 0 et 1 mg.L<sup>-1</sup> (Figure II.7). Les données expérimentales rapportées dans la figure II.7 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,998$ ).

La valeur élevée du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée pour chaque acide nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en acide sera déterminée avec une bonne précision.

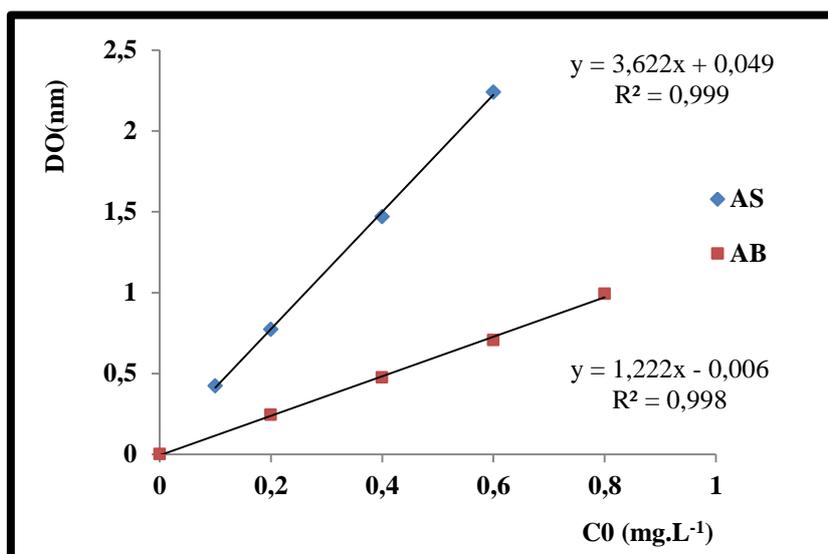


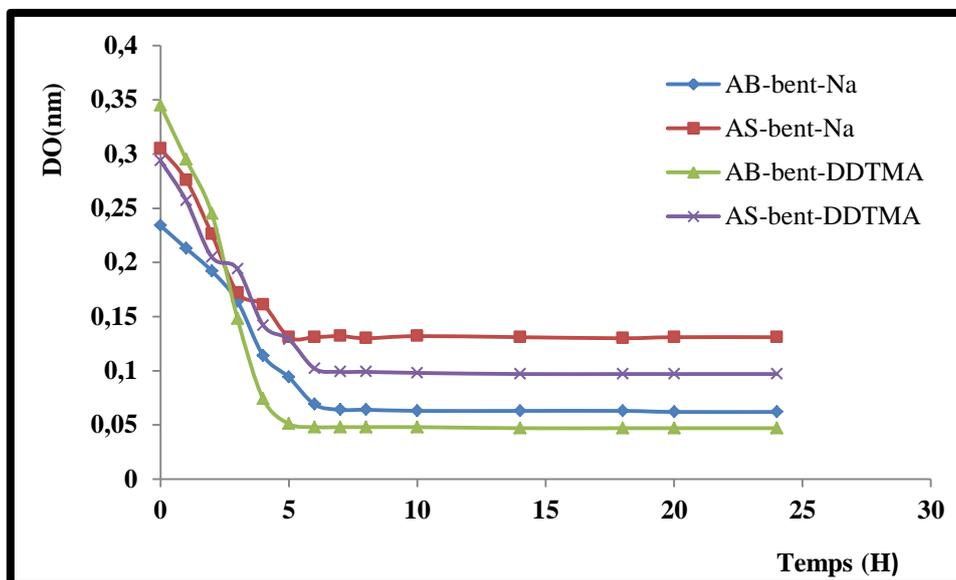
Figure II.7 – Courbes d'étalonnage d'acide benzoïque et salicylique

### II.2.3. Essais d'adsorption de l'AB et l'AS sur la bentonite sodique et intercalée

L'optimisation des paramètres influençant est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet de déterminer la concentration maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies

#### II.2.3.1. Détermination du temps de contact

Les résultats obtenus, montre que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 5 h de contact pour les deux adsorbats (AB-AS). La figure II.8 montre l'existence de deux phases : la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

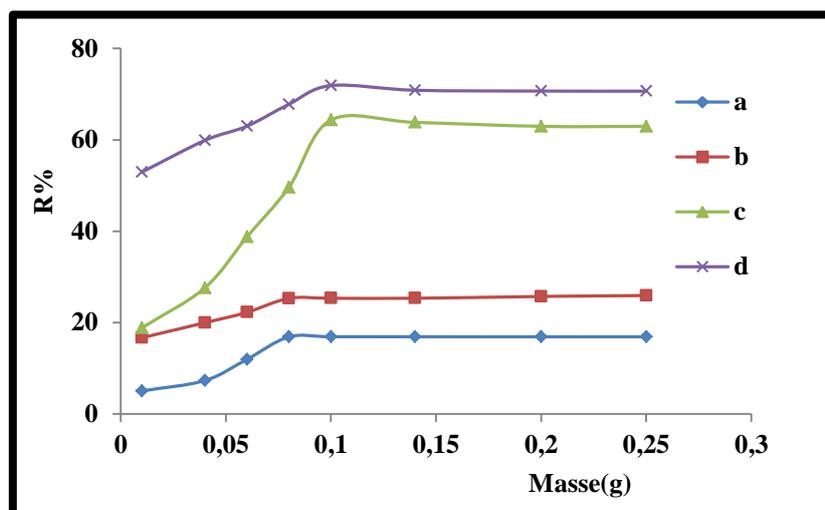


**Figure II.8** – Détermination du temps de contact de l'AB et AS sur la bent-Na et bent-DDTMA.

### II.2.3.2. Effet de la masse des adsorbants

Il apparaît à travers les résultats (Figure II.9), que le rendement de fixation de deux acides (AB et AS) augmente proportionnellement avec la masse des adsorbants jusqu'à une masse égale à  $10\text{g.L}^{-1}$ . Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption augmente en augmentant la masse des adsorbants qui facilite la fixation des ions des adsorbats (AS – AB) dans les sites [18].

A partir d'une masse  $0,1\text{g}$  de la bentonite intercalée, le taux de fixation tend à se stabiliser avec apparition d'un palier de saturation au-delà de cette masse, puis une légère diminution de la capacité d'adsorption. Cette légère diminution observée qui fait suite au maximum d'adsorption pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption au maximum ou bien il s'agit d'une variation non significative de l'ordre de l'erreur expérimentale [19].



**Figure II.9** – Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption : (a) AS --bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : AS-bent-DDTMA et (d) : AB -bent-DDTMA

### II.2.3.3. Effet du pH

Le pH est un des paramètres les plus critiques qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car il influe sur l'adsorbant en solution, ainsi que les propriétés de la surface de l'adsorbant [20] [66].

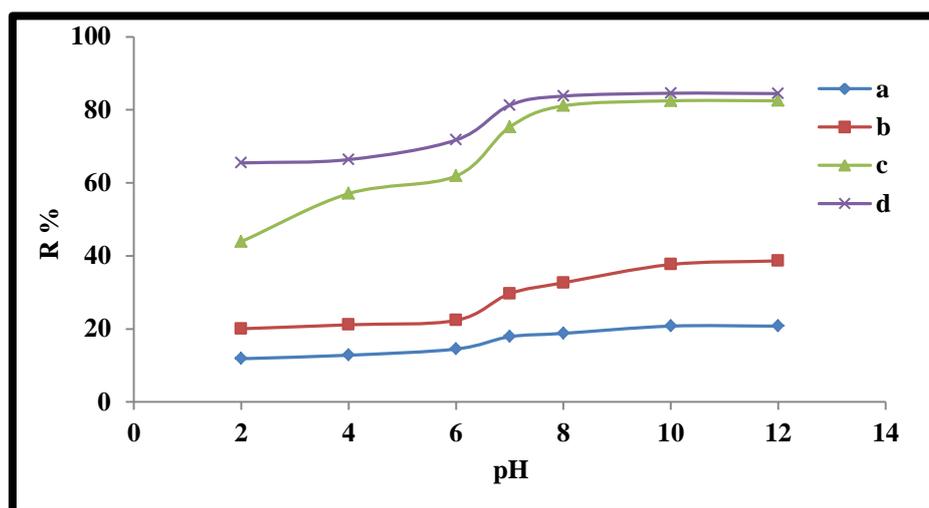
Dans cette étape, nous avons varié le pH du milieu de 2 à 12, la teneur en bentonite est maintenue constante (0,1 g) dans deux séries de tubes qui contiennent 10 ml de solution d'acide (AB-AS) de concentration 0,4M. Selon la figure II.10, nous constatons que le rendement d'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique sur la bentonite sodique et intercalée augmente avec l'augmentation du pH.

Les différentes valeurs du rendement d'adsorption de la bentonite modifiée peuvent être expliquées par l'intercalation du surfactant (DDTMA) dans l'espace interfoliaire de la bent-Na qui produit des surfaces d'argiles recouvertes avec des charges positives et une interaction électrochimique entre les molécules des acides (AB-AS) et les surfaces de la bentonite modifiée.

Généralement, les deux acides ont été présentés sous forme neutre lorsque le pH est inférieur à leurs pKa ( $pK_a(AB) = 4,2$  et  $pK_a(AS)=3$ ), donc les faibles valeurs du rendement d'adsorption de la bentonite intercalée à pH acide peuvent être expliquées par les charges positives qu'elle porte à ce pH. En plus, l'effet de compétition des ions  $H_3O^+$  présents dans la solution acide, ces ions sont préférentiellement adsorbés que les ions de l'adsorbats vu leurs grande mobilité. Pour la bent-Na à pH élevé, il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux [21].

D'après Cousin (1980) [22], les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives.

Il est bien connu que l'ionisation des acides dépend de la valeurs du pH . De toute évidence, l'acide benzoïque et salicylique seront dissociées à  $C_6H_5COO^-$  et  $HOC_6H_4COO^-$  respectivement à  $pH > pK_a$  , les anions sont prédominés et ces espèces chargées négativement sont facile à être adsorbés sur les surfaces d'argiles chargées positivement [23-24].



**Figure II.10** – Effet du pH sur l'adsorption : (a) : AS -bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : - AS bent-DDTMA et (d) : AB -bent-DDTMA

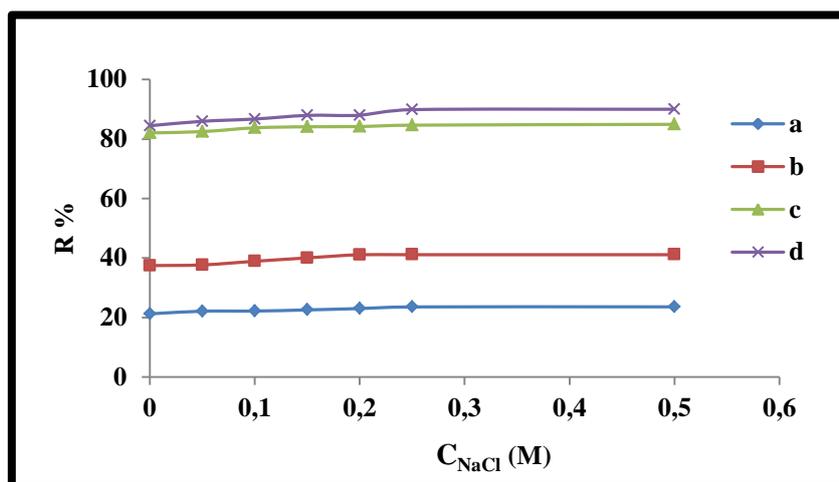
### II.2.3.4. Effet de la force ionique

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de la capacité d'adsorption des composés organiques [25]. L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique.

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbant, d'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique (NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>), et éventuellement leur concentration [26]. Il est donc important d'évaluer les effets de la force ionique sur l'élimination de l'acide benzoïque et salicylique par nos échantillons. Nous avons observé une influence des sels ajoutés à différentes concentrations (0 - 0.5) M sur l'adsorption (Figure II .11), qui a conduit à une augmentation du rendement de la fixation des adsorbats sur la bent-Na et intercalée (Tableau II.3).

Cependant, le rendement de la capacité d'adsorption calculé dans les conditions expérimentales est proche pour pouvoir observer cette augmentation,

Selon la littérature [27] l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules d'argile, donc la formation d'une porosité nouvelle et de nouveaux sites de surface ou les molécules et agrégats de l'adsorbant seraient piégés.



**Figure II.11**– Effet de la force ionique sur l'adsorption : (a) AS –bent-Na, (b) : AB - bent-Na, (c) : AS-bent-DDTMA et (d) : AB -bent-DDTMA

**Tableau II.3** – la variation du taux d'adsorption de l'AB et AS par la bent-Na- et bent-DDTMA avant et après l'addition du sel (NaCl)

$C_{\text{NaCl}}$ (M)	R% (AB)		R% (AS)	
	bent-Na	bent-DDTMA	bent-Na	bent-DDTMA
0	37,67	84,45	21,23	81,38
0,5	41,11	89,98	24,58	85,99

### II.2.3.5. Effet de la température

De nombreuses études ont été réalisées montrant que la relation entre l'adsorption et la température n'est toujours vérifiée et dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat [28], aucune loi universelle n'a été cependant trouvée [29-30]

Afin d'étudier l'influence de la température sur la rétention de l'acide salicylique et benzoïque, trois valeurs différentes de température ont été choisies 25, 35 et 45°C à une concentration de 0.4M et un pH=10 à système fermé.

Selon les résultats illustrés sur le tableau II.4 on remarque que l'augmentation de la température entraîne une amélioration relativement importante de la capacité d'adsorption. Ceci explique que l'adsorption des adsorbats en milieu aqueux par les deux supports est commandée par une réaction endothermique qui va être vérifiée par une étude thermodynamique [31].

**Tableau II.4** – Effet de la température sur l'adsorption de l'AS et AB par la bent-Na et bent-DDTMA

Température (°C)	bent-Na ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )		bent-DDTMA ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	AS	AB	AS	AB
25	0,033	0,329	0,324	0,572
35	0,056	0,456	0,529	0,617
45	0,469	0,571	1,454	1,851

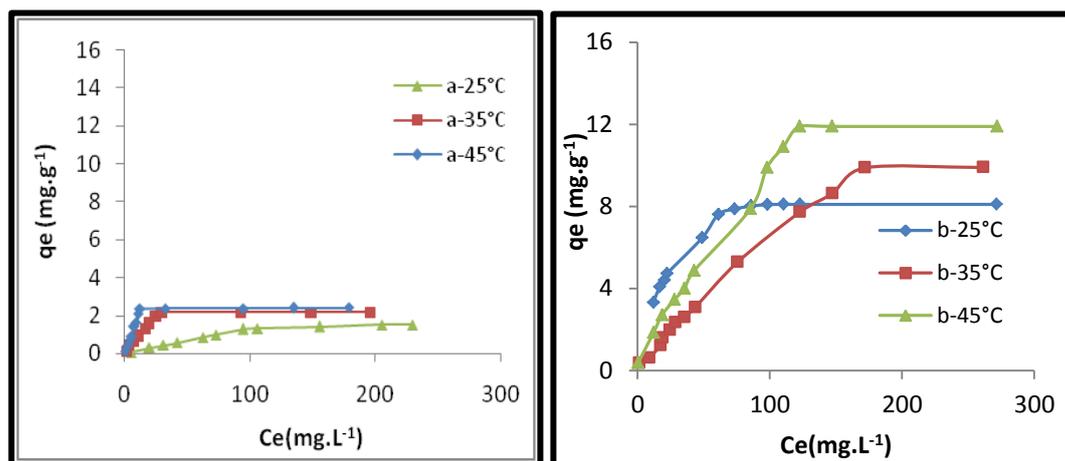
### II.2.3.6. Isothermes d'adsorption

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides [32-33].

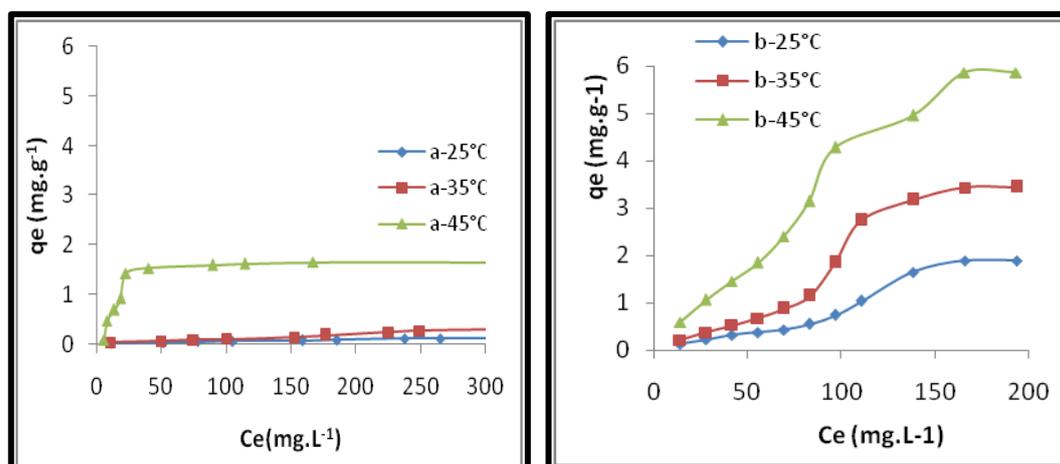
Dans cette étude, l'établissement des isothermes d'adsorption de ces acides par les adsorbants était réalisé aux conditions optimisées précédemment par la mise en contact quatre séries des solutions des deux acides de concentrations initiales (0 – 300 mg.L<sup>-1</sup>) avec une gamme de bent-Na et bent-DDTMA pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre

Les isothermes d'adsorption à différentes température sont représentées sur la figure II.12 et la figure II.13:

Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude permettent de vérifier et confirmer que l'adsorption de l'acide salicylique et benzoïque augmente avec l'augmentation de la température et la concentration. En effet à des faibles concentrations les sites d'adsorptions au niveau des échantillons sont vacants et on a tendance à fixer d'avantage des ions acides ; le palier caractérisant la capacité maximale d'adsorption à ces températures est généralement atteint à partir de la concentration initiale  $C_i=0,8M$ .



**Figure II.12**– Isothermes d'adsorption de l' AB (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA à différentes températures (pH=10 , m=10g.L<sup>-1</sup>).



**Figure II.13** – Isothermes d'adsorption de l' AS (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA à différentes températures (pH=10 , m=10g.L<sup>-1</sup>)

Les isothermes d'adsorption obtenus ont une même allure généralement similaire pour les deux supports, elles sont de type L, qui est associé habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

L'adsorption la plus importante est observée dans le cas des ions des acides (AB et AS) sur le bent-DDTMA à 45°C. Cette meilleure capacité d'adsorption est en parfait accord avec les propriétés structurales et texturales des entités mise en jeu. En effet la modification de la bentonite permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques [29].

L'échange des espèces dans les couches interfoliaires par les cations du surfactants (DDTMA<sup>+</sup>) provoque un très fort espacement interfeuillet, crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de la bentonite et transforme complètement le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile

Les différentes orientations des cations DDTMA<sup>+</sup> ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur l'amélioration de la capacité d'adsorption des acides de la bentonite sodique à l'intercalée.

La cause principale de cette amélioration est l'importance de l'espacement des interfeuilletts entre les couches de la bentonite modifiée, cela permet un passage plus facile et une adsorption meilleure des molécules des acides sur les surfaces de la bentonite intercalée.

Cette interprétation nous a permis de conclure que la capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfeuilletts de la bentonite.

En outre, nous constatons également une meilleure adsorbabilité de l'acide benzoïque que l'acide salicylique, en particulier (Tableau II.4). L'adsorption des ions de ces acides se fait dans l'ordre d'efficacité suivant : **AB**>**AS** parce que le volume de la molécule de l'acide benzoïque est plus petit que celui de l'acide salicylique et aussi les différentes fonctions qu'elles portent ces molécules (La géométrie des molécules).

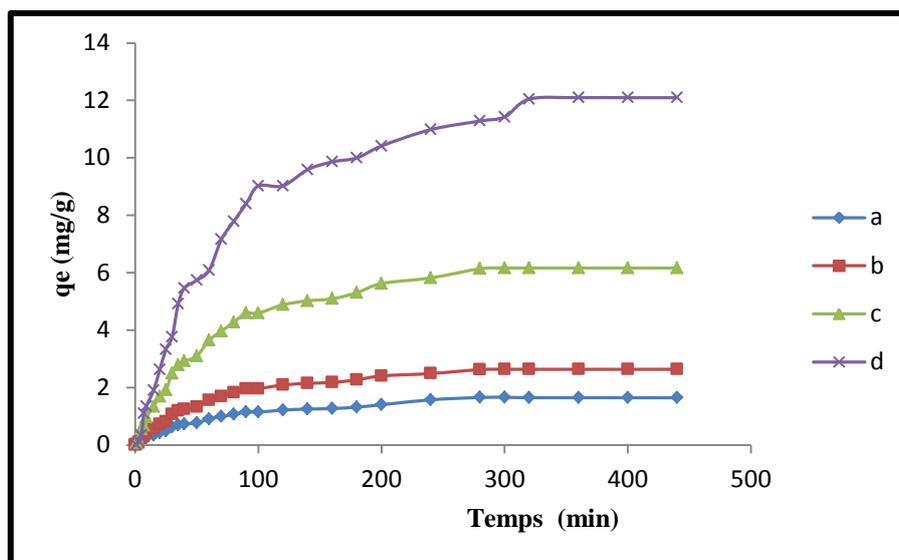
## **II.3. Modélisation des résultats**

### **II.3.1. Cinétiques d'adsorption**

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique...), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

Avant de citer et traiter ces modèles nous avons présenté au premier temps sur la figure II.14 les différentes courbes de la cinétique d'adsorption dans les conditions optimisées précédemment: ( $m=0,1g$ ,  $pH=10$ ,  $T=45^{\circ}C$  ET  $C_i=0,8M$ ).

D'après l'allure des courbes, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre les deux acides et les supports étudiés. L'adsorption est très rapide dès les premiers temps et l'équilibre est atteint au bout de 5 heures aussi dans ces conditions optimisées précédemment.



**Figure II.14** – Cinétiques d'adsorption de : (a) AS -bent-Na, (b) : AB -bent-Na, (c) : AS-bent-DDTMA et (d) : AB -bent-DDTMA  
( $m=0,1\text{g}$ ,  $\text{pH}=10$ ,  $T=45^{\circ}\text{C}$  ET  $C_i=0,8\text{M}$ )

### II.3.2. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instant  $t$  des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter:

- le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.

- le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro- méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection - dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre;
  - sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.
- Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire et aussi l'application d'un autre modèle c'est le modèle d'Elovich.

#### ➤ II.3.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PFO)

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [33].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [34]. La loi de vitesse s'écrit (équation II.1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{(éq II.1)}$$

Où :

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

t : Temps du processus d'adsorption. Pour notre cas, il est de 0 à 300 min,

k : Constante de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre.

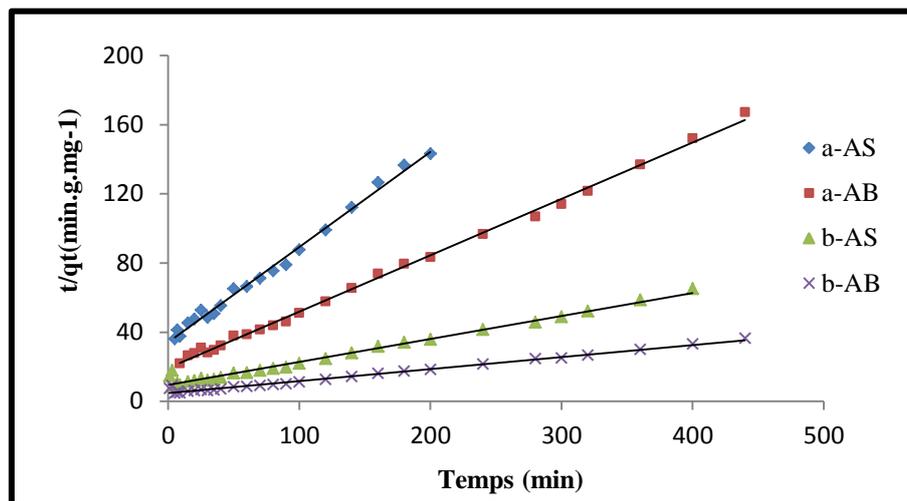


$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{1}{k_2} q_e^2 + \frac{1}{q_t} \dots \dots \dots (\text{éq. II.3})$$

$k_2$ : Constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre, dont la forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (\text{éq. II.4})$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante du pseudo second ordre taux  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t / q_t$  en fonction de  $t$ .



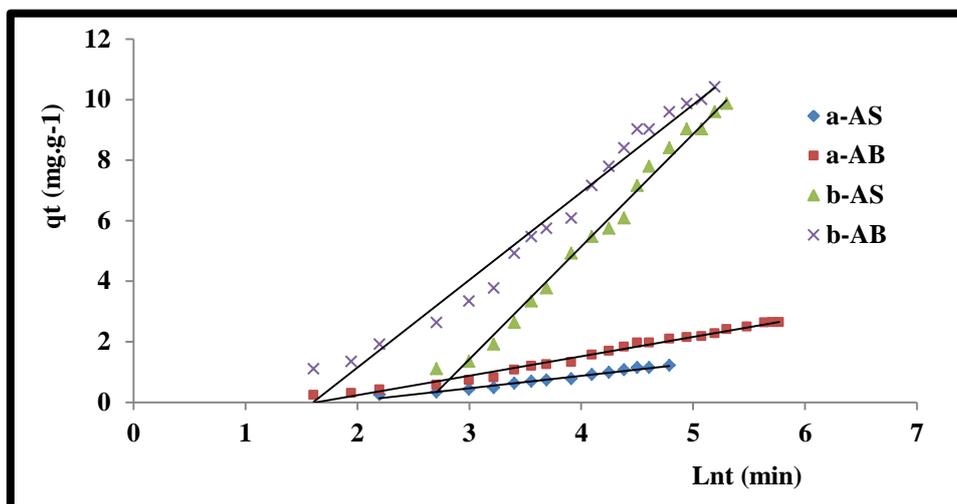
**Figure II.16** – Regression linéaire PSO de l'adsorption des deux acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de la régression linéaire des tests précédents pour les différents modèles cinétiques (PFO et PSO) sont rassemblés dans le tableau II.5. Il apparaît clairement que les données expérimentales se rencontrent avec les données théoriques. Nous constatons que la régression ( $R^2$ ) pour le modèle pseudo- premier et second ordre est proche de l'unité par contre les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et



$\beta$  : constante relié à la surface externe (constante de désorption) ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

La figure II.17 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption des acides sur les supports étudiés.



**Figure II.17**– Modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption des acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA.

Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de  $q_t$  en fonction de  $\ln t$  (Tableau II.5).

Les valeurs de coefficient de corrélation et vitesse initiale de l'adsorption ( $\alpha$ ) déterminées à partir de l'équation d'Elovich montrent que nos données ne sont pas bien décrites (Tableau II.5).

**Tableau.II.5 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des acides (AB et AS) par (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA.

Modèles de cinétique	Paramètres	AB-bent-Na	AB-bent-DDTMA	AS-bent-Na	AS-bent-DDTMA
<b>PFO</b>	$q_{e \text{ exp}}$	2,401	11,901	1,646	5,864
	$q_{e, \text{cal}}$	2,637	11,869	1,645	6,031
	$K_1$	0,016	0,014	0,016	0,014
	$R^2$	0,992	0,994	0,985	0,994
	$\Delta q$	-	6,682	-	3,392
<b>PSO</b>	$q_{e, \text{cal}}$	3,067	14,084	1,814	7,194
	$K_2$	0,490	0,001	0,096	0,002
	$R^2$	0,997	0,998	0,993	0,997
	$\Delta q$	-	8,583	-	4,388
<b>Elovich</b>	$\alpha$	0,126	1,713	0,063	4,165
	$\beta$	1,557	0,345	2,427	0,591
<b>Transport externe</b>	$R^2$	0,984	0,975	0,977	0,989
	$R^2$	0,973	0,985	0,923	0,988
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$K_{d, \text{int}}$	0,094	0,369	0,072	0,221
	$C_i$	1,020	5,458	0,399	2,387
	$R^2$	0,973	0,963	0,923	0,974

### II.3.2.5. Modèle cinétique de la diffusion intra particule

Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre et Elovich ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion, pour cette raison l'application de la diffusion externe de transfert de masse et intra-particulaire sont des mécanismes qui peuvent intervenir lors du processus d'adsorption, où on peut contrôler la vitesse de la diffusion [41].





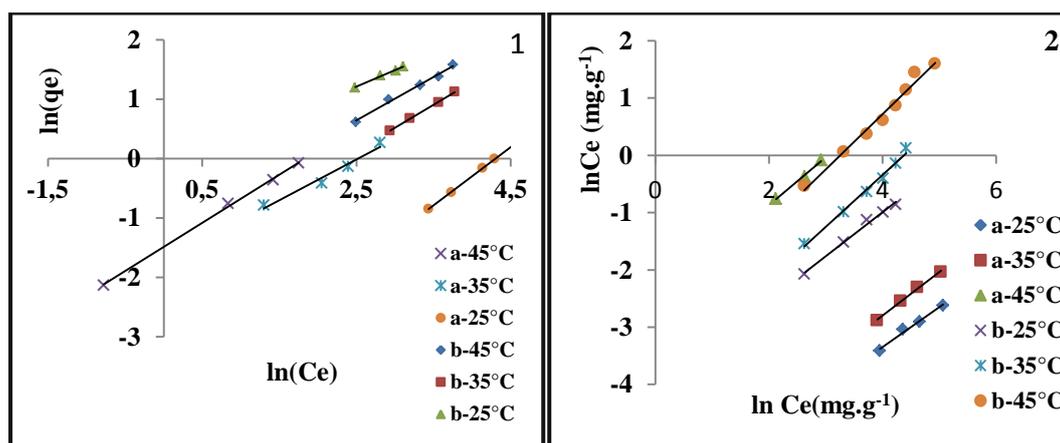
Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich cité, car ils sont les plus simples et les plus répandus et caractérisant la formation d'une monocouche.

### II.3.3.1. Modèle de Freundlich

Comme il a été mentionné précédemment le modèle de Freundlich est fondé sur l'hypothèse d'adsorption sur une surface hétérogène comprenant plusieurs sites d'adsorption [56].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots \text{(équ. II. 10)}$$

La linéarisation des équations de Freundlich des isothermes d'adsorption donne des droites (figure II.19) qui permettent de calculer la constante de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ , indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption respectivement.



**Figure II.19** – Isotherme d'adsorption de Freundlich de AB (1) et AS (2) à différentes températures. (a): bent-Na et (b): bent-DDTMA



Les paramètres de Langmuir et Freundlich ( $K_L$ ,  $q_{max}$ ,  $K_F$  et  $1/n$ ) sont regroupés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** – Paramètres Modèle de Langmuir et Freundlich de l'adsorption d'AB et AS par bent-Na et bent-DDTMA

Echantillons	T (K)	$q_{e-exp}$ (mg/g)	$q_{e-cal}$ (mg/g)	Langmuir		Freundlich		
				$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
AB-bent-Na	298	1,507	1,757	0,002	0,981	0,014	0,982	0,982
	308	2,116	1,901	0,008	0,949	0,176	0,687	0,968
	318	2,401	2,320	0,117	0,990	0,104	0,226	0,991
AB-bent-DDTMA	298	8,105	8,064	3,849	0,994	0,852	0,549	0,990
	308	9,903	10,41	2,112	0,993	0,165	0,773	0,999
	318	11,90	11,49	1,051	0,994	0,306	0,730	0,991
AS-bent-Na	298	0,114	0,177	0,004	0,998	0,002	0,685	0,980
	308	0,287	0,387	0,008	0,990	0,004	0,759	0,995
	318	1,646	1,721	0,134	0,991	0,078	0,836	0,994
AS-bent-DDTMA	298	1,981	2,188	0,004	0,970	0,017	0,769	0,990
	308	3,435	3,267	0,005	0,992	0,018	0,908	0,990
	318	5,867	6,06	0,007	0,979	0,043	0,965	0,982

La modélisation des résultats montre aussi une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. Le tableau.II.6 montre également que le paramètre  $n$  du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 0 à 1 [189], ce qui signifierait que la surface de l'adsorbant présenterait une texture de plus en plus hétérogène qui indique que l'adsorption est favorable, donc de nouveaux sites d'adsorption apparaissent[58].

### II.3.3.3. Détermination de la qualité de l'adsorption

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation,  $R_L$  est défini par l'équation suivante [58]:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i K_L} \dots\dots\dots (\text{éq.II.12})$$

Avec :

$C_i$  est la concentration initiale maximale en corps dissous ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $k_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$  [59]. Le rapport est calculé à  $T = 45^\circ\text{C}$  (Tableau II.7)

**Tableau II.7** – Rapport  $R_L$  en fonction des concentrations initiales des acides (AS et AB).

$C_i$ (AB-AS) ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )		0,4	0,2	0,6	0,8	1,0	1,2
$R_L$ (AB)	bent-DDTMA	0,741	0,543	0,442	0,373	0,322	0,284
	bent-Na	0,038	0,018	0,012	0,009	0,007	0,006
$R_L$ (AS)	bent-DDTMA	0,837	0,721	0,632	0,564	0,508	0,481
	bent-Na	0,644	0,475	0,376	0,311	0,266	0,231

Sur le tableau 3 nous constatons que les valeurs de  $R_L$  décroît avec l'augmentation de la concentration initiale et tend vers zéro, donc il apparait à travers ces résultats que l'adsorption est favorable et que les échantillons présentent de meilleures capacités d'adsorption avec les deux acides.

**II.4. Thermodynamique d'adsorption** De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

$(\Delta G) = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (\text{éq. II.13})$$

$\Delta G$ : variation d'enthalpie ( $\text{Kj. mol}^{-1}$ )

$\Delta S$  : variation d'entropie ( $\text{Kj.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  associée à la relation de Van't Hoff  $\Delta G = - RT \ln K_{\text{ads}}$  (éq.II.14), nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [60] :

$$\ln K_{\text{ads}} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots (\text{éq. II. 15})$$

$k_{\text{ads}}$  : Constante de distribution de la quantité adsorbée à la surface.

$R$  : Constante des gaz parfaits  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$T$  : Température K.

La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure de désordre.

Dans cette partie les paramètres thermodynamiques tel que la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , d'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et d'entropie  $\Delta S^\circ$ , sont également étudiés afin de mieux évaluer la faisabilité du processus d'adsorption.

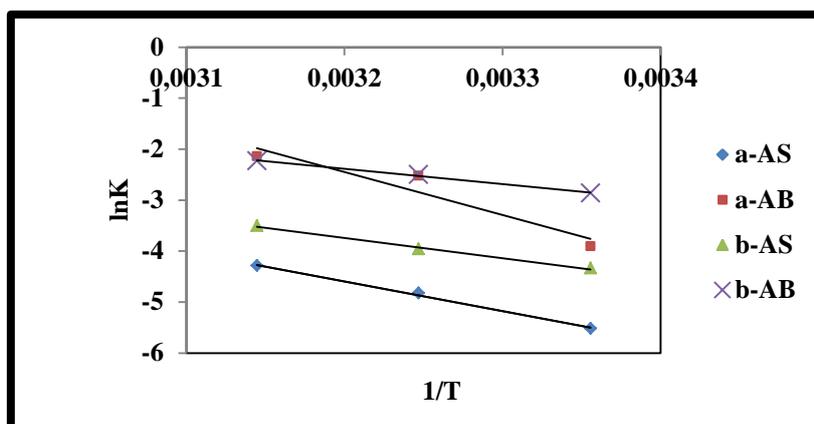
Les expériences sont réalisées à trois températures différentes (298, 318 et 328 K) peuvent être calculé par les équations II.13, II.14 et II.15.

La valeur de la constante  $K_{ads}$  est calculée par l'équation 13

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \frac{m}{V} \dots \dots \dots (\text{éq. II.16})$$

Où :  $q_e$  la quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $C_e$  la concentration résiduelle ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Les chaleurs d'adsorption  $\Delta H$  et les entropies  $\Delta S$  des adsorbats sur les deux supports sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin (Figure II.21).



**Figure II.21**– Courbe d'isostère  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption de AB et AS par : (a) : bent-Na et (b) : bent-DDTMA.

Selon les grandeurs mentionnées dans le tableau II.8, on constate que le processus d'adsorption des acides (AS et AB) par bent-Na et bent-DDTMA se fait à des réactions directe nom spontanée ( $\Delta G^\circ > 0$ ) [61]. L'effet que l'adsorption devient plus importante en fonction de la température se fait attribué à l'augmentation des sites actifs à la surface des solides.

**Tableau II.8** – Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'équilibre de sorption d'AS et AB sur la bent-Na et bent-DDTMA.

Echantillons	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$		
	KJ.mol <sup>-1</sup>	KJ.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	298 K	308 K	318K
<b>AB-bent-Na</b>	69,987	0,206	9,692	6,467	5,672
<b>AB-bent-DDTMA</b>	24,897	0,059	7,098	6,402	5,906
<b>AS-bent-Na</b>	48,522	0,409	13,872	12,537	11,502
<b>AS-bent-DDTMA</b>	32,866	0,074	10,752	10,143	9,265

Les valeurs positives de  $\Delta H^0$ , montrent que les réactions sont endothermiques [62]. Il est admis qu'une enthalpie inférieure à 84 KJ.mol<sup>-1</sup> indique une adsorption physique alors des valeurs comprises entre 84 et 420 KJ.mol<sup>-1</sup> indique une chimisorption. Dans notre cas, on peut dire que l'adsorption des acides sur les organo-inorganiques est un processus physique.

Les valeurs d'entropie sont positives, cela confirme que des changements dans la structure de la bentonite sodique et intercalée se produisent pendant le processus d'adsorption (moins ordonné) signifient qu'il n'existe pas une diminution aléatoire à l'interface de l'échantillon [63] ce qui indique une distribution moins ordonné par rapport à l'état relativement ordonné de la phase solide (surface d'adsorbant) [64].

On remarque aussi que  $\Delta G^\circ$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile. Ce résultat rejoint l'analyse faite à partir des courbes représentées sur les figures II.12 et II.13. En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les températures supérieures à 40°C, un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité.

## Conclusion

Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité de la bentonite sodique et intercalée vis à vis de l'acide benzoïque et salicylique pour optimiser son élimination.

Les influences de la dose d'adsorbant, le pH, la force ionique, la température et de la concentration initiale ont été étudiées. A partir des régressions linéaires des deux tests de la cinétique de rétention (PFO et PSO), on peut conclure que l'adsorption de l'AB et AS par la bentonite sodique et intercalée est beaucoup mieux représentée par une cinétique du premier ordre (PFO). Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation et la validité des modèles ( $\Delta q$  calculée) correspondants à chaque composé organique.

La bentonite s'est avérée être un matériau promoteur pour l'adsorption des acides présents dans les solutions aqueuses. La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'acide benzoïque et salicylique sur les deux bentonites est satisfaisante avec des bonnes valeurs de ( $q_m$ ). Cela confirme l'affinité d'adsorption des acides sur les bentonites. Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption des acides sur la bentonite modifiée par le surfactant dodécyltriméthylammonium bromide (DDTMABr) due à l'écartement des feuillets de la bentonite, le volume microporeux et l'acidité de la surface de bentonite modifiée. Les différentes orientations des cations du surfactants (DDTMA<sup>+</sup>) ainsi que leurs degrés de liberté à l'intérieur des couches intercalaires ont une influence sur la capacité d'adsorption des adsorbats (AB et AS). La capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfeuillets de la bentonite.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants.

Références  
bibliographiques

- [1] **Bouras, O.**, Khalaf H., Berrezeg A. & Ghribi D (1998). Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycondensations de titane et tensioactif, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, p 57-66.
- [2] **Boufatit, M.**, Ait-Amar, H., McWhinnie, W.R., (2008). Development of Algerian material montmorillonite clay. Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellurium complexes. *Desalination*. 223, p 366–374.
- [3] **N. Banik, S. A. Jahan, S. Mostofa, H. Kabir, N. Sharmin, M. Rahman and S. Ahmed (2015)**. Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 50(1), p 65-70,
- [4] **Sangita.Haloi, Priyanka Goswami, Diganta Kumar Das (2013)**. Differentiating response of 2, 7-dichlorofluorescein intercalated CTAB modified Na-MMT clay matrix towards dopamine and ascorbic acid investigated by electronic, fluorescence spectroscopy and electrochemistry. *Applied Clay Science* 77–78, p 79–82.
- [5] **M. Akcay (2006)**. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations, *J. Colloid Interface Sci.* 296, p 16–21.
- [6] **U. Hofmann (1937)**. *Zéolit. Krist.* 98A, 299.
- [7] **Q. Zhou, H.P. He, J.X. Zhu, W. Shen, R.L. Frost, P. Yuan (2008)**. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite implications for water purification, *J. Hazard. Mater.* 154, p 1025–1032.
- [8] **Pedro H. Massinga Jr. Walter W. Focke, Phillip L. de Vaal, Maria Atanasova (2010)**. Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite. *Applied Clay Science* 49, p 142–148
- [9] **Jin. Su, Huai-Guo Huang, Xiao-Ying Jin, xiao-Giao Lu, Zu-Ling Chen (2011)**. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As (III) and As (V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 185, p 63-70.
- [10] **L.Heller-Kallai, F. Bergaya, and G. Lagaly (2006)**. Handbook of Clay science. Developments in Clay science. Elsevier. Amsterdam. 4, p 289-308.

- [11] **T.S. Anirudhan**, M. Ramachandran (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm Process Safety and Environmental Protection. 95, p 215–225
- [12] **Fethi. Kooli**, Solhe F. Alshahateet (2008). Organomontmorillonites Having Different Charges for Wastewater Treatment: Adsorption of Phenol Molecules. J. Int. Environmental Application & Science, Vol. 3 (4), p 207-214.
- [13] **C. Zilg, R. Muelhaupt. J. Finter (1999)**, Morphology and toughness / Stiffness balance of nanocomposites based upon anhydridecured epoxy resins and layered silicates , Macromool, Chem P hys., 200, p 661-670.
- [14] **B. Rhouta**, L. Bouna, F. Maury, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, M. Amjoud, L. Daoudi (2015). Surfactant6-modifications of Na<sup>+</sup> -beidellite for the preparation of TiO<sub>2</sub>\_Bd supported photocatalysts; I-organobeidellite precursor for nanocomposites. Applied Clay Science 115, p 260-265.
- [15] **Q. Zhou**, H.P. He, J.X. Zhu, W. Shen, R.L. Frost, P. Yuan (2008), Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite implications for water purification, J. Hazard. Mater. 154, p 1025–1032.
- [16] **B. Cherardi**, A Tahani. P. Levitz, F. Bergaya (1996). Sol/gel phase diagrams of industrial organo-bentonites in organo media. Appl Clay Sci.11, p 163-172.
- [17] **G. Lagaly (1986)**. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, Solid State Ionics. 22, p 43–51.
- [18] **Ozacar, M.**, Sengil, I.A, (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, Bioresour Technol, 96, p791-795.
- [19] **Yu, L.J.**, Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrove, J.L, (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, J, Hazard, Mater, B100, p 53-63.
- [20] **D.P. Tiwari**, D.K. Singh, D.N. Saksena (1995). Hg (II) Adsorption from Aqueous Solutions Using Rice-Husk Ash', Journal of Environmental Engineering, Vol. 121, N°6, p 479 – 481.
- [21] **Abdelouahab C.**, Ait Ammar H., Obretenov T.Z., Gaid A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Ces du Cd et du Zn, Rev. Int. Sci. Eau, 3, 2, p 33 – 40.

- [22] **Steger H.F. (1973)**. On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, *Clays and Clays minerals*, 21, p 429 – 436.
- [23] **D. Karadage**, M. Turan, E. Akgnl, S. Tok, A. Faki (2007), Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites, *J. Chem. Eng. Data* 52 (6), p 2436–2441.
- [24] **A. Denizil**, O. Guleren, U. Mustafa (2000), Removal of chlorophenols from aquast systems with dye-affinity micro beads, *Sep. Purif. Technol.* 24, p 255–262
- [25] **Germain-Heins**, J, Flury, M, (2000). Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strenght, *Geoderma*, 97, p 87-101.
- [26] **J. Porschmann**, F.D. Kopinke (1997). *J. Pawliszyn*, *Environ. Sci. Technol.* 31, p 3629-3636.
- [27] **Cione A. P. P.**, Schmitt C. C., Neumann M.G., Gesser F (2000). The Effet of Added Salt on the Aggregation of Clay Particules. *Journal of colloid and interface Science*, 226, p.205-209.
- [28] **K .P Yadava**, B.S.Tyagi and V.N. Singh (1988). Removal of Arsenic(III) from aqueous solution by China. *Journal of Environmental Technology Letter*, Vol. 9, N°11, p. 1233-1244.
- [29] **Güngr**, N. and Karaoglan, S. (2001). Interaction of polyacrylamide polymerwith bentonite in aqueoussystem. *MaterialsLetters*, 48, p 168-175.
- [30] **Jozja**, N. Baillif, P. Touray, J.S. (2003). Pons C.H. Muller F. Burgevin C. Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, p 729–736.
- [31] **D. Kauspediene**, E. Kazlauskiene, A. Gefeniene, R. Binkiene (2009). Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 179, p 933–939.
- [32] **Juang, R.S**, Wu, F.C, Tseng, R.L, (1997), The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Environ, Technol*, 18, p 525-531.

- [33] **Donmez, G**, Aksu, Z, (2002), Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochem*, 38, p 751-762.
- [34] **Largergren (1898)**. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* , 24, p 1-39.
- [35] **A.Safa A. Özcan, Özer Gök, Adnan. Özcan (2009)**. Adsorption of lead (II) ions Onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal Hazardous Materials*. 161, p 499-509.
- [36] **Y. Park, G. A. Ayoko, R.L. Frost (2011)**, Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, *J. Colloid Interf Sci*. 354, p 292-305.
- [37] **Y.S. Ho, G. McKay (1999)**, Pseudo-second order model for sorption processes, *Proces Biochem*. 34, p 451–465.
- [38] **Kapoor. A.**, Yang. R.T., (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Separation Et Purification*, Vol. 3, p 187-192.
- [39] **Tan. I. A. W.**, Hameed. B. H., A. L., (2005). Kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fiber activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 127, p 111-119.
- [40] **Lin. J. X.**, Wang. L., (2009). Comment on adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/ chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Material*, Vol. 172, p 516-527.
- [41] **Erdem B.**, Özcan. A., Gök & Özcan A.S., (2009). Immobilization of 2-2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper (II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, p 418-426.
- [42] **Y.S. Ho (2006)**. Second-Order Kinetic Model for Sorption of Cadmium Onto Tree Fern; A Comparison of Linear and Non-Linear Methods, *Water Reseach*, Vol. 40, N°1, p 119-125.
- [43] **Li. Q.**, Yue. Q. Y., Sun. H. J., Su. Y., Gao. B. Y (2010). A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite, *Journal of Environmental Management*, Vol. 91, p 1601-1611.

- [44] **J.R. Weber** and J.C. Morris (1963)., Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering, Vol. 89 (SA2), P; 31.
- [45] **D. Kauspediene**, E. Kazlauskiene, A. Gefeniene, R. Binkiene (2009), Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. 179, p 933–939
- [46] **F. Subhan**, B.S. Liu, Q.L. Zhang, W.S. Wang (2012). Production of ultra-low-sulfur gasoline: an equilibrium and kinetic analysis on adsorption of sulfur compounds over Ni/MMS sorbents, J.Hazard. Mater. 239–240, p 370–380.
- [47] **Erdem B.**, Özcan. A., Gök & Özcan A.S (2009). Immobilization of 2-2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper (II) ions, Journal of Hazardous Materials, Vol. 163, p 418-426.
- [48] **S. Kumar**, V.C. Srivastava, R.P. Badoni, Studies on adsorptive desulfurization by zirconia based adsorbents, Fuel 90 (2011)3209–3216
- [49] **Eren E.**, (2009). Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, Journal of Hazardous Materials, Vol 166, p 88-93.
- [50] **D. Karadag** (2007). Modeling the mechanism, Equilibrium and kinetic for the adsorption of Acid Orang 8 onto Surfactant-Modified Clinoptilolite. The application of Non Linear Regression Analysis, Dyes and Pigments, Vol. 74,N°3, p 659-664.
- [51] **B.H. Hameed**, Spent Tea Leuves (2009). A New Non-Conventional and Low-Cost Adsorption for Removal of Basic Dye from aqueous solutions, J Hazardous Materials, Vol. 161 N°2-3, p. 753-759.
- [52] **Michelson L.D.**,Gideon P.G., Pace E.G & kotal L.H. (1975). Removal of soluble mercury from waste water by compressing techniques, US Dept Industry, office Water Research and Technology, Bull, Vol. 74, p 76-84.
- [53] **Street. M.**, Patrick J.W.& Petez M.J.C (1995). Sorption of phenol and para-chloro phenol from water using convention and novel activated carbons, Water Research, Vol. 29, p 467.

- [54] **Anurudhan.T.S.**, Suchithra. P.S., Rijith. S (2008). Amine modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 326, p 147-156.
- [55] **Lecheng Lei**, Xiaojuan Li, Xingwang Zhang (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite‘*Separation and Purification Technology* 58, p 359–366.
- [56] **I. Bettermann**, C. Staudt (2009), Desulfurization of kerosene evaporation of benzothiophene/n-dodecane mixture, *J. Membr. Sci.* 343, p 119–127.
- [57] **I. Langmuir** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, p 1361–1403.
- [58] **S. Ayoob**, A.K. Gupta, P.B. Bhakat (2007). Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic (III) from aqueous environment, *Colloids Surf. A* 293, p 247–254.
- [59] **Bingjie H.**, Hanjin Luo (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science.* 257, p 769-775.
- [60] **Chen,H.**, Zhao,J.Wu, Dai (2011). Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism stadia of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviate. *J. Hazard Mater.* 192, p 246-254.
- [61] **Ozcan, A.S.**, Ozcan (2004), A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid active bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 276, p 39–46.
- [62] **Errais, E.**, Duplay, J., Darragi, F., M'Rabt, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* 275, p 74–81
- [63] **Chiou M. S. & Li H. Y.**, (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, Vol. 50, p 1095-1105.
- [64] **Jiang. M.O.**, Wang Q.P., Jin X.Y., Chen Z.L., (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using odified and modified kaolinite clay, *Journal of Haeardous Materials*, Vol.170, p 332-339

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, l'amélioration de la qualité des eaux naturelles. Il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention de ces diverses substances par adsorption sur des matériaux naturels tels que les argiles.

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation de matériaux à partir d'une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia. A partir de différentes synthèses et traitements, nous sommes arrivés à obtenir deux matériaux très différents dans leur structure, avec des propriétés et des caractéristiques différentes les unes des autres. Tandis que, dans le deuxième volet, nous sommes intéressés à l'élimination de l'acide salicylique et benzoïque par l'adsorption sur ces matériaux.

L'argile brute purifiée, a subi à un traitement chimique par NaCl permettant d'avoir des sites homogène à la surface. L'adsorbant organophile a été préparé par l'intercalation de bromure de dodécyltriméthylammonium (DDTMABr) dans l'espace interfoliaire où l'adsorbants très hydrophobe et organophile ont été obtenus.

Les caractérisations minutieuses réalisées sur les deux supports argileuses nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants : 13,21Å pour la bentonite sodique (bent-Na) et 20,19 Å et pour la bentonite organophile (bent-DDTMA), ce qui indique que le surfactant alkylammonium de longueur de chaîne hydrocarbonée a été bien intercalé dans l'espace interlamellaire.

Les spectres IR ont montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures dioctaédriques. L'apparition des nouvelles bandes de vibration, montre aussi que le surfactant est bien intercalé dans les galeries de ces matériaux.

Les courbes ATG des échantillons argileux montrent que les valeurs de différentes pertes de masse et leurs températures dérivées ne sont pas les mêmes et le surfactants bromide de dodécyltriméthylammonium se décompose à 224°C.

L'analyse texturale et morphologique de la bentonite sodique donne une modification de façon significative de sa morphologie, ce qui est cohérent avec les résultats de la diffraction des rayons X et les études FTIR.

L'ensemble de ces résultats de caractérisation permet par la suite d'expliquer clairement les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat.

Les résultats de la dépollution des eaux, montrent que l'équilibre est atteint après 5 heures pour les deux acides et la quantité d'acide adsorbé augmentent en augmentant la dose d'adsorbant.

Il apparaît que l'augmentation du pH entre 2 et 12 implique une capacité d'adsorption majorit de l'AB et AS pour les deux supports ce qui est une indication que le mécanisme électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'adsorption des composés organiques étudiés. La bentonite peut également interagir avec les molécules de l'acide. La capacité d'adsorption est très sensible aux variations du pH vers les milieux basiques. L'ajout de NaCl a conduit à une augmentation des quantités adsorbées des acides.

L'étude de l'adsorption de l'acide salicylique et benzoïque sur la bentonite sodique et intercalée à différentes températures nous a montré que l'augmentation de la température du milieu réactionnel, améliorent nettement la capacité d'adsorption. On suggère que, l'adsorption des deux acides par les échantillons étudiés est de nature physique et endothermique qui a été confirmée par l'étude thermodynamique.

La loi d'ordre un est bien adaptée pour simuler les cinétiques d'adsorption des acides sur la bent-Na et bent-DDTMA. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation et la validité des modèles ( $\Delta q$  calculée) correspondants à chaque composé dans le cas de la bentonite intercalée. L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de cinétique par les deux modèles de diffusion externe et intraparticulaire, a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire.

Les résultats des isothermes d'adsorption sur les matériaux préparés supportent l'idée que pratiquement la totalité de l'adsorption des acides peut être attribuée à la bentonite intercalée par le surfactant DDTMA, alors il jou un rôle majeur dans l'élimination de ces composés organiques.

Nous avons tentés de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich, par des relations linéaires.

Il a été montré que le modèle de Langmuir est parfaitement adapté pour décrire l'adsorption des acides (AB et AS) sur les deux supports à en juger par la valeur du coefficient de regression très proche de 1. Les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

La description de l'adsorption de l'acide salicylique et benzoïque sur la bentonite sodique et intercalée par le modèle de Freundlich est satisfaisante à cause de l'hétérogénéité des sites d'interaction et à des interactions moins spécifiques qui sont jugés par le paramètre  $n$  du modèle de Freundlich.

L'enthalpie libre liée à l'adsorption des acides qui a été déterminée par les simulations du modèle de Langmuir indique que la réaction d'adsorption est non spontanée ( $\Delta G > 0$ ) et endothermique ( $\Delta H < 0$ ). Il convient de noter que la grandeur des valeurs de  $\Delta G$  n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche pour laquelle  $\Delta G$  est généralement supérieure à  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En conséquence, l'énergie faible caractéristique de l'adsorption indique plutôt une adsorption physique des acides sur la bentonite sodique et intercalée.

On peut dire que les résultats de notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, notamment qu'ils mettent un accent sur la valorisation des matériaux argileux pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu, puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.



Publication



# Adsorption of Benzoic and Salicylic Acids Using Sodium and Intercalated Bentonite in Aqueous Solution

Nadia Bensid<sup>1,\*</sup>, Yamina Berredjem<sup>2</sup>, Zhou Hattab<sup>1</sup>, Ridha Djellabi<sup>1</sup>, Ouahida Khiereddine<sup>1</sup>, FarhiHailaimia<sup>1</sup>, Pierre Magri<sup>3</sup>, and Ahmed Boulmogh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets industriels, Département de Chimie, Université Badji-Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algérie

<sup>2</sup>Laboratoire Science et technique de l'Eau et Environnement, Département de Chimie, Université Chérif Messaadia, Souk-Ahras, 41000, Algérie

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie et Physique—Approche Multi-Échelle des Milieux Complexes, EA 4164 Université Paul Verlaine, 1, bd Arago-57070 Metz

(Received: xx Xxxx xxxx. Accepted: xx Xxxx xxxx)

The aim of this study was to apply a local bentonite (Algeria) purified and intercalated with a surfactant namely dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB) as an adsorbent to remove benzoic acid (BA) and salicylic (SA) which could be present in wastewaters. This intercalation process leads to improve the porous texture of materials that allows adsorbing efficiently organic compounds. The effect of various experimental parameters was investigated using a batch adsorption technique. The equilibrium adsorption data were well described by the Freundlich and Langmuir isotherms. The adsorption kinetics of both acids could be considered as pseudo-first order with internal diffusion. The capacity of DTMA–bentonite for Benzoic acid and Salicylic acid was found to be around 5 and 3.5 times respectively higher than that of Na–bentonite at 45 °C. The thermodynamic study showed that the adsorption is not spontaneous and endothermic.

**Keywords:** Bentonite, Intercalation, Surfactant, Characterization, Adsorption, Organic Acids.

## 1. INTRODUCTION

Water protection and treatment become a primary concern of our society and the future of humanity.<sup>1</sup> In this context, the development of water decontamination processes is an essential option. Usually, several techniques are used to remove different soluble pollutants in industrial and domestic effluents. Each technique has its advantages and drawbacks.<sup>2–5</sup> One of these techniques, the adsorption method, is simple and cost-effective, and is extensively adopted to purify contaminated water with a great ability.<sup>6,7</sup> Adsorption onto activated carbon has proven to be one of the most effective and reliable for water and wastewater treatment.<sup>8</sup> However, commercially available activated carbons are very expensive and need a costly regeneration step.<sup>9,10</sup> Recently, different research groups have developed a new generation of economical adsorbents, and according to them, a sorbent can be assumed to be low-cost if it requires little prior processing, is naturally abundant,<sup>11,12</sup> or is either a by-product or a waste

material from another industry. These materials may represent alternatives to expensive treatment processes.<sup>13,14</sup> A new generation of microporous materials with controlled porosity similar to zeolites based on pillared or intercalated clays<sup>15</sup> is widely studied by different research groups for diverse application including adsorption, catalysis and photocatalysis.<sup>16,17</sup> In our study, we used a local bentonite rich with montmorillonite sheets. This latter has interesting characteristics because of their cation exchange capacity, the specific surface and the wide availability.<sup>18,19</sup> In order to improve the adsorption behavior of this bentonite, we modified its texture by the intercalation of dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB). DTMAB has in its structure a carbon chain of C<sub>12</sub> that its conformation may play an important role for removing of organic and non-organic micro-pollutants from water.<sup>20,21</sup> By the use of Na-Bentonite and DTMA-Bentonite, we studied the adsorption of two compounds could be exist in wastewaters such as benzoic acid (BA) and salicylic acid (SA). We used these two molecules because of their toxic effects to the environment. Several studies have

\*Corresponding author; E-mail: bensinadi@yahoo.fr

been done by different research groups for the adsorption of these organic molecules.<sup>22,23</sup> Indeed, various materials have been applied in the adsorption of these acids such as activated carbon,<sup>24</sup> Loess soil<sup>25</sup> and microporous materials.<sup>26</sup> In the current work, different operating parameters such as contact time, adsorbent mass, pH, ionic strength and the temperature at different substrate initial concentrations were studied for the adsorption of both benzoic and salicylic acids using Na-Bentonite and DTMA-Bentonite.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

The sodium bentonite used in this study was supplied by ENOF Company of the Roussel deposit in Maghnia (Algeria). Adjustment of the pH solution was achieved with HCl and NaOH (0.1 M) and monitored by a pH meter (HANNA HI9812-5). The chemical reagents used were NaOH, HCl, BA, SA, AgNO<sub>3</sub> and DTMAB (dodecyltrimethylammonium bromide) were purchased from Sigma (France).

#### 2.1.1. Modification of Sodium Bentonite by DTMAB

Many research groups have studied the modification of clays by intercalation to enhance their adsorption capacities.<sup>27</sup> The incorporation of alkylammonium into clay sheets could enhance its adsorptive properties, and thus improve their affinity for the retention of organic and inorganic compounds. For that, surfactant solution was added dropwise to the sodium bentonite with an amount ratio two times more than the cation-exchange capacity of this bentonite. After maturation and centrifugation, the sample undergoes several successive dialyses in order to remove the bromide, and was confirmed by a negative test using KCl (0.1 M). The solid obtained was dried overnight at 60 °C and then ground and sieved.<sup>28</sup>

### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Characterization

Samples of purified and intercalated bentonite were characterized using different methods such as FTIR, TGA-DTA, XRD and SEM.

Fourier transform infrared analysis (FT-IR) was recorded to identify the functional groups of clay materials in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> spectral range at room temperature and 2 cm<sup>-1</sup> resolution via a Perkin-Elmer-Fourier Transform 1720-x spectrophotometer.

XRD analysis was carried out using an INEL XGR 2500 diffractometer with a CPS 120 detector using monochromatized CuK $\alpha$  radiation at 1.5406 Å. The inter-layer *d*-spacing reflection was calculated using the Bragg equation. The observed area of the angle  $2\theta$  was between 2 and 80°.

Thermogravimetry-differential thermal analysis (TGA-DTA) of both samples was performed using a thermogravimetric analyzer (TGA 2050) at a heat rate of 10 °C/min from 25 to 500 °C under air atmosphere.

The morphology of the adsorbents was described using a scanning electron microscopy (JEOL 6400F).

#### 2.2.2. Analysis of SA and BA

The analysis of SA and BA during the adsorption experiments was carried out using a dual beam spectrophotometer (JENWAL 7315) at wavelengths of maximum absorbance  $\lambda = 226$  nm and  $\lambda = 223$  nm for SA and BA respectively.

#### 2.2.3. Effect of Adsorbent Mass

In order to determine the required quantity of adsorbents that corresponds to a maximum adsorption, in two series of tubes, different masses of each adsorbent, sodium and intercalated bentonite, were added (0.01–0.4) g, then a volume of 10 mL of the acid solution (BA and SA) at a concentration of 0.5 M was added and the mixture was stirring.

#### 2.2.4. Adsorption Kinetics

The adsorption kinetics of SA and BA acids, for different operating conditions (concentration, temperature, pH and ionic strength) have been performed under static regime. An adsorbent mass of 10 g · L<sup>-1</sup> (was determined in the study of the effect of adsorbent mass) was mixed with acid solutions via a mechanical stirrer. During the experiments, samples were collected at selected time intervals and analyzed after centrifugation.

The efficiency of acid removal rate *R* was calculated using Eq. (1).

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

The quantity of the absorbed acids *q<sub>e</sub>* was calculated using Eq. (2).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

Where, *C<sub>0</sub>* and *C<sub>e</sub>* represent the initial and the equilibrated concentrations of adsorbate respectively (mg · L<sup>-1</sup>); *V* is the volume of the solution (L); *m* is the adsorbent mass (g).

#### 2.2.5. Adsorption Isotherm

The adsorption isotherms were carried out at different concentrations and temperatures under the optimal operating conditions established in the kinetic study (*m*: 10 g · L<sup>-1</sup>, pH: 9–10, agitation speed: 40 rpm/min, contact time: 5 h).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization of Materials

Elemental analysis of the sodium bentonite was realized by fluorescence X at laboratory of society Algérienne ENOF. This clay has a specific surface area of 95 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> and a cation exchange capacity (CEC) equals to 99 meq/100 g. The results are shown in Table I.

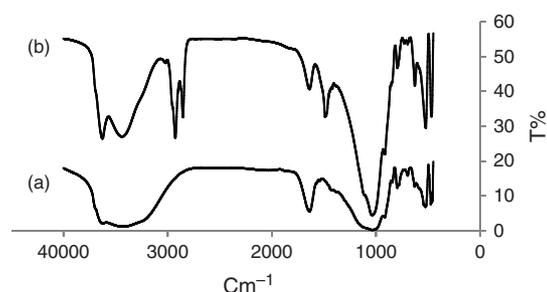
**Table I.** Element composition of sodium bentonite.

Element	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	MnO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
% mass	54.2	18.6	6.3	1.5	1.3	0.3	0.1	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03

From Table I, it can be noticed that the contents of silica (SiO<sub>2</sub>) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are predominant which reflects the characteristics of clay soil composition. FTIR spectra of Na-bentonite and intercalated bentonite are shown in Figure 1. The characteristic band of Na-bent (Fig. 1(a)) at 3618 cm<sup>-1</sup> corresponds to the stretching vibration of OH groups of the octahedral sheets located in the interior of the new matrix. Band at 1639 cm<sup>-1</sup> corresponds to the bending mode of all undissociated H<sub>2</sub>O molecules present in the materials. On the other hand, bands at 988 and 885 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the deformation vibrations of hydroxyl groups related to the tetrahedral aluminum.<sup>28, 29</sup>

The appearance of surfactant characteristic bands (Fig. 1(b)) confirms the modification of Na-Bentonite surface properties. The intense band between 2859 and 2921 cm<sup>-1</sup> may be due to CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> vibration groups, thereby their bending vibrations<sup>30</sup> are between 1380 and 1470 cm<sup>-1</sup>. The vibration band of the C–N bonding of surfactants<sup>31</sup> is between 910 and 1000 cm<sup>-1</sup> which confirms the intercalation of quaternary ammonium molecules between the silica layers. Figure 2 shows XRD patterns of Na-Bent and DTMA-bent. The principal peak  $d_{001}$  which characterizes the sodium bentonite has an interlayer distance of 13.21 Å.<sup>32</sup> The analysis of this pattern confirms the disappearance of some crystalline phases that have been removed during the purification of bentonite. Moreover, the peak of  $d_{100}$  basal spacing reflection of montmorillonite shifted to smaller Bragg angles from 6.86° to 4.45°, which corresponds to an increase of the basal spacing from 13.21 to 20.196 Å. This latter confirms the intercalation of DTMAB into the bentonite interlayers by cation exchange.

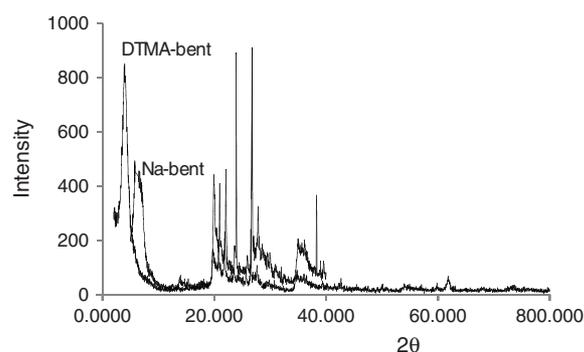
The TGA/DTA curves of Na-bent and DTMA-bent samples in the temperature range from 25 to 1000 °C under neutral atmosphere are reported Figure 3. DTA curve (Fig. 3(a)) exhibits an endothermic peak at 100 °C corresponding to a weight loss of 0.4% which due to the

**Fig. 1.** FTIR spectra: (a) Na-bent; (b) DTMA-bent.

evaporation of physisorbed and adsorbed water in the surface and between the bentonite interlayers. Furthermore, this curve presents a peak in the 400–600 °C interval corresponding to a weight loss of 1.8% that can be attributed to the desorption of water of construction resulting of the liberation of hydroxyls belonging to the crystal lattices of clay minerals.<sup>33</sup> In the case of intercalated sample (Fig. 3(b)), peaks present different weight losses that related to the decomposition of alkylammonium. DTMAB decomposes at a temperature of 244 °C. It is worth noting that there are other weight losses that may due to the decomposition of clay texture.<sup>34</sup>

SEM analysis is usually used for observing the surface morphology of materials. SEM micrographs presented in Figure 4, were recorded to obtain an overview of the morphology of particles. For Na-bent (Fig. 4(a)), large aggregates of sheets mixed with small particles are observed. However, the intercalation of DTMAB surfactant into the interlayer space of Na-bent significantly changed the morphology of the bentonite<sup>35</sup> (Fig. 4(b)) which is in accordance with the results of XRD and FT-IR.

Cationic ion exchange is affected by different factors such as the type of alkylammonium ion, the length of the carbon chain, the size and shape of the polar head and the organic groups presented in the ion.<sup>36, 37</sup> The ideal cation exchange leads to an increase in the interlayer space of clay material.<sup>38</sup> According to some studies, the increase of alkyl chains present in the bentonite sheets, leads to increase sheets space to their most stable conformation.<sup>39</sup> Hence, the theoretical length of the alkylammonium ions chain was calculated. When all carbon-carbon bonds are in trans conformation, the length of the aliphatic chain is calculated according to Cherardi.<sup>40</sup> In our case, the calculation of the length of alkylammonium ion chain is equal to 18.91 Å, therefore, alkyl ammonium ions are organized into bilayer (Scheme 1).<sup>41</sup>

**Fig. 2.** XRD patterns of Na-bent and DTMA-bent.

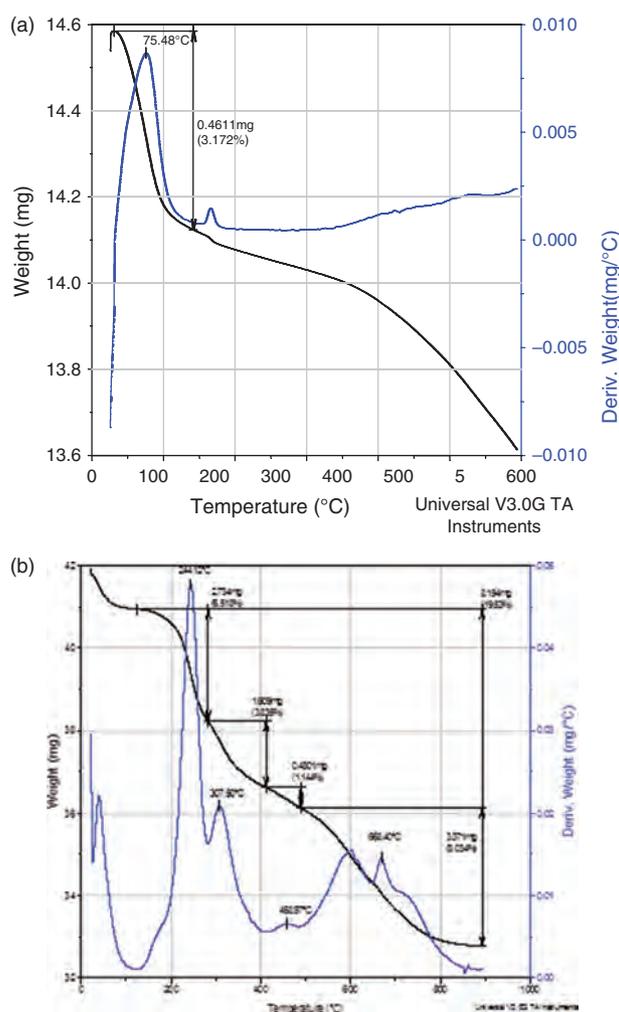


Fig. 3. TG/DTA curves of (a): Na-bent; (b): DTMA-bent.

### 3.2. Effect of Adsorbent Mass

The results show that the fixation rate of both acids (BA and SA) increases proportionally to the mass of adsorbents. From an adsorbent mass of  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the rate tends to stabilize with the appearance of a saturation stage (Fig. 5).

### 3.3. Effect of pH

The pH is one of the most critical parameters which can affect the adsorption extent, because it influences both the adsorbate in solution and the adsorbent surface properties.<sup>42</sup> In this study, the effect of pH was carried out at a pH between 2 and 4 using 0.1 g in two series of tubes that contain 10 mL of acid solution at a concentration of 0.4 M. Based on Figure 6, the adsorption efficiency of benzoic acid and salicylic acid on sodium-bentonite and intercalated-bentonite increases with the increase of pH. On the other hand, the intercalated-bentonite is much more efficient than the sodium-bentonite which can be explained by the intercalation of DTMAB surfactant in the inter-layer space of the bentonite leading to produce more clay

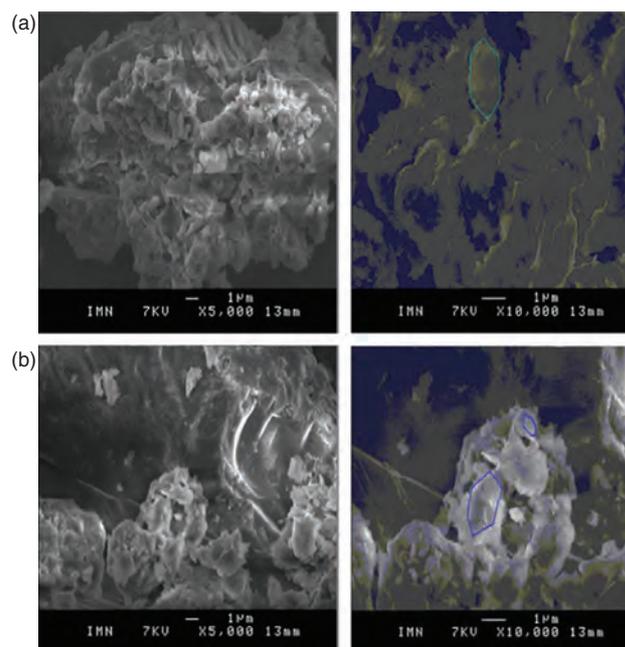


Fig. 4. SEM images: by their most stable. (a): Na-bent; (b): DTMA-bent.

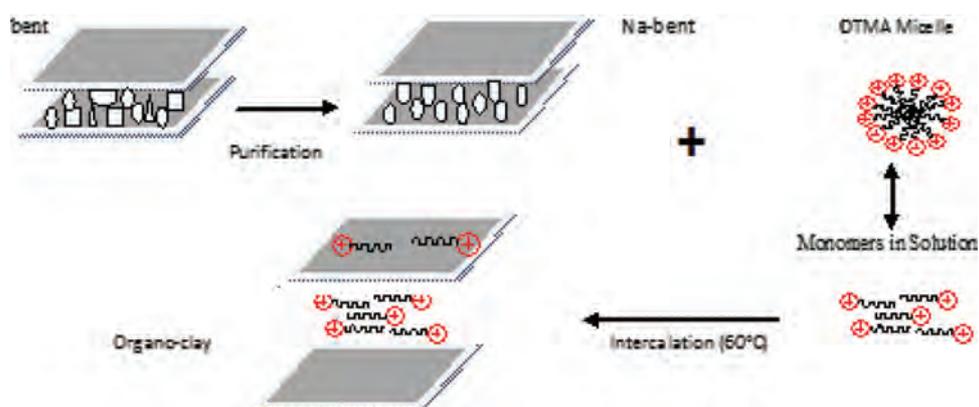
porous with positive charges (Scheme 1) and an electrochemical interactions between acid molecules (BA-SA) and the intercalated-bentonite surface. Usually, both acids have neutral forms when pH is lower than their pKa (pKa of BA = 4.2 and pKa of SA = 3),<sup>43,44</sup> therefore, at acidic pH, the adsorption extent of intercalated-bentonite is low because of the positive charges of both acids (repulsion effect). Furthermore, the competition effect of  $\text{H}_3\text{O}^+$ , which has a high mobility, could take place to adsorb on the bentonite surface. It is well known that the ionization of acids depends on the pH values. Evidently, benzoic and salicylic acids will be dissociated to  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  and  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$  respectively at  $\text{pH} > \text{pKa}$ , hence, these negatively charged species easily adsorb on clay surface that positively charged.<sup>43,44</sup>

### 3.4. Effect of Temperature

In order to study the influence of temperature on the retention of salicylic and benzoic acids, three different values of temperature have been selected 25, 35 and 45 °C at acid concentration of  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $\text{pH} = 10$ . Based on the results illustrated in Table II, it can be seen that the increase in temperature leads to a relatively important enhancement in the adsorption capacity. This result indicates that the adsorption of both acids on both adsorbents is controlled by an endothermic reaction that will be checked by a thermodynamic study.<sup>45</sup>

### 3.5. Effect of Contact Time

It can be seen from Figure 7 that the adsorption equilibrium is generally reached after 5 h of contact time for both



**Scheme 1.** Preparation of organoclay.

acids/adsorbents. It shows also the existence of two stages: the first is fast and the second is slow. This may be related to the availability of free active sites on the materials at the beginning, then, the availability of adsorption sites decreases with time which limits the accessibility of acid molecules.

### 3.6. Effect of Ionic Strength

Previous studies have shown that the increase of ionic force can cause the increase or decrease the adsorption of organic compounds on clay materials.<sup>46</sup> It is therefore important to evaluate the effect of ionic strength on the adsorption of benzoic and salicylic acids on our clay materials. Adsorption experiments in the presence of NaCl ions at a concentration range between 0–0.5 M were realized (Fig. 8). The results show that the presence of these ions increases the fixation of both acids (Table III). According to the literature,<sup>47</sup> the addition of salt ions can favor the reconciliation and the association of clay particles, thus, leads to create a new porosity and new surface sites where molecules can be adsorbed.

### 3.7. Kinetic Studies

Kinetic models can be helpful to understand the mechanism of acid adsorption and evaluate the performance of

the adsorbents for acid removal. A number of kinetic models have been developed to describe the kinetics of acid removal: a pseudo first-order of Lagergren,<sup>48</sup> a pseudo-second-order of HO,<sup>49</sup> Elovich<sup>50</sup> and intra-particle diffusion model of Weber and Morris.<sup>51</sup>

The pseudo first-order kinetic equation based on solid capacity in the following form can be used:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

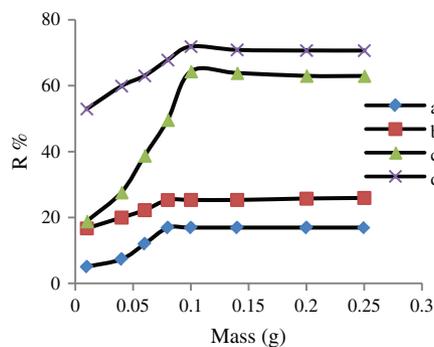
Where  $t$ : contact time;  $K_1$  constant of adsorption speed of kinetics,  $q_t$  and  $q_e$ : adsorption capacities at the time  $t$  and at equilibrium respectively.

The pseudo second-order equation based on adsorption capacity may be expressed in the following form:

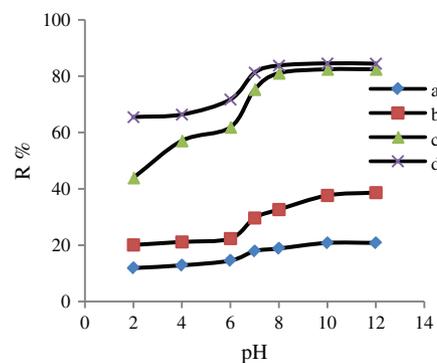
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Where  $K_2$  is the rate constant of pseudo second-order adsorption ( $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ) and  $q_e$  is the amount of BA and SA adsorbed at equilibrium ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). The kinetics of adsorption of BA and SA was also examined using Elovich equation in the following form:

$$q_t = \frac{1}{\ln} \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$



**Fig. 5.** Effect of adsorbent mass on the adsorption of acids: (a) SA/Na-bent; (b) BA/Na-bent; (c) SA/DTMA-bent and (d) BA/DTMA-bent; (pH = 6, T = 25 °C, C = 0,4 mmol/l and times = 24 h).



**Fig. 6.** Effect of pH on the adsorption: S (a) A/Na-bent; (b) BA/Na-bent; (c) SA/DTMA-bent and (d) BA/DTMA-bent; (m = 0,1 g, T = 25 °C, C = 0,4 mmol · L<sup>-1</sup> and times = 24 h).

**Table II.** Effect of temperature on the adsorption of SA and BA by Na-bent and DTMA-bent.

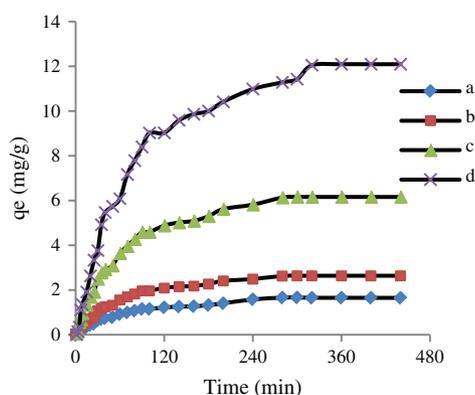
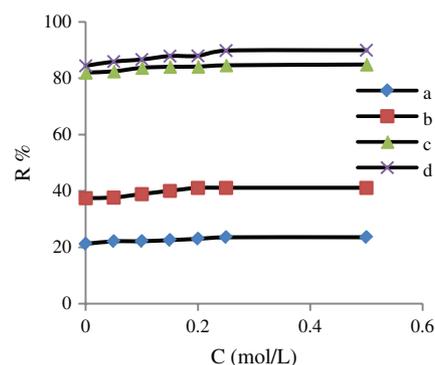
Temperature (°C)	Na-bent (mg · g <sup>-1</sup> )		DTMA-bent (mg · g <sup>-1</sup> )	
	SA	BA	SA	BA
25	0.033	0.329	0.324	0.572
35	0.056	0.456	0.529	0.617
45	0.469	0.571	1.454	1.851

Where  $\alpha$  is the initial adsorption rate (mg · (g min)<sup>-1</sup>),  $\beta$  is the desorption constant (g · mg<sup>-1</sup>).

The whole of kinetic parameters determined from the linear regression of previous tests for different kinetic models are summarized in Table IV. It is clear that the experimental results confirm the theoretical data. The regression for the pseudo first and second-order models is close to the unity. However, the differences between the theoretical and experimental maximum adsorption capacities ( $\Delta q$ ) are minimal for the model of Lagergren. The kinetic constant of pseudo first-order (PFO) model shows a quite fast retention compared to that of pseudo second-order (PSO).

For this purpose, the first order model gives a better description of the adsorption reaction kinetics than the second order model. The correlation coefficient values and initial adsorption rate ( $\alpha$ ) determined from the equation of Elovich show that our data are well described. In order to confirm the validity of the models (PFO or PSO) in the case of adsorption of benzoic and salicylic acids on the intercalated-bentonite, a form of error equation was used that indicates the suitability between the experimental and calculated adsorption capacities.<sup>52</sup> According to the literature,<sup>53</sup> the lower error value is in good agreement between the two results ( $q_{exp}$  and  $q_{cal}$ ).

$$\Delta q = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(q_{cal} - q_{exp})^2}{n - m} \right]^{1/2} \quad (6)$$


**Fig. 7.** Effect of contact time on the adsorption: (a) SA/Na-bent; (b) BA/Na-bent; (c) SA/DTMA-bent and (d) BA/DTMA-bent; (pH = 10, m = 0,1 g, T = 45 °C, C = 0,4 mmol/l).

**Fig. 8.** Effect of the presence of NaCl ions on the adsorption: (a): SA/Na-bent; (b): BA/Na-bent; (c): SA/DTMA-bent; and (d): BA/DTMA-bent; (pH = 10, m = 0,1 g, T = 45 °C, C = 0,4 mmol · L<sup>-1</sup> and time = 5 h).

By applying Eq. (6), experimental results show that the pseudo first order model is more suited because it presents lower error value  $\Delta q$  (Table IV).

Pseudo first-order, pseudo second-order and Elovich models cannot identify the diffusion mechanism, for this reason the application of the intra-particle diffusion is a mechanism that can occur during the adsorption process, where the rate of diffusion can be controlled.<sup>54</sup>

When the adsorption process is controlled by the external transfer (resistance at the boundary layer), the logarithm plot of the residual concentration versus time ( $\ln C_e = f(t)$ ) must be linear.<sup>55</sup> Based on the results in Table IV, it can be noticed that the linear regression curves for different samples studied give acceptable values ( $R^2 > 0.9$ ). It can be concluded from these results that the external transfer seems to be a step controlling the speed of the overall process of sorption.<sup>56</sup> Weber et al. have reported that if the intra-particle diffusion is involved in the sorption process, by carrying the amount adsorbed versus the square root of time (Eq. (7)), we must get a straight line. This step is limiting if the line passes at the origin.<sup>57, 58</sup>

$$q_t = K_{d,int} \sqrt{t} + C_i \quad (7)$$

Where,  $q_t$ : quantity adsorbed at time  $t$  (min);  $k_{d,int}$ : diffusion rate constant (mg · g<sup>-1</sup> · min<sup>1/2</sup>);  $C_i$ : boundary layer thickness.

Based on Figure 9(4), the three segments for each diffusion curve are appeared. The first segments are attributed to the external transfer, the second to the intra-particle diffusion, while the last section forms adsorption equilibrium

**Table III.** Adsorption rate of BA and SA on Na-bent and DTMA-bent before and after NaCl addition.

$C_{NaCl}$ (M)	R% (BA)		R% (SA)	
	Na-bent	DTMA-bent	Na-bent	DTMA-bent
0	37.67	84.45	21.23	82.038
0.5	41.11	89.98	23.58	84.99

**Table IV.** Kinetic parameters for the adsorption of BA and SA on Na-bent and DTMA-bent.

Kinetic models	Parameters	BA/Na-	BA/DTMA-	SA/Na-	SA/DTMA
		bent	bent	bent	bent
PFO	$q_{e,exp}$	2.401	11.901	1.646	5.864
	$q_{e,cal}$	2.637	11.869	1.645	6.031
	K	0.016	0.014	0.016	0.014
	$R^2$	0.992	0.994	0.985	0.994
	$\Delta q$	–	6.682	–	3.392
PSO	$q_{e,cal}$	3.067	14.084	1.814	7.194
	K	0.490	0.001	0.096	0.002
	$R^2$	0.997	0.998	0.993	0.997
	$\Delta q$	–	8.583	–	4.388
Elovich	$\alpha$	0.126	1.713	0.063	4.165
	$\beta$	1.557	0.345	2.427	0.591
	$R^2$	0.984	0.975	0.977	0.989
External transfer	$R^2$	0.973	0.985	0.923	0.988
Intraparticle diffusion	K	0.094	0.369	0.072	0.221
	$C_i$	1.020	5.458	0.399	2.387
	$R^2$	0.973	0.963	0.923	0.974

plateau.<sup>59</sup> On the other hand; it is worth noting that all lines don't pass through the origin which confirms that the intra-particle diffusion is not the only step of controlling the adsorption process speed. In addition, other mechanisms could be involved.<sup>60,61</sup> The constant values  $k_{d,int}$  (Table IV) are obtained from the lines slopes of zone 2 curves (Fig. 9(4)), which are representative of the diffusion

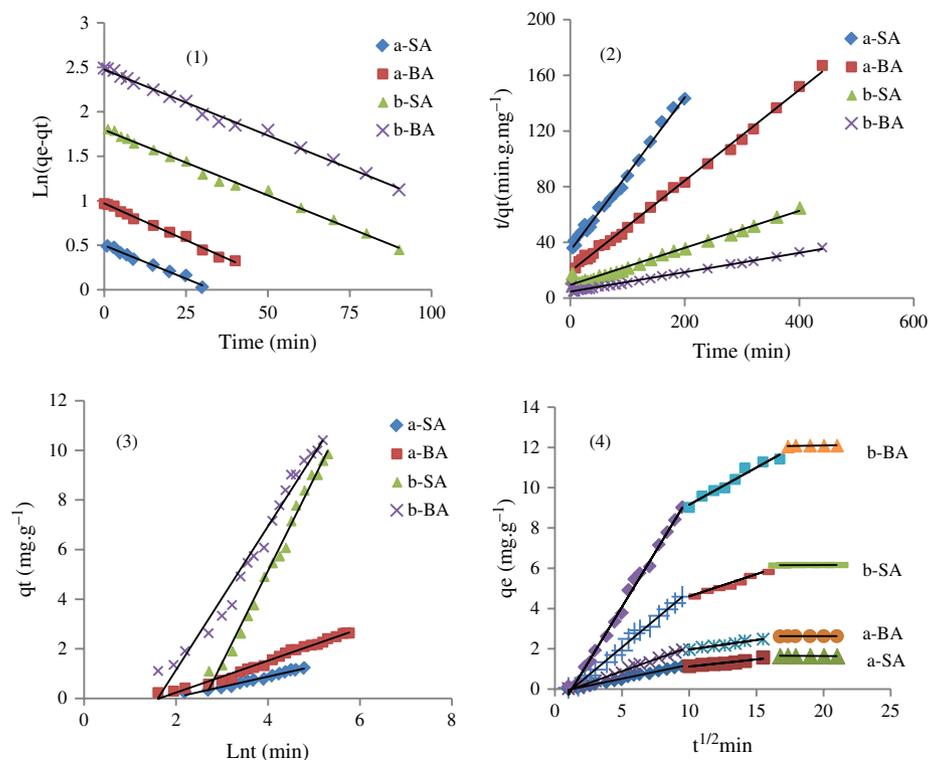
phenomenon. The intercept values ( $C_i$ ) in Table IV give us data about the effect of the boundary layer thickness, which is proportional to the increase of the intersection. It is known that an increase of  $C_i$  indicates the abundance of solute adsorbed on the boundary layer.<sup>62</sup> This means that the contribution of the external diffusion in the sorption speed limit is independent.<sup>63,64</sup> In order to confirm this approach, the calculation of the diffusion coefficient  $D_p$  is necessary (Eq. (10)),<sup>65,66</sup>  $r_0$  is the radius of the adsorbent particle ( $r_0 \leq 10^{-4}$  cm) and  $t_{1/2}$  is the time of half-adsorption ( $S$ ). In all cases, the adsorption equilibrium is reached after 300 minutes of contact.  $D_p$  obtained is less than  $3.33 \cdot 10^{-10}$  cm. S-1 that indicates the adsorption process can be presented by the diffusion model. This result is consistent with the conclusion of Lecheng Lei.<sup>67</sup>

$$D_p = \frac{0,03r^2}{t_{1/2}} \quad (8)$$

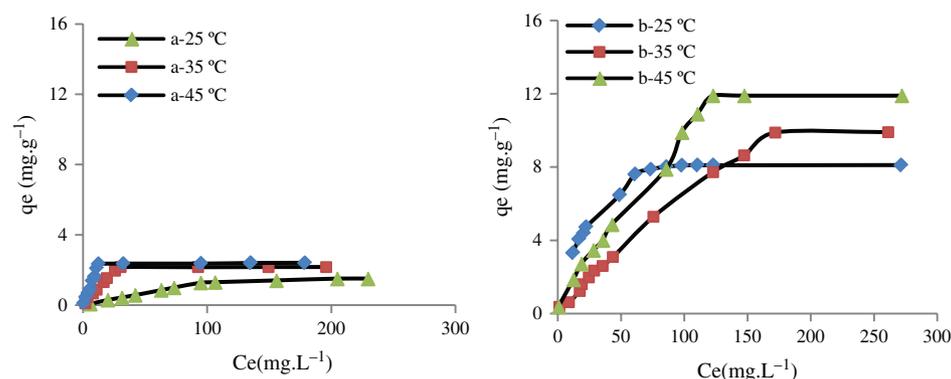
### 3.8. Adsorption Isotherm

The study of adsorption isotherms allows us to identify the adsorption type. Experimental results show that the adsorption isotherm is of type  $L$ , which is usually associated with a monolayer adsorption with a low competition of water molecules<sup>68</sup> (Figs. 10 and 11).

From Figures 10 and 11 and Table V, the results show that the adsorption of both acids is more efficient on DTMA-bent than on Na-bent at 45 °C. The higher



**Fig. 9.** Linear representation of different kinetic models. (1) PFO; (2) PSO; (3) Elovich and (4) Intraparticle diffusion. (a): Na-bent and (b): DTMA-bent.



**Fig. 10.** Adsorption isotherm of BA on (a): Na-bent; (b): DTMA-bent at different concentration and temperatures (pH = 10;  $m = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  and times = 5 h).

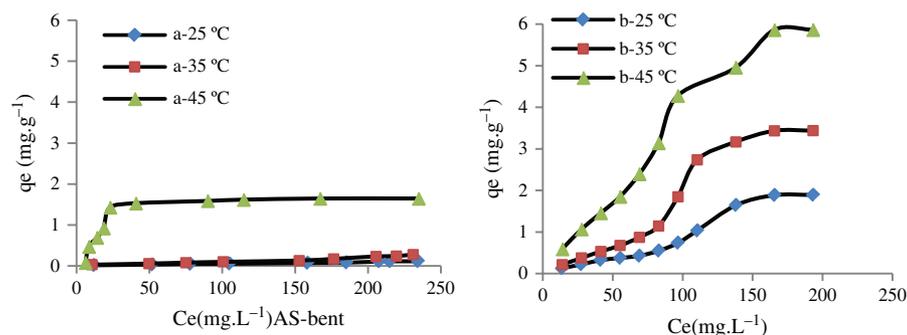
adsorption behavior observed using DTMA-bent is in perfect agreement with the structural and textural properties of this material as the intercalation of the bentonite improves its physicochemical characteristics leading to enhance the adsorption capacity.<sup>69</sup> Moreover, benzoic acid adsorbs more than the salicylic acid which may be due to the smaller size of benzoic acid molecule compared to that of salicylic acid and as well the various functional groups that include these molecules.

The adsorption data obtained from these isotherms were analysed with respect to the Langmuir and Freundlich isotherm equations.

The Langmuir adsorption isotherm model assumes that adsorption takes place at specific homogeneous sites within the adsorbent.<sup>70</sup> This model can be applied successfully in many monolayer adsorption processes. The linear equation of the Langmuir isotherm model is:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (9)$$

Where  $q_e$  is the equilibrium acid ions concentration on the adsorbent (mg·g<sup>-1</sup>),  $C_e$  is the equilibrium acid concentration in solution (mg·L<sup>-1</sup>),  $q_{\max}$  is the monolayer adsorption capacity of the adsorbent (mg·g<sup>-1</sup>) and  $K_L$  is the Langmuir constant and related to the free energy of adsorption. A plot of  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  for the adsorption gives a straight line of slope  $1/q_{\max}$  and intercepts  $1/K_L q_{\max}$ .



**Fig. 11.** Adsorption isotherm of SA on (a): Na-bent; (b): DTMA-bent at different temperatures (pH = 10;  $m = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  and time = 5 h).

The effect of isotherm shape has been studied with a view to predict whether an adsorption system is favorable or unfavorable. The main feature of the Langmuir isotherm can be expressed by means of  $R_L$ , a dimensionless constant referred to as separation factor or equilibrium parameter.<sup>71</sup>  $R_L$  is calculated using the following equation:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i K_L} \quad (10)$$

Where,  $C_i$  is the acid concentration (mg·L<sup>-1</sup>). As the  $R_L$  values are between 0 and 1, the related adsorption process is favorable.<sup>72</sup>

The Freundlich adsorption isotherm model is based on multilayer adsorption.<sup>73</sup> In this model, the mechanism and the rate of adsorption are functions of the constants  $n$  and  $k_F$ . The Freundlich adsorption isotherm can be expressed as follows:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Where,  $K_F$  and  $n$  are isotherm constants which indicate the capacity and intensity of the adsorption, respectively. The linear plot of  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  at each temperature indicates that adsorption of acid also follows Freundlich isotherm.

The experimental data fitted to Langmuir and Freundlich isotherm equation are shown in Figures 12 and 13.

**Table V.** Parameters of Langmuir and Freundlich Models for the adsorption of SA and BA on Na-bent and DTMA-bent.

Samples	T	Langmuir				Freundlich			
		$q_{e-exp}$	$q_{e-cal}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	
BA/Na-bent	298	1.507	1.757	0.002	0.981	0.014	0.982	0.982	
	308	2.116	1.901	0.008	0.949	0.176	0.687	0.968	
	318	2.401	2.320	0.117	0.990	0.104	0.226	0.991	
BA/DTMA-bent	298	8.105	8.064	3.849	0.994	0.852	0.549	0.990	
	308	9.903	10.416	2.112	0.993	0.165	0.773	0.999	
	318	11.90	11.494	1.051	0.994	0.306	0.730	0.991	
SA/Na-bent	298	0.114	0.177	0.004	0.998	0.002	0.685	0.980	
	308	0.287	0.387	0.008	0.990	0.004	0.759	0.995	
	318	1.646	1.721	0.134	0.991	0.078	0.836	0.994	
SA/DTMA-bent	298	1.981	2.188	0.004	0.970	0.017	0.769	0.990	
	308	3.435	3.267	0.005	0.992	0.018	0.908	0.990	
	318	5.867	6.06	0.007	0.979	0.043	0.965	0.982	

The adjustable parameters ( $q_{max}$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $1/n$  and  $R^2$ ) obtained are listed in Table V.

Based on the adjustment via the least squares method, lines with very satisfactory correlation coefficients ( $R^2 \geq 0.9$ ) are obtained for each isotherme studied. The application of linear forms of Langmuir and Freundlich was allowed to verify that these two models were applicable and the removal rates of both acids change in the same direction as two models. The maximum adsorbed amounts calculated ( $q_{e-cal}$ ) from Langmuir model are closer to those obtained experimentally ( $q_{e-exp}$ ) (Table V).

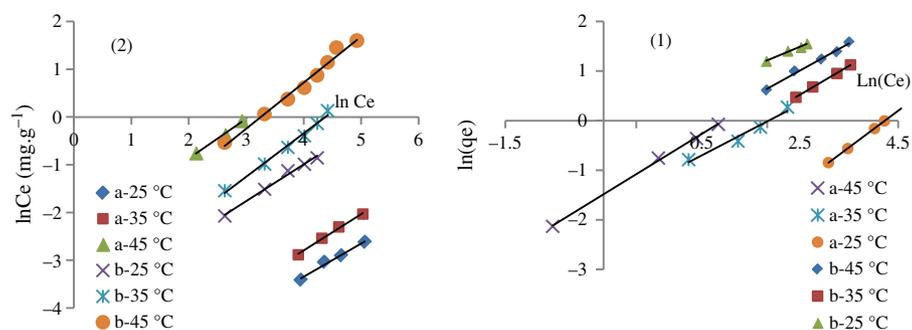
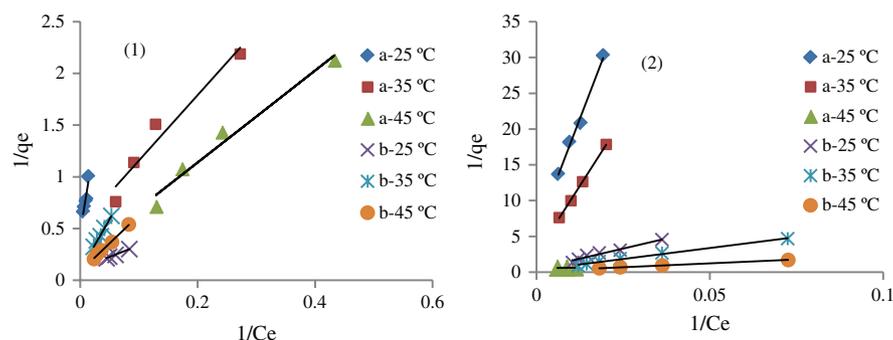
**Table VI.**  $R_L$  report as a function of on the initial concentrations of acids.

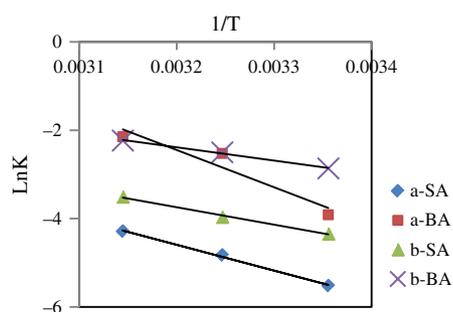
$C_i$ (BA-SA) (mmol·L <sup>-1</sup> )	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
$R_L$ (BA) DTMA-bent	0.741	0.543	0.442	0.373	0.322	0.284
Na-bent	0.038	0.018	0.012	0.009	0.007	0.006
$R_L$ (SA) DTMA-bent	0.837	0.721	0.632	0.564	0.508	0.481
Na-bent	0.644	0.475	0.376	0.311	0.266	0.231

From Table VI, the values of  $R_L$  decrease with the increase of the initial concentration and tends to zero, therefore, it appears that, based on these results, the Langmuir isotherm is favorable and the samples exhibit relatively high adsorption capacities for both acids. The results of modelling shows also a good agreement with the Freundlich model, since the effectiveness of both sodium and intercalated bentonite is higher than the intensity coefficient  $1/n < 1$ , which indicates that the adsorption is favorable, thus, new adsorption sites were created.

### 3.9. Thermodynamics of Adsorption

The thermodynamic parameters such as the variation of the Gibbs energy  $\Delta G^\circ$ , standard enthalpy  $\Delta H^\circ$  and entropy  $\Delta S^\circ$  were studied in order to better evaluate the feasibility of the adsorption process. The experiments were performed at three different temperatures (298, 318 and

**Fig. 12.** Freundlich adsorption isotherm of BA (1) and SA (2) at different temperatures. (a): Na-bent and (b): DTMA-bent.**Fig. 13.** Langmuir adsorption isotherm of BA (1) and AS (2) at different temperatures. (a): Na-bent and (b): DTMA-bent.



**Fig. 14.** Curve of isosteric  $\ln K$  in terms of  $1/T$  for the adsorption of BA and SA on: (a): Na-bent et (b): DTMA-bent.

328 K). Thermodynamic parameters can be calculated from Eqs. (12)–(14).<sup>74</sup>

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{ads}} \quad (12)$$

$$\ln K_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

$$K_{\text{ads}} = \frac{q_e}{C_e} \frac{m}{V} \quad (14)$$

Where,  $K_{\text{ads}}$ : is the distribution constant of the quantity adsorbed at the surface,  $R$ : gas constant ( $8,3145 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ ),  $T$ : temperature (K),  $q_e$ : quantity adsorbed ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and  $C_e$ : residual concentration ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). The plot of  $\ln K_{\text{ads}}$  as a function of  $1/T$ . Figure 14 should give a linear relationship with slope of  $\Delta H^\circ/R$  and an intercept of  $\Delta S^\circ/R$ .

Based on the results summarized in Table VII, it can be concluded that the adsorption process of both acids (SA and BA) on Na-bent and DTMA-bent occurs via direct non-spontaneous reactions ( $\Delta G^\circ > 0$ ).<sup>75</sup> Positive values of  $\Delta H^\circ$  indicate that the reactions are endothermic.<sup>45</sup> It is recognized that an enthalpy less than  $84 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  indicates a physical adsorption while values between 84 and  $420 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  indicate a chemisorption process. In our case, it can be argued that the adsorption of both acids on our samples is a physical process. On the other hand, it is important to note that the entropy values are positive which indicates that changing in the structure of sodium and intercalated bentonite could be occurred during the adsorption process which means that there is no decrease in the random sample interface.<sup>76</sup> This latter is a sign of a less orderly distribution regarding to the relatively ordered state of adsorbent surface.<sup>77</sup>

**Table VII.** The values of the thermodynamic parameters at the sorption equilibrium of SA and BA on Na-bent- and DTMA-bent.

Samples	$\Delta H^\circ$ $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ$ $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
			298 K	308 K	318 K
BA/Na-bent	69.987	0.206	9.692	6.467	5.672
BA/DTMA-bent	24.897	0.059	7.098	6.402	5.906
SA/Na-bent	48.522	0.409	13.872	12.537	11.502

## 4. CONCLUSIONS

The results of the present study show that the use of DTMA cations as an intercalating agent in the interlayer space of sodium bentonite leads to increase the  $d_{001}$ . Indeed, in all cases, there is an enlargement of about 35% on average compared to the natural bentonite. The adsorption behavior of organic acids on Na-bent and DTMA-bent- was well investigated via the kinetics and adsorption isotherms studies. The sorption phenomenon follows a pseudo first-order kinetics that provides the best correlation of experimental data, while the internal diffusion seems to be a step controlling the speed of the overall adsorption process. The thermodynamic adsorption study shows that this process is not spontaneous ( $\Delta G > 0$ ) and endothermic ( $\Delta H > 0$ ), therefore, the adsorption of both acids (BA and SA) occurs via physical reaction.

## References and Notes

- C. Guintelas, H. Figueiredo, and T. Tavares, *J. Hazardous Materials* 186, 1241 (2011).
- M. Randelovic, M. Purenovic, A. Zarubica, J. Purenovic, B. Matovic, and M. Momcilovic, *J. Hazardous Materials* 199–200, 367 (2012).
- B. Mondal, V. C. Srivastava, J. P. Kushawaha, R. Bhatnagar, S. Singh, and I. D. Mall, *J. Sep. Purification Technology* 109, 135 (2013).
- R. Djellabi and M. F. Ghorab, 55, 1900 (2015).
- A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Brunia, *J. Environmental Management* 93, 154 (2012).
- M. Boufatit, H. Ali-Amar, and W. R. M. Whinnie, *Desalination* 206, 394 (2007).
- T. Kalburcu, A. Tabak, N. Ozturk, N. Tuzmen, S. Akpol, B. Caglar, and A. Denizli, *Journal of Molecular Structure* 1083, 156 (2015).
- O. Duman and E. Ayranci, *J. Hazard Mater.* 174, 359 (2010).
- U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, and D. D. Gülbayir, *Energy Convers Manage.* 51, 235 (2010).
- V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, and M. A. Barakat, *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194, 24 (2013).
- X. Ren, Z. Zhang, H. Luo, B. Hu, Z. Dang, C. Yang, and L. Li, *Appl. Clay Sci.* 97–98, 17 (2014).
- O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, and H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.* 37, 240 (2007).
- F. Arbaoui and M. N. Boucherit, *J. Appl. Clay Sci.* 91–92, 6 (2014).
- B. Hamdi, M. Houari, S. AitHamoudi and Z. Kessaïssia, *Desalination* 166, 449 (2004).
- P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, and S. Satokawa, *J. Hazard. Mater.* 162, 440 (2009).
- I. Fatimah and T. Huda, *Appl. Clay Sci.* 74, 115 (2013).
- Z. Boubarka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, and Z. Derriche, *Chemical Engineering Journal* 136, 295 (2008).
- M. Rachediand and Z. Derriche, *J. Adsorption Science and Technology* 28, 533 (2010).
- A. S. Özcan, B. Erdem, and A. Özcan, *Colloid and Interface Science* 280, 44 (2004).
- A. Marsal, E. Bautista, I. Ribosa, R. Pons, and M. T. García, *J. Appl. Clay Sci.* 44, 151 (2009).
- H. Kapucu, N. Yildiz, R. Gönülşen, and A. Çalimli, *J. Adsorption Science and Technology* 20, 729 (2002).
- S. M. Rivera-Jimenez, M. M. Lehner, W. A. Cabrera-Lafaurie, and J. Hernández-Maldonado Arturo, *J. Environmental Engineering Science* 28, 171 (2011).
- E. Ayranci, N. Hoda, and E. Bayram, *J. Colloid InterfaceSci.* 284, 83 (2005).

24. W. Zhou, K. Zhu, H. Zhan, M. Jiang, and H. Chen, *J. Hazard. Mat.* B100, 209 (2003).
25. D. Hoyó, C. Vicente, M. A. and V. Rives, *J. Clay Minerals* 33, 467 (1998).
26. A. Dutta and N. Singh, *J. EnvironSciPollut.* 22, 3876 (2015).
27. O. RachediMebrek and Z. Derriche, *J. Adsorption Science and Technology* 28, 533 (2010).
28. D. AitSidhoum, M. M. Socías-Viciana, M. D. Ureña-Amate, A. Derdour, E. González-Pradas, and N. Debbagh-Boutarbouch, *J. Applied Clay Science* 83–84, 441 (2013).
29. N. Banik, S. A. Jahan, S. Mostofa, H. Kabir, N. Sharmin, M. Rahman, and S. Ahmed, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 50, 65 (2015).
30. S. Haloi, G. Priyanka, and K. D. Diganta, *J. Applied Clay Science* 77–78, 79 (2013).
31. M. Akcay, *J. Colloid Interface Sci.* 296, 16 (2006).
32. Q. Zhou, H. P. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost, and P. Yuan, *J. Hazard. Mater.* 154, 1025 (2008).
33. H. Pedro, Jr. Massinga, W. F. Walter, L. P. de Vaal, and M. Atanasova, *J. Applied Clay Science* 49, 142 (2010).
34. J. Su, H.-G. Huang, X.-Y. Jin, X.-G. Lu, and Z.-L. Chen, *J. Hazardous Materials* 185, 63 (2011).
35. T. S. Anirudhan and M. Ramachandran, *J. Process Safety and Environmental Protection* 95, 215 (2015).
36. C. Zilg, R. Muelhaupt, and J. Finter, *J. MacromolChemPhys.* 200, 661 (1999).
37. B. Rhouta, L. Bouna, F. Maury, F. Senocq, M. C. Lafont, A. Jada, M. Amjoud, and L. Daoudi, *J. Applied Clay Science* 115, 260 (2015).
38. F. Kooli and S. F. Alshateet, *J. Int. Environmental Application and Science* 3, 207 (2008).
39. R. Rajkiran, T. Kartic, C. Khilar, and N. Upenda, *J. Appl. Clay Sci.* 38, 203 (2008).
40. B. Cherardi, P. Tahani, A. Levitz, and F. Bergaya, *J. Appl. Clay Sci.* 111, 63 (1996).
41. G. Lagaly, *J. Solid State Ionics* 22, 43 (1986).
42. D. P. Tiwari, D. K. Singh, and D. N. Saksena, *J. Environmental Engineering* 121, 479 (1995).
43. D. Karadage, M. Turan, E. Akgnl, S. Tok, and A. Faki, *J. Chem. Eng. Data* 52, 2436 (2007).
44. A. Denizil, O. Guleren, and U. Mustafa, *J. Purif Technol.* 24, 255 (2000).
45. H. Nourmoradi, M. Khiadani, and M. Nikaeen, *Journal of Chemistry* 589354, 10 (2013).
46. J. Germain-Heins, M. Flury, and J. Geoderma, 97, 87 (2000).
47. A. P. P. Cione, C. C. Schmitt, M. G. Neumann, and F. Gesser, *Journal of Colloid and Interface Science* 226, 205 (2000).
48. I. Uzun, *J. Dyes Pigments* 70, 76 (2006).
49. Y. S. Ho and G. McKay, *J. ProcesBiochem.* 34, 451 (1999).
50. J. X. Lin and L. Wang, *J. Hazardous Material* 172, 516 (2009).
51. D. Ozdes, A. Gundogdu, B. Kemer, and C. Duran, *J. Hazard Mater.* 166, 1480 (2009).
52. A. Kapoor and R. T. Yang, *J. Gas Separation Et Purification* 3, 187 (1989).
53. I. A. W. Tan, B. H. Hameed, and A. L. Ahmad, *J. Chemical Engineering Journal* 127, 111 (2005).
54. B. Erdem, A. Gök. Özcan, and A. S. Özcan, *J. Hazardous Materials* 163, 418 (2009).
55. Y. S. Ho, *J. Water Reseach* 40, 119 (2006).
56. Q. Li, Q. Y. Yue, H. J. Sun, Y. Su, and B. Y. Gao, *J. Environmental Management* 91, 1601 (2010).
57. J. R. Weber and J. C. Morris, *J. Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering* 89, 31, (1963).
58. F. Subhan, B. S. Liu, Q. L. Zhang, and W. S. Wang, *J. Hazard Mater.* 239–240, 370 (2012).
59. V. C. Srivastava, M. M. Swamy, D. Malli, B., and I. M. Mishra, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272, 89 (2006).
60. S. Kumar, V. C. Srivastava, and R. P. Badoni, *J. Fuel* 90, 3209 (2011).
61. E. Eren, *J. Hazardous Materials* 166, 88 (2009).
62. D. Karadag, *J. Dyes and Pigments* 74, 659 (2007).
63. B. H. Hameed and S. T. Leuves, *J. Hazardous Materials* 161, 753 (2009).
64. L. D. Michelson, P. G. Gideon, E. G. Pace, and L. H. Kutal, US Dept. Industry, Office Water Research and Technology, Bull 74 (1975).
65. M. Street, J. M. Patrick, and M. J. C. Petez, *J. Water Research* 29, 467 (1995).
66. T. S. Anurudhan, P. S. Suchithra, and S. Rijith, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 326, 147 (2008).
67. L. Lecheng, L. Xiaojuan, and Z. Xingwang, *Separation and Purification Technology* 58, 359 (2008).
68. A. S. A. Özcan, G. Özer, and A. Özcan, *J. Hazardous Materials* 161, 499 (2009).
69. Y. Park, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, *J. Colloid InterfSci.* 354, 292 (2011).
70. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918).
71. S. Ayoob, A. K. Gupta, and P. B. Bhakat, *J. Colloids Surface, A* 293, 247 (2007).
72. H. Bingjie and L. Hanjin, *J. Applied Surface Science* 257, 769 (2010).
73. I. Bettermann and C. Staudt, *J. Membr. Sci.* 343, 119 (2009).
74. H. Chen, J. Zhao, and D. Wu, *J. Hazard Mater.* 192, 246 (2011).
75. A. S. Ozcan and A. Ozcan, *J. Colloid Interface Sci.* 276, 39 (2004).
76. H. Nourmoradi, M. Khiadani, and M. Nikaeen, *Journal of Chemistry* 10 (2013).
77. M. S. Chiouand and H.