

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة
Année 2020

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : Chimie physique

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX A BASE D'ARGILE

Presenté par: Mme Berrezeg Amel

Devant le jury composé de :

Mr. FERKOUS	Fouad	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mr. GHEID	Abdelhak	Encadreur	Professeur	Université de SoukAhras
Mr. MEDJRAM	Mohammed Essalah	Examineur	Professeur	Université de Skikda
Mr. MERDES	Rachid	Examineur	Professeur	Université Guelma
Mr. GUERFI	Kamel	Examineur	Professeur	Université d'Annaba

Dédicaces

A mes parents.

A mon mari pour chaque année plein de bonheur.

*A ma grand fille Asma et ma petit fille Lina, deux
lumières qui guident et guideront notre chemin.*

A mes sœurs.

A mes frères.

Remerciements

Nous remercions tout puissant DIEU qui m'a donné courage, volonté, patience ; et l'effort moral et physique pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur ***Gheid Abd El Hak***, Professeur à l'université de Souk Ahras pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements constants, à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur ***Marek Rogalski***, Professeur à l'université de Lorraine, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche et aussi pour sa disponibilité et sa compétence qui ont largement contribué au bon déroulement de ce travail de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury :

Monsieur ***Ferkous Fouad***, professeur à l'université d'Annaba. Qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Monsieur ***MEDJRAM Mohammed Essalah***, professeur à l'université de Skikda. Pour avoir accepté d'être membre de mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur ***MERDES Rachid***, professeur à l'université de Guelma .Pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'examiner ce travail. Je le remercie sincèrement.

Monsieur ***Guerfi Kamel***, professeur à l'université d'Annaba. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur ***Pierre Magri***, ingénieur de recherche au laboratoire LCP A2MC de l'université de Lorraine, pour tout le travail de caractérisation qu'il a effectué.

Je ne serai remercié assez ***Dr Berrezag Kamel***, pour l'aide morale et matériel qu'il m'a fourni tout au long de ma carrière, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

En fin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation des propriétés d'une argile de l'ouest d'Algérie. L'étude expérimentale consiste en un premier temps à préparer et caractériser les matériaux modifiés à base d'argile. La bentonite algérienne est activée d'une manière séparée par trois acides différents : H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$. L'effet de 3 paramètres d'activation, tel que la concentration des acides d'activation, la température d'activation et la nature de l'acide d'activation sont évalués. Les échantillons obtenus sont caractérisés par une analyse physicochimique, la diffraction aux rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique. Dans un premier lieu, tous les matériaux synthétisés ont été appliqués comme catalyseurs de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec 5 alcools différents : Méthanol, éthanol, propanol-1, butanol-1, et le tert- butanol. Le meilleur taux de conversion de l'acide acétique est de l'ordre de 84,25% obtenu avec le tert-butanol comme alcool et en présence du Mont-HS3M70 comme catalyseur. Ces mêmes matériaux ont été appliqués à l'adsorption du vert de Malachite en considérant les paramètres suivant : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation, la température, le pH et les forces ioniques. Les résultats d'adsorption montrent un taux d'élimination du vert de Malachite de l'ordre de 99,71% obtenu pour 100mg d'Ads- HNO_3 , une concentration initiale de vert de Malachite égale à 20mg/L et un pH de la solution initiale du colorant égale à 7.

L'étude et la modélisation des cinétiques d'adsorption du vert de Malachite par les argiles modifiées permettent de dégager plusieurs résultats sur les mécanismes susceptibles de régir les cinétiques d'adsorption. Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques d'adsorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo second ordre. L'étape limitante des cinétiques d'adsorption est la diffusion intra-particulaire.

Mots clés : Argile, Argile modifiée, Activation acide, Argile activée, Catalyseur, Estérification, Adsorption.

Abstract

The aim of this study is to evaluate the properties of a clay from the west of Algeria. The experimental study initially consists of preparing and characterizing the modified clay-based materials. Algerian bentonite is activated separately by three different acids: H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄. The effect of 3 activation parameters, such as the concentration of activation acids, the activation temperature and the nature of the activating acid are evaluated. The samples obtained are characterized by physicochemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. First, all the synthesized materials were applied as catalysts for the esterification reaction of acetic acid with 5 different alcohols: Methanol, ethanol, propanol-1, butanol-1, and tert-butanol. The best conversion rate of acetic acid is around 84.25% obtained with tert-butanol as alcohol and in the presence of Mont-HS3M70 as catalyst. These same materials were applied to the adsorption of Malachite green considering the following parameters: the mass of the adsorbent, the initial concentration of the dye, the speed of agitation, the temperature, the pH and the ionic strengths. The adsorption results show a removal rate of Malachite green of the order of 99.71% obtained for 100 mg of Ads-HNO₃, an initial concentration of Malachite green equal to 20 mg / L and a pH of the initial solution of the dye equal to 7.

Study and modeling of adsorption kinetics for the removal of MG by modified clay conduct to several findings about the mechanisms that govern adsorption kinetics. Kinetics data are analyzed by using the pseudo-first order and pseudo-second order models. The obtained results show that the adsorption kinetics data are well described by the pseudo-second order equation. Analysis of adsorption kinetic results indicated that particle-diffusion is effective adsorption mechanism.

Keywords : *Clay, Modified clay, Acid activation, Activated clay, Catalyst, Esterification, Adsorption.*

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تمييز خصائص الطين المستخرج من منطقة غرب الجزائر. تتكون الدراسة التجريبية في البداية من إعداد و توصيف مواد الطين المعدلة. يتم تنشيط البنتونيت الجزائري بشكل منفصل عن طريق ثلاثة أحماض مختلفة: H_2SO_4 و HNO_3 و $HClO_4$. وقد تمت دراسة معايير التنشيط الثلاثة ، مثل تركيز أحماض التنشيط ودرجة حرارة التنشيط وطبيعة أحماض التنشيط.

أجري تحليل المواد المتحصل عليها عن طريق التحاليل الفيزيائية والكيميائية، حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري.

تم تطبيق جميع مواد الطين المعدلة كعوامل حفازة لتفاعل استرة حمض الأسيتيك مع 5 كحوليات مختلفة: الميثانول والإيثانول والبروبانول-1 والبوتانول-1 والثالث البوتانول. إن أفضل معدل تحويل لحمض الخليك هو حوالي 84.25% يتم الحصول عليه مع tert-بيوتانول ككحول وبوجود Mont-HS3M70 كعامل حفاز.

استعملت مواد الطين المعدلة لامتزاز ملون كاتيوني و المتمثل في المرمر الاخضر مع الأخذ بعين الاعتبار المعايير التالية: كتلة المادة المازة، التركيز الأولي للصبغة، سرعة المزج ، درجة حرارة المحلول ، درجة الحموضة والقوى الأيونية. تظهر نتائج الامتزاز معدل التخفيضات يصل الى 99.71% الذي تم الحصول عليه باستعمال 100 ملغ من $Ads-HNO_3$ ، وتركيز أولي من المرمر الاخضر يساوي 20 ملغم / لتر وحموضة من الحل الأولي للصبغ يساوي 7. دراسة و نمذجة حركية امتزاز المرمر الاخضر على مواد الطين المعدلة يساعدنا على استخراج عدة نتائج و اليات قادرة على تسيير حركية الامتزاز لهذا استخدمت نماذج شبه الدرجة الاولى و شبه الدرجة الثانية لمعاينة معطيات الحركية المتحصل عليها باستخدام عدة تراكيز اولية. النتائج المتحصل عليها تبين ان حركية الامتزاز توافق نموذج شبه الدرجة الثانية. مرحلة تحديد الحركية هي الانتشار داخل المادة المازة.

الكلمات المفتاحية : الطين ; الطين المعدل ; التنشيط الحمضي ; الطين المنشط ; محفز ; الاسترة ; الامتزاز.

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Abstract	
ملخص	
Liste des abréviations	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	xii

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Généralité sur les argiles	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Composition des minéraux argileux	6
I.1.3. Structure et classification des minéraux argileux	7
I.1.3.1. Structure des minéraux argileux	7
I.1.3.2. Structure moléculaire microscopique	12
I.1.3.3. Classification des minéraux argileux	13
I.1.3.3.1. La kaolinite (1/1, d=7Å)	14
I.1.3.3.2. Les montmorillonites (1/1, d=10Å)	15
I.1.3.3.3. Les illites (2/1, d=10Å).....	16
I.1.3.3.4. Les chlorites (2/1/1, d= 14 Å)	18
I.1.3.3.5. La bentonite.....	19
I.1.4. Propriétés des argiles	20
I.1.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	20
I.1.4.2. Propriétés colloïdales	22
I.1.4.3. Gonflement.....	23
I.1.4.4. Surface spécifique	25
I.1.5. Amélioration des argiles	26
I.1.5.1. Intercalation des argiles.....	26
I.1.5.2. Activation des argiles	28
I.1.5.2.1. Activation acide des argiles	28
I.1.5.2.2. Activation thermique	29
I.1.5.4.3. Activation alcaline	29
I.2. Catalyse et catalyseurs	29
I.2.1. Définition de la catalyse.....	30
I.2.2. Catalyse hétérogène	30

I.2.3. Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène	32
I.2.3.1. Les mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène	32
I.2.4. La cinétique de la réaction catalytique	33
I.2.5. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs	35
I.2.5.1. Activité catalytique	35
I.2.5.2. Sélectivité des catalyseurs	36
I.2.5.3. La stabilité du catalyseur	36
I.2.5.4. Structure et morphologie.....	36
I.2.5.5. Surface et porosité	37
I.2.5.6. Dispersion et dimension des particules	37
I.2.5.7. Composition chimique	37
I.2.5.8. Résistance mécanique	37
I.2.5.9. Résistance thermique	38
I.2.5.10. Régénérable.....	38
I.2.5.11. Reproductibilité.....	38
I.2.5.12. Prix	38
I.2.6. Préparation des catalyseurs solides	38
I.2.6.1. Filtration et lavage.....	38
I.2.6.2. Séchage	38
I.2.6.3. Calcination	39
I.2.6.4. Réduction, activation, et protection.....	39
I.2.7. Exemple de réaction de catalyse homogène : Estérification	40
I.2.7.1. Mécanisme de l'estérification	41
I.2.7.2. Paramètres influençant l'estérification.....	41
I.2.7.3. Équilibre de la réaction	43
I.3. Adsorption.....	43
I.3.1. Différents types d'adsorption.....	44
I.3.1.1. Adsorption physique (physisorption).....	44
I.3.1.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	44
I.3.2. Les mécanismes d'adsorption	45
I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	46
I.3.3.1. Surface spécifique	46
I.3.3.2. La nature de l'adsorbat.....	46
I-3-3-3-La polarité.....	46
I.3.3.4. Le pH.....	46
I.3.3.5. La température	46
I.3.3.6. Dimension des pores	46
I.3.4. Classification des isothermes d'adsorption.....	47
I.3.4.1. Isotherme de type I.....	47

I.3.4.2. Isotherme de type II	47
I.3.4.3. Isotherme de type III	47
I.3.4.4. Isotherme de type IV	47
I.3.4.5. Isotherme de type V	47
I.3.5. Cinétique d'adsorption	48
I.3.5.1. Pseudo premier ordre	48
I.3.5.2. Pseudo-second ordre	49
I.4. Colorants	49
I.4.1. Définition d'un colorant	50
I.4.2. différents types de colorants	50
I.4.2.1. Les colorants naturels	50
I.4.2.2. Les colorants synthétiques	51
I.4.4. Classification des colorants	51
I.4.4.1. Classification chimique	51
I.4.5. Toxicité des colorants	52
I.5. Conclusion	53

Chapitre II : Préparation et caractérisation des argiles modifiées

II.1. Introduction	60
II.2. Modification de l'argile brute par activation acide	61
II.2.1. Réactifs et matériels d'activation	61
II.2.2. Méthode d'activation	61
II.3. Caractérisation physico-chimique des matériaux argileux	61
II.3.1. Méthodes de caractérisation	61
II.3.1.1. Granulométrie de l'argile brute	61
II.3.1.2. Mesure du pH des matériaux argileux	62
II.3.1.3. Acidité de surface	62
II.3.1.4. Mesure de la surface spécifique	62
II.3.1.4.1. Matériels utilisés	62
II.3.1.4.2. Protocole expérimental	62
II.3.1.5. Point de charge zéro PZC	64
II.3.1.6. Détermination de la conductivité	64
II.3.1.7. Détermination du taux d'humidité	64
II.3.1.8. Détermination de la perte à feu (PAF)	64
II.3.1.9. Spectroscopie infrarouge	65
II.3.1.10. La diffraction aux rayons X	65
II.3.1.11. Analyse thermogravimétrique	66
II.4. Résultats et discussion	66
II.4.1. Activation de l'argile brute	66

II.4.1.1. Effet de la concentration de l'acide d'activation	66
II.4.1.2. Effet de la température d'activation	69
II.4.1.3. Effet de la nature de l'acide d'activation	70
II.4.2. Granulométrie	71
II.4.3. Mesure du pH	72
II.4.4. Acidité de surface	73
II.4.5. Surface spécifique	73
II.4.6. Point de charge zéro PZC	74
II.4.7. Conductivité	74
II.4.8. Le taux d'humidité	76
II.4.9. Perte à feu (PAF)	77
II.4.10. Spectroscopie IR	77
II.4.11. La diffraction aux rayons X	82
II.4.12. Analyse thermogravimétrique	83
II.4. Conclusion	90

Chapitre III : Application à la catalyse hétérogène

III.1. Introduction	94
III.2. Réaction d'estérification de l'acide acétique	95
III.2.1. Mode opératoire	96
III.3. Résultats et discussion	96
III.3.1. Effet du type de catalyseurs sur l'estérification de l'acide acétique	96
III.3.2. Effet de la nature d'alcool sur l'estérification de l'acide acétique	101
III.3.3. Effet de la classe d'alcool	107
III.3.4. Effet du rapport des réactifs sur l'estérification de l'acide acétique	109
III.3.5. Effet de la masse du catalyseur	109
III.4. Etude comparative	110
III.5. Conclusion	111

Chapitre IV : Application à l'adsorption du vert de Malachite

IV.1. Introduction	116
IV.2. Protocole expérimentale d'adsorption	116
IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du vert de Malachite	117
IV.3.1. Effet de masse de l'adsorbant	117
IV.3.2. Effet de la concentration initiale du vert de Malachite	121
IV.3.3. Effet du pH initial de la solution de vert de Malachite	125
IV.3.4. Effet de la température	128
IV.3.5. Effet de la vitesse d'agitation	131

IV.3.6. Effet de la force ionique	134
IV.3.7. Effet de la matrice naturelle	138
IV.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption	141
IV.4.1. Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)	142
IV.4.2. Modèle de Pseudo-second ordre	143
IV.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	144
IV.4.4. Modèle de diffusion de Boyd	146
IV.5. Conclusion.....	148
CONCLUSION GENERALE	151

Liste des abréviations

T	Couche de tétraédre.
O	Couche d'octaédre.
r	Vitesse réelle de la réaction.
r*	Vitesse sans limitation diffusionnelle
Q	Module de Thiele
dp	Diamètre de la particule solide.
Vi	Constante de vitesse intrinsèque.
Is	Masse spécifique du solide.
De :	Coefficient de diffusion effectif dans les pores.
A	Activité catalytique.
K	Constante de vitesse.
C	Concentration du catalyseur
R	Rendement pratique du produit final.
Q	Quantité de catalyseur utilisé.
NS	Nombre d'atomes de métal exposés à la surface
NT	Nombre total d'atomes de métal dans une quantité donnée de catalyseur.
qe	Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g)
qt	Quantité adsorbé au temps (mg/g)
k₁	Constante d'adsorption de pseudo premier ordre
S_A	Surface spécifique du matériau (m ² /g).
PZC	Point de charge zéro.
H(%)	Taux d'humidité.

PAF	Perte à feu.
W₁	Masse à l'état sec (g).
W₂	Masse après calcination (g).
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé.
θ	Angle de réflexion.
d	Distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.
n	L'ordre de réflexion.
Ads-H₂SO₄	Argile brute activée avec l'acide sulfurique.
Ads-HClO₄	Argile brute activée avec l'acide perchlorique.
Ads-HNO₃	Argile brute activée avec l'acide nitrique.
Mont-HS 3M 70	Argile brute activée à 70°C avec une solution d'acide sulfurique de concentration 3M.
Mont-HClO₃ 3M 70	Argile brute activée à 70°C avec une solution d'acide perchlorique de concentration 3M.
Mont –HN3M70	Argile brute activée à 70°C avec une solution d'acide nitrique de concentration 3M.
Mont-HS 3M 25	Argile brute activée à 25°C avec une solution d'acide sulfurique de concentration 3M.
Mont-HClO₃ 3M 25	Argile brute activée à 25°C avec une solution d'acide perchlorique de concentration 3M.
Mont-HN3M 25	Argile brute activée à 25°C avec une solution d'acide nitrique de concentration 3M.
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
Q_t	Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

k₁	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min ⁻¹).
k₂	Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)
k_d	k _d : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min ^{1/2})
t	Temps de contact (min).

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Différentes formes des particules argileuses.....	5
Figure I.2 : Couche tétraédrique.....	7
Figure I.3 : Couche octaédrique.....	8
Figure I.4 : Schéma du feuillet 1/1.....	8
Figure I.5 : Schéma du feuillet 2/1.....	8
Figure I.6 : Structure des minéraux argileux.....	9
Figure I.7 : Représentation générale de l'empilement des feuillets unitaires, de la distance basale et de l'inter feuillet dans une argile.....	10
Figure I.8 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	11
Figure I.9 : Les différents types d'espaces poreux.....	11
Figure I.10 : Texture des argiles.....	12
Figure I.11 : Structure Particulare de la Kaolinite.....	14
Figure I.12 : Structure Particulare de Montmorillonite.....	16
Figure I.13 : Modèle structurale l'illite.....	17
Figure I.14 : Structure Particulare de L'illite.....	17
Figure I.15 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des Argiles.....	18
Figure I.16 : Structure cristalline des chlorites.....	19
Figure 1.17 : Mesure de la CEC.....	22
Figure I.18 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Gouy-Chapman.....	23
Figure I.19 : Photographie au Microscope Electronique à Balayage du gonflement.....	24

Figure I.20 : Localisation de l'eau dans les particules argileuse.....	24
Figure I.21 : Méthodes de préparation des argiles pontées.....	27
Figure I.22 : Représentation de l'effet de l'activation acide.....	28
Figure I.23 : Etapes élémentaires d'une réaction catalytique.....	31
Figure I.24 : Schéma du mécanisme réactionnel.....	32
Figure I.25 : Diagramme de comparaison d'énergie potentielle d'une réaction catalytique hétérogène et une réaction non catalytique	34
Figure I.26 : Principales étapes de fabrication des catalyseurs solides.....	40
Figure I.27 : Schéma de la réaction d'estérification.....	40
Figure I.28 : Influence de la température.....	42
Figure I.29 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	45
Figure I.30 : Les différents types d'isothermes d'adsorption	48
Figure I.31 : Structure du bleu de méthylène.....	52
 Chapitre II	
Figure II.1 : Photo du site minier.....	60
Figure II.2 : Effet de la concentration de l'acide d'activation à T= 25°C et pour un temps d'activation égale à 6h: a) H ₂ SO ₄ ; b) HNO ₃ ; c) HClO ₄	68
Figure II.3 : Effet de la température d'activation, C ₀ = 3M et temps d'activation= 6heures : a) T = 25°C et b) T= 70°C.....	69
Figure II. 4 : Effet de la nature de la solution d'activation sur le processus d'activation à 25°C pour une concentration initiale des acides : a) : C ₀ = 1M ;b) : C ₀ = 2M et c) : C ₀ = 3M.....	71
Figure II.5 : Evolution de la granulométrie de l'argile brute	72
Figure II.6 : Conductivité de la bentonite brute.....	75
Figure II.7 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide nitrique.....	75

Figure II.8 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide perchlorique	76
Figure II.9 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide sulfurique	76
Figure II.10 : Spectre Infra-rouge de l'argile brute.....	78
Figure II.11 : Spectre infra-rouge des argiles modifiées par activation à l'acide sulfurique	79
Figure II.12 : Spectre infra-rouge des argiles modifiées par activation à l'acide nitrique.....	80
Figure II.13 : Spectre infra-rouge des catalyseurs préparés par activation à l'acide perchlorique.	81
Figure II.14 : Diffractogramme de l'argile brute et des argiles activées	82
Figure II.15 : ATG de l'argile brute.....	83
Figure II.16 : ATG des argiles activées avec l'acide nitrique à différentes concentrations : a) C= 1M ; b) C=2M ;c) C= 3M.	85
Figure II.17 : ATG des argiles activées avec l'acide sulfurique à différentes concentrations : a) C= 1M ; b) C= 2M ;c) C= 3M.....	87
Figure II.18 : ATG des argiles activées avec l'acide perchlorique à différentes concentrations : a) C= 1M ; b) C= 2M ;c) C= 3M.....	90

Chapitre III

Figure III.1 : Effet du Mont-HS3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.	97
Figure III.2 : Effet du Mont-HS3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools..	97
Figure III.3 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HS3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HS3M70.....	98
Figure III.4 : Effet du Mont-HN3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools	98

Figure III.5 : Effet du Mont-HN3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.	99
Figure III.6 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HN3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HN3M70.	99
Figure III.7 : Effet du Mont-HClO3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools	100
Figure III.8 : Effet du Mont-HClO3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.....	100
Figure III.9 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HClO3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HClO3M70.....	101
Figure III.10 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec méthanol en présence des catalyseurs activés à 25°C.	102
Figure III.11 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec méthanol en présence des catalyseurs activés à 70°C.	102
Figure III.12 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du méthanol avec différents catalyseurs.....	013
Figure III.13 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol en présence des catalyseurs activés à 25°C.	103
Figure III.14 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol en présence des catalyseurs activés à 70°C.	104
Figure III.15 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence de l'éthanol avec différents catalyseurs.....	104
Figure III.16 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le propanol-1 en présence des catalyseurs activés à 25°C.	105

Figure III.17 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le propanol-1 en présence des catalyseurs activés à 70°C.....	105
Figure III.18 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du propanol-1 avec différents catalyseurs.....	106
Figure III.19 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le butanol-1 en présence des catalyseurs activés à 25°C.....	106
Figure III.20 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le butanol-1 en présence des catalyseurs activés à 70°C.....	107
Figure III.21 : Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du butanol-1 avec différents catalyseurs.....	107
Figure III.22 : Effet de la classe de l'alcool sur l'estérification de l'acide acétique en présence du catalyseur Mont-HS3M70.....	108
Figure III.23 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique en présence d'un excès de tert-butanol.....	109
Figure III.24 : Effet de la masse du catalyseur sur le taux de conversion de l'acide acétique.....	110
Figure III.25 : Comparaison de l'évolution de la concentration de l'acide acétique en catalyse homogène et hétérogène.....	111
Figure III.26 : Comparaison des taux de conversions de l'acide acétique obtenus avec les catalyseurs : Mont-HS3M70 et H ₂ SO ₄ 3M.....	111

Chapitre IV

Figure IV.1 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO ₃	119
Figure IV.2 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO ₃	119
Figure IV.3 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄	120
Figure IV.4 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄	120
Figure IV.5 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄	121

Figure IV.6 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO ₄	121
Figure IV.7 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO ₃ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	122
Figure IV.8 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO ₃ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	123
Figure IV.9 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	123
Figure IV.10 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	124
Figure IV.11 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	124
Figure IV.12 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par Ads-HClO ₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.....	125
Figure IV.13 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO ₃ pour différents pH de la solution colorante.....	126
Figure IV.14 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO ₃ pour différents pH de la solution colorante.	126
Figure IV.15 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différents pH de la solution colorante.....	127
Figure IV.16 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différents pH de la solution colorante.	127
Figure IV.17 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄ pour différents pH de la solution colorante.	128
Figure IV.18 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO ₄ pour différents pH de la solution colorante.	128

Figure IV.19 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO ₃ pour différentes températures.	129
Figure IV.20 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO ₃ pour différentes températures.	129
Figure IV.21 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes températures.	130
Figure IV.22 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes températures.	130
Figure IV.23 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄ pour différents températures.	131
Figure IV.24 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO ₄ pour différentes températures.	131
Figure IV.25 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO ₃ pour différentes vitesses d'agitations.	132
Figure IV.26 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO ₃ pour différentes vitesses d'agitations.	132
Figure IV.27 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes vitesses d'agitations.	133
Figure IV.28 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄ pour différentes vitesses d'agitations.	133
Figure IV.29 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄ pour différentes vitesses d'agitations.	134
Figure IV.30 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO ₄ pour différentes vitesses d'agitations.	134
Figure IV.31 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads-HNO ₃	135

Figure IV.32 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads-HNO ₃	135
Figure IV.33 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads-H ₂ SO ₄	136
Figure IV.34 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads-H ₂ SO ₄	136
Figure IV.35 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads-HClO ₄	137
Figure IV.36 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads-HClO ₄	138
Figure IV.37 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par L'Ads-HNO ₃ en présence de l'eau de mer.	138
Figure IV.38 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par L'Ads-HNO ₃ en présence de l'eau de mer.	139
Figure IV.39 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H ₂ SO ₄ en présence de l'eau de mer.	139
Figure IV.40 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H ₂ SO ₄ en présence de l'eau de mer.....	140
Figure IV.41 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO ₄ en présence de l'eau de mer.	140
Figure IV.42 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO ₄ en présence de l'eau de mer.....	141
Figure IV.43 : Application du modèle pseudo-ordre 1 à l'adsorption du vert de Malachite.	142
Figure IV.44 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du vert de Malachite.	144
Figure IV.45 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du vert de Malachite.....	145
Figure IV.46 : Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du vert de Malachite. ...	147

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux	13
Tableau I.2 : Caractéristiques des argiles	17
Tableau I.3 : Caractéristique des minéraux.....	21
Tableau I.4 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.	25
Tableau I.5 : Différences entre les deux types d'adsorption.....	44
Tableau I.6 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	50

Chapitre II

Tableau II.1 : Valeurs des pH de l'argile brute et des argiles activées.....	72
Tableau II.2 : Acidité des argiles modifiées	73
Tableau II.3 : Surface spécifique de l'argile brute et des argiles activées.....	73
Tableau II.4 : Détermination du point de charge nulle de l'argile brute et des adsorbants.	74
Tableau II.5 : Humidités des différents adsorbants synthétisés.....	77
Tableau II.6 : Valeurs des pertes à feu	77

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite	117
Tableau IV.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour le VM	143
Tableau IV.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le vert de Malachite	144
Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le vert de Malachite. ..	146

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie verte ou « Green Chemistry » fournit un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques, elle a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Elle s'applique aussi bien à la préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques qu'à la recherche de solutions alternatives ou encore à l'amélioration d'approches déjà existantes. Ce concept récent a été rendu populaire auprès de la communauté scientifique par les chimistes américains [1, 2]. Douze recommandations préconisent la réduction, le recyclage ou l'élimination de substances dangereuses (inflammables, explosives.....) et ou nocives (cancérogènes, mutagènes.....) pour l'homme et l'environnement (destruction de la couche d'ozone.....) allant de ce fait bien au-delà du simple contrôle des produits pour minimiser l'exposition au danger.

Dans ce cadre, la recherche de matériaux spécifiques d'origine naturelle ayant diverses applications est devenue une nécessité. Les matériaux argileux peuvent être une solution alternative à cette problématique. Dans la nature, ils sont principalement des argiles cationiques (phyllosilicates). Les argiles cationiques sont très répandues dans la nature. En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants se rencontrent principalement dans la partie Nord-Ouest du pays [3]. Le matériau argileux qui provient du gisement de Maghnia (Tlemcen) est composé essentiellement de smectite [4, 5, 6]. Une smectite est une argile en feuillet (Phyllosilicate TOT) naturellement disséminée dans certains sols ou présente ponctuellement en grande quantité dans des bentonites. Ces roches argileuses, d'origine volcanique, constituent alors une ressource minérale. Les feuillets présentent des défauts qui leur confèrent une charge négative permanente. Afin de la compenser, ils s'entourent d'un cortège d'ions compensateurs qui conditionnent leurs capacités d'hydratation et d'association en suspension. La résistance et la complexité des liaisons ont un impact direct sur le comportement mécanique des suspensions formées. Le cortège d'ions compensateurs évolue en fonction de l'environnement chimique de la smectite et obéit à des lois de sélectivité. De part toutes ses propriétés physicochimiques l'argile est utilisée comme matière première dans les boues de forage et dans d'autres industries comme sable de fonderie, support décolorant des huiles végétales alimentaires, agent de clarification du vin, catalyseur de cracking et matériau de construction [7, 8, 9]. Aussi, présentant une capacité d'échange cationique relativement élevée et constituée de particules de l'ordre du micron, ce minéral présente une

grande surface utile de contact qui lui confère la faculté de fixer de nombreux cations ou molécules écologiquement indésirables [10, 11, 12, 13].

L'objectif de cette étude est la valorisation d'une argile algérienne type Bentonite, en l'utilisant comme base de synthèse de nouveaux matériaux.

Cette thèse rapporte en une première étape la voie de synthèse de matériaux à base d'argile et leurs caractérisations ; nous tentons l'activation chimique de la bentonite algérienne par trois acides minéraux : H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$. La deuxième étape du travail est consacrée à l'application des matériaux obtenus. Tout d'abord, comme catalyseurs de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec cinq alcools différents : Butanol-1, éthanol, méthanol, propanol-1 et tert-butanol, ensuite comme adsorbants appliqués à l'adsorption du vert de Malachite.

Dans ce contexte, ce manuscrit est divisé en quatre grands chapitres:

Chapitre I : concerne une synthèse bibliographique, qui contient quatre parties :

- ✓ La première partie est consacrée aux principales spécificités minéralogiques liées aux argiles et leurs potentialités de liaisons.
- ✓ La seconde partie concerne quelques rappels sur la catalyse et les catalyseurs.
- ✓ La troisième partie englobe des notions sur le phénomène d'adsorption,
- ✓ La quatrième partie porte sur la théorie des colorants

Chapitre II : Il est consacré à la préparation et caractérisation des argiles activées.

- ✓ La présentation de nos argiles et les méthodes d'analyses et de caractérisation physicochimique.
- ✓ Les protocoles opératoires utilisés pour la réalisation de ce travail sont détaillés.
- ✓ La préparation des argiles par activation acide effectuée dans le but d'améliorer leurs propriétés physicochimiques.

Chapitre III : Il est réservé à l'application des argiles activées à la catalyse hétérogène

Chapitre IV : Ce chapitre est consacré à l'application des argiles activées à l'adsorption d'un colorant cationique, une modélisation de la cinétique d'adsorption du vert de malachite est établie.

Références bibliographiques

- [1] P.T.Anastas et T.C.Willianson. Green chemistry ;frontieres in benign chemicals synthéses and processus. Oxford university press, 1999.
- [2] R.L.Lankey et P.T.Anastas. Advancing sustainability through green chemistry and engineering. ACS symposium series, 823, 2003.
- [3] Bakhti A, Derriche Z, Iddou A, Larid M. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European Journal of Soil Science*, 52, 683–692, 2001.
- [4] Khalef H, Bouras O, Perrichon V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, 8, 141-150, 1997.
- [5] Arbaoui F, Boucherit M. N. Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study. *Applied Clay Science*, 91–92, 6-11, 2014.
- [6] Renac C, Mexias A, Louni-Hacini A, Brouillet S, Cottin J-Y. Rhyolite petrogenesis and meteoric–hydrothermal alteration at the Maghnia volcanic massif, Northwest Algeria. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 1-18, 2014.
- [7] William P, Hettinger Jr. Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry. *Applied Clay Science*, 5:445-468, 1991.
- [8] Sabah E, Çınar M, Çelik M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100, 1661-1668, 2007.
- [9] Aghamelu O.P, Okogbue C.O. Characterization of some clays from Nigeria for their use in drilling mud. *Applied Clay Science*, 116–117, 158-166, 2015.
- [10] Mhamdi M, Elimame E, Trabelsi-Ayadi M. Adsorption of zinc by a Tunisian Smectite through a filtration membrane. *Industrial Crops and Products*, 47: 204-211, 2013.
- [11] Thiebault T, Guégan R, Boussafir M. Adsorption mechanisms of emerging micropollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453: 1-8, 2015.
- [12] Dagnelie Romain V.H., Rasamimanana S, Emilie T, Gregory L. Competitive Adsorption of Organic Molecules on Clay Rock. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 144-147, 2017.
- [13] Ngulube T, Gumbo J. R, Masindi V, Maity A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191:35-57, 2017.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Généralité sur les argiles :

I.1.1. Introduction :

Le terme argile se réfère en général à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm) [1], des poudres essentiellement, qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins. Elles se rapportent à des minéraux microporeux naturels composés de particules de texture très fine à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, ces particules sont souvent associées aux minéraux tels que le quartz, le feldspath...etc, et à l'échelle microscopique, les particules correspondent à des matériaux de structure en feuillet bidimensionnelle. [2]

La taille fine de ces particules et le caractère aplati de ces minéraux constitutifs, donne à l'argile une grande surface spécifique.

A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couramment les phyllosilicates, elle résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches ignées et métamorphiques [3]. Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des inter stratifiés, des illites, des chlorites dégradés et de la vermiculite. [3]

Une argile est dite montmorillonitique si dans sa composition le phyllosilicate montmorillonite est majoritaire par conséquent l'attribution du nom de l'argile est liée à la nature du phyllosilicate qu'elle contient.

Les argiles minérales sont les groupes minéraux sédimentaires. Elles font parties des alumino-silicates à structure feuilletée ou lamellaire entourés par l'oxygène et l'hydroxyle auquel s'ajoute parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium).

A partir de la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles, on distingue quatre niveaux d'organisation: minéraux argileuses ou phyllosilicates :

- les plans sont constitués par les atomes.
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- les feuillets correspondent à des combinaisons des couches.
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

Des définitions se sont ensuite succédées, ayant toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et, présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [4, 5].

Les argiles, des aluminosilicates plus ou moins hydratés, peuvent être classées en deux catégories:

- ✓ les argiles plastiques : elles sont tendres et très déformables ;
- ✓ les argiles raides : elles présentent un comportement plus fragile que ductile au-delà de la limite d'élasticité (présence des carbonates et du quartz).

Les argiles se présentent sous trois formes, figure (I.1).

- En flocons : qui sont caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ème de la longueur;
- En lattes : qui présentent une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20ème de la longueur;
- En aiguilles : qui ont deux dimensions dont la deuxième est beaucoup plus grande (assez rare).

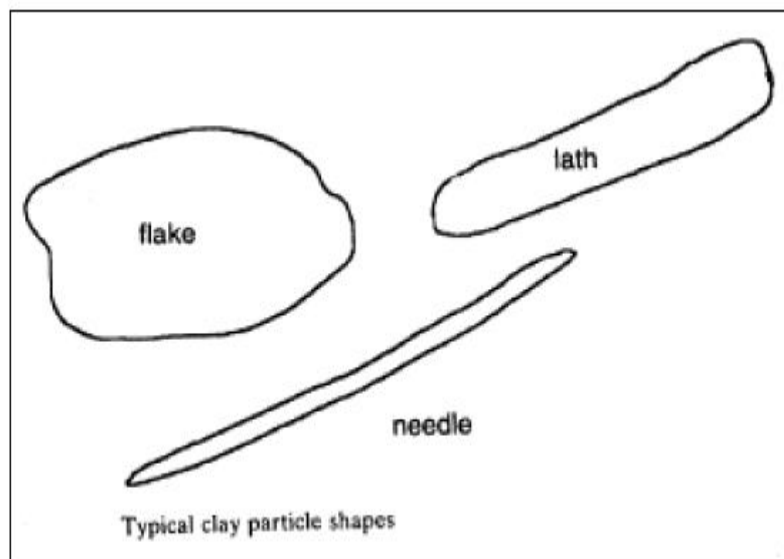


Figure I.1: Différentes formes des particules argileuses [6].

Les argiles présentent des propriétés physico-chimiques variées telles que le gonflement, l'adsorption, la capacité d'échanges des ions, les propriétés catalytiques, l'acidité de surface, la faible perméabilité, etc. Elles trouvent donc des applications extrêmement nombreuses : liant, céramique, décolorant, dépolluant (des eaux), stockage des déchets radioactifs, cosmétique, médicament, catalyse hétérogène, etc.

I.1.2. Composition des minéraux argileux :

L'argile est composé d'un mélange de minéraux naturels appelés «minéraux argileux » (quartz, feldspaths, oxyde de fer, oxyde titane, oxyde terreux et alcalinoterreux...etc.).

Dans une argile, les minéraux argileux à plus fortes teneurs sont :

- ✓ La silice (quartz, cristobalite, tridymite)
- ✓ Les oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite...).
- ✓ Les carbonates (dolomite, diobertite, sidérite, calcite, aragonite...).
- ✓ Les minéraux ferrifères (lépidocrocite, maghémite,...etc.). [7]

Ces minéraux argileux sont évolutifs et sont caractérisés par une certaine plasticité lorsqu'ils sont mouillés et par une dureté et une compacité lorsqu'ils sont secs ; la plasticité étant l'aptitude du minéral argileux à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. La connaissance de la composition chimique et de la structure minéralogique des argiles est nécessaire pour leur utilisation dans diverses branches industrielles et dans d'autres domaines où les roches argileuses représentent le principal terrain de fondation de la majorité des constructions et constituent le sous-sol des grandes surfaces agricoles et forestières. En même temps les minéraux argileux constituent un apport fondamental dans la préparation des fluides de forage écologiques.

La complexité chimique structurale des minéraux argileux nécessite l'utilisation de méthodes d'analyse de grande finesse, telles les spectroscopies de rayons X, la spectrométrie infrarouge, les analyses thermiques, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la microscopie électronique.

La corrélation des résultats de deux ou plusieurs méthodes d'analyse conduite à l'élimination des éventuelles erreurs dans l'interprétation de la caractérisation chimique minéralogique des argiles étudiées. Ce mode d'investigation s'impose aussi parce que les minéraux argileux représentent un groupe relativement homogène des phyllo silicates, caractérisé par des analogies structurales évidentes, qui leur confèrent des propriétés physiques et chimiques semblables, dépendantes de cette structure.

Les difficultés dans l'analyse des minéraux argileux sont liées au fait que, même si les minéraux argileux sont caractérisés par une occurrence particulièrement large dans l'écorce terrestre, ils n'apparaissent que très rarement à l'état pur, étant contaminés par les carbonates, les substances organiques, les oxydes et les hydroxydes. C'est pourquoi l'analyse chimique doit être comparée à l'analyse à rayons X ou avec l'analyse spectrale [7].

I.1.3. Structure et classification des minéraux argileux :

I.1.3.1. Structure des minéraux argileux :

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [8]. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- ✓ Couches
- ✓ Feuilletés
- ✓ Particules élémentaires
- ✓ Cristallites

a) Les couches d'éléments :

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure I.2) ou d'octaèdres (Figure I.3). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets (Figure I.2).

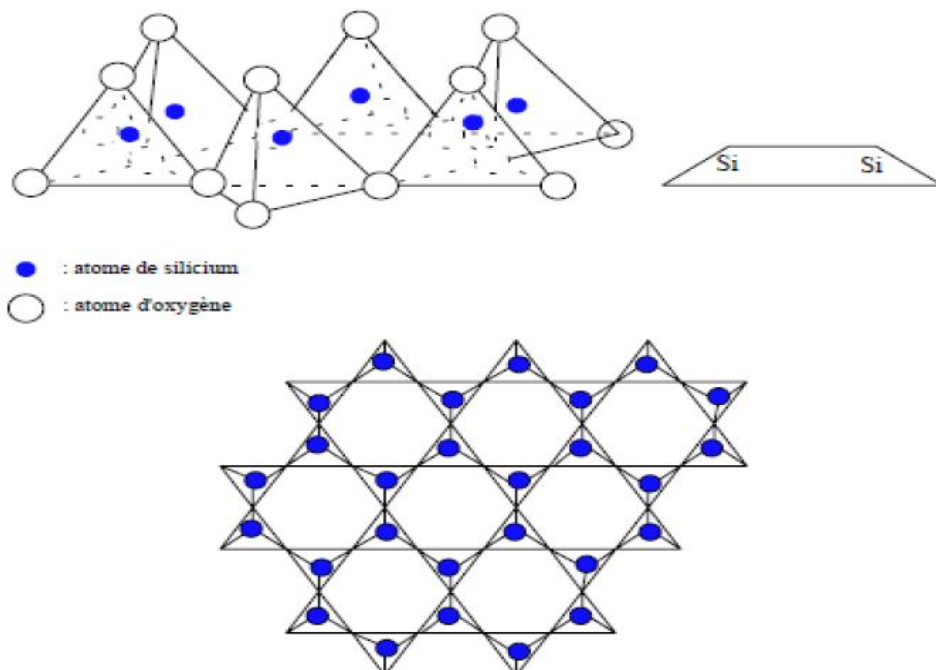


Figure I.2 : Couche tétraédrique.

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH (Figure I.3).

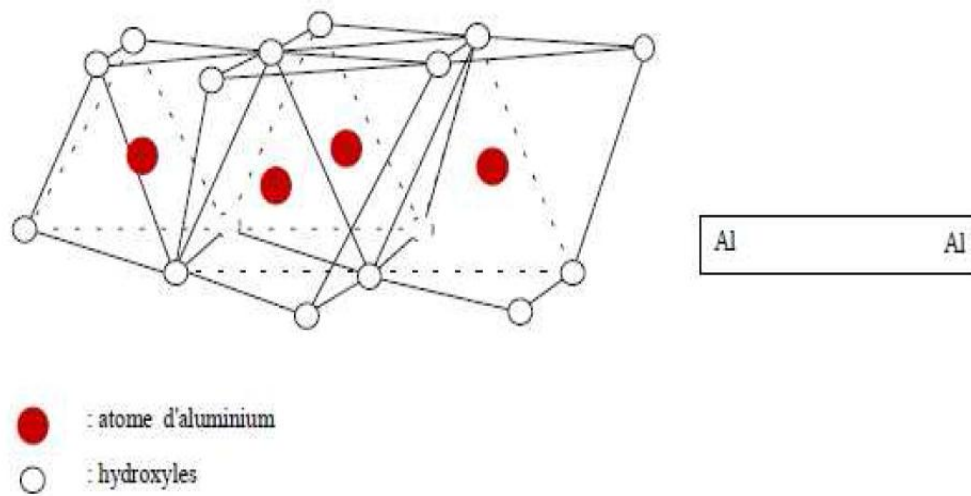


Figure I.3 : Couche octaédrique.

b) Les feuillets élémentaires :

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) de formes hexagonales irrégulières chargées négativement et d'un espace inter lamellaire contenant des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) compensateurs de charges.

- Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure.I.4) (Kaolinite).

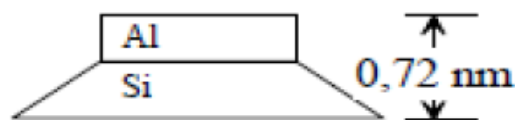


Figure I.4: Schéma du feuillet 1/1.

- Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure I.5). Illites, smectites, inter stratifiés, chlorite.

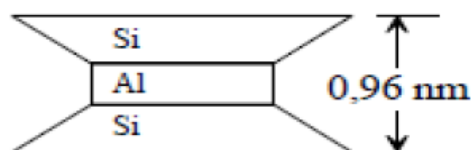


Figure I.5: Schéma du feuillet 2/1.

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [9]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet (Figure I.6). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire.

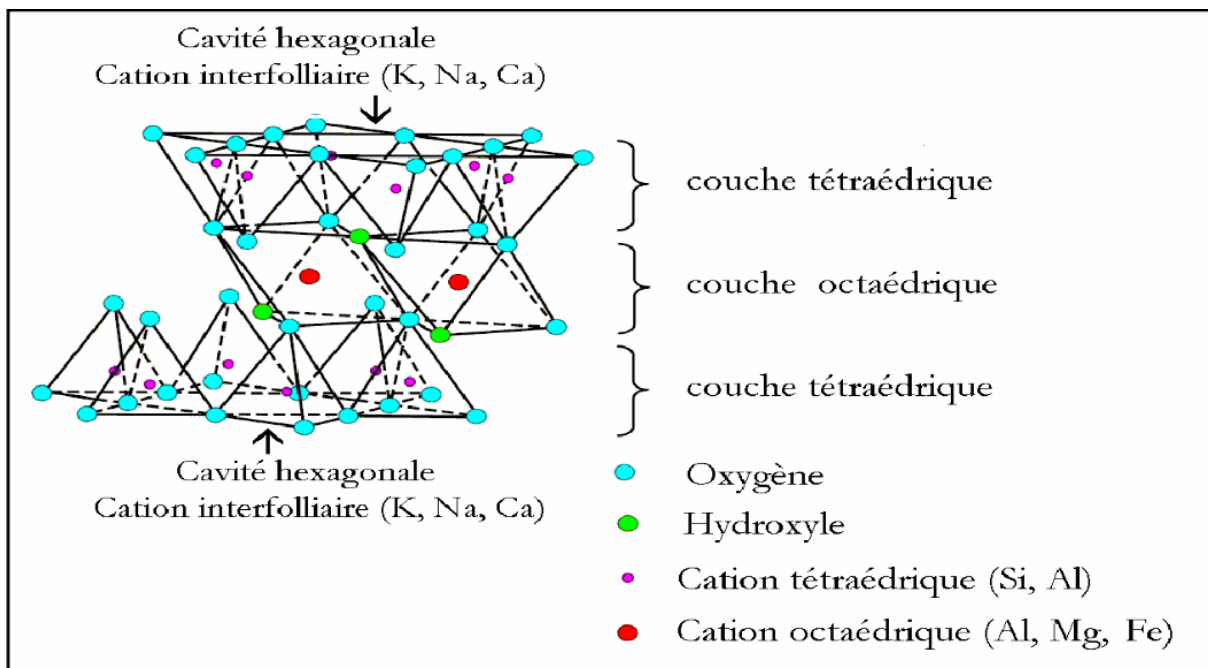


Figure I.6 : Structure des minéraux argileux.

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

L'ensemble (feuillets + espace inter foliaire) forme une unité structurale appelée l'entre couche. La distance basale ou équidistance notée d_{001} , représente la distance de l'entre-couche [9].

Pour le système hexagonale présent dans l'argile, la distance basale correspond à la distance inter réticulaire d_{hkl} associée aux plans d'indices de Miller $(hkl)=(001)$. La distance d_{001} , déterminée par DRX, est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun des cations. (Figure I.7)

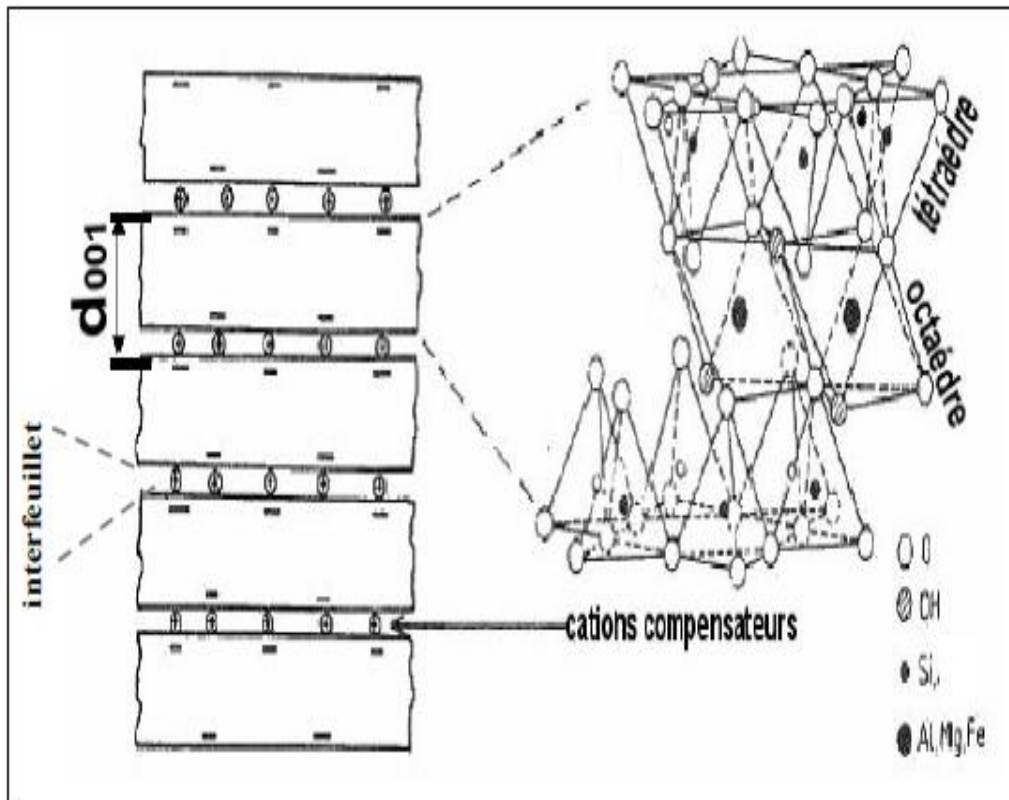


Figure I.7 : Représentation générale de l'empilement des feuillets unitaires, de la distance basale et de l'interfeuillett dans une argile.

c) Particules élémentaires :

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 peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: Empilement **ordonné**, empilement **semi-ordonné** (ou désordre translationnel) et empilement **désordonné** (ou désordre turbo statique) [10].

d) L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure I.7. Il s'agit d'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. Portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules. 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 [11]. On décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure I.7) et (Figure I.8).

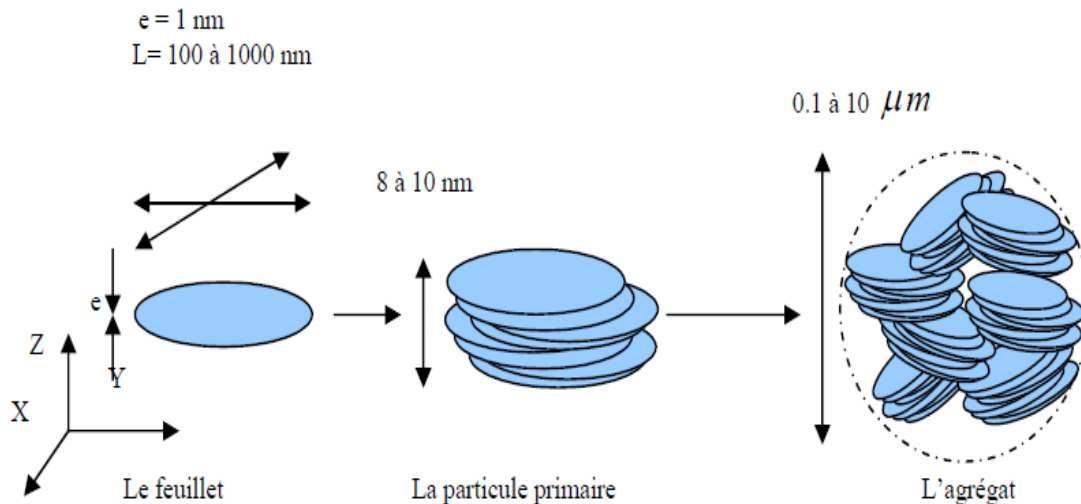


Figure I.8 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

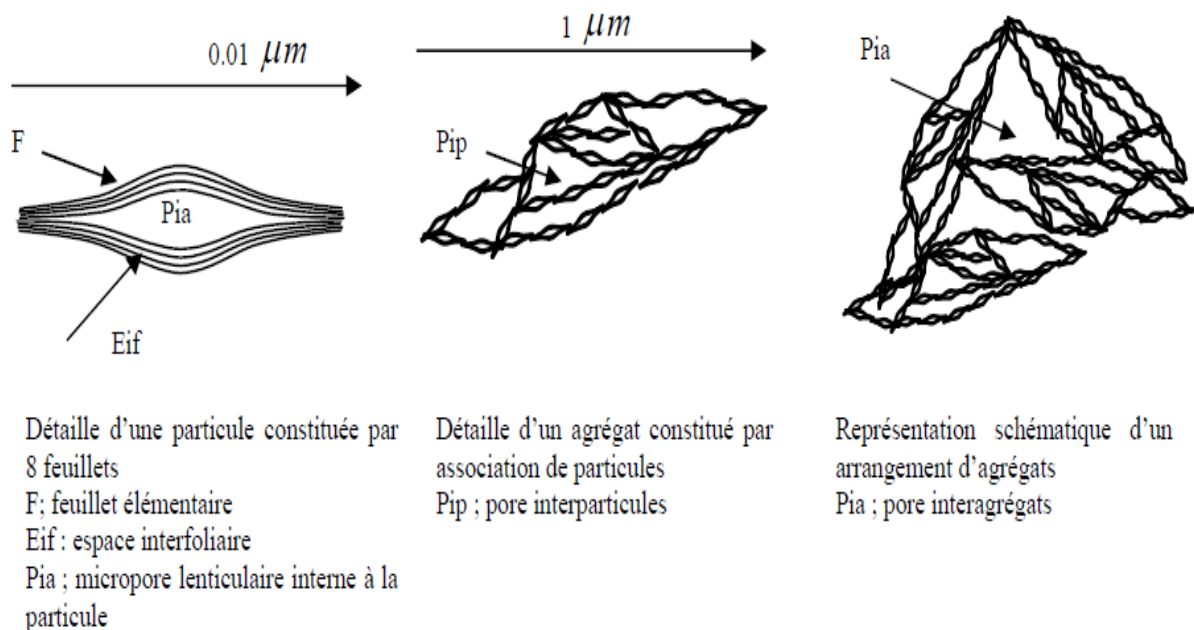


Figure I.9 : Les différents types d'espaces poreux [12].

- 1) L'espace inter foliaire sépare deux feuillets dans un empilement, il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.
- 2) L'espace inter particulaire séparant les particules argileuses qui forment les agrégats, il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace inter foliaire pour les argiles fortement compactées. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.
- 3) L'espace inter agrégats a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (Figure I.8). [12].

d) Texture

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. (Figure I.9).

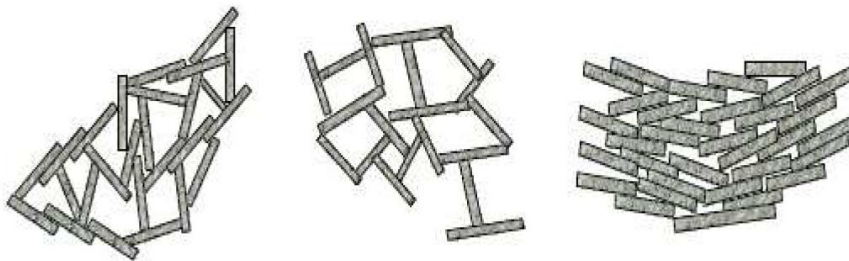


Figure I.10 : Texture des argiles.

I.1.3.2. Structure moléculaire microscopique :

Le feuillet élémentaire se compose d'un empilement de 2 ou 3 unités de base. Les liens covalents et les liaisons ioniques assurent l'assemblage des feuillets élémentaires. Les forces de liaison entre feuillets sont principalement :

- Les forces d'attraction moléculaires qui sont des liaisons faibles.
- Les liaisons hydrogène qui apparaissent avec des atomes fortement électronégatifs, comme l'oxygène.
- Les substitutions isomorphes qui consistent en le remplacement de certains cations constitutifs du réseau cristallin par d'autres de moindre valence. Ce dernier phénomène crée

des déficits de charge qui affaiblissent les forces ioniques de liaison entre les feuillets (remplacement d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans la couche octaédrique d'aluminium.

- Les particules sont donc soumises à un ensemble de forces d'attraction et de répulsion qui varient avec la teneur en eau et dépendent des substitutions isomorphes. Malgré la simplicité apparente de la structure des argiles, on en compte un grand nombre d'espèces, qui se distinguent par les défauts liés aux substitutions isomorphes au moment de la formation. Trois types d'argile sont couramment rencontrés : la Kaolinite, l'illite et la Montmorillonite. [10]

I.1.3.3. Classification des minéraux argileux :

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les siliciums Si^{4+} sont partiellement substitués par les aluminiums Al^{3+} les magnésiums Mg^{2+} .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux. [13]

Groupe de minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculites Muscovite Biotite	↑ H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches T-O-T T-O-T
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T-</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T-</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T-</div> </div>

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes.

I.1.3.3.1. La kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$) :

La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15\ \mu\text{m}$), la kaolinite est de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse et plastique. De formule de base : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice avec deux couches dans le feuillet élémentaire ; une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3). Entre différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles. OH^- de l'octaèdre, et celui contenant les ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre. Dans ce cas, les liaisons interfolier résultent de l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van Der Waals, ce qui se traduit par un lien assez fort. Ainsi une particule de kaolinite sera constituée, par exemple, de quelques centaines de feuillets et pourra avoir une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Ces particules sont stables et leur structure élémentaire n'est pas affectée par la présence d'eau. Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement et le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. (Figure I.10).

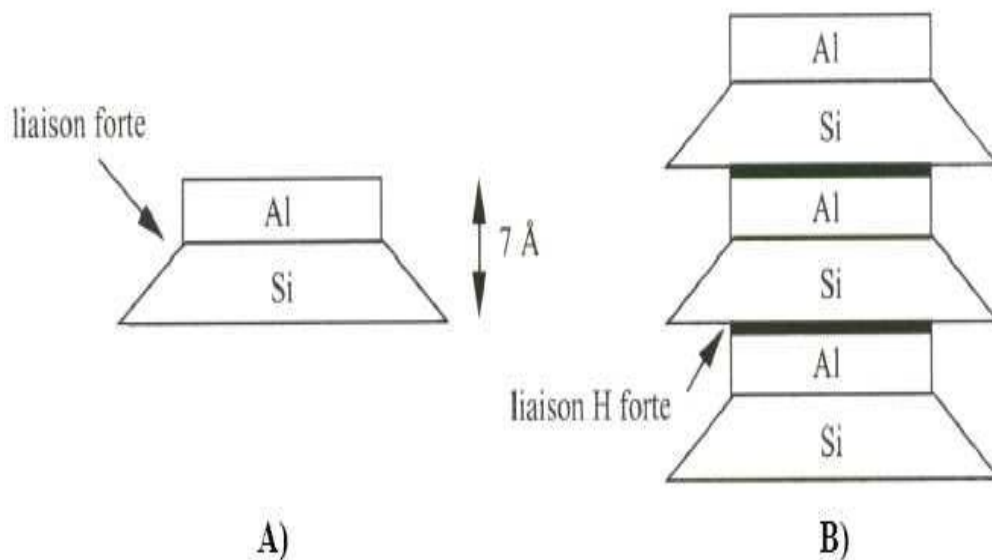


Figure I.11 : Structure Particulière de la Kaolinite.

I.1.3.3.2. Les montmorillonites (2/1, d=10Å):

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $(\text{OH})_4 \text{Si}_8 (\text{Al}^{3+}_{10/3}, \text{Mg}^{2+}_{2/3}) \text{O}_{20}, n \text{H}_2\text{O}$ (6), plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où les ions Al^{3+} sont remplacé par les Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C. [14]

L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. L'eau adsorbée qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faible quantité et peut être éliminée après chauffage à 80- 90 °C. L'eau qui est associée à la structure géométrique autour d'un cation se trouve entre les feuillets de la smectite et peut être éliminée après chauffage entre 100 et 200°C. L'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets est fortement liée à la structure et une température de plus de 500 °C est nécessaire pour l'éliminer. [15]

L'argile la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...) et 75% de sa composition est de la montmorillonite cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite. Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'Illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Un ion Al^{3+} est remplacé par un ion Mg^{2+} dans les couches d'alumine (Figure I.10). Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celles des ions calcium. C'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande C.E.C. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement. L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut-être très faible puisque, contrairement à autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. La montmorillonite fait partie de la famille plus générale des smectites définies comme argiles gonflantes.

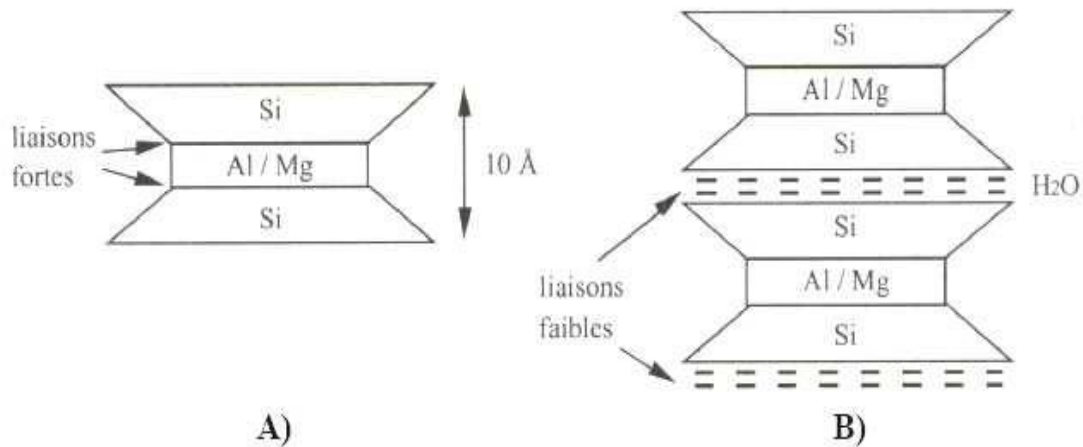


Figure I.12 : Structure Particulière de Montmorillonite. [15]

I.1.3.3.3. Les illites (2/1, $d=10\text{Å}$):

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches de formule $(\mathbf{K}, \mathbf{H}_2\mathbf{O})_2 \mathbf{Si}_8 (\mathbf{Al}, \mathbf{Fe}, \mathbf{Mg})_{4,6} \mathbf{O}_{20} (\mathbf{OH})_4$ [16]; au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al (OH)₆ octaédrique se trouve une couche de SiO₄ tétraédrique.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

Il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al) (Figure I.12). Des cations (K⁺) sont adsorbés dans l'espace inter foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence [16]. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement voire pas échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces inter foliaires. La particule d'illite comportera, par exemple, une dizaine de feuillets et pourra avoir une épaisseur de quelques centièmes de micromètres. L'espace créé à l'intérieur du feuillet de silice est occupé par un ion K⁺ qui, par sa présence, induit un lien fort entre les couches [11]. (Figure I.13).

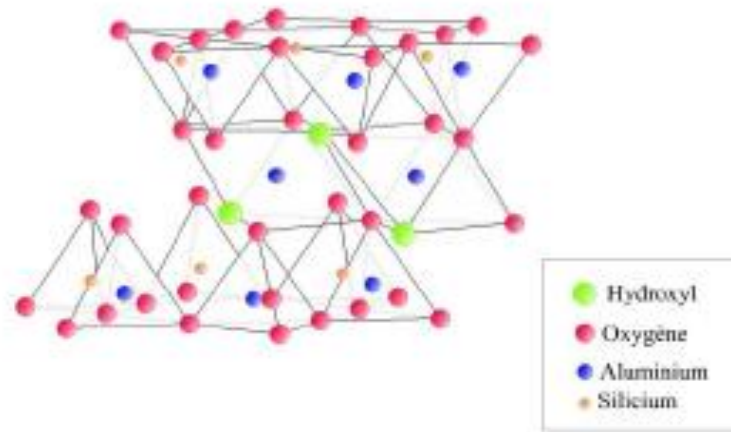


Figure I.13: Modèle structurelle l'Illite [16]

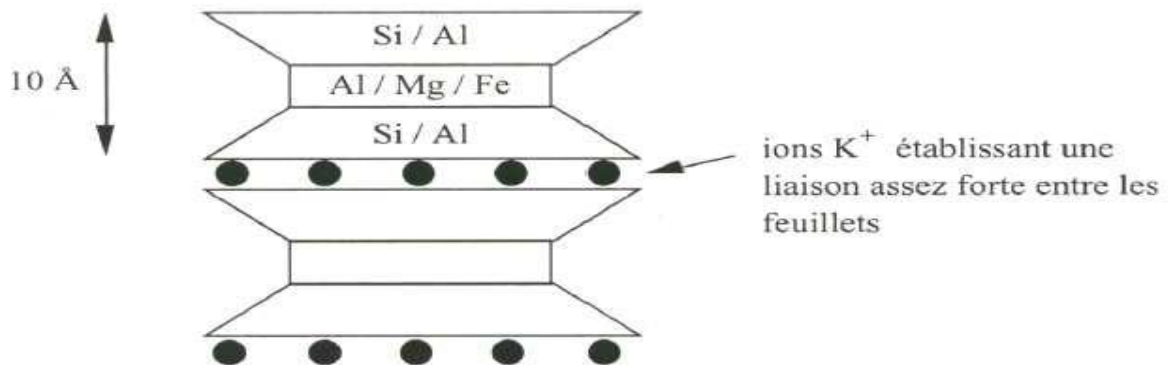


Figure I.14 : Structure Particulare de L'Illite

La forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles l'argile est soumise, [17]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Caractéristiques des argiles [11].

Nom	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (μm)	Epaisseur d'une particule (μm)	Surface spécifique en m^2/g	C.E.C en $\text{meq}/100\text{g}$
Kaolinite	100-200	0.1- 4	1-10	10-200	3-15
Illite	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	1	0.1	0.001	700.840	80-150

L'organisation de la microstructure des argiles (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération la figure I.14 représente l'image microscopique des différentes structures argileuses.

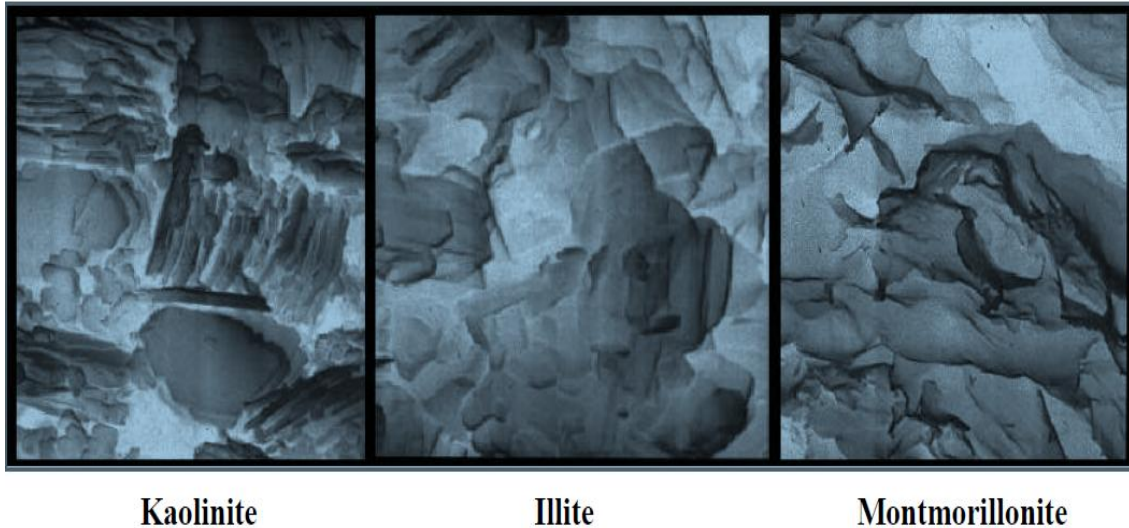


Figure I.15 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des Argiles. [17]

I.1.3.3.4. Les chlorites (2/1/1, $d= 14 \text{ \AA}$) :

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. [18]

Les chlorites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2 :1 :1. Leur structure se compose d'un feuillet 2:1 entre lequel s'insère un feuillet de brucite. Les chlorites peuvent être présents en quantité non négligeable dans la fraction fine de sols peu évolués. [13]

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 \AA . Les chlorites sont stables à haute température (Figure I.15).

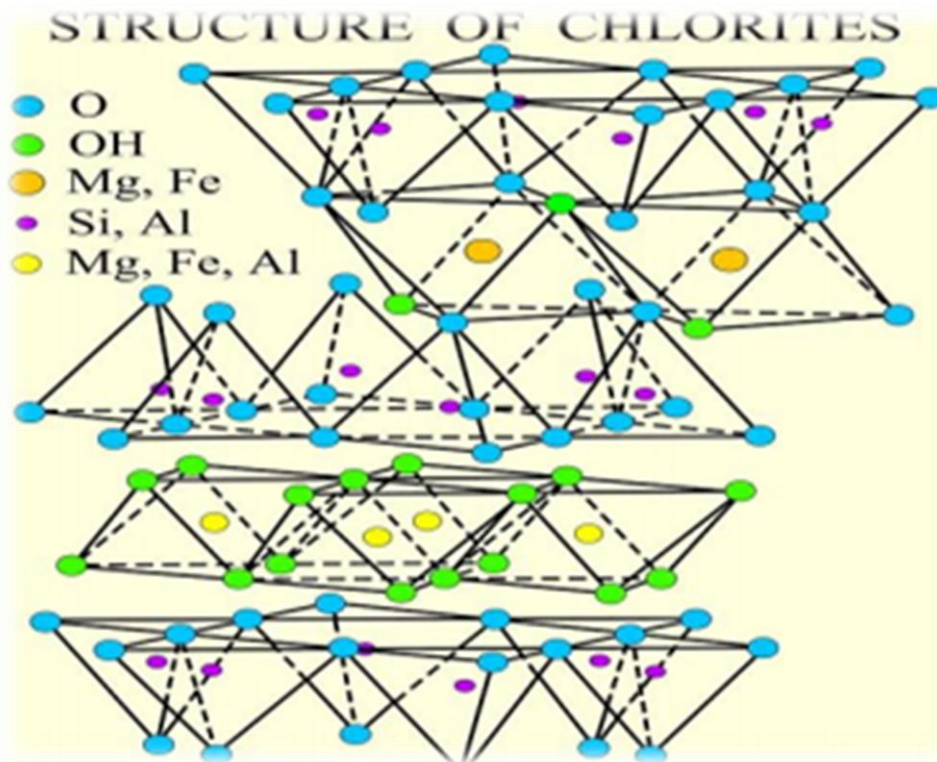


Figure I.16 : Structure cristalline des chlorites. [19]

I.1.3.3.5. La bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi 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). [20]

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes. [21]

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. [22]

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (O_{10}, H_2O) (C_{ex}, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (H_2O)_n$ avec :

X : charge du feuillet

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) = Ca^+ , Na^+ , Mg^+

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, surface spécifique...). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. [23]

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

a) Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption. [24]

b) Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation. [25]

I.1.4. Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.1.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Des études menées sur les smectites indiquent que celle-ci portent une charge négative à leur surface [26], neutralisée par des cations dits « compensateurs ». La principale origine de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de même taille mais de charge inférieure Mg^{+2} ou Fe^{+2} .

D'autres facteurs interviennent également dans la formation de cette charge c'est-à-dire certaines imperfections au sein du réseau cristallin telles que la présence de liaisons rompues en bordure des particules ou celle d'hydroxyles structuraux en surface (par exemple les groupes silanol ou aluminol des feuillets).

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. Les faibles liaisons ioniques créées entre les cations compensateurs et les feuillets les rendent réversiblement échangeables. [27]

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux. [28]

- La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [28]. 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'introduisent 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. Langmuir [16] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

- La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes [29]. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, 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 possible.

Tableau I.3 : Caractéristique des minéraux [29].

Types de solides	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a

comme conséquence une grande insuffisance ionique. La CEC est fonction de pH elle est généralement donnée pour un pH neutre [30]. Le principe de la mesure est illustré à la Figure I.16

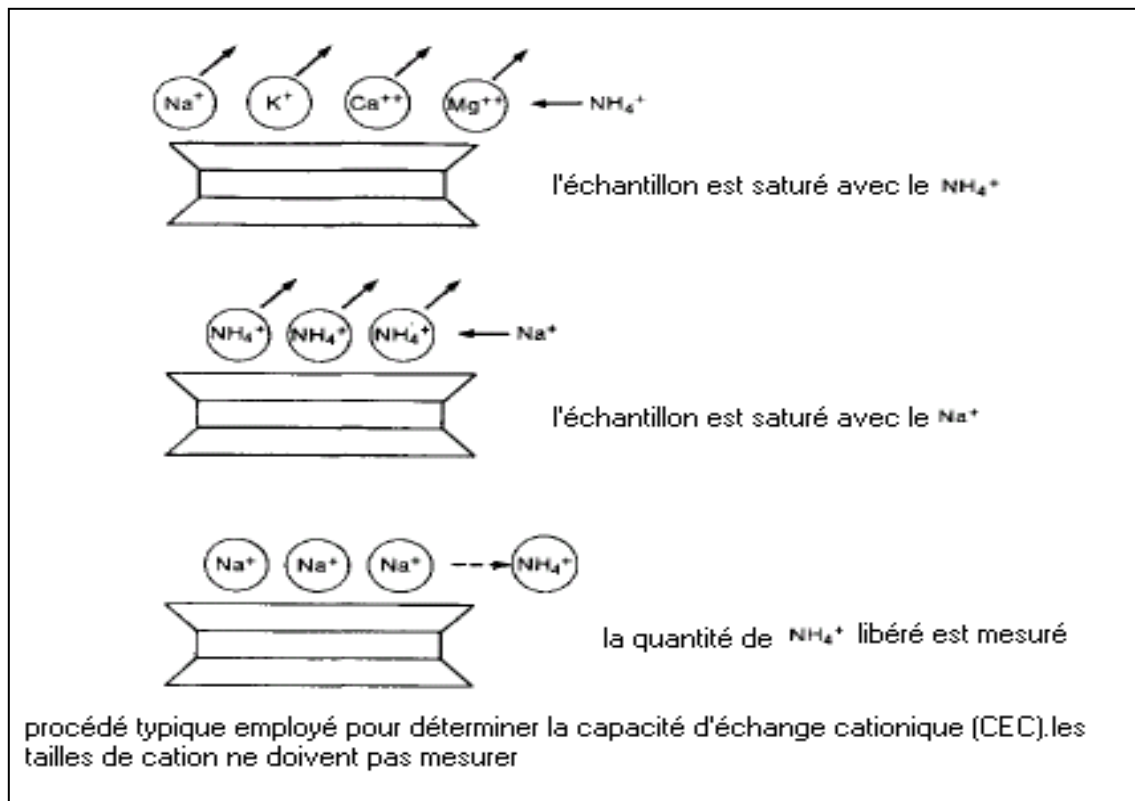


Figure I.17 : Mesure de la CEC

Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation, on mesure ensuite la quantité de cations libérés.

I.1.4.2. Propriétés colloïdales :

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [30]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ions O^{2-} et OH^- fortement liées, autour des quels gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système (H^+ et cations échangeables) [31]. Les grains ainsi chargés négativement vont attirer les cations de la solution à la surface des particules argileuses pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles. Un gradient va s'établir et les cations vont avoir tendance à diffuser vers la solution, on atteint une situation d'équilibre dans laquelle il existe une zone

limitée mais diffuse dans laquelle la concentration en cation diminue avec la distance jusqu'à ce que la concentration égale celle de la solution. Deux couches s'individualisent : (1) une couche négative à la surface des argiles, (2) une couche positive juste à côté (d'où la notion de "double couche").

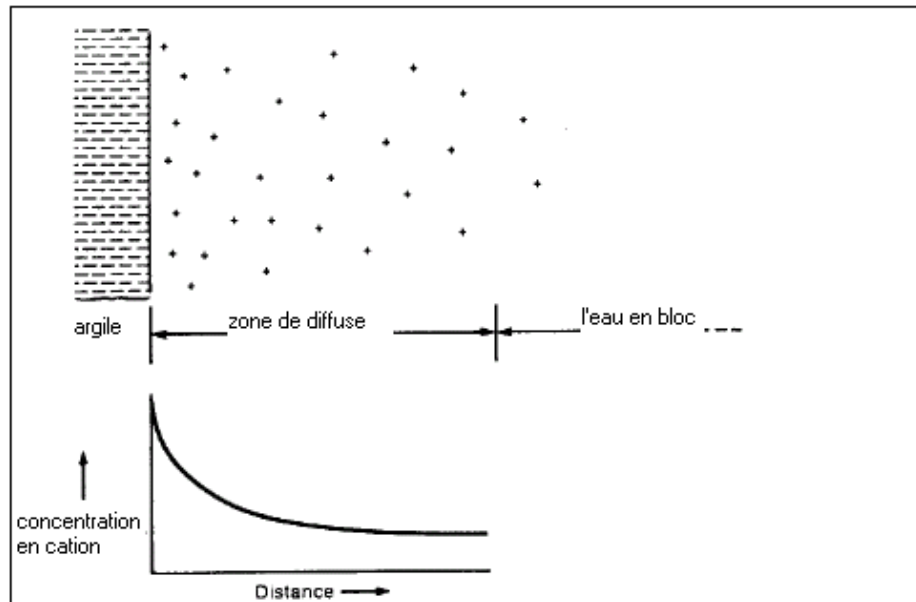


Figure I.18 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Gouy- Chapman. [26]

I.1.4.3. Gonflement :

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de gonflement d'une argile de nature et de densité de charge données dépendent fortement de la nature de contre-ion.

Les minéraux argileux ont une structure ionique telle qu'ils interagissent fortement avec les molécules polaires de l'eau. A cet effet, plusieurs interprétations relatives au gonflement des argiles expansives sont postulées.

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [32].

- ✓ Gonflement inter foliaire.
- ✓ Gonflement inter particulaire.

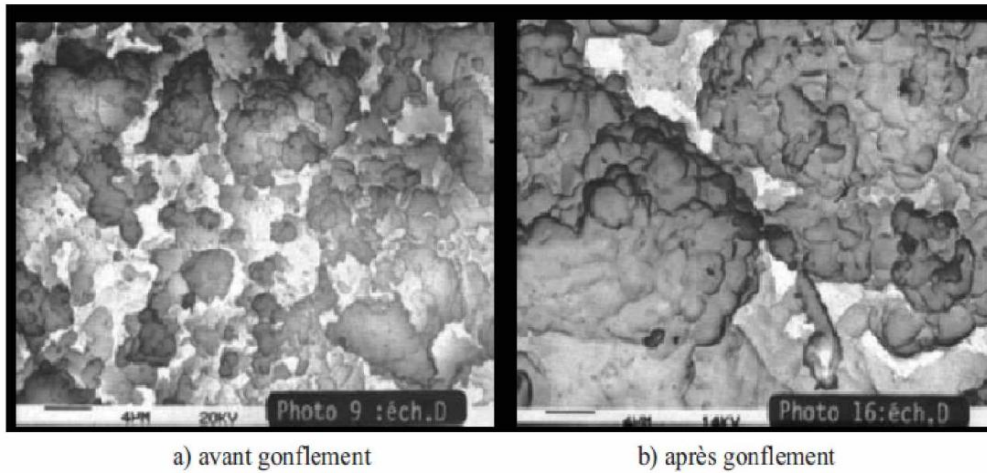


Figure I.19 : Photographie au Microscope Electronique à Balayage du gonflement [33].

Le gonflement interparticulaire se produit entre les particules argileuses. L'eau, en contact de ces particules, affaiblit les forces de liaison existantes. L'adduction supplémentaire d'eau au sein du milieu particulaire provoque une sorte d'immersion pour laquelle les particules argileuses baignent dans l'eau. L'augmentation de volume par écartement des plaquettes et groupes de plaquettes est nommée gonflement interparticulaire. Ce type de gonflement, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles à des degrés différents. L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés. [34]

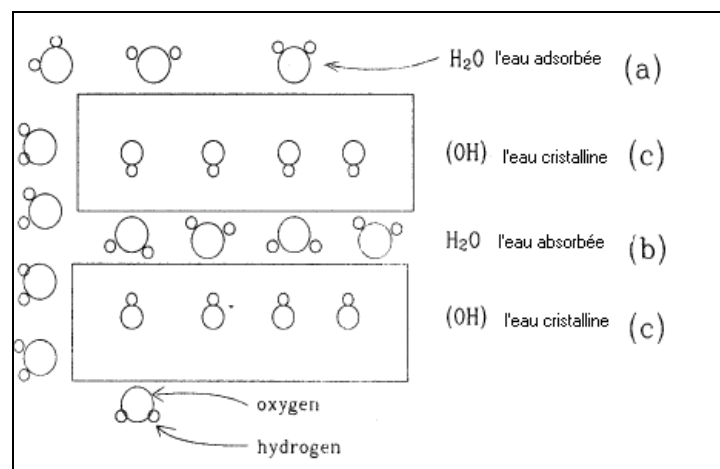


Figure I.20 : Localisation de l'eau dans les particules argileuse. [34]

Le degré d'hydratation des argiles dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cs^{+} < NH_4^{+} < Rb^{+} < K^{+} < Na^{+} < Li^{+}$.

I.1.4.4. Surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre d'argile est la surface développée par l'ensemble des grains. Elle comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace inter foliaire. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile (Tableau I.4).

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. Elle constitue un indicateur de sa susceptibilité au phénomène de retrait-gonflement, et par conséquent il s'agit d'un paramètre important pour le choix des voies de valorisation. [35]

Tableau I.4 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.

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

Les méthodes les plus couramment utilisées, pour la détermination de la surface spécifique d'une argile, reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation. La surface spécifique d'un phyllosilicate peut alors être déterminée via la détermination de la quantité de réactif introduit. Néanmoins, la

détermination de la surface spécifique réclame l'utilisation d'un réactif capable de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral étudié afin de recouvrir la surface spécifique. [36]

I.1.5. Amélioration des argiles :

Les propriétés des argiles cités précédemment jouent un rôle très important quant à leur application, des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline.

La permutation des cations échangeables, l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'élargir leur domaine d'emploi.

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers. [37]

I.1.5.1. Intercalation des argiles :

Les argiles peuvent être intercalées par des composés organiques, des oxydes métalliques et par une mixture de composés organiques et inorganiques. Barrer [38] a introduit dans l'espace interfoliaire de l'argile des ions alkylammoniums. D'autres bentonites ont été intercalées par des ions organiques, tels que les ions alkylimidazolium et tétra alkylphosphonium issus des liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C. [39]

D'autres laboratoires ont accordé un intérêt aux argiles à piliers d'oxydes métalliques, ces derniers ont montré des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. [40]

D'autres chercheurs se sont intéressés à l'intercalation mixte des argiles, qui s'effectue d'abord par l'insertion d'un composé inorganique entre les feuillets de l'argile suivie par l'adsorption d'un composé organique [41], comme c'est le cas de la montmorillonite intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption du dodécylammonium, cette intercalation mixte a fait passer la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis du p-chlorophénol de 10,6 mg.g⁻¹ à 176 mg.g⁻¹. [42]

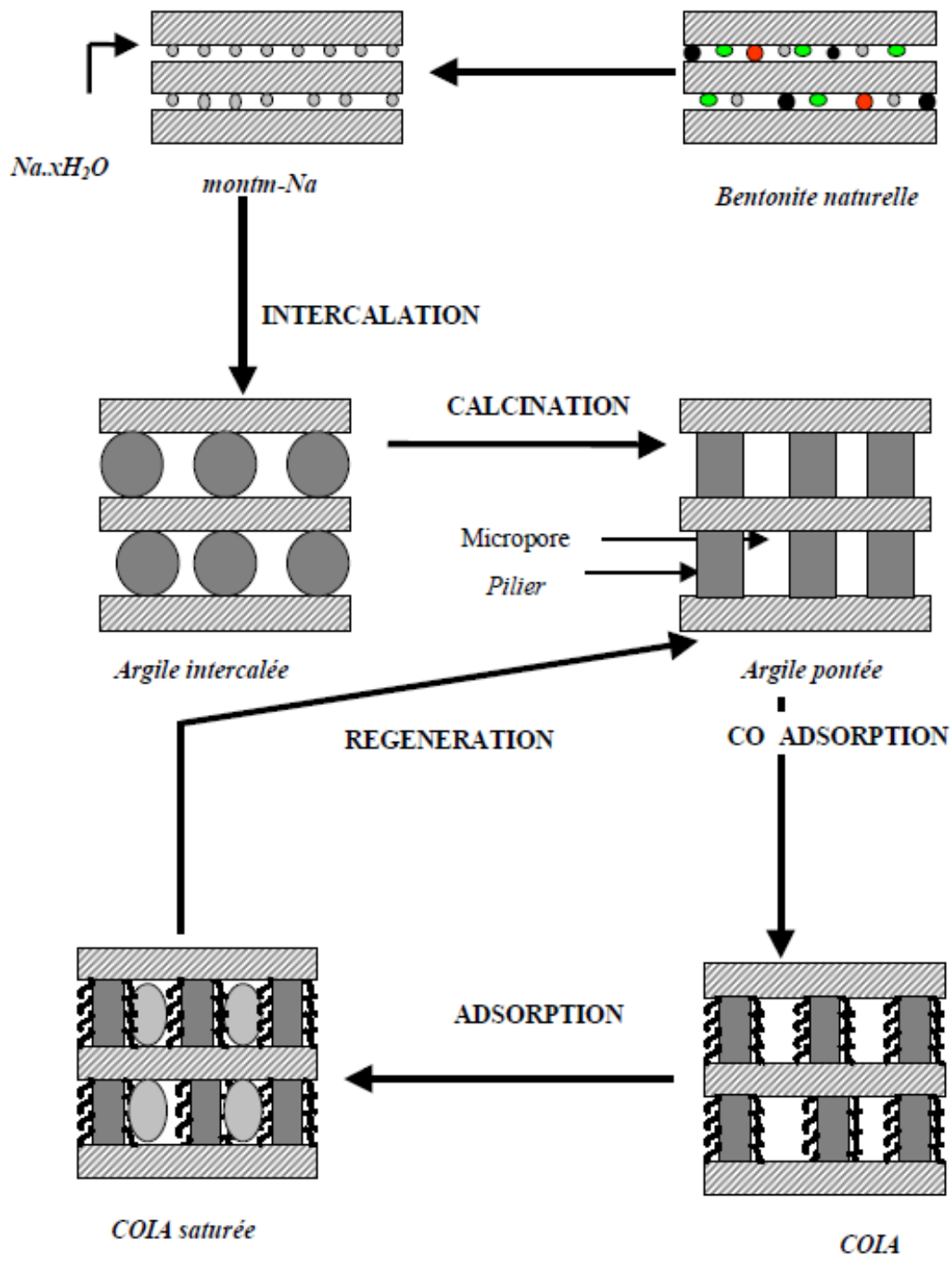


Figure I.21 : Méthodes de préparation des argiles pontées. [42]

I.1.5.2. Activation des argiles :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique).

I.1.5.2.1. Activation acide des argiles :

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [43]. L'activation avec l'acide fait augmenter la surface spécifique de l'argile de 40m²g⁻¹ à 500m²g⁻¹ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique.[44]

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure I.20). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al³⁺ et de H⁺. [45]

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

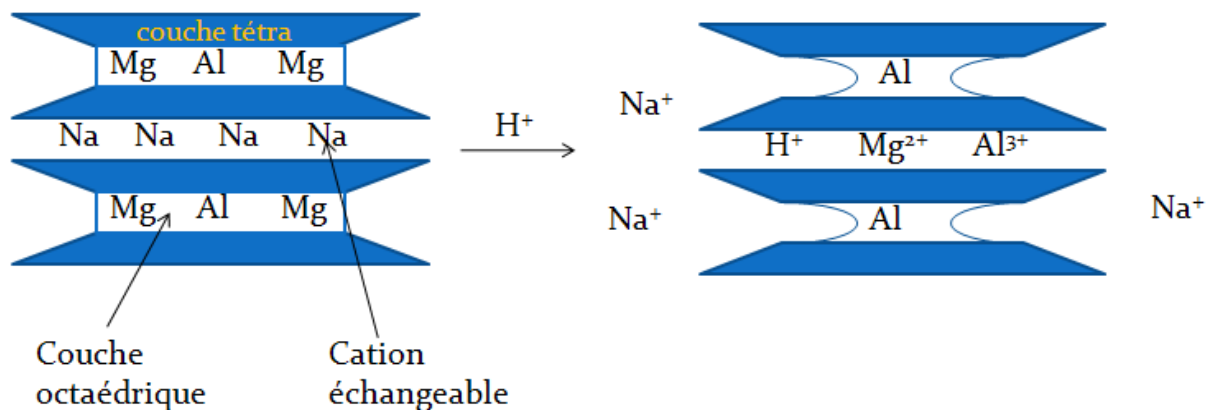


Figure I.22 : Représentation de l'effet de l'activation acide. [45]

Des travaux de recherche qui portent sur le traitement de la montmorillonite par H₂SO₄ avec, différentes concentrations, ont montré que la destruction de la couche octaédrique se fait à faible concentration. Pour plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire. [46]

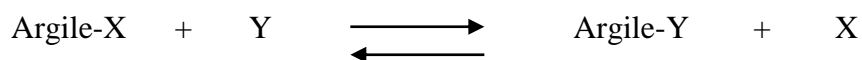
I.1.5.2.2. Activation thermique :

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelque centaines de degrés pour un certain temps [47, 48, 49].

Ce traitement est limité par la résistance des matériaux aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile (Collapse des feuillets et destruction de la structure) [50, 51]. Le traitement thermique provoque quelque modification dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ tandis que le départ de l'eau constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées, dans le domaine 220 à 350°C [47,48], cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique. [49]

I.1.5.4.3. Activation alcaline :

L'activation alcaline est la réaction de l'argile avec une solution saline d'alcalins (sodium ou potassium).



X : Cation échangeable ;

Y : Na⁺ ou K⁺.

I.2. Catalyse et catalyseurs :

La catalyse est l'inter discipline la plus importante dans l'industrie chimique moderne. Plus de 85 % des produits chimiques d'aujourd'hui sont fabriqués en utilisant un processus catalytiques. Cependant, la catalyse n'est pas limitée à l'industrie chimique [52], car la question qui doit être posé est ; Que serait notre monde sans la catalyse ? Que cette question soit examinée sous l'angle de la vie ou sous celui de notre société moderne, les réponses sont identiques.

La catalyse est un terme inventé par Baron J.J. Berzelius en 1835 pour décrire la propriété des substances qui facilitent des réactions chimiques sans être consommées dans ces dernières [53]. Selon la définition précédente, la catalyse désigne l'ensemble des effets chimiques produits par les catalyseurs. La catalyse constitue un grand enjeu industriel, protégé par de nombreux brevets. De façon pragmatique, les industries ont donné la priorité à l'amélioration des procédés de catalyse par tâtonnements, de préférence à des recherches fondamentales poussées pour en comprendre le fonctionnement.[54]

I.2.1. Définition de la catalyse :

La catalyse peut être définie comme étant la production d'une réaction chimique ou l'accélération de son processus par une substance qui ne subit pas de modification. Cette substance, le catalyseur, peut être aussi bien un solide qu'un liquide ou un gaz, une espèce chimique simple ou composée ; il peut être moléculaire, ionique ou métallique.

La catalyse est l'art et la science de contrôler les réactions chimiques, c'est à dire de les orienter dans une certaine direction et de les accélérer. Il n'y a pas de miracles en chimie: certaines transformations sont définitivement impossibles. La catalyse permet de choisir, d'ouvrir certaines voies et d'en fermer d'autres. C'est aussi un domaine de recherche très actif, qui permet de plonger dans l'intimité des molécules en élucidant les mécanismes de leurs transformations. Plusieurs prix Nobel ont été accordés ces dernières années à des recherches sur la catalyse. [55]

Le terme catalyse dans son aspect générale laisse place à deux définition précises liées directement à la nature des substances intervenant avec celle des réactifs, nous énonçons la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Le catalyseur est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, Il n'est pas consommé et est restitué en fin de la réaction, Ainsi, dans le cas fréquemment rencontré dans l'industrie où la réaction se déroule au contact d'un catalyseur solide, ce dernier serait utilisé indéfiniment s'il n'était pas empoisonné par des impuretés présentes parmi les réactifs.

Les catalyseurs ont plusieurs modes d'action : ils accélèrent la vitesse de fabrication ou diminuent la quantité d'énergie requise pour la réaction chimique, ce qui permet d'abaisser la température de réaction, et plus généralement de diminuer les coûts de production. On distingue plusieurs réactions de catalyse, les catalyses acido-basiques, très courantes ; les catalyses homogènes, qui se produisent dans des solutions dans lesquelles les catalyseurs sont des complexes organo-métalliques ; les catalyses hétérogènes, dans lesquelles les réactions se font à l'interface de deux états (solide/ liquide ou gaz).

I.2.2. Catalyse hétérogène :

La catalyse hétérogène a commencé à jouer un rôle majeur dans l'industrie chimique à partir du début du 20ème siècle, de nos jours elle domine l'industrie pétrochimique [56].

Dans cette catalyse, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits [57].

Un catalyseur est une substance qui permet l'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique. Il fait ainsi en formant des liens avec les molécules réactifs leurs permettant le passage à l'état de produit. Les réactions catalysées ont une énergie libre négative, le catalyseur accélère donc l'établissement d'un équilibre, qui sans lui se fait à une vitesse lente.

Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus de catalyseur, pendant longtemps la théorie du composé intermédiaire a été confrontée à celle de l'adsorption.

Pour VANT HOFF l'accélération des réactions seraient due à l'accroissement de la concentration locale des réactifs adsorbés sur le catalyseur, cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Les théories vraisemblables de TAYLOR admettent que les centres actifs sont les zones d'irrégularité cristalline [57]. Pour BALANDIN, les centres actifs se situeraient sur les zones régulières. [58]

La théorie électronique de la catalyse est venue mettre un point final à toutes ces hypothèses, cette théorie est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des électrons des couches externes, électrons que l'on rend responsable des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface catalytique.

L'écriture de la réaction catalytique comme événement cyclique dans lequel le catalyseur participe et il est récupéré à sa grille d'origine à la fin du cycle. Considérons la réaction catalytique entre deux molécules A et B pour donner le produit P (Figure I.21). Le cycle commence par la liaison des molécules A et B au catalyseur. A et B réagissent alors dans ce complexe pour donner un produit P, qui est également lié au catalyseur. Dans l'étape finale, P se sépare du catalyseur, de ce fait partant le cycle de réaction dans son état original.

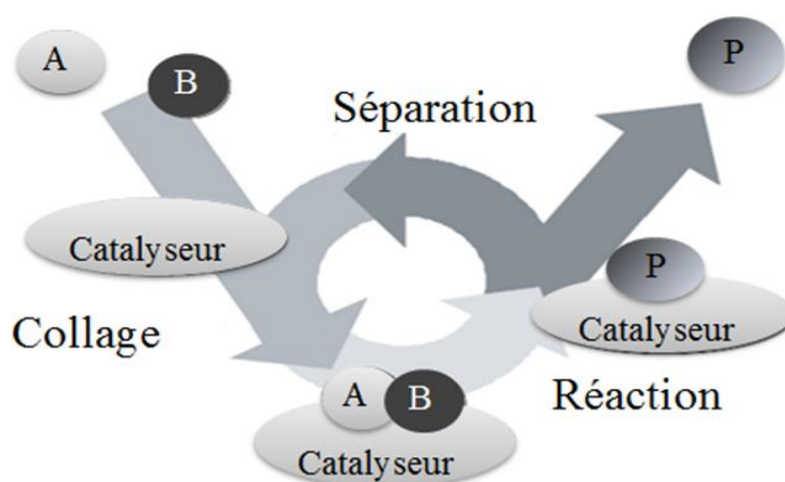


Figure I.23: Etapes élémentaires d'une réaction catalytique. [57]

I.2.3. Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène :

Pour pouvoir comprendre le mode d'action de la catalyse, il est nécessaire d'expliquer le mécanisme élémentaire électronique qui se situe à l'interface gaz- solide.

L'adsorption des réactifs et la désorption des produits constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène.

I.2.3.1. Les mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène :

Dans une réaction catalytique hétérogène il y a six étapes consécutives, les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction. [58]

- 1- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2- L'orientation des molécules régissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur.
- 3- L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur.
- 4- La réaction chimique entre les molécules adsorbées.
- 5- La désorption des produits de la réaction.
- 6- La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Les étapes 1 et 5 et 6 sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de Fick, alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique [59]. (Figure. I.21)

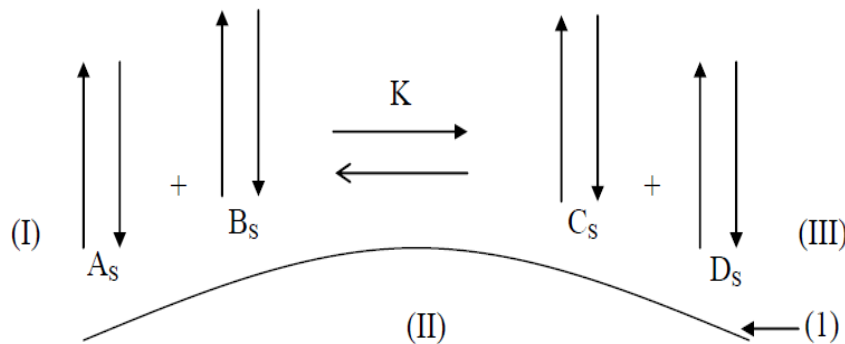


Figure I.24 : Schéma du mécanisme réactionnel

- (I) : Surface d'un pore du catalyseur.
 (I) : Equilibre d'adsorption et de désorption des réactifs.
 (II) : Réaction chimique en phase adsorbée.
 (III) : Equilibre d'adsorption et de désorption des produits.

I.2.4. La cinétique de la réaction catalytique :

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prise séparément, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensemble, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente [60].

C'est le phénomène de limitation lorsque, par exemple, la vitesse de la réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant. On dit qu'il y a limitation diffusionnelle [58].

On définit ainsi un facteur d'efficacité qui représente le rapport de la vitesse réelle de la réaction et celle en absence de limitation diffusionnelle.

$$\eta = \frac{r}{r^*} \quad \text{I.1}$$

Ou :

r : Vitesse réelle de la réaction.

r^* : Vitesse sans limitation diffusionnelle

Le module de THIELE [61], qui est un nombre adimensionnel est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion

Les faibles valeurs de ce module de THIELE définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnelle ou physique [58]

$$Q = \frac{dp}{2} \sqrt{\frac{V_i \cdot I_s}{D_e}} \quad \text{I.2}$$

Ou :

Q : Module de Thiele

dp : Diamètre de la particule solide.

V_i : Constante de vitesse intrinsèque.

I_s : Masse spécifique du solide.

D_e : coefficient de diffusion effectif dans les pores.

Pour voir comment le catalyseur accélère la réaction, nous devons regarder le diagramme d'énergie dans (Figure I.25) qui compare les chemins énergétiques d'une réaction non-catalytique et ceux d'une réaction catalytique.

Pour la réaction non-catalytique, c'est la manière familière de visualiser l'équation d'Arrhenius : la réaction procède quand A et B se heurtent avec suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière d'activation dans (Figure I.25) C'est une variation de l'énergie de Gibbs entre les réactifs, A + B, et le produit P.

La réaction catalytique commence par coller des réactifs A et B sur le catalyseur d'une manière spontanée, la formation de ce complexe est exothermique, l'énergie est baissée. Suite à la réaction entre A et B le produit P est formé. En conclusion, le produit P se sépare du catalyseur dans une étape endothermique.

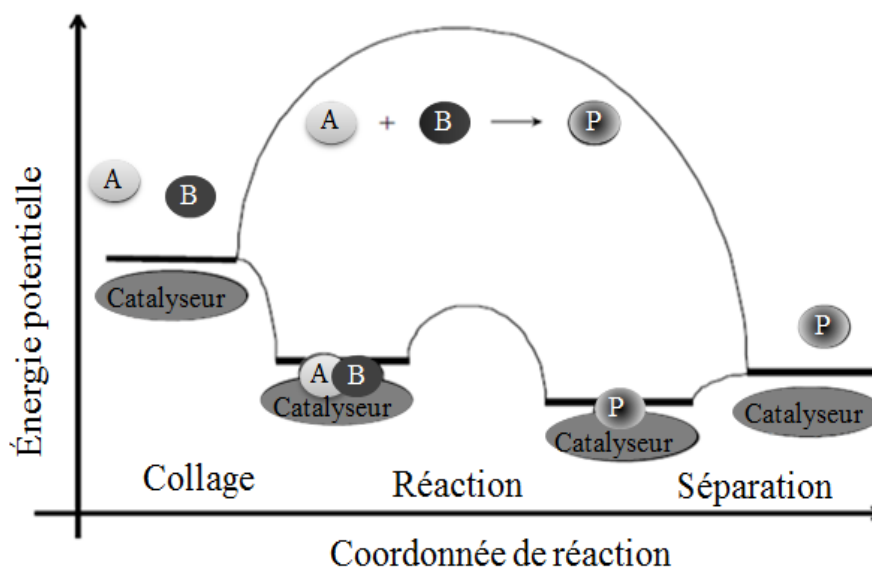


Figure I.25 : Diagramme de comparaison d'énergie potentielle d'une réaction catalytique hétérogène et une réaction non catalytique [62].

Le diagramme d'énergie de (Figure I.25) illustre plusieurs aspects importants :

- ✓ Le catalyseur offre un chemin alternatif pour la réaction, qui est évidemment plus complexe, mais énergétiquement beaucoup plus favorable.
- ✓ L'énergie d'activation de la réaction catalytique est sensiblement plus petite que celle de la réaction non- catalytique ; par conséquent, le taux de la réaction catalytique est beaucoup plus grand.
- ✓ Le changement global de l'énergie de la réaction catalytique et de la réaction non-catalytique montre que le catalyseur n'affecte pas la constante d'équilibre pour la réaction globale de (A + B) à P. Ainsi, si une réaction est thermodynamiquement défavorable, un catalyseur ne peut pas changer cette situation. Un catalyseur change la cinétique mais pas la thermodynamique.
- ✓ Le catalyseur accélère la réaction dans un sens comme dans l'autre, donc si un catalyseur accélère la formation du produit P à partir des réactifs A et B, il fera la même chose pour la décomposition de P.

Il est évident qu'il y ait également des cas dans lesquels la combinaison du catalyseur avec des réactifs ou les produits ne soit pas réussie :

- ✓ Si la liaison entre les réactifs et le catalyseur est trop faible, il y aura à peine conversion vers les produits.
- ✓ Réciproquement si le lien entre le catalyseur et le réactif A est fort, le catalyseur sera en grande partie occupé avec les espèces A, et B n'est pas disponible pour former le produit. Si A et B ont tous les deux des liens forts avec le catalyseur, la situation intermédiaire avec A ou B sur le catalyseur peut être si stable que la réaction devient peu probable. En terme cinétique (Figure I.25), le deuxième niveau se trouve tellement profond que l'énergie d'activation pour former P sur le catalyseur devient trop haute. Le catalyseur serait empoisonné par un des réactifs.
- ✓ De la même manière, le produit P peut être trop fortement lié au catalyseur pour la séparation. Dans ce cas le produit empoisonne le catalyseur [63].

I.2.5. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs :

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs - réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction. Ainsi Les propriétés catalytiques comme l'activité et la sélectivité dépendent des propriétés physicochimiques des catalyseurs utilisés comme la morphologie et la texture de la surface, composition chimique, composition en phase, et la structure des catalyseurs solides. Par conséquent, beaucoup de méthodes physiques et chimiques sont employées pour caractériser les catalyseurs solides et pour rechercher des corrélations entre la structure et l'activité des catalyseurs [62].

I.2.5.1. Activité catalytique :

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée.

Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères.

Ostwald permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{c} \quad \text{I.3}$$

A : Activité catalytique.

K : constante de vitesse.

C : la concentration du catalyseur

On exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique.

$$A = \frac{R}{Q} \cdot 100 \quad \text{I.4}$$

R : rendement pratique du produit final.

Q : quantité de catalyseur utilisé.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de la conductivité électrique.

I.2.5.2. Sélectivité des catalyseurs :

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables. Pour atteindre ce but il faut éliminer les réactions consécutives et compétitives, ceci s'obtient en améliorant la texture du catalyseur afin de limiter la diffusion interne.

I.2.5.3. La stabilité du catalyseur :

La stabilité nous renseigne sur l'obtention des propriétés du catalyseur en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénération.

Suivant les conditions opératoires, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par :

- ✓ Bouchage des pores.
- ✓ Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents activant.
- ✓ Agglomération des sites actifs par frittage.

I.2.5.4. Structure et morphologie :

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition.

Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles.

Diffraction des rayons X (DRX) est la technique courante pour l'identification des phases présentes dans un catalyseur. [64]

I.2.5.5. Superficie et porosité :

La surface spécifique d'un catalyseur ou d'un appui (en m^2/g) est déterminée en mesurant le volume de gaz, habituellement N_2 , retenu dans couche mono moléculaire selon le Brunauer – Emmett – Teller (BET).

Dans cette approche, la détermination de la capacité de couche unitaire est basée sur la physisorption du gaz d'essai. Le volume adsorbé à la pression d'équilibre peut être mesurée par méthodes statiques, à savoir, volumétriques ou gravimétriques et par techniques dynamiques.

La surface d'un matériel poreux est donnée par la somme des surfaces intérieur et extérieure .la porosité regroupe à la fois: les micropores < 2 nanomètre, les mesopores compris entre $2 - 50$ nanomètre, et macropores > 50 nanomètre [65].

I.2.5.6. Dispersion et dimension des particules :

Nous considérons le cas des métaux actifs, qu'on disperse sur un appui, ces derniers mérites une considération particulière car la dimension des particules de surface métallique déterminent les propriétés catalytiques des catalyseurs. La dispersion D du métal est donnée par le $\frac{1}{4} \frac{NS}{NT}$ La fraction des atomes extérieurs NS est expérimentalement disponible par mesures de la sorption chimique [66].

NS : le nombre d'atomes de métal exposés à la surface

NT : est le nombre total d'atomes de métal dans une quantité donnée de catalyseur.

I.2.5.7. Composition chimique :

La composition atomique d'une surface de catalyseur joue un rôle décisif pour les propriétés catalytiques.

Les spectroscopies d'électron et d'ion [67] sont des outils analytiques sensibles qui fournissent l'information sur la composition atomique. Le nombre de contribution atomique dépendent de la méthode utiliser.

I.2.5.8. Résistance mécanique :

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aussi aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur et aussi évite l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charge dans le lit catalytique.

I.2.5.9. Résistance thermique :

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

I.2.5.10. Régénérable :

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement.

Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

I.2.5.11. Reproductibilité :

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle de laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables

I.2.5.12. Prix :

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter la comparaison avec les autres catalyseurs sur le coût de son élaboration.

I.2.6. Préparation des catalyseurs solides :

La préparation d'un catalyseur regroupe un certain nombre d'opérations unitaires tels que : la filtration, le séchage, la calcination, la réduction et la formation de catalyseur [68].

I.2.6.1. Filtration et lavage :

Le but principal de ces opérations est de séparer des précipités et enlever des sous-produits et des impuretés possibles.

I.2.6.2. Séchage :

Les propriétés de structure et morphologie d'un catalyseur sont liées à l'opération de séchage qui est conditionné par la température, la durée, et le débit de gaz, il est important de mesurer et garder ces paramètres constants. Par exemple la porosité des catalyseurs dépend de la procédure de séchage qui peut changer la distribution du composant actif [69].

I.2.6.3. Calcination :

L'objectif principal de la calcination est de stabiliser le produit chimique c'est à dire le catalyseur. Pendant la calcination, les composés thermiquement instables (carbonates, hydroxydes, ou composés organiques) se décomposent et ils se transforment en oxydes. Pendant la calcination de nouveaux composés peuvent se former particulièrement si le traitement thermique est effectué à températures élevées [70]. En outre le matériel amorphe peut devenir cristallin. Propriétés physiques, mécaniques et pore des structures peuvent également changer. La température de La calcination est légèrement plus haute que celle de la température de fonctionnement du catalyseur.

I.2.6.4. Réduction, activation, et protection :

La réduction, activation, ou la passivation, est la dernière étape dans la production de catalyseur. Après la mise en forme et un éventuel séchage complémentaire, on procède à l'activation par calcination vers 500° C.

Les principales étapes d'opérations qui jalonnent la chaîne de fabrication sont données sur la figure I.26. [71]

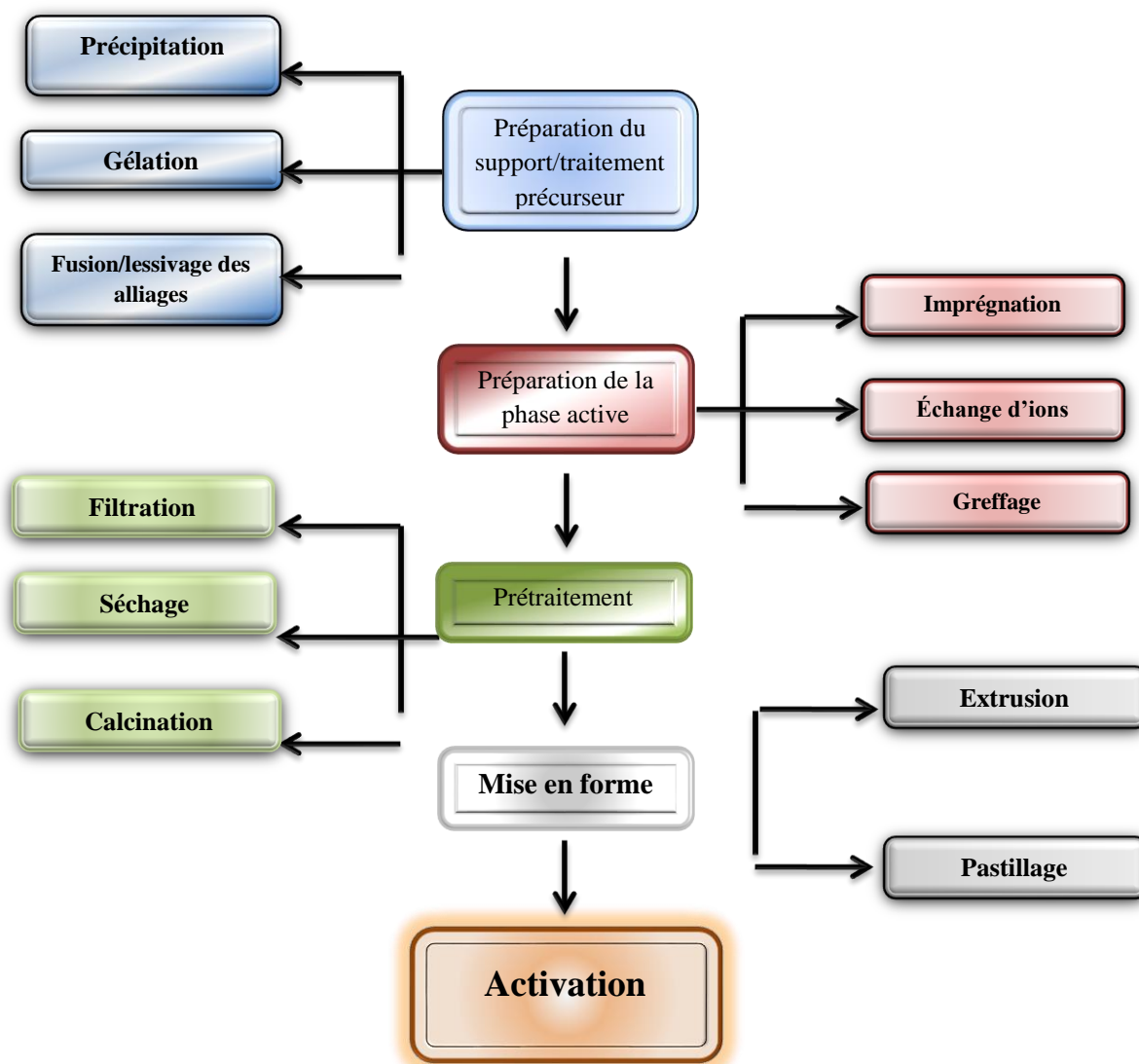


Figure I.26 : Principales étapes de fabrication des catalyseurs solides.

I.2.7. Exemple de réaction de catalyse homogène : Estérification

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester $-\text{COOR}$ est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique $-\text{COOH}$ et d'un groupe alcool $-\text{OH}$. Le catalyseur utilisé dans cette réaction est l'acide sulfurique. L'action d'un acide carboxylique sur un alcool donne un ester et de l'eau.

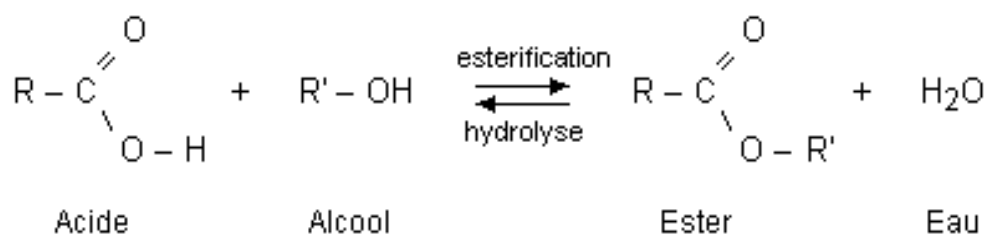
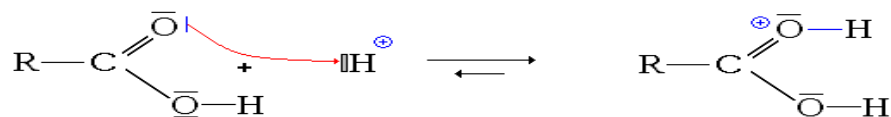


Figure I.27: schéma de la réaction d'estérification.[72]

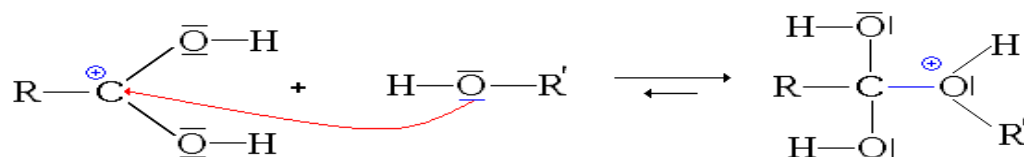
I.2.7.1. Mécanisme de l'estérification :

Le mécanisme des procédés de l'estérification se passe par quatre étapes principales qui sont les suivants : [73]

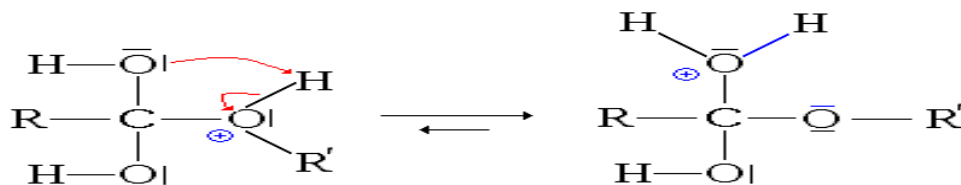
1- La première étape est donc la protonation du groupe carbonyle par action du catalyseur :



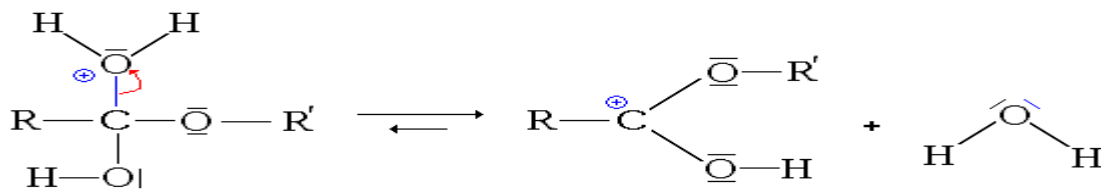
2- La deuxième étape est l'attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné.



3- La troisième étape est le transfert du proton (H⁺) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.



4- La quatrième étape, qui est cinétiquement limitée, est le départ d'une molécule d'eau (H₂O).



I.2.7.2. Paramètres influençant l'estérification :

a) Nature des réactifs :

- Le rendement de l'estérification dépend peu du choix de l'acide carboxylique utilisé.
- Le rendement de l'estérification dépend de la classe de l'alcool.

Dans le cas d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool. [72]

$-\eta = 67 \%$	Pour un alcool primaire	$R'-CH_2-OH$
$-\eta = 60 \%$	Pour un alcool secondaire	$R'-CHOH-R''$
$-\eta = 5 \%$	Pour un alcool tertiaire	$\begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1-C-OH \\ \\ R_3 \end{array}$

b) Influence de la température :

La température est un facteur cinétique donc cette dernière augmente la vitesse de la réaction ; l'équilibre est atteint plus rapidement, sans que la composition du mélange à l'équilibre soit modifiée. Une diminution de la température permet de ralentir ou de stopper la réaction (Figure I.28).

La température ne modifie pas l'état d'équilibre : elle est sans influence sur le taux d'avancement final car les réactions sont athermiques.

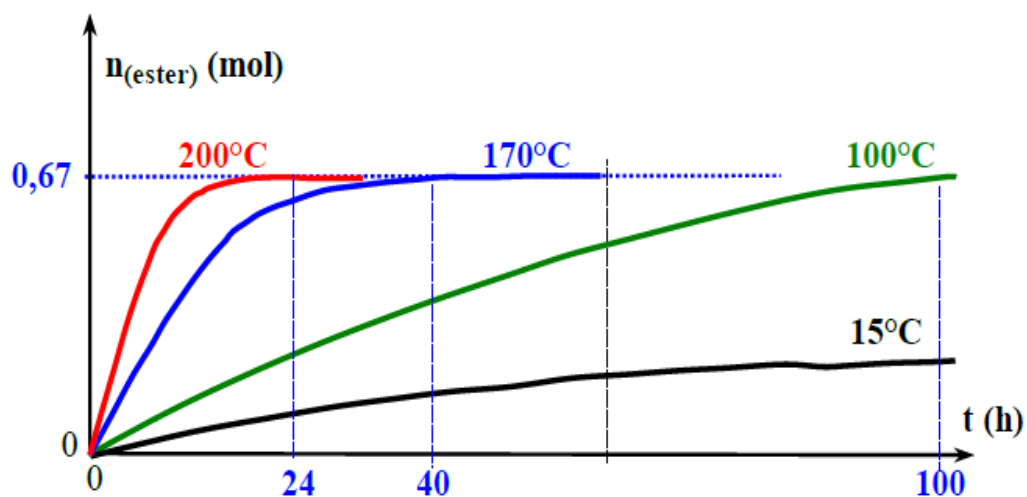


Figure I.28 : Influence de la température. [72]

I.2.7.3. Équilibre de la réaction

Les réactifs utilisés sont des produits purs. L'eau n'est pas un solvant dans cette réaction, donc il doit apparaître dans l'écriture de la constante de réaction: [73]

$$K = \frac{[\text{Ester}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Eau}]_{\text{eq}}}{[\text{Acide}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Alcool}]_{\text{eq}}} \quad \text{I.5}$$

Cette constante peut se réécrire en notant V le volume du système :

$$K = \frac{[\text{Ester}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Eau}]_{\text{eq}}}{[\text{Acide}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Alcool}]_{\text{eq}}} = \frac{\frac{n_{\text{(ester)}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{(eau)}}}{V}}{\frac{n_{\text{(acide)}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{(alcool)}}}{V}}$$

$$K = \frac{n_{\text{(ester)}} \cdot n_{\text{(eau)}}}{n_{\text{(acide)}} \cdot n_{\text{(alcool)}}$$

I.3. Adsorption :

L'adsorption est un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. (Liquide / solide) ou (gaz / sol) on parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant). Les techniques basées sur l'adsorption sont largement utilisées pour l'élimination des polluants aussi bien organique qu'inorganique des rejets industriels en général et des colorants issus de l'industrie textile en particuliers. Souvent ces sites industriels sont obligés par la loi de mettre au point des stations de traitement de leurs rejets avant diversement dans la nature [74]. L'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus le plus important, qui affecte le comportement de ces polluants [75]. Ajouté à cela, l'utilisation du procédé d'adsorption est assez large en raison de sa facilité d'emploi [76]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible. [77]

I.3.1. Différents types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. [78]

I.3.1.1. Adsorption physique (physisorption) :

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogénées sont de nature physique sans transformation de surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température. [79]

I.3.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique ou chimisorption, met en jeu une énergie élevée supérieure à (10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [80]. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée. [81]

Tableau I.5 : Différences entre les deux types d'adsorption [82,83]

Propriétés	Chimisorption	Physisorption
Type de liaison	Covalente ; ionique	Van der Waals
Chaleur d'adsorption	>10 kJ/mole	<10 kJ/mole
Température	Favorisée à température élevée	Favorisée à faible température
Désorption	Difficile	Facile
Spécificité	Spécifique	Non spécifique
Formation de couches	Monocouche	Multicouches
Energie	d'activation Nécessaire	Sans activation
Réversibilité	Non réversible	Réversible

I.3.2. Les mécanismes d'adsorption :

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus [84]. Ces étapes sont :

- ✓ Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- ✓ Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- ✓ L'adsorption proprement dite.
- ✓ Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption. [85]

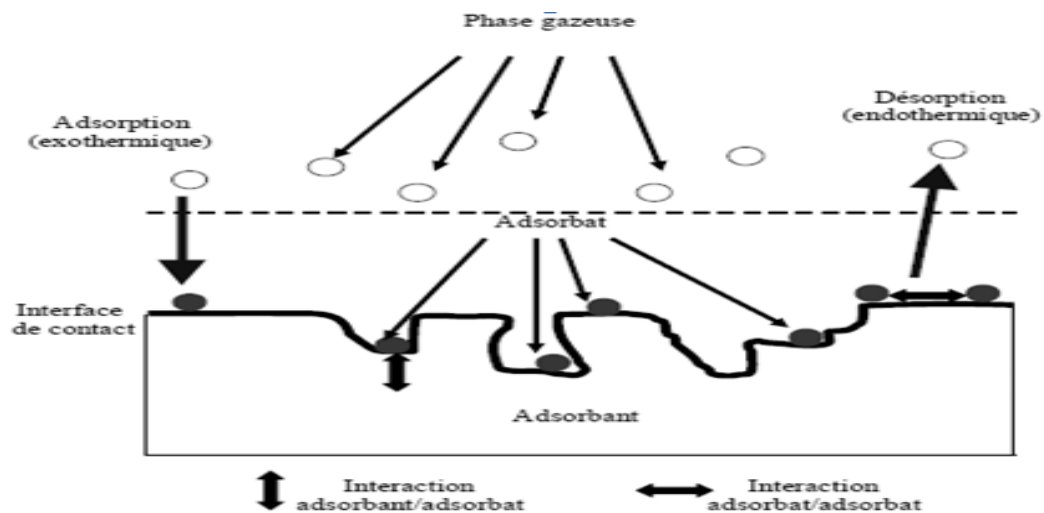


Figure I.29 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [85]

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ✓ Liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): liaisons ioniques et échanges de ligands;
- ✓ Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption :

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

I.3.3.1. Surface spécifique :

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant [86]. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale. [87]

I.3.3.2. La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de Lundenius: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube: « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus son adsorption est grande sur une surface non polaire.[88]

I.3.3.3. La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

I.3.3.4. Le pH :

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides. [89]

I.3.3.5. La température :

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

I.3.3.6. Dimension des pores :

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, du fait que les dimensions des particules de ces corps peuvent varier dans des limites plus vastes que les

dimensions des particules des gaz, c'est le cas du bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses. .

I.3.4. Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat / adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll.

I.3.4.1. Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

I.3.4.2. Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

I.3.4.3. Isotherme de type III :

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

I.3.4.4. Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

I.3.4.5. Isotherme de type V :

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [90].

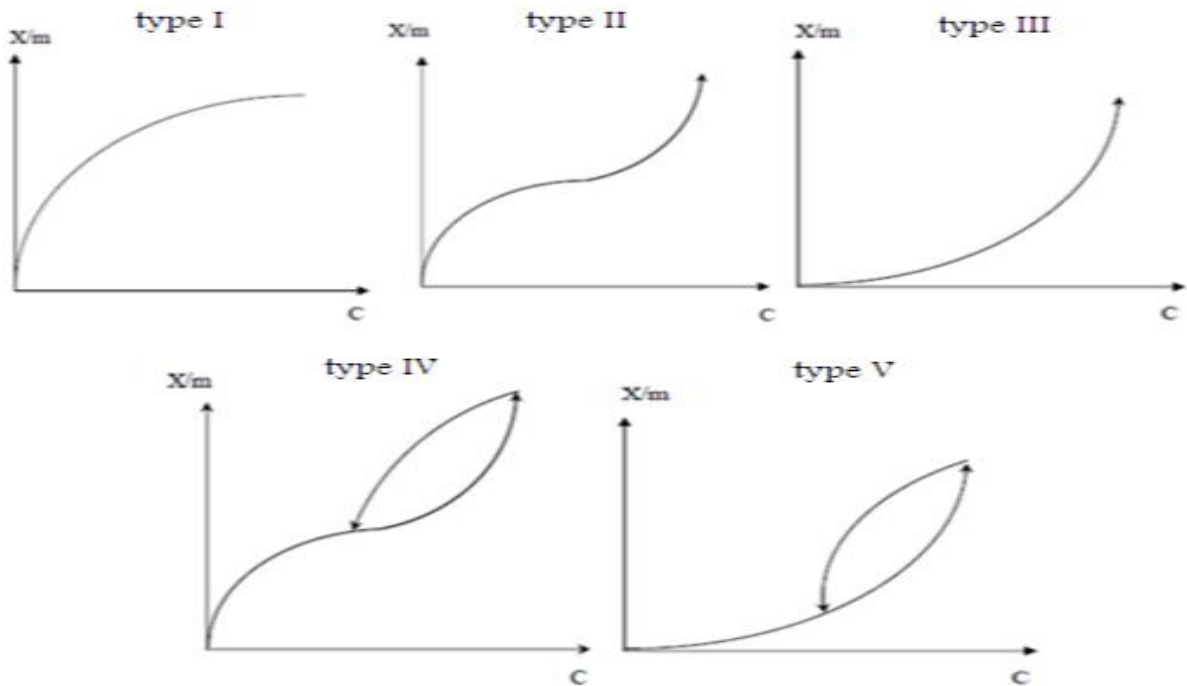


Figure I.30 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [90].

I.3.5. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

I.3.5.1. Pseudo premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle, la vitesse de sorption à l'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. [91]

La linéarisation de l'équation de Lagergren [92] (modèle pseudo premier ordre), est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{I.6}$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{I.7}$$

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

q_t : quantité adsorbée au temps (mg/g)

k_1 : constante d'adsorption de pseudo premier ordre

I.3.5.2. Pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [93]

Le modèle de cinétique de pseudo second ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{I.8}$$

Cette dernière, on peut l'écrire sous la forme :

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

Avec :

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

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

k_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg. min).

I.4. Colorants :

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement. [94]

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie chimique. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. [95]

Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc.

I.4.1. Définition d'un colorant :

Colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes (Tableau I.6). [96] Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. [97]

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [98]. Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc la propriété de teindre.

Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [99,100]

Tableau I.6 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [101]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.4.2. différents types de colorants :

Il existe deux types de colorants :

I.4.2.1. Les colorants naturels :

Ce sont des éléments naturels d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre.

Ces colorants naturels sont extraits par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage ; parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve. [102]

I.4.2.2. Les colorants synthétiques :

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché. [103]

I.4.4. Classification des colorants :

Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...). [104]

I.4.4.1. Classification chimique :

Un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophores qui lui confèrent la couleur ou selon son groupement auxochromes qui permettent sa fixation. [105]

I.4.4.1.1. Colorants cationiques :

Leurs appellations sont bien justifiées et ces bases cationiques sont largement solubles dans l'eau. Ces colorants s'appliquent à l'origine à la soie, la laine et aux cotons tannés de même que pour la production des encres et papiers carbone : c'est à-dire, dans des domaines où le souci de vivacité de teinte l'emporte sur celui des tenues aux lavages et à la lumière. Ils s'appliquent également aux papiers, polyacrylonitriles, nylons modifiés et polyesters modifiés. Ces colorants donnent de belles teintes lumineuses et soutenues. C'est l'avènement des fibres synthétiques qui consacre leur importance commerciale : le cation coloré serait d'abord absorbé par la fibre (chargée négativement en surface), puis diffuserait à plus haute température au cœur de la fibre. Un compromis entre affinité et aptitude à diffuser est à optimiser, en effet :

- ✓ L'affinité du colorant pour la fibre est améliorée en augmentant la taille du cation et en rajoutant des résidus aromatiques.
 - ✓ À l'inverse, toute augmentation de caractère hydrophile améliore la solubilité dans l'eau, au détriment de l'affinité pour la fibre. Toutefois, une trop grande affinité conduit à une fixation instantanée et quasi irréversible avant migration au sein de la fibre ; engendrant un mauvais nivellement de teinte .La migration à l'intérieur de la fibre permet d'égaliser les nuances surtout avec les coloris clairs. Les meilleures performances sont obtenues avec des masses molaires plus faibles.
- [106]

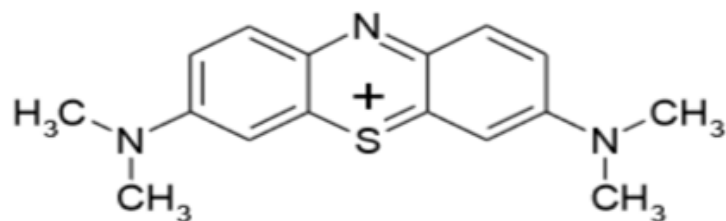


Figure I.31 : Structure du bleu de méthylène.

I.4.5. Toxicité des colorants :

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation,

La problématique environnementale des industries textiles concerne les quantités d'eau rejetées et leur charge chimique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives lors de certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique, Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.[106]

I.5. Conclusion :

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations théoriques, nous avons présenté un certain nombre de résultats relatifs aux minéraux argileux, ainsi que les différents traitements réalisés sur les argiles, toutes les définitions et caractéristiques de la catalyse en générale et celle de la catalyse hétérogène en particulier, avec les procédés d'élaboration des catalyseurs solides qui participent à la catalyse hétérogène la réaction modèle qu'on a étudié à la fin appartient dans la littérature à la catalyse homogène nous allons montrer dans la partie expérimentale qu'elle est possible en phase hétérogène. L'étude du phénomène d'adsorption fournit des informations sur le comportement de la surface du solide étudié et les sites responsables de l'adsorption. Ce processus dépend de paramètres ayant la possibilité de modifier la capacité de l'adsorbant et la cinétique de l'adsorption du soluté. Dans le présent travail l'adsorption sera appliquée comme procédé d'élimination d'un colorant cationique. Les colorants sont des composés très utilisés dans l'industrie. Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique.

Références Bibliographiques

- [1] S. Cailleres, S.Henin,M. Rauteau, « Minéralogie des argiles : classification et nomenclature » Tom1, 189, édition Masson et INRA, Paris,1982.
- [2] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, Les argiles, Ed. Septima, Paris, 1989.
- [3] S. Caillère et S. Henin, ouvrage : «Minéralogie des argiles», 1^{ère} Edition, Masson- Paris, 1963.
- [4] D. Hillel, L'Eau et le Sol: Principes et processus physiques, Collection Pedasup, Academia, Louvain-la-Neuve, 2^{ème} édition,p 23-24, 1988.
- [5] S. Caillere and S. Henin, Proposition pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux, Bull. Groupe Franc. Argiles, p 77-83, 9, 1957.
- [6] Velde, Origin and mineralogy of clays, Ed. Springer, p 8-42, New York, 1995.
- [7] S.W. Bailey, « Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee », Clays and Clay Miner, 73, 1980.
- [8] F. Manea, « analyse de certain minéraux argileux utilises a la préparation des fluides de forage ecologiques », Paper presented at Cofroca, 691-692, 2006.
- [9] C. Plumelle, CNAM Paris.2002.
- [10] N. Tixier, « approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées ». Thèse de Doctorat.2004.
- [11] A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles- polymères. Effets de l'ajout de polymères ». Thèse de Doctorat.2007.
- [12] M. F. Brigatti, E. Galau and B.K.G. Theng, F, éditeurs . B.K.G. Bergaya, Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, P 19- 86, 2006.
- [13] G. W. Brindley. Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and ClayMinerals, 14, P 27-34, 1966.
- [14] L.MEKKI, Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'Sila, 2006.
- [15] P.F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Adv. Colloid Interface Sci., 82,P 43-92 , 1999.
- [16] M. Deribere., A. Esme, La Bentonite, Dunod, Edition 2, 1943.
- [17] F.Bultel, « Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels », Thèse doctorat, 2001.
- [18] G.R. Rao., and Mishra B. G, Materials Chemistry and Physics, 89, P 110-115, 2005.
- [19] P.B.Messersmith,E.P. Giannelis., Synthesis and barrier properties of poly (ecaprolactone) - layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33. P 1047–1057, 1995.
- [20] N. Lahav, U. Shani, and J. Shabtai, Clays Clay Miner., 26, 107, 1978.

- [21] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Thèse d'université Abou Beker Belkaid Tlemcen, P 9-11, 2012.
- [22] N. Ferrah, Fonctionnalisation de Matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd (II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), Thèse de doctorat d'université de Tlemcen, 2013.
- [23] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'Eau*, 3, P 33-40, 1987.
- [24] D. Koch, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, *Applied Clay Sci.* 21, P 1-11, 2002.
- [25] I. Bérend, Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) 1991.
- [26] J. Mering, gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, *bull. Gr. Fr. Argiles.* 14, P 115, 1978.
- [27] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc, The characterization of prepared organo montmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci.*, 296, P 428-433, 2006.
- [28] Witthuhn et al. Sorption and biodegradation of 2, 4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Appl. Clay Sci*, 28, P 55-66, 2005.
- [29] S. Brunauer., P.H. Emmett., and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers: *Journal of the American Chemical Society*, n 60, 2, P 309-319, 1938.
- [30] Gillot, E. Jack, « Clay engineering geology ». John Wiley et Sons, Inc. 1984.
- [31] C. A. Jouenne, « Traité de céramique et matériaux minéraux », 7^{ème} édition, Dunod Paris, 1975.
- [32] J. M. Adams and S. Evans, « Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry ». Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23 NE, U.K, 1978.
- [33] S. Khaddaj, «Etude en laboratoire du gonflement de l'argile des Flandres», thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, 1992.
- [34] H. He et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, 48, P 67– 72 ,2010.
- [35] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. Hazard. Mater*, 167, P 1–9, 2009.
- [36] R. Morel, Les sols cultivés. Tec &Doc- Lavoisier, Paris, P 389, 1996.
- [37] G. W. Brindley., S.Yamanaka ,A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Amer. Mineral.*, 64, 830-835,1979.
- [38] R.M.Barrer., D.M. MacLeod *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1290, 1955.

- [39] Ch .Gertz, Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet, proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague .PJ Barnes and associate eds, Bridgewater (UK), P 11-16, 1995.
- [40] M. M Mortland., S. Shaobai, S. A. Boyd Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. *Clays Clay Miner.*, 34, 581-585, 1986.
- [41] A. R.Schoonheydt., T.Pinnavaia., G. Lagaly & N.Gangas., Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 71, 2367-2371,1999.
- [42] M. Akcay, G. Akcay, The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 113,P 189, 2004.
- [43] P.Kumar, R.V.Jasra, T.S.G.Bhat, *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 34(4) Pp. 1440-1448. 1995.
- [44] P.Falaras, I.Kovanis, F.Lezan, G.Seivagakis, *Clay Minerals*, 34(2) 221-232, 1999.
- [45] B.Osthaus, *Clay And Clay Minerals*, 4pp. 301-321, 1956.
- [46] W.P.Gates, J.S.Anderson, M.D.Raen, G.J.Churchman, *Applied Clay Science*, 20(4-5)pp. 189-197, 2002.
- [47] A. Jominez-Lopez, J.D. Lopez- Ganzalez, A. Raminez-Saenz, F. Rodriguez-Reinoso, C. Valenzuela-Calahorro, L. Zurita-Herrina, *Clay Minerals*, 13pp. 275-385, 1978.
- [48] F. Caturla, M. Molina- sabio, F. Rorigez-Reinoso, *Applied Clay Science*, 15pp. 367-380, 1999.
- [49] K. Emmerick, F. T. Madsen, G. KAhr, *Clay and Clay Minerals*, 47pp (5). 591-604, 1999.
- [50] K. Emmerick, M. Plotz, G. Kahr, *Applied Clay Science*, 19pp. 143-154, 2001.
- [51] Y. Sarikaya, M.Onal, B. Baran, T. Alemdaroglu, *Clay and Clay Minerals*, 18(5) pp. 557-562, 2000.
- [52] M. Beller, « Catalysis a key technology for sustainable economic growth » 3rd edition, Roadmap for catalysis research in Germany, 2010.
- [53] A.P.G Kieboom, J.A.Moulijn, P.W.N.M van Leeuwen, and van R.A .Santen, « History of Catalysis, in: Catalysis: An integrated approach », Second, revised and enlarged, eds. (Elsevier Science B.V., Amsterdam) pp. 3-28, 1999.
- [54] F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour, A. Boucekkine, R. Bouchet, F. Boucl'h, V. Hornebecq ; *Les Cours de Paul Arnaud, Chimie Physique*, 6^{ème} édition, 2007.
- [55] J. N. Armor, « New catalytic technology commercialized in the USA » *Appl.Catal.A.Gen.*, 222, 407, 1990.
- [56] P.BRUN : « Catalyse et Catalyseurs en chimie organique ». Edition Masson et CIE, Paris 1970.
- [57] J.f. Lepage : *Catalyse de Contact Edition Technip*. Paris 1971.
- [58] J.M. Coul, J.F. Richardson: « Chemical engineering » .Vol 1. London 1976.
- [59] G .C. Bond: « Heterogeneous catalysis principals and application », 2nd edition Oxford science publication, Clarendon press, Oxford 1987.
- [60] C.E. Chitour : « Chimie des surfaces, introduction à la catalyse ». Edition, O.P.U, Alger 1981.

- [61] B. Claudel : « La catalyse au laboratoire et dans l'industrie ». Édition Masson & Cie, Paris 1976.
- [62] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet: « Concepts of Modern Catalysis and Kinetics», [63] J.M. Thomas and W.J. Thomas, « Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis », VCH, Weinheim, 1997 Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [64] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp : « Handbook of Heterogeneous Catalysis », Vol 2, Wiley-VCH, Weinheim, p. 439, 1997.
- [65] B. S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, L. R. Feidenhaus, H. Topsøe, J. Catal. 132 p : 524, 1991.
- [66] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol , Pure Appl. Chem. 57 p : 603, 1985.
- [67] J. W. Niemantsverdriet: Spectroscopy in Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995.
- [68] J. T. Richardson in M. V. Twigg, M. S. Spencer (eds.): Principle of Catalyst Development, Plenum Press, New York , p. 95.1989.
- [69] J. F. Le Page in G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds.): Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim , p. 412.1997.
- [70] B. Delmon in G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds.): Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol 1, Wiley-VCH, Weinheim , p. 264.1997.
- [71] Heinrich V.E. and Cox P.A, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [72] M. Aslam, G. Torrence, E. Zey, « Esterification », Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.
- [73] M. Aslam, G. P. Torrence, E. G. Zey, and Hoechst Celanese Corporation, Esterification. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 10, p. 471- 496, 2010.
- [74] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim., A. Ahmad: Adsorption Of Methylene Blue On Low-Cost Adsorbents. Journal Of Hazardous Materials., 2010.
- [75] M.E. Losi, C. Amrhein., W.T. Frankenberger, « Biodegradation And Bioremediation. Bioremediation Of Chromate- Contaminated Groundwater By Reduction And Precipitation In Surface Soils » J. Environ. Qual., (23), 141- 1150, 1994.
- [76] R.W. Puls, D. A. Clark, C.J. Paul, J. Vardy, « Transport And Transformation Of Hexavalent Chromium Through Soils And Into Ground Water ». Journal Of Soil Contamination, (3), 2, 203-224, 1994.
- [77] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, « Surface Chemistry And Spectroscopy Of Chromium In Inorganic Oxides » Chem. Rev., 96, 3327-3349, 1996.
- [78] T. Daoud. Bio Sorption Simultanée Du Plomb Et Du Fer Sur Une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, Juin, 2007.

- [79] A.Khalfaoui. Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux d'Orange Et De Banane, Thèse De Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [80] S. J. Gregg And K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area And Porosity. Academic Press (AP), 2nd Edition, Harcourt Brace And Company, Publishers, London 1997.
- [81] F. Edeline, l'Epuraton Physico-Chimique Des Eaux, Théorie Et Technologie, Ed. Cebedoc, Liège, 1985.
- [82] T.Vermulin et M.D.Levari., Adsorption And Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers' Hand Book: Section 16. 6^{ème} Edition, New York, Mc Graw. HI 11, 1984.
- [83] J. P. Jolivet, M. Henry Et J. Livage, De La Solution A L'oxyde. Condensation Des Cations En Solution Aqueuse. Chimie De Surface Des Oxydes, 343-383, Inter Ed./CNRS Ed., Paris, 1994.
- [84] A. Azzouz. Cinétique Chimique, 1ère Edition Alger. (OPU), 1991.
- [85] L. Robert; Opération Unitaire « Adsorption », Technique De L'ingénieur, J2730 A9, 2000.
- [86] A. Ramesh, D.J. Lei, J.W. Wong, « Thermodynamic Parameters For Adsorption Equilibrium Of Heavy Metals And Dyes Wastewater With Low Cost Adsorbents, Journal Of Colloid And Interface Science, 588-592, 2005.
- [87] S.Dib and M. Boufatit, Equilibrium Study Of Adsorption Of Pb²⁺ From Aqueous Solution Onto Algerian Bentonite Clay. Desalination And Water Treatment, 5,106-110,2009.
- [88] S.Dib, A. Khouider And M. Boufatit. Removal Of Cu²⁺ And Ni²⁺ From Aqueous Solution By Algerian Clay Materials. Book: Green Energy And Technology, 2010, Global Warming, Chap. 43, 621-628, Eds. Dincer Et Al. Spring Science + B. Media, LLC 2010.
- [89] H. Assameur, M. Boufatit. Contribution To The Removal Study Of Co²⁺ Ions By Acid-Activated Clay From Maghnia (Algeria): Equilibrium And Kinetic Studies. Desalination And Water Treatment, 45,315-323, 2012.
- [90] F.Belhocine, H. Assameur, S. Chegrouche And M. Boufatit. Contribution To Kinetic Investigations Of Cd²⁺, Pb²⁺ Co²⁺ And Ni²⁺ Adsorption Onto Acid-Activated Clay. International Conference On Bioinspired And Biobased Chemistry And Materials On October 3-5, France, 2012.
- [91] C. Chitour. Physico-Chimie Des Surfaces « L'adsorption Gaz-Solide Et Liquide Solide », Tomes 2, Office Des Publications Universitaires, Edition N°4556,2013.
- [92] F.Edeline, « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune de l'eau N° 565,5 édition Cebedoc, Liège, 1998.

- [93] F. Edeline, « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, 1998.
- [94] R. M. Christie, *Colour Chemistry*, the Royal Society of Chemistry, 2001.
- [95] S. Hammami, Thèse doctorat en Géomatériaux de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [96] A. Seyewetz, P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielle*, Paris Masson & Editeurs Libraires de l'Académie de Médecine, France, 1996.
- [97] D. Ghosh., K.G. Bhattacharya. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, P 295-300. 2002.
- [98] J. Majault, *Textiles chimiques, fibres modernes*. Editions Eyrolles, 1961.
- [99] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*. 15, 4, P 479-491. 1986.
- [100] E. Z. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton"*. Application à la minéralisation des colorants synthétique. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre 2004.
- [101] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [102] G. Gao, Y. Deng, L.D. Kispert, Semiconductor Photocatalysis : Photodegradation and trans-Cis photoisomerization of carotenoids, *J. Phys. Chem. B*, 102, P 3897-3901. 1998.
- [103] D.R Waring, and G. Hallas, *Topics in applied chemistry: The chemistry and application of dyes*, Plenum Press, New York. 1994.
- [104] H.Y. Shu, M.C. Chang, De colorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*; 65, P 25-31, 2005.
- [105] J.C. Huang, C. Shang. Air Stripping. *Advanced Physico chemical Treatment Processes*. L. Wang, Y.T. Hung and N. Shamma, Humana Press. 4. P 47-79, 2006.
- [106] S. Barclay, C. Buckley, *Guide de rebut de minimisation pour l'industrie textile*, 2000.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des argiles modifiées

II.1. Introduction :

Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs emplois dans les domaines de l'industrie chimique. Les argiles peuvent être regroupées selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles [1, 2]. Notre argile brute provient du gisement de Hammam Bouhrara, sa composition analytique est connue mais son degré d'hydratations ne l'est pas. Le degré d'hydratations de l'argile diffère selon la source minéralogique et le climat [3]. Ainsi la formule stœchiométrique de la bentonite-Algérienne ne sera pas donnée, nous allons présenter la formule chimique d'une maille cristalline d'une montmorillonite qui est :



A l'état naturel, la bentonite algérienne est une roche argileuse, le gisement de cette argile est situé à Hammam Bouhrara (figure II.1)

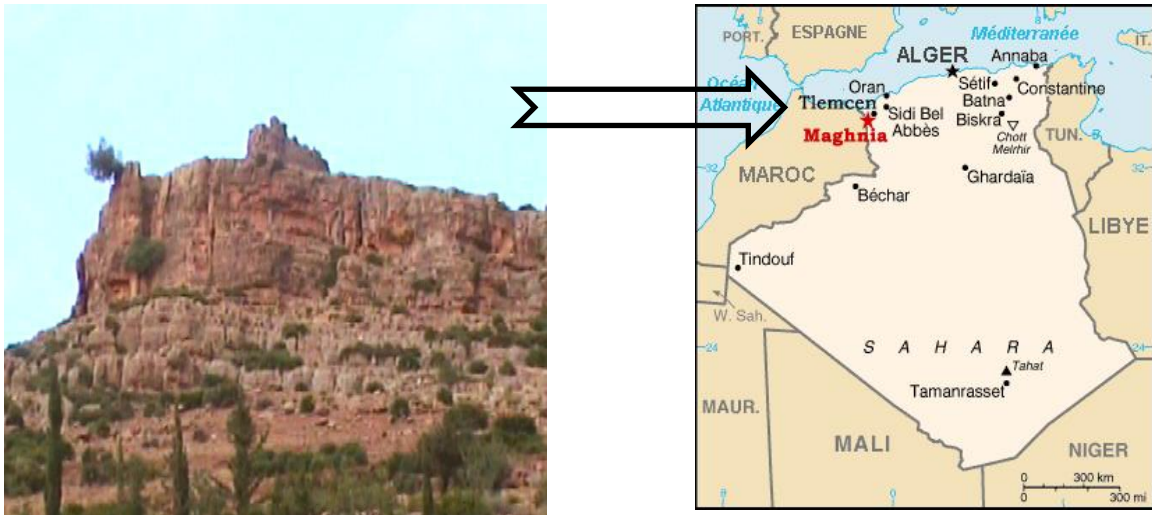


Figure II.1 : Photo du site minier.

La bentonite que nous avons utilisée nous a été fournie par la société ENOF. Ces propriétés physico chimiques comme la capacité d'échange cationique et la surface spécifique sont étroitement liés à sa structure atomique, sa texture inter cristalline et sa composition chimique. On procède à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini de l'argile traitée. L'activation par attaque acide est la technique qu'on a appliquée.

II.2. Modification de l'argile brute par activation acide :

II.2.1. Réactifs et matériels d'activation :

- Acide sulfurique (H_2SO_4) GPR RECTAPUR.
- Acide nitrique (HNO_3) AnlaR NORMAPUR.
- Acide perchlorique ($HClO_4$) GPR RECTAPURE.
- Hydroxyde de sodium ($NaOH$) AnlaR NORMAPUR.
- Agitateur magnétique VELP SCIENTIFICA avec un max de vitesse 1200 rpm.
- Centrifugeuse EBA20.

II.2.2. Méthode d'activation :

L'argile brute est activée d'une manière séparée par trois solutions acides : L' HNO_3 , l' $HClO_4$ et l' H_2SO_4 . L'attaque acide s'effectue à une température égale à $70^\circ C$. Une masse d'argile est dispersée dans 100 ml d'eau distillée. La solution d'attaque est ajoutée à l'aide d'une burette. A la fin du processus d'activation l'argile est séparée de la solution acide par centrifugation. La phase solide est lavée deux fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide, elle est ensuite séchée à l'étuve à $105^\circ C$ pendant 12 heures, broyée et tamisée pour obtenir des fractions inférieures à $73\mu m$ puis Conservée à l'abri de l'humidité jusqu' au moment de l'utilisation.

La quantité d'acide retenue par l'argile est déterminé par un dosage à l' $NaOH$ du surnageant après décantation du mélange (Acide + argile). Les valeurs obtenues montrent une haute affinité entre les acides d'activation et l'argile brute. Afin de déterminer les paramètres clé de l'activation, une étude des effets de la nature et concentration des acides d'activation ainsi que la température d'activation est effectuée.

II.3. Caractérisation physico-chimique des matériaux argileux :

II.3.1. Méthodes de caractérisation :

II.3.1.1. Granulométrie de l'argile brute :

Une particule d'argile est un individu difficile à caractériser : sa surface, ses contours, ses dimensions sont souvent très irréguliers .Il est commode d'assimiler la particule à une sphère dont le diamètre serait identique à la plus grande longueur de la particule vue par l'appareil de mesure (sphère équivalente). Les dimensions équivalentes sont en réalité des dimensions fictives, relatives à la technique utilisée [6]. L'analyse granulométrique par tamisage représente l'ensemble des opérations aboutissant à la séparation des particules d'un échantillon selon leurs diamètres. En employant des tamis à maille carrée afin d'obtenir une

représentation de la répartition de la masse des particules à l'état sec en fonction de leur dimension.

La manipulation consiste à placer 72g dans un tamiseur vibreur modèle SASSUOLOLAB de type SE/7 équipé de plusieurs tamis. Le temps de la manipulation est estimé à 5 minutes. A la fin de l'essai, on pèse les rejets afin de déduire le pourcentage de rétention en masse pour chaque tamis.

II.3.1.2. Mesure du pH des matériaux argileux :

La mesure du pH est effectuée en dispersant une quantité d'argile brute ou activée dans 50ml d'eau distillée. La suspension d'argile est agitée pendant quelques minutes et la première valeur de pH est prise grâce à un pH-mètre ad1030 L'agitation se poursuit pendant 24h, ce temps achevé on effectue la lecture de la valeur finale du pH. [7]

II.3.1.3. Acidité de surface :

L'acidité de surface des argiles activées est déterminée en utilisant la méthode de titration acide base. Une quantité bien déterminée d'argile modifiée est ajoutée à 15ml d'une solution de NaCl à 2M après 30min d'équilibre, le mélange est titré par une solution de NaOH à 0,01M. [8]

II.3.1.4. Mesure de la surface spécifique :

II.3.1.4.1. Matériels utilisés :

- Une balance de précision
- Un bécher plastique ou verre
- Un agitateur
- Une burette graduée
- Un papier filtre sans cendre (<0,010)
- Une baguette en verre de 8 mm de diamètre
- Une solution de bleu de méthylène 1g/l
- Eau distillée

II.3.1.4.2. Protocol expérimental :

On prélève 1,5 g d'argile modifiée, on lui ajoute 25 ml d'eau distillée on maintient la suspension grâce à l'agitation, on injecte des doses précises de bleu de méthylène jusqu'à la saturation des particules d'argiles. [7]

- **Épreuve de tâche :**

Ce test consiste à injecter successivement des dosages précis de bleu de méthylène jusqu'à avoir saturation des particules d'argiles. Pour ce faire, on prélève une goutte de liquide dans le bécher contenant l'argile imbibé de bleu ; cette goutte est à l'aide de la baguette de verre est déposé sur le papier filtre. On obtient un dépôt de diamètre compris entre 8 et 12 mm à cela deux résultats sont possibles :

- La goutte centrale bleue est cerclé d'une zone incolore avec ce résultat le test est négatif.
- La goutte centrale bleue est cerclée d'une zone teintée de bleu plus claire, avec ce résultat, le test est positif.

Pour la lecture du résultat on procède de la manière suivante :

1. ajout de 5 cm³ de bleu de méthylène

La première phase : addition de bleu de méthylène par pas grossier (5 cm³) suivi du test de la tâche.

2. Test immédiat de la tâche : - si test négatif, retour en 1.

- si le test est positif, faire le 3.

3. Ajout de 2 cm³ de bleu de méthylène.

La deuxième phase : au premier test immédiat positif ajout de bleu de méthylène par pas fin

(2 cm³) suivi du test de la tâche.

4. Test immédiat de la tâche : - si test négatif retour en 3.

- si test positif, aller en 5.

5. Effectuer 5 fois la confirmation du test toutes les minutes pendant 5 minutes :

- si test négatif retour en 3.
- si test positif, fin du dosage.

En sachant que la masse moléculaire du bleu de méthylène égale 373g et la surface occupée. Par une molécule du bleu de méthylène est de 130 Å²

$$\text{La surface spécifique est déterminée par la relation: } S_A = 20,93 \frac{V_b}{M_s} \quad (\text{II.1})$$

M_s : Masse de l'échantillon sec (g).

S_A : Surface spécifique du matériau (m²/g).

20,93 : Correspond à la surface développée en m² par 1cm³ de bleu de méthylène.

II.3.1.5. Point de charge zéro PZC :

Le pH du point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes [9]. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} de l'argile brute et activée. On considère un volume de 10ml d'eau distillée qu'on place dans un erlenmeyer, on chauffe jusqu'à ébullition afin de dégazer et on ajoute une masse bien déterminée de notre matériau, on laisse la suspension sous agitation pendant 48h et on mesure le pH qui correspond au pH de la charge nulle.

II.3.1.6. Détermination de la conductivité :

La conductivité est un paramètre de haute importance car elle renseigne sur la capacité d'échange cationique de l'argile brute et activée. Nous considérons une masse m de chaque échantillon à laquelle on ajoute 5 ml d'eau distillée. La suspension d'argile est agitée avant de commencer la mesure de la conductivité, qui s'effectue en fonction du volume d'eau ajouté. Toutes les mesures ont été effectuées par un conductimètre Inolab modèle cond 7110.

II.3.1.7. Détermination du taux d'humidité :

Un échantillon d'argile brute ou activée (m_0) est mis dans une étuve à une température égale à 105°C pendant une heure. Ce temps écoulé l'échantillon est refroidi dans un dessiccateur et il sera repesé à froid (m_1). Répéter l'opération jusqu'à obtention d'un poids constant.

L'humidité est donnée donc par la formule :

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

II.3.1.8. Détermination de la perte à feu (PAF) :

La perte au feu (PAF), exprimée en %, est la perte de poids d'un échantillon après calcination 1000 °C. Une masse d'argile brute ou activée est séchée dans une étuve à 100°C pendant 12h. Ce temps achevé la masse est pesée et on obtient w_1 . Ensuite, on place la masse obtenue dans un four de type (xkl furnace up to 1200) pendant 1h30 min à 400°C, ensuite, on élève la température jusqu'à 800°C et ceux pour un temps égale à 4h. [10]

Retirer le creuset et le mettre dans le dessiccateur pour le refroidir et peser le nouveau poids w_2 . La perte à feu (PAF) est calculée à partir de la formule :

$$\text{PAF} = (W_2 / W_1) \times 100 \quad (\text{II.3})$$

W_1 : masse à l'état sec (g)

W_2 : masse après calcination (g)

II.3.1.9. Spectroscopie infrarouge :

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux [11], donc la spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels [12].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Dans les argiles, la molécule d'eau donc l'ion hydroxyle jouent un rôle important dans le degré d'organisation de la matière, le repérage des bandes d'absorption associées est fondamental. La spectrométrie infra-rouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre [12].

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. Les spectres IR de nos matériaux ont été réalisés sur un appareil Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) spectromètre.

II.3.1.10. La diffraction aux rayons X :

La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg. [13]

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule.

Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. Donc Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets.

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir: deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé :

θ : l'angle de réflexion.

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille :

n : l'ordre de réflexion.

Les spectres (DRX) de l'argile brute ainsi que ceux des argiles modifiées ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Bruker, modèle D 8 travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre (1,54056 Å).

II.3.1.11. Analyse thermogravimétrique :

L'ATG s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La différence entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte (l'échantillon recuit) fait apparaître des pics exo- ou endothermiques [14]. L'interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques met en évidence des phénomènes de transition de phases et permet d'identifier les phases cristallines mises en jeu.

La stabilité thermique de notre argile brute et des argiles modifiées a été suivie par analyse thermogravimétrique ATG en utilisant un appareil 2050TGA de TA Instruments.

II.4. Résultats et discussion :

II.4.1. Activation de l'argile brute :

II.4.1.1. Effet de la concentration de l'acide d'activation :

La concentration de l'acide d'activation est un paramètre très important car il permet l'obtention d'une argile activée possédant une structure stable et des propriétés physicochimique améliorées.

L'argile brute est activée par trois acides : L'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide perchlorique. Les concentrations des acides d'activations sont : 1M, 2M, 3M. L'évolution de l'activation de l'argile a été suivie grâce à des prélèvements sur des périodes de temps bien déterminées pour un temps d'activation égale à 6 heures.

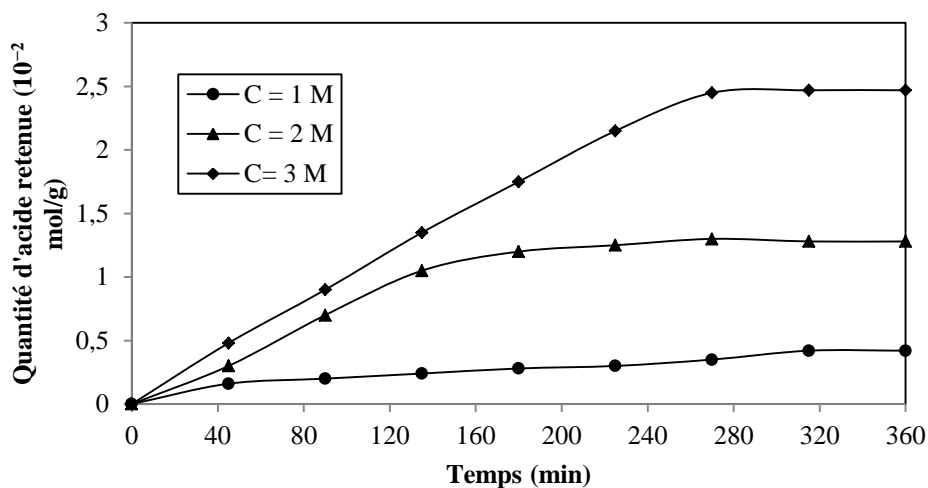
Les résultats illustrés par les tracés des courbes, figure II.2 (a ; b ; c) montrent une rétention progressive des acides sur l'argile.

Nous constatons que le maximum de rétention augmente avec l'élévation de la concentration de la solution d'attaque pour les 3 acides ; pour l'acide sulfurique, on a un maximum de rétention sur la surface de l'argile égale à 0.0248 mole/g pour une concentration initiale égale à 3M de la solution d'attaque. La solution d'acide nitrique 3M montre sur l'argile un maximum égal à 0.0282mole/g. Par contre l'activation par l'acide perchlorique HClO_4 a montré une retenue maximale égale à 0.0175 mole/g pour une concentration initiale égale à 3M de ce dernier. En effet, parmi les acides forts, on trouve les hydracides et les oxacides, qui sont des molécules d'acides possédant un atome central avec un haut degré d'oxydation entouré d'atomes d'oxygène, c'est le cas de : l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide perchlorique. Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre, il existe deux types de charge. [15]

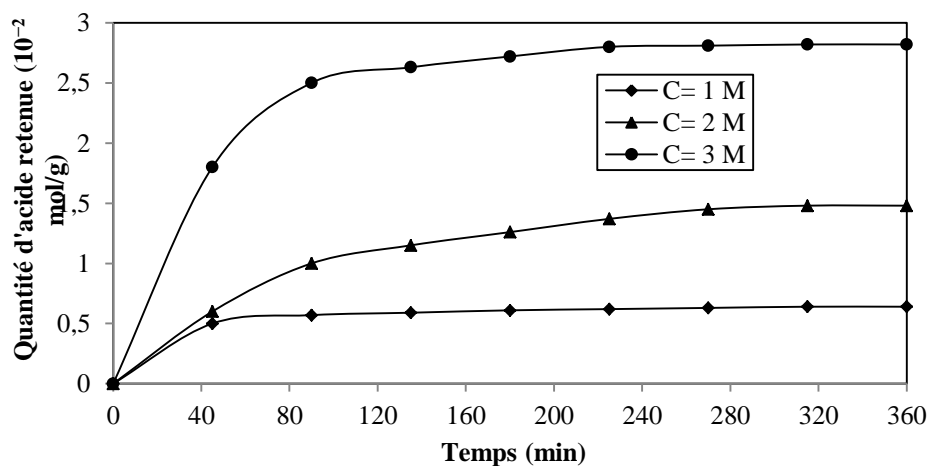
1- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ionique (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre) de signe négatif.

2- 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 d'entité de signe positif ou négatif.

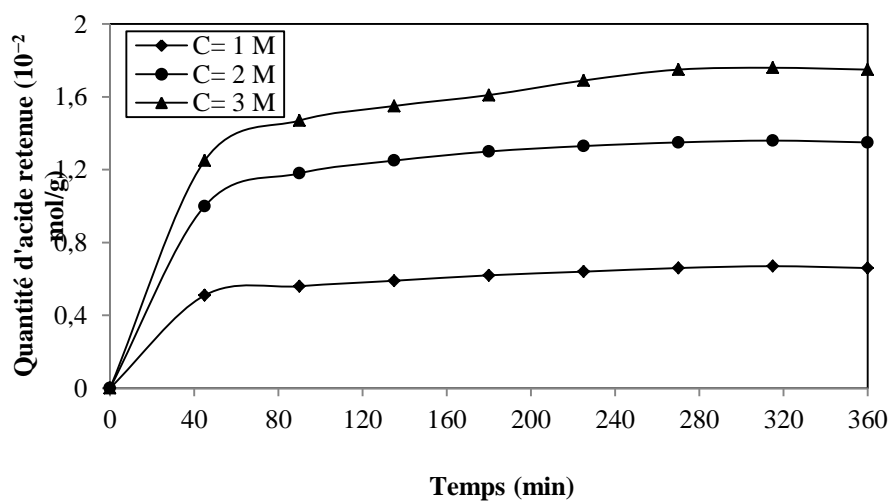
La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces donc à faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique d'où les H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A forte pH, on aura une capacité d'échange cationique(CEC) et les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe. [16]



a)



b)



c)

Figure II.2 : Effet de la concentration de l'acide d'activation à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et pour un temps d'activation égale à 6h: a) H_2SO_4 ; b) HNO_3 ; c) HClO_4

II.4.1.2. Effet de la température d'activation :

Pour mieux comprendre l'effet de la température, 3 essais d'activation de notre argile sont effectués à la température de 70°C pour lesquels nous avons considéré la même concentration 3M pour toutes les solutions d'attaques et un temps d'activation égale à 6 heures figure II.3b. Afin d'illustrer l'importance de ce paramètre nous avons regroupé aussi les courbes des essais similaires effectués à 25°C figure II.3a. Les valeurs expérimentales montrent que la rétention des acides d'activation se fait de la même manière pour les deux températures avec une légère différence favorisant l'activation à 25°C, ceci s'explique par les modifications qu'apporte l'attaque acide sur la structure des argiles, particulièrement si cette modification se fait à une température élevée [17], ce qui rend un peu plus difficile le phénomène d'échange cationique à la température de 70°C, car il y a délocalisation des cations métalliques.

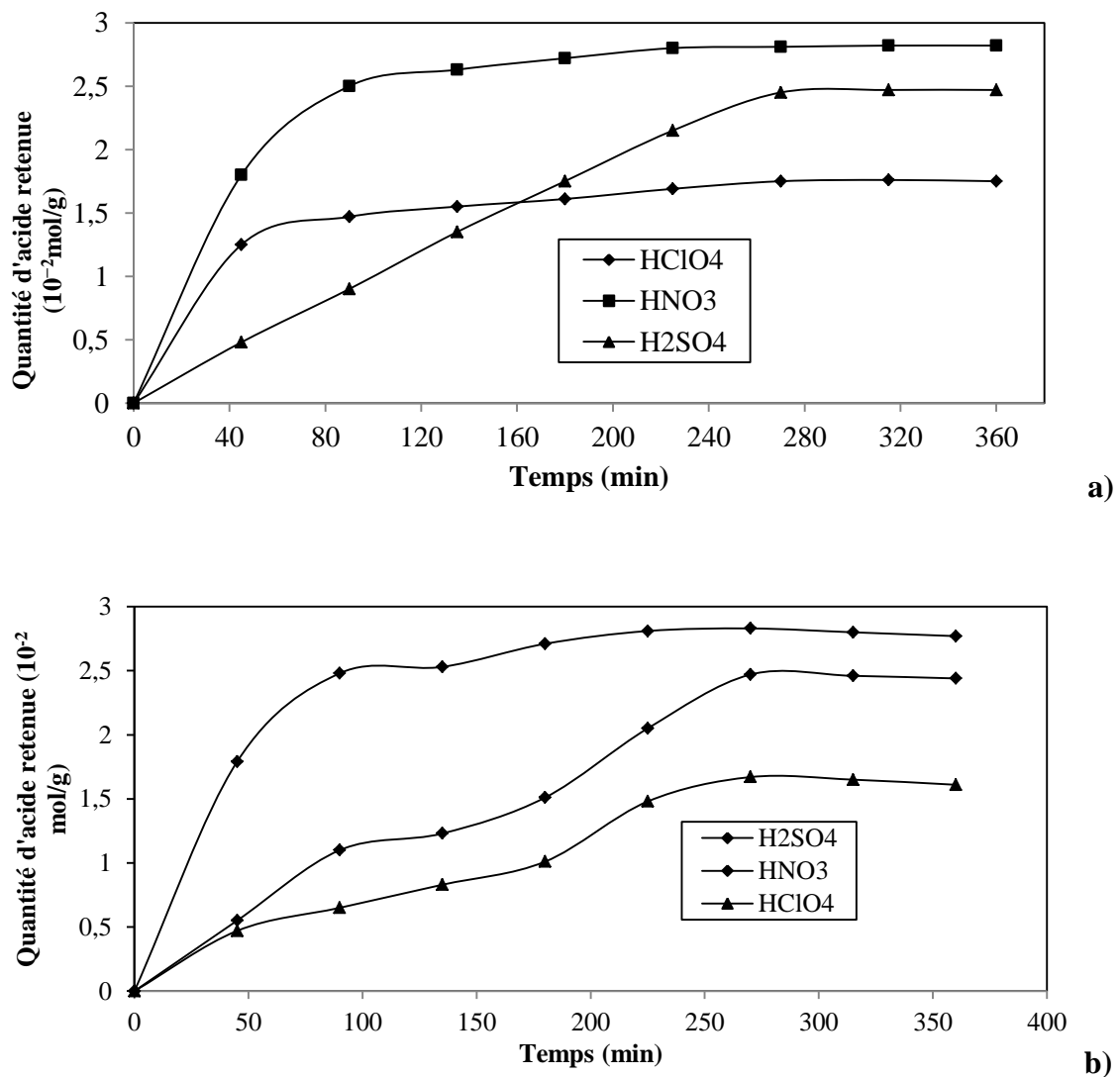
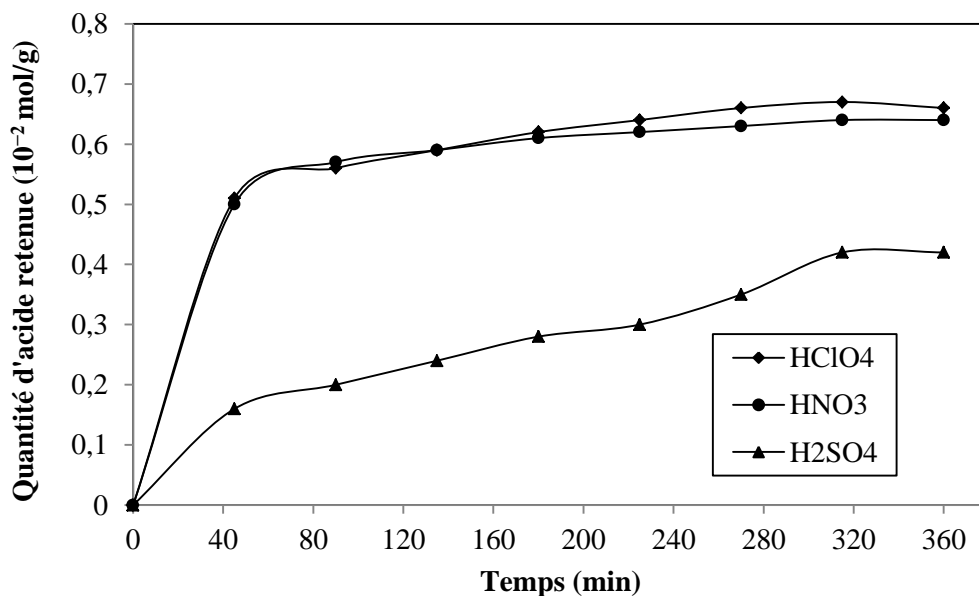


Figure II.3 : Effet de la température d'activation, $C_0 = 3\text{M}$ et temps d'activation = 6 heures :
a) $T = 25^{\circ}\text{C}$ et b) $T = 70^{\circ}\text{C}$.

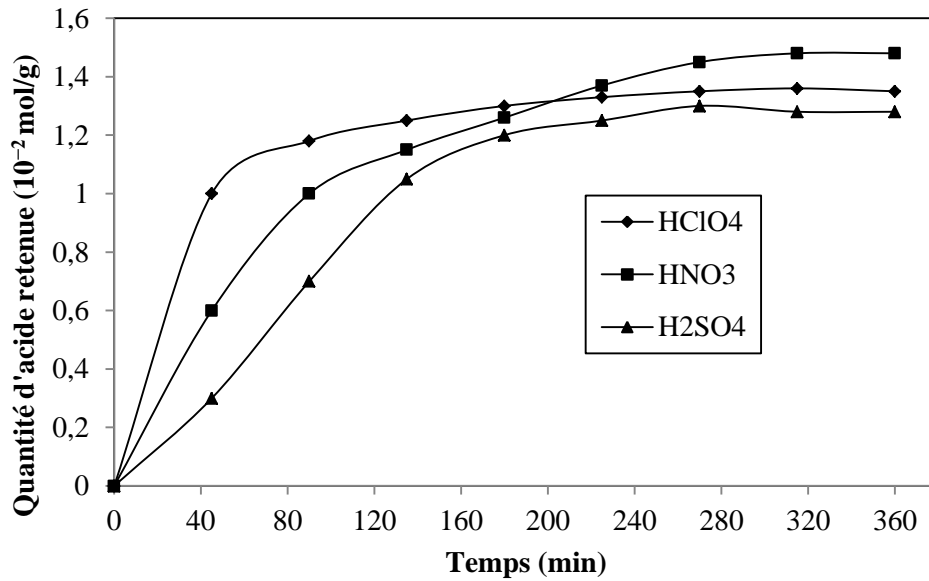
II.4.1.3. Effet de la nature de l'acide d'activation :

Afin d'illustrer l'effet de la nature de l'acide d'activation sur la préparation des argiles activées, nous avons regroupé dans la figure II.4 (a ; b ; c) d'une manière respective, les résultats de rétention des solutions d'attaque pour chaque concentration à part, pour un temps d'activation de 6 heures et une température égale à 25°C. Pour la concentration initiale 1M des trois solutions d'activation, on constate qu'il y a une concurrence entre l'acide nitrique et l'acide perchlorique, les valeurs de la solution d'acide sulfurique sont les plus faibles, d'autre part la concentration initiale 3M des solutions d'attaque montre que la meilleure activation est celle obtenue avec la solution d'acide nitrique pour un maximum de rétention égale à 0.282 mole.g⁻¹. Le mécanisme d'attaque [18] des différents acides est similaire, à faible concentration les monoacides s'adsorbent mieux car leur dissociation est plus rapide donc la libération du proton H⁺ est plus facile.

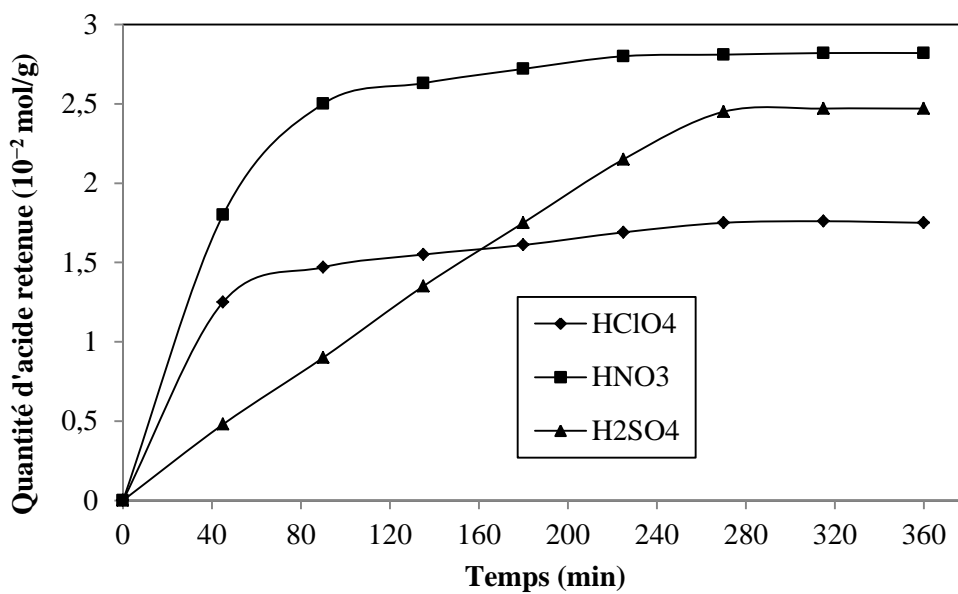
La fixation des protons H⁺ sur la surface des argiles permet le développement des sites acides type acidité de Bronsted, les anions libres des acides d'activation provoquent l'apparition de sites acides type acidité de Lewis grâce aux liaisons établies avec les métaux débordant de la couche octaédrique (Al³⁺, Fe³⁺ et Mg²⁺)[18,19].



a)



b)



c)

Figure II. 4 : Effet de la nature de la solution d'activation sur le processus d'activation à 25°C pour une concentration initiale des acides : a) : $C_0 = 1M$; b) : $C_0 = 2M$ et c) : $C_0 = 3M$.

II.4.2. Granulométrie :

La figure II.5 montre une granulométrie diversifiée de l'argile brute. Les résultats de tamisage sont donnés après avoir calculer le refus cumulé et le pourcentage de refus pour chaque Tamis.

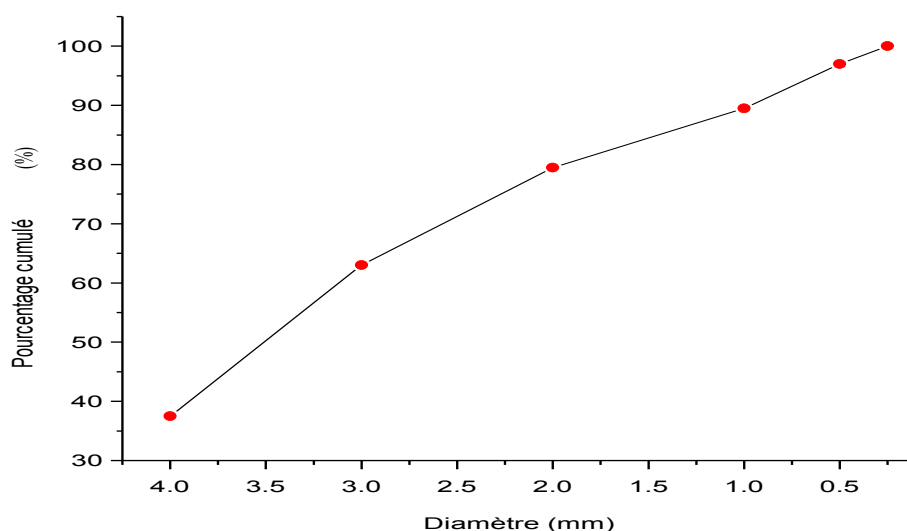


Figure II.5 : Evolution de la granulométrie de l'argile brute .

II.4.3. Mesure du pH :

La méthode utilisée pour la détermination des différentes valeurs de pH permet d'avoir des valeurs spécifiques et stables, le tableau II.1, résume les résultats obtenus pour l'argile brute et ceux des argiles activées. Ces derniers vont de pair avec la théorie indiquant la dissolution progressive de la couche octaédrique libérant ainsi des cations Mg^{2+} et Fe^{3+} pouvant créer des sites acide de type Lewis [20] et des sites acide type Bronsted [21]. Ainsi l'acidité de la surface augmente et l'argile brute passe du caractère basique vers un caractère acide permettant ainsi l'apparition d'un nouveau matériau.

Tableau II.1 : Valeurs des pH de l'argile brute et des argiles activées.

Matériau	Ads- H_2SO_4	Ads- $HClO_4$	Ads- HNO_3	Brute
Temps d'agitation	1 heure			
pH	1.92	1.78	2.07	9.80
Temps d'agitation	24 heures			
pH	1.80	1.92	2.00	10.41

II.4.4. Acidité de surface :

Les valeurs d'acidité des argiles modifiées par activation sont présentés dans le tableau II.2, on constate que l'acidité de surface de chaque échantillon augmente en fonction de la concentration de l'acide d'activation et en fonction de l'augmentation de la température d'activation. Ce résultat coïncide parfaitement avec la littérature [22], qui attribue cette évolution d'acidité à l'apparition de nouveaux sites acides type Bronsted et Lewis après dissolution des couches tétraédriques et octaédriques.

Tableau II.2 : Acidité des argiles modifiées

Argile modifiée	Ads-H ₂ SO ₄				Ads-HNO ₃				Ads-HClO ₄			
	70°C	70°C	3M		70°C	70°C	3M		70°C	70°C	3M	
	1M	2M	25°C	70°C	1M	2M	25°C	70°C	1M	2M	25°C	70°C
Acidité (meq/g d'argile)	0.13	0.23	0.06	0.46	0.07	0.15	0.05	0.26	0.6	0.8	0.11	1.36

II.4.5. Surface spécifique :

Les changements physiques les plus importants observés sur les argiles activées sont l'augmentation de la surface spécifique tableau II.3. Cette augmentation dépendra de la force de l'acide d'activation et du protocole d'activation (Avec ou sans chauffage) [23]. La surface spécifique des échantillons d'argile activés est nettement plus grande que celle de l'argile non traitée [24]. Le traitement acide permet la dissolution des différentes impuretés liées à l'argile brute.

Tableau II.3 : Surface spécifique de l'argile brute et des argiles activées.

Matériau	Ads-H ₂ SO ₄	Ads-HClO ₄	Ads-HNO ₃	Brute
Surface spécifique m ² /g	237.2	348.8	209.3	156

II.4.6. Point de charge zéro PZC :

L'altération des couches d'argile mène à l'altération de la charge de surface. Les argiles activées doivent leur charge de surface à la substitution cationique entre les cations compensateurs de l'argile brute et les protons H^+ des solutions acides [23], le tableau II.4 affiche les nouvelles valeurs du pzc après activation. D'autre part La charge de la surface argileuse peut être modifiée par la décomposition de la structure des feuillets après traitement acide.

Tableau II.4 : Détermination du point de charge nulle de l'argile brute et des adsorbants.

Matériau	Ads- H_2SO_4	Ads- $HClO_4$	Ads- HNO_3	Brute
pH _{pzc}	2.06	2.15	2.75	9.11

II.4.7. Conductivité :

Nous avons mesuré la conductivité de la bentonite brute et celles activées, la figure II.6 montre la courbe de libération des ions transportant le courant pour une argile brute dans une solution, l'allure de la courbe indique l'évolution de l'échange ionique de notre argile avec la solution environnante jusqu'à saturation correspondant à une valeur égale à 0,255 ($\mu S/Cm$). Les figures (II.7,II.8) correspondante aux mesures de conductivités des argiles activées avec l'acide nitrique et l'acide perchlorique, elle présentent la même formes que celle de la bentonite brute mais on constate que les valeurs maximales de conductivités ont augmenté ,ce résultat mis en évidence l'efficacité de l'activation dans l'amélioration des charges de surface de l'argile brute. Les caractéristiques de la structure des argiles activées tels que la taille des pores, jouent un rôle significatif quant à l'augmentation de la conductivité des argiles modifiées [15].La figure II.9 correspond aux résultats de conductivité de l'argile activée avec l'acide sulfurique, on constate que notre adsorbant Ads- H_2SO_4 se comporte d'une manière différente lors de la libération des ions en solution aqueuse en effet l'acide sulfurique est un diacide et lors du traitement de la bentonite avec ce dernier une grand partie des protons reste piégée à la surface de l'argile activée ainsi elle se libère facilement au contact d'un milieu aqueux environnant.

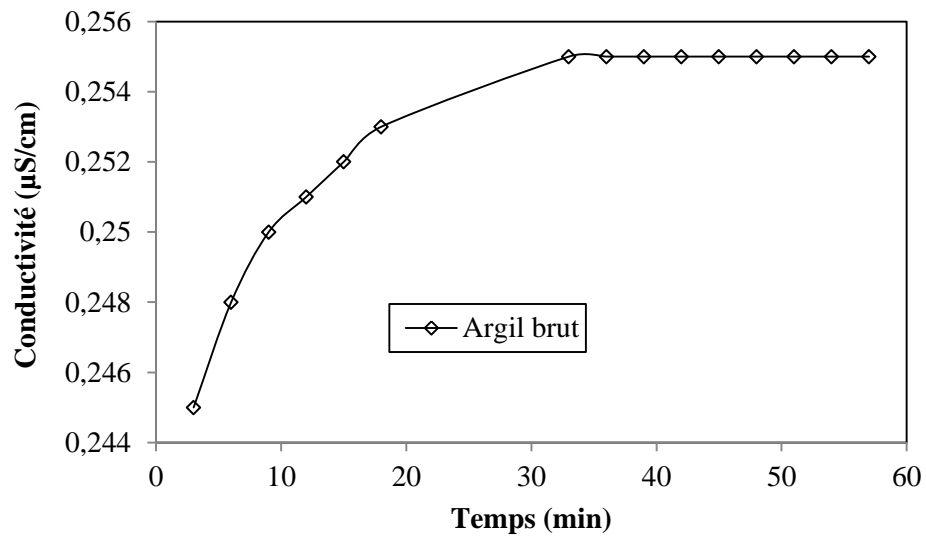


Figure II.6 : Conductivité de la bentonite brute.

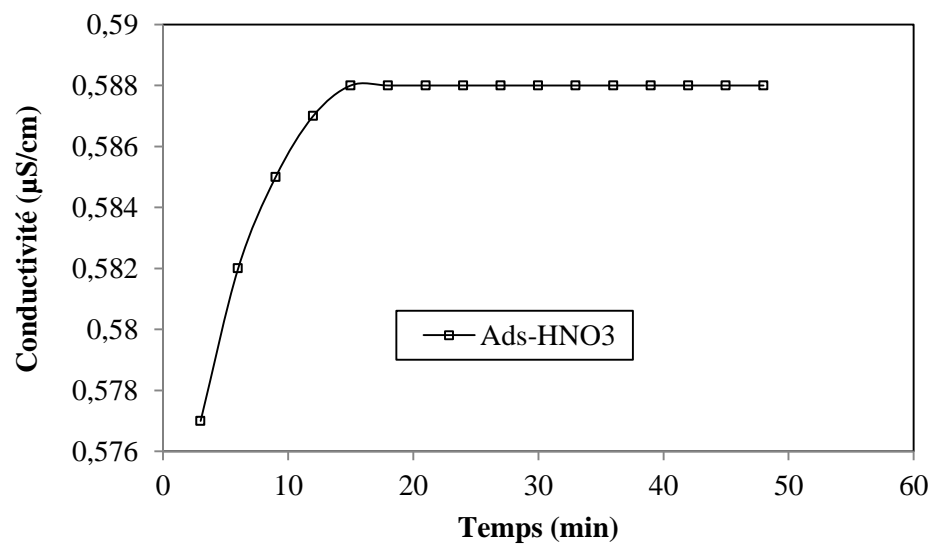


Figure II.7 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide nitrique

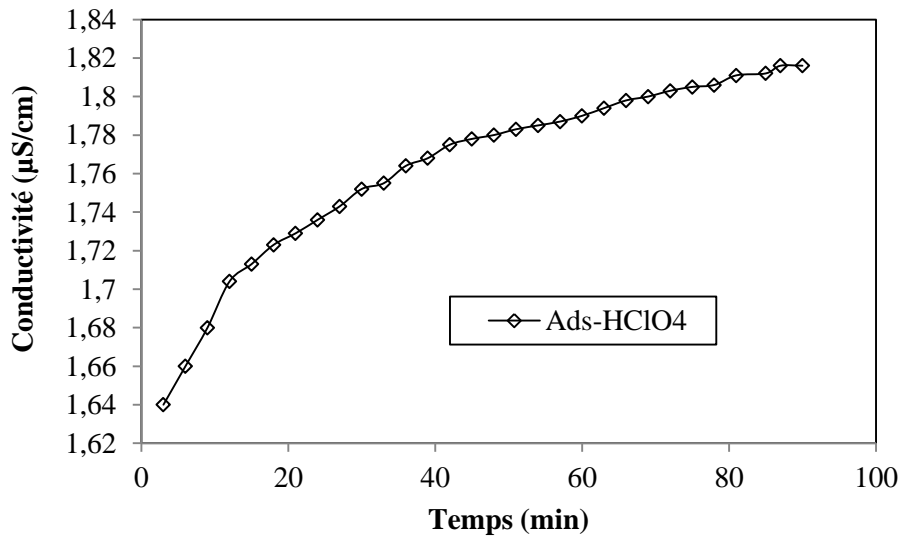


Figure II.8 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide perchlorique

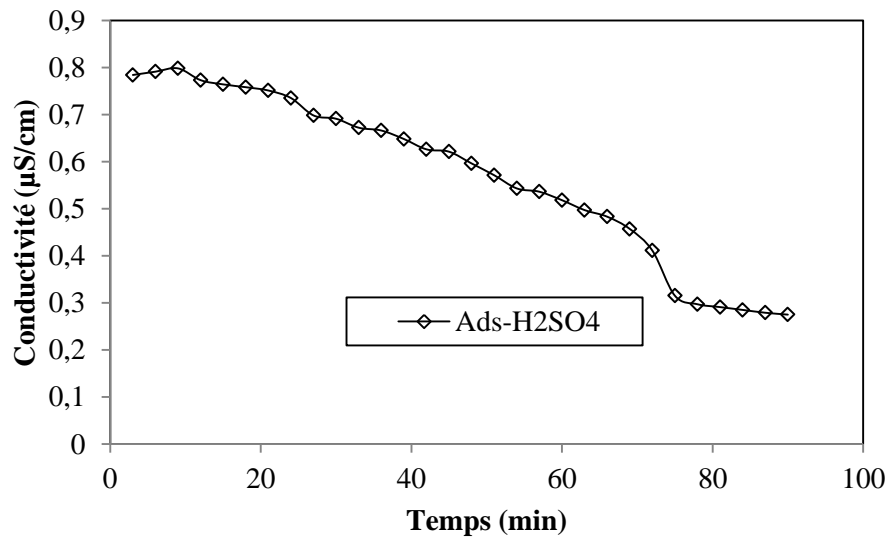


Figure II.9 : Conductivité de la bentonite activée à l'acide sulfurique

II.4.8. Le taux d'humidité :

La détermination du taux d'humidité pour les différents échantillons synthétisés a permis de montrer clairement l'effet de l'activation acide sur l'augmentation de la capacité de rétention pour l'argile activée. En effet le taux d'humidité le plus important est celui de l'Ads- HNO_3 25 %. Cette valeur indique un espace de rétention très important donc une grande capacité d'adsorption des molécules d'eau dans l'espace inter foliaire de l'argile.[16]

Tableau II.5 : Humidités des différents adsorbants synthétisés

Matériau	Brute	Ads-HClO ₄	Ads-HNO ₃	Ads-H ₂ SO ₄
H%	6%	11%	25%	15%

II.4.9. Perte à feu (PAF) :

Les pertes à feu renseignent sur la quantité de cendre obtenue après calcination de l'échantillon à une température égale à 1000°C. Les valeurs caractéristiques des trois adsorbants montrent des différences considérables entre les taux. En effet, la nature de l'acide d'activation influe sur les caractéristiques des matériaux obtenus [17]. Le tableau I.4 regroupe les valeurs des pertes à feu.

Tableau II.6 : Valeurs des pertes à feu

Matériau	Brute	Ads-H ₂ SO ₄	Ads-HClO ₄	Ads-HNO ₃
PAF	11.47%	3,5%	11%	2%

II.4.10. Spectroscopie IR :

Les bandes qui existent sur le spectre de l'argile brute (Figure II.10) sont spécifiques à l'argile montmorillonite toutefois, pour notre bentonite nous constatons que la bande à 3600 cm⁻¹ n'est pas aussi large que celle observée sur les travaux [4,5]. Notre argile est moins hydratée.

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution et de suivre les changements structuraux au cours de l'activation acide [15]. Les bandes à 875 cm⁻¹ sur le spectre de l'argile brute sont celles des vibrations AlAlOH, AlMgOH et AlFeOH [16]. Ces bandes disparaissent sur tous les spectres des argiles activées (Figures II.11, II.12, II.13) ce qui signifie que la couche octaédrique de l'argile brute a été attaquée [25]. La bande de valence à 1635 cm⁻¹ est celle des groupements OH de l'eau physisorbée sur le spectre de l'argile brute. Cette bande régresse sur les spectres d'argile activée cette régression est plus prononcée lorsque la température d'activation est égale à 70°C et la concentration de l'acide d'activation est de l'ordre de 3M (Figures II.11b, II.12b et II.13b) ceci est probablement dû à la dissolution de la couche octaédrique qui a fait perdre l'eau physisorbée liée à cette couche. Le spectre de la bentonite brute a montré aussi des bandes situées à 1019 cm⁻¹ et à 797 cm⁻¹, elles représentent les vibrations de valence Si-O. La bande vers 1435 cm⁻¹

correspond à la calcite. Les spectres des argiles modifiées par activation montrent une augmentation et un déplacement de la bande à 1019.05cm^{-1} , ceci est probablement dû à l'attaque de la couche octaédrique et tétraédrique qui mène à la libération progressive de la silice et des ions Al^{3+} , ce phénomène régresse sur les spectres des argiles modifiées à 25°C .

Les spectres IR appartenant aux argiles modifiées par activation à l'acide sulfurique Mont-HS3M70 (Figure II.11) et à l'acide perchlorique Mont-HClO3M70 (Figure II.13) montrent que les bandes de valence AlAlOH à 3625cm^{-1} sur le spectre de l'argile brute, se sont déplacées vers 3009cm^{-1} pour la Mont-HS 3M 70 et vers 3025cm^{-1} pour la Mont-HClO3M70. L'existence d'interactions entre les acides d'activation et AlAlOH mènent généralement aux déplacements de ces bandes [19]. Il est à signaler que les modifications apportées par les acides d'activation à haute température sur la structure de l'argile sont plus importante que ceux obtenues avec les mêmes acides à 25°C .

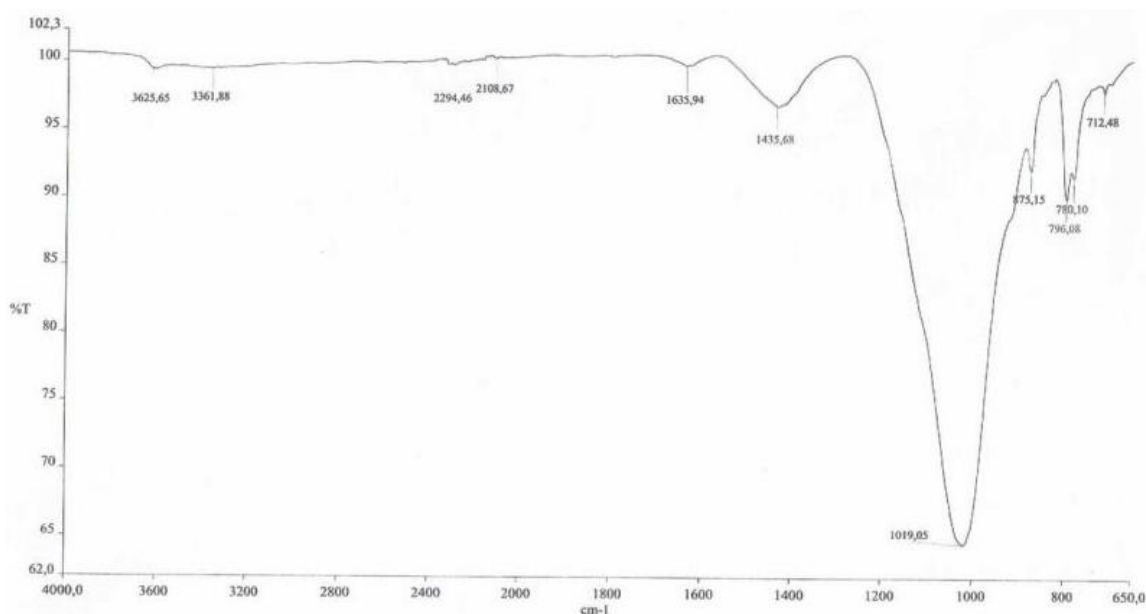
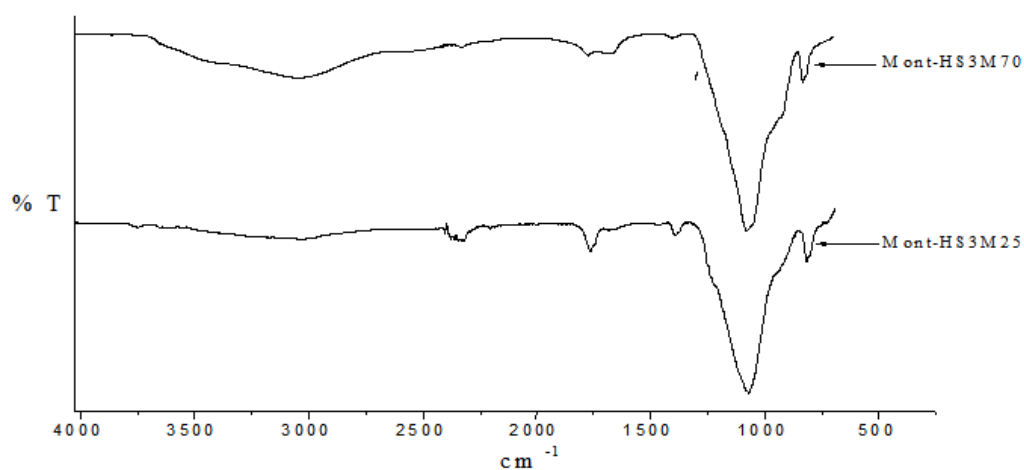
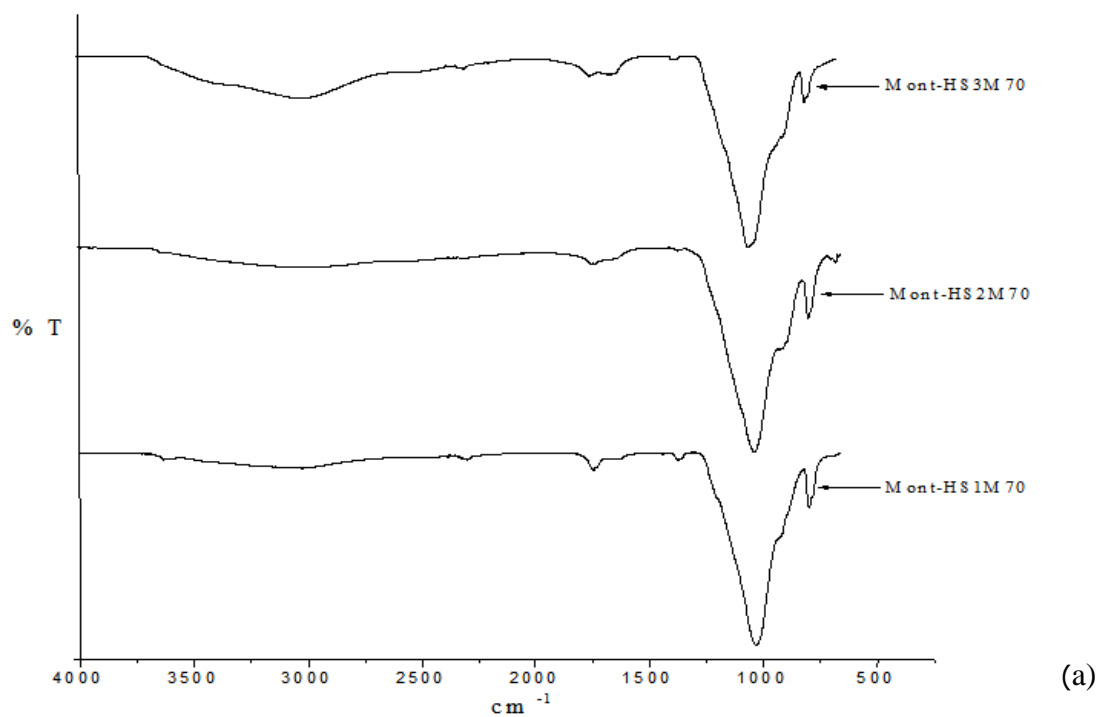


Figure II.10 : Spectre Infra-rouge de l'argile brute.



(b)

Figure II.11 : Spectre infra-rouge des argiles modifiées par activation à l'acide sulfurique

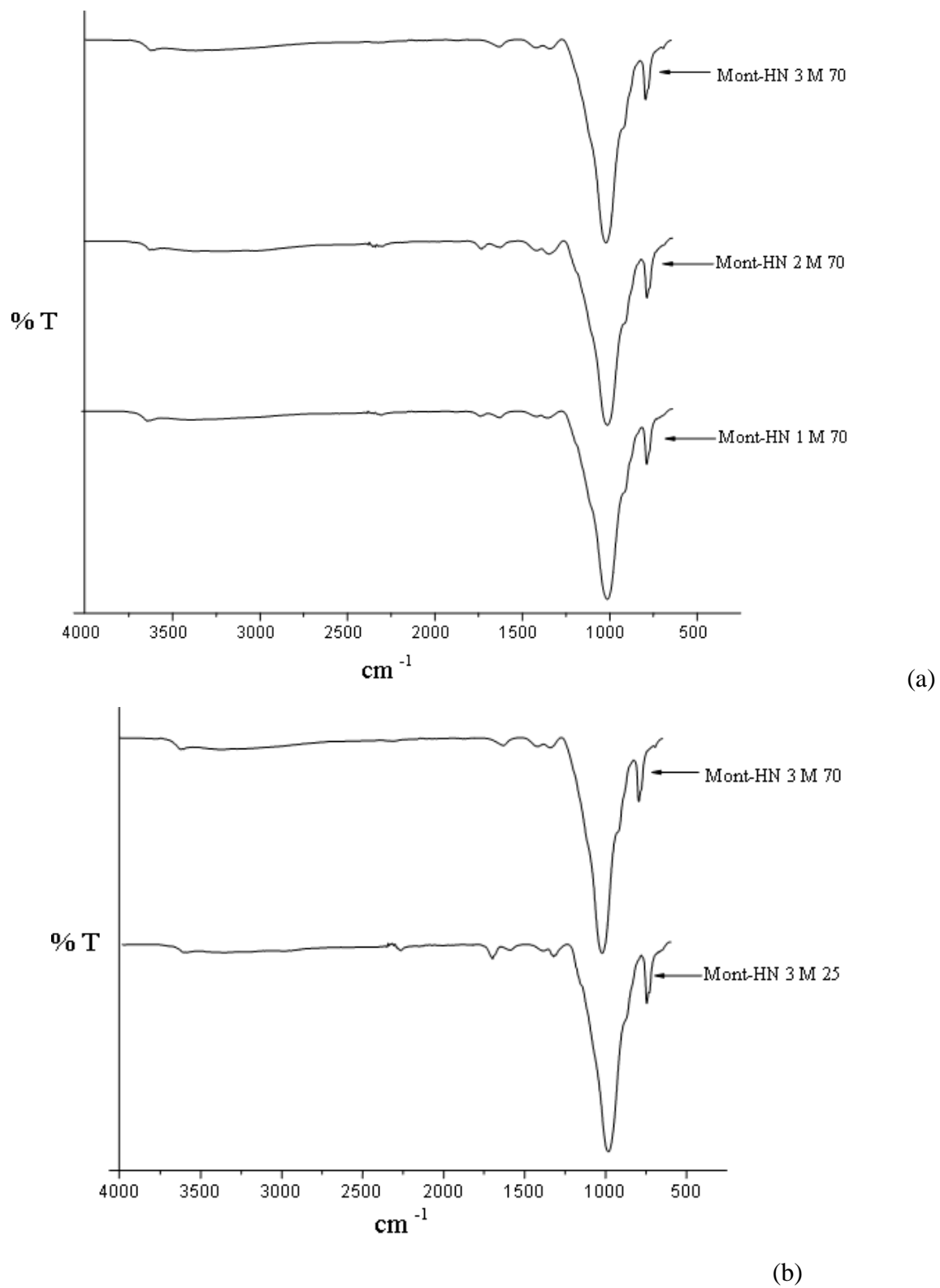
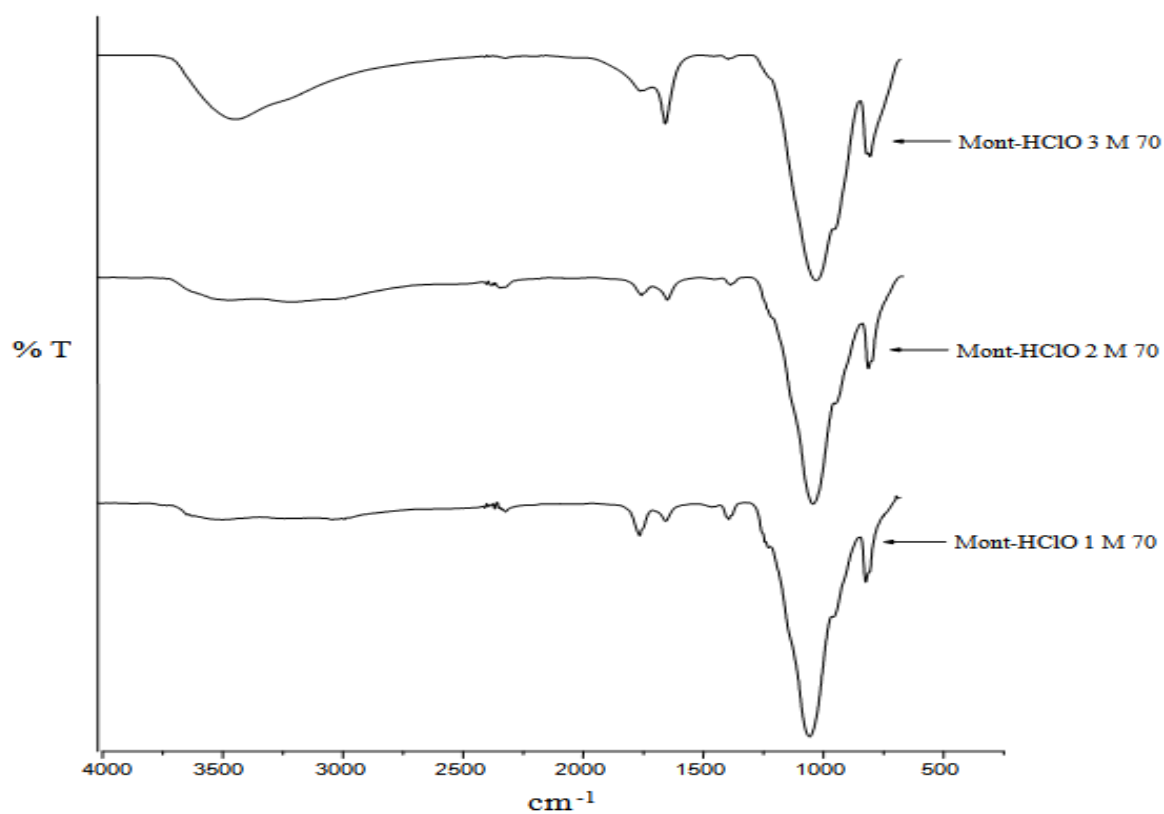
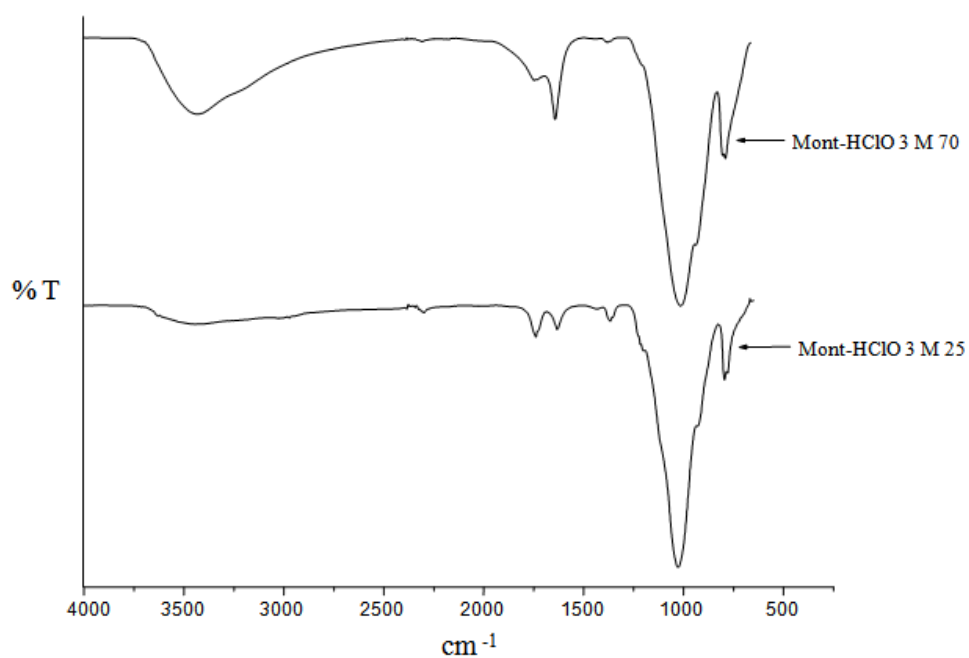


Figure II.12 : Spectre infra-rouge des argiles modifiées par activation à l'acide nitrique



(a)



(b)

Figure II.13 : Spectre infra-rouge des catalyseurs préparés par activation à l'acide perchlorique.

II.4.11. La diffraction aux rayons X :

Le diffractogramme de l'argile brute révèle la présence de la raie d(001) spécifique à la montmorillonite à $2\theta=6,8^\circ$ [26]. Ce qui prouve que notre argile est majoritairement composée de montmorillonite avec l'existence d'autres impuretés telles que le quartz avec un pic spécifique à $2\theta=18,8^\circ$. La modification la plus importante sur les spectres des argiles activées est celle observée sur la raie d(001) attribuée à la montmorillonite. L'intensité du pic $2\theta=6,8^\circ$ s'atténue pour le spectre de la Mont-HClO₃M70 et disparaît sur celui de la Mont-HS3M70. L'existence de ce pic sur le spectre de l'argile brute est une preuve de la structure lamellaire et cristalline de cette dernière. L'atténuation ou la disparition de la d(001) et la réduction du pic à $2\theta=18,8^\circ$ signifie que la cristallinité de l'argile a été affecté par l'activation à l'acide sulfurique donc une décomposition de la structure fait apparaître une forme semi cristalline pour les échantillons synthétisés. Le spectre de la Mont -HN3M70 est presque identique à celui de l'argile brute ce qui signifie que la structure de l'argile n'a pas été affectée par l'activation avec l'acide nitrique.

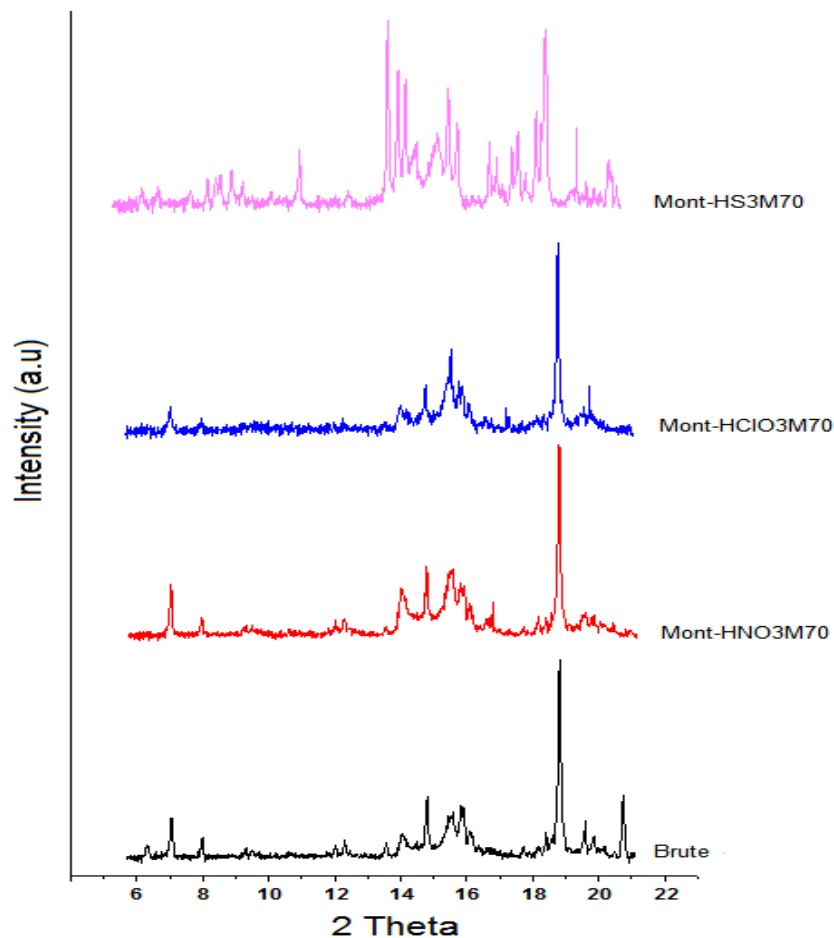


Figure II.14 : Diffractogramme de l'argile brute et des argiles activées.

II.4.12. Analyse thermogravimétrique :

La figure (II.15), représente la courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile brute. Une perte de poids de 4,9 % a été observée à 72°C [27]. Elle correspond à la perte d'eau d'humidité. La deuxième perte de poids de 5,2 % se manifeste pour une température de 690°C, correspondant à une déhydroxylation de l'argile [21]. La perte totale en masse de l'argile brute dans l'intervalle exploré est estimée à 10,2%. Ce thermogramme servira de référence pour l'étude de la stabilité thermique des argiles activées.

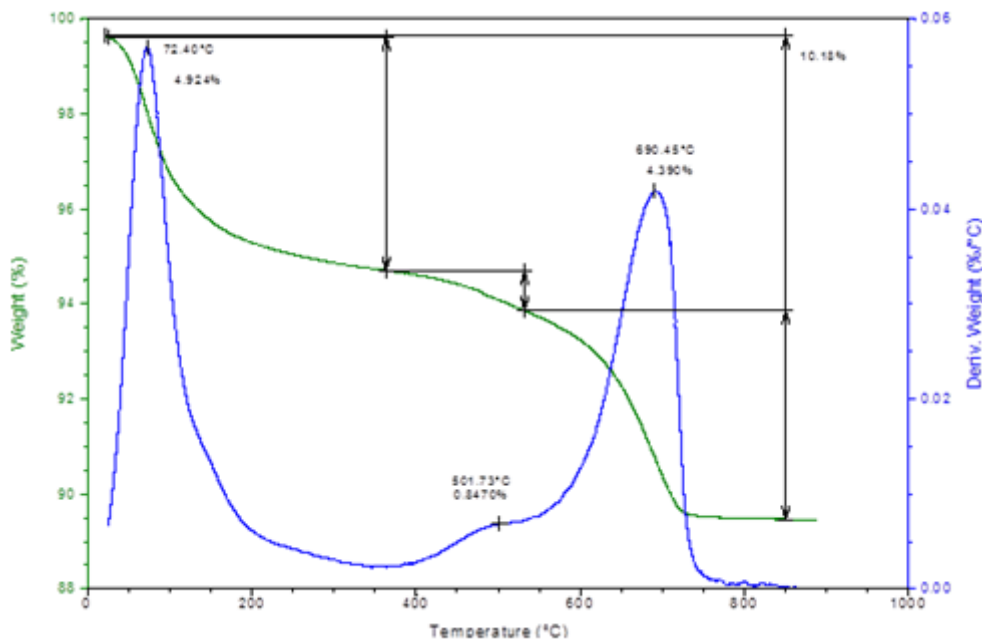
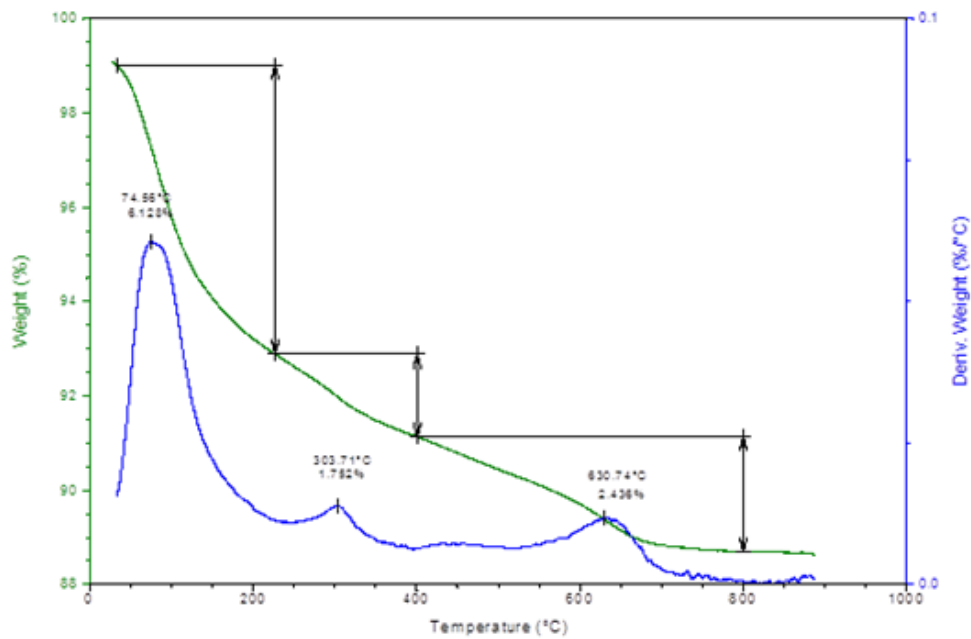


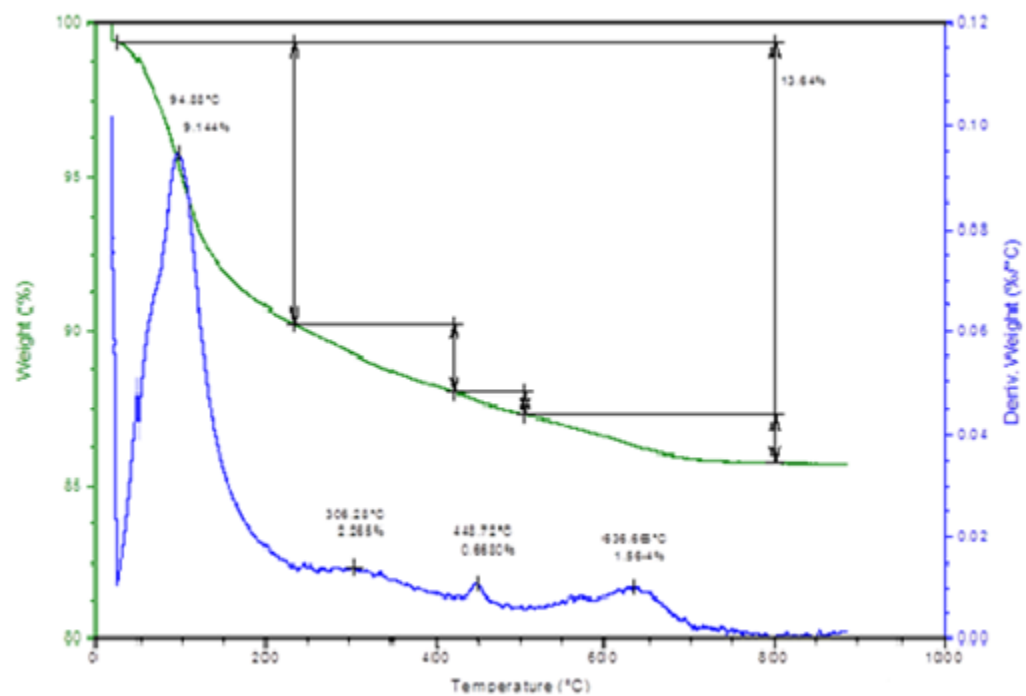
Figure II.15 : ATG de l'argile brute.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles activées par l'acide nitrique sont présentées sur la figure II.16 (a, b et c), elles exhibent un comportement différent de celui observé sur l'ATG de l'argile brute. La première perte de masse relative à l'eau d'humidité est constatée sur le thermogramme de l'argile activée par l'acide nitrique 1M, elle est de l'ordre de 6,1 % pour une température égale à 80°C. Cette perte apparaît à 95°C pour l'ATG de l'échantillon activé par l'acide nitrique à 2M, elle est de l'ordre de 9,1%. Le thermogramme relatif à la concentration 3M de l'acide d'activation montre une perte d'eau d'humidité de l'ordre de 7,5% à 84°C [28]. La deuxième perte de poids est 1,8 % à 303°C observée sur la figure II.16a, elle est attribuée au départ de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire. Les figures II (16b et 16c) montrent d'une manière successive une perte de même nature de l'ordre de 2,3% à 306°C et 2% à 291°C. Une perte de poids de l'ordre de 0,7% à 400°C sur figures II (16b et 16c) est probablement dû à la décomposition des NO^{-3} . A 600°C apparaît sur les

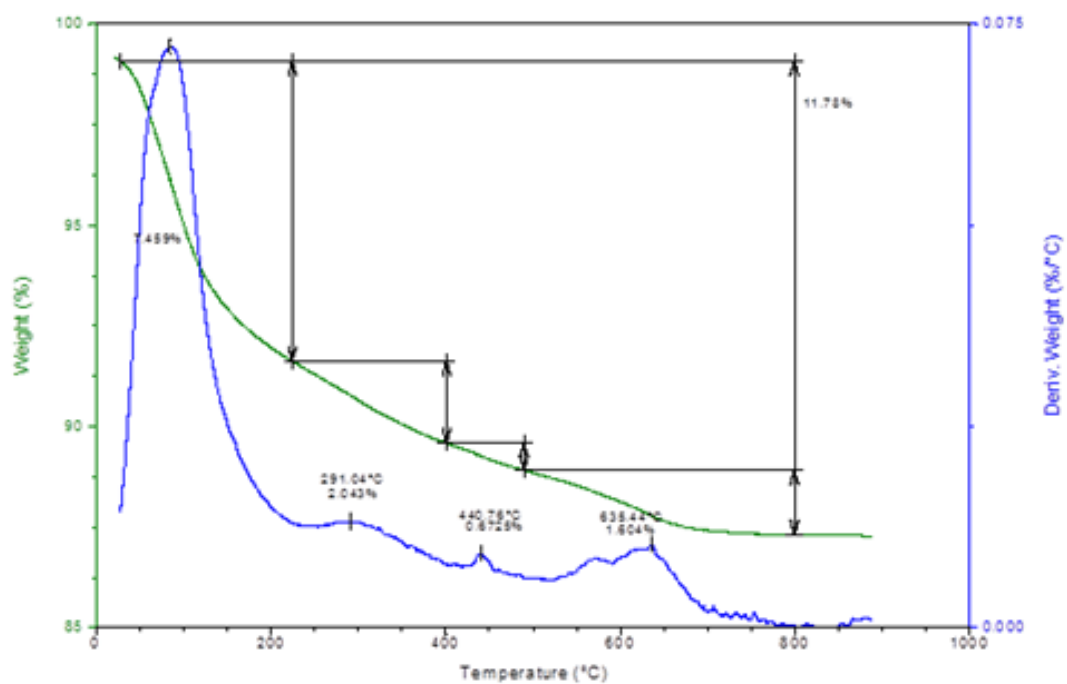
figures II(16a,16b et 16c) des pertes de poids successives de l'ordre de 2,4%,1,6% et 1,6% qui sont dus à la formation de ponts siloxane résultant de la déhydroxylation des groupes silanol ,la pertes de poids totale de chaque échantillon est estimée à 10,3%,13,6% et 11,8% . On constate que la perte de poids pour les échantillons activés avec l'acide nitrique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide d'activation et ceux jusqu'à 2M ensuite elle régresse ce qui est probablement dû à la dissolution des couches tétraédriques et octaédriques de l'argile activée.



(a)



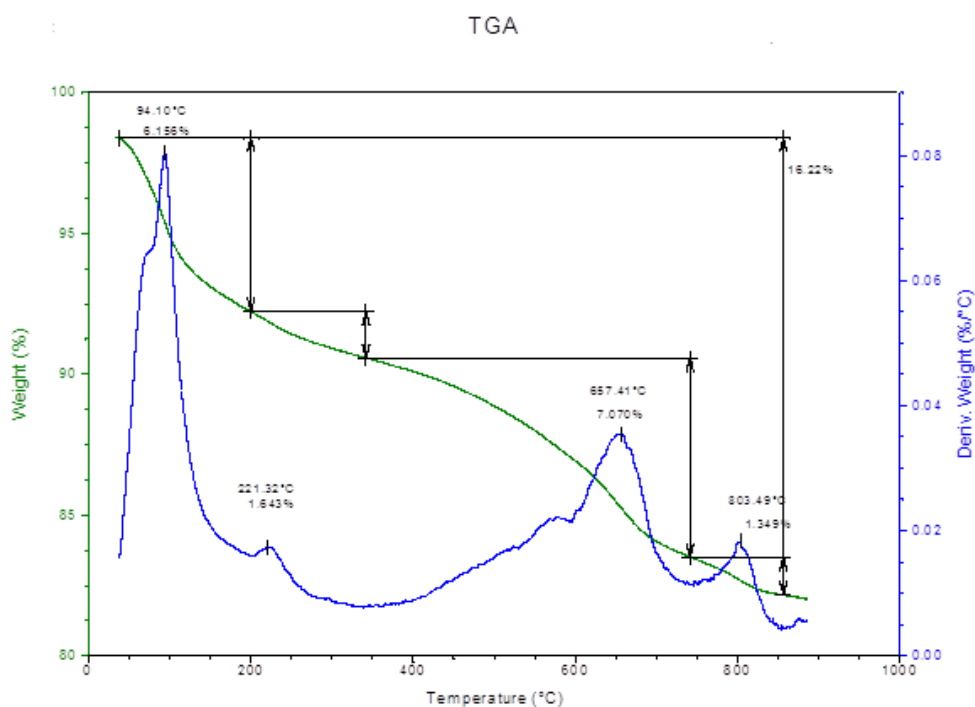
(b)



(c)

Figure II.16 : ATG des argiles activées avec l'acide nitrique à différentes concentrations : a) C= 1M ; b) C=2M ;c) C= 3M.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des échantillons activés à l'acide sulfurique sont présentées sur les figures II (17a, 17b et 17c) Deux importantes pertes de masse ont été observées pour les trois échantillons. La première perte importante en poids apparait entre 90 et 300°C, elle est de l'ordre de 7,8% pour l'échantillon activé à 1M, égale à 20,3% pour celui activé à 2M et 21,5% pour l'argile activée à l'acide sulfurique à 3M. Cette perte correspond au départ de l'eau adsorbée et l'eau inter foliaire. La deuxième perte de poids apparait sur les figures II (17a, 17b et 17c) de 600°C à 800°C, elle est de l'ordre de 8,4 % pour l'argile activée avec de l'acide sulfurique 1M, pour les échantillons des argiles activées avec l'acide à 2M et à 3M, la perte de poids est 15,2% et 17,2%, elle correspond au départ de l'eau cristalline et à une réorganisation structurale du matériau. Les pertes de masses totales des échantillons d'argile activées par l'acide sulfurique 1M, 2M et 3M sont 16,2% ; 35,6% et 38,6%. Ce résultat est dû à la nature de l'acide sulfurique qui est un diacide donc chaque mole de cette acide libère 2 moles de H^+ dans l'espace inter foliaire, ce qui justifie l'augmentation de la masse perdue. La présence de ces cations a permis aussi l'augmentation de la stabilité thermique de l'argile activée à l'acide sulfurique, un maximum de dés hydroxylation est observé à 833, 2°C.



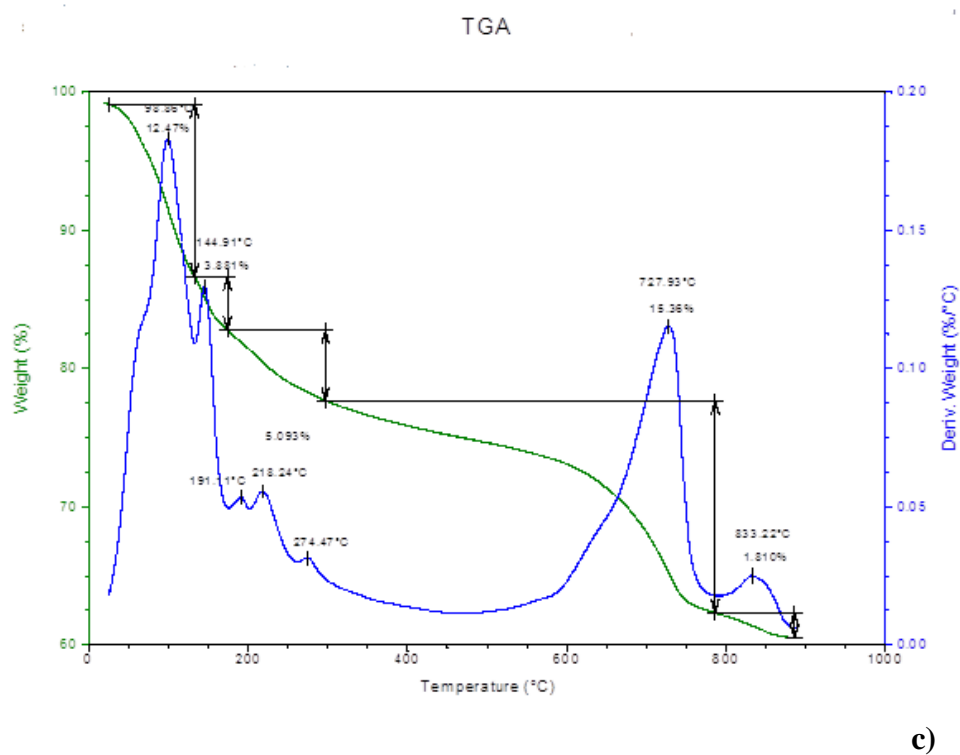
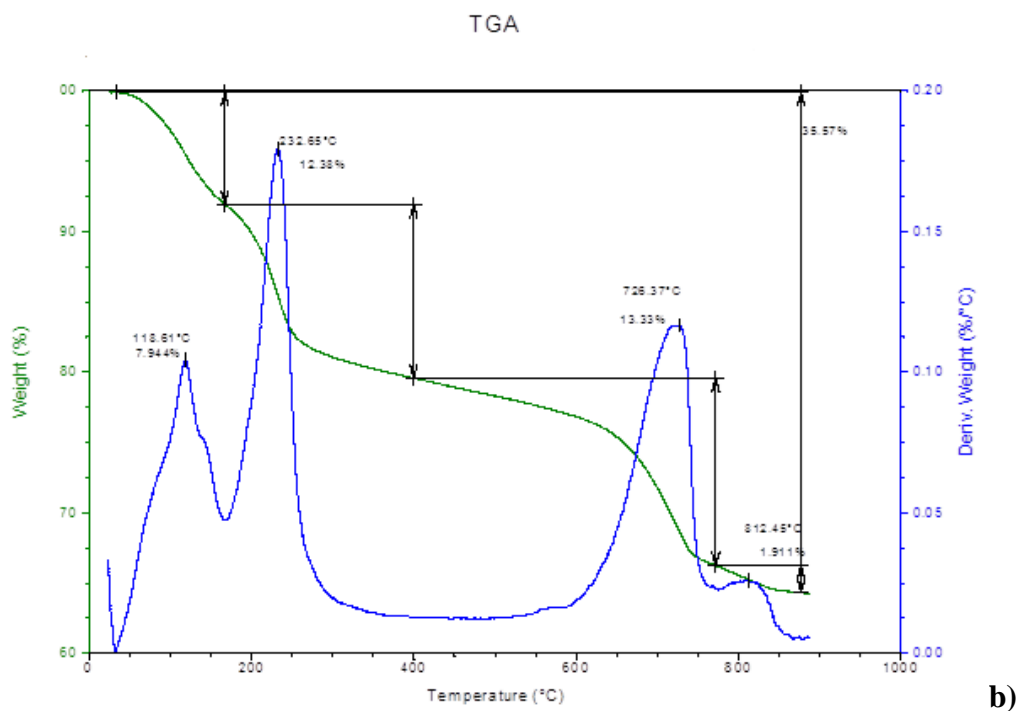
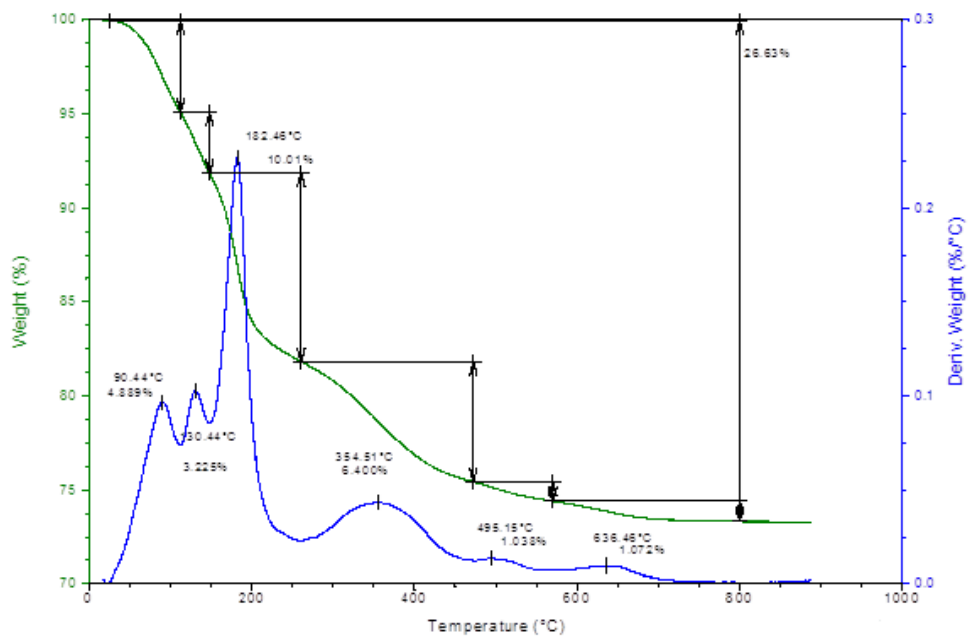


Figure II.17 : ATG des argiles activées avec l'acide sulfurique à différentes concentrations :
 a) $C=1M$; b) $C=2M$; c) $C=3M$.

Les thermogrammes des échantillons d'argiles activés avec l' HClO_4 à différentes concentrations montrent des pertes de poids très importantes. La première perte de poids très importante est obtenue entre 80°C et 300°C , elle est égale à 18,1% pour l'échantillon activé à l'acide perchlorique à 1M et elle atteint 20,4% et 36,7% sur les figures II (18b et 18c). Cette perte de poids correspond au départ de l'eau physisorbée et l'eau interfoliaire. La deuxième perte de masse est celle obtenue entre 300°C et 600°C elle correspond à la déshydroxylation de l'argile et non plus à une déshydratation, elle est égale à 8,5% pour l'échantillon d'argile activé avec l'acide perchlorique 1M, la perte de masse est de 7,1% pour celui activé avec le même acide à 2M et 7,5% pour l'échantillon d'argile activé avec l' HClO_4 à 3M. Les valeurs de la perte de masse totale pour les échantillons d'argile activés avec l'acide perchlorique à 1M, 2M et 3M sont d'une manière successive 26,6% ; 27,7% et 43,8%.

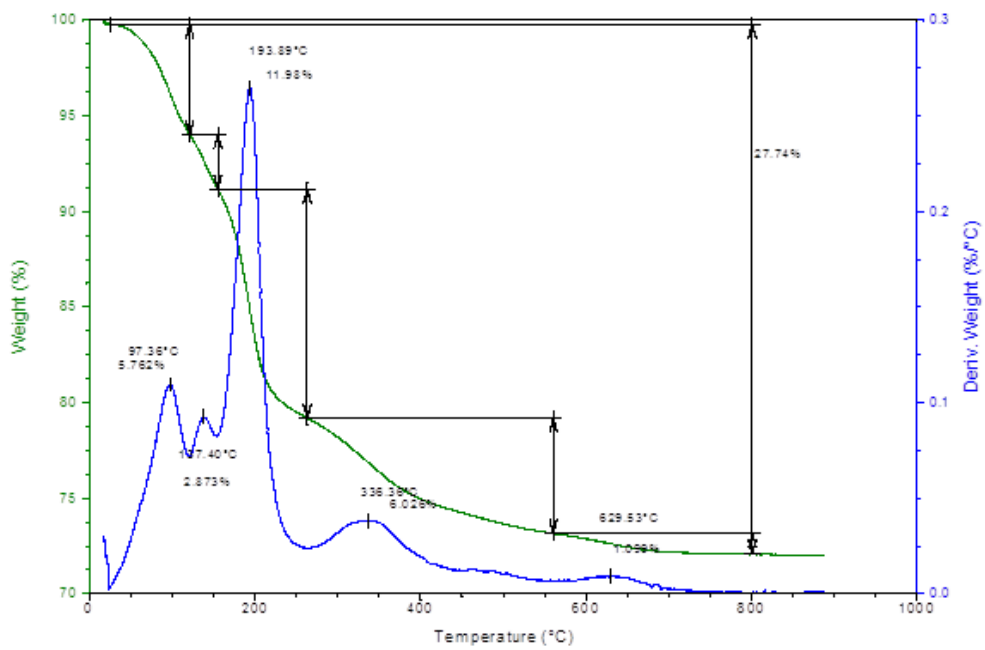
Les résultats obtenus montrent de grandes différences entre les valeurs des pertes de masses, la perte de poids la plus élevée est 43,8% attribuée à l'échantillon d'argile activé avec l'acide perchlorique à 3M, la plus faible est 10,3% obtenu pour l'échantillon d'argile activé avec l'acide nitrique à 1M, d'autre part on constate que les pertes de poids des argiles activées sont toutes supérieures à celle de l'argile brute [29]. En effet, l'activation acide de notre argile a permis d'une part l'augmentation des quantités d'eaux libres dans l'espace interfoliaire et d'autre part une forte déshydroxylation de l'argile. Ce résultat dépend de la nature de l'acide d'activation et aussi de sa concentration. La capacité du cation à s'hydrater influence fortement l'hydratation des espaces. L'influence électrique de la substitution entre également en jeu : si la charge est tétraédrique, l'argile gonfle peu ; si la charge est octaédrique, l'argile gonfle plus. En accord avec ce qui a été dit précédemment, la position de la substitution joue un rôle dans les interactions électrostatiques avec le cation et permet ou non à l'eau d'hydrater le cation et donc de minimiser petit à petit les forces de cohésion de l'argile.

TGA



a)

TGA



b)

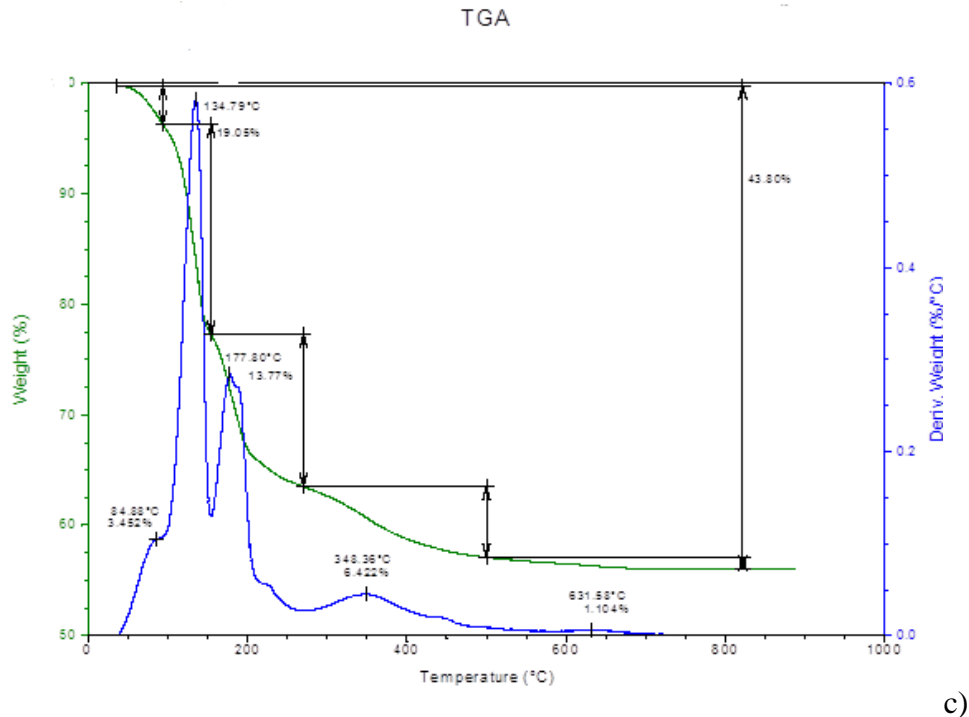


Figure II.18 : ATG des argiles activées avec l'acide perchlorique à différentes concentrations : a) $C = 1M$; b) $C = 2M$; c) $C = 3M$.

II.4. Conclusion :

A l'issue de ce chapitre consacré à la caractérisation de l'argile brute et des argiles modifiées, la modification structurale de l'argile brute a été mise en évidence par un ensemble de techniques physicochimiques. En effet, la détermination du pH de l'argile brute et ceux des argiles activées a permis de conclure sur le passage de l'argile du caractère basique vers un caractère acide permettant ainsi l'apparition d'un nouveau matériau. L'acidité de surface de chaque échantillon augmente en fonction de la concentration de l'acide d'activation et en fonction de l'augmentation de la température d'activation. La surface spécifique des échantillons d'argile activés est nettement plus grande que celle de l'argile non traitée, il est de même pour le taux d'humidité. Les nouvelles valeurs du pzc après activation sont différentes de celles de l'argile brute, la conductivité des argiles activées est supérieure à celle de l'argile brute. La caractérisation par spectroscopie infrarouge montre un certain changement dans la structure de l'argile brute après activation et confirme l'attaque des couches octaédrique et tétraédrique de l'argile. Ce résultat est confirmé par la diffraction aux rayons X, le diffractogramme de l'argile activée par l' H_2SO_4 montre la disparition de la $d(001)$ par conséquent la modification de la cristallinité de l'argile après activation. L'analyse

thermique montre aussi une augmentation des pertes de poids sur les échantillons des argiles activées, cette augmentation est significative pour le cas des argiles activées à l' HClO_4 .

A la fin, il est clair que les matériaux obtenus après activation présentes des propriétés physicochimiques différentes de celles connues pour l'argile à l'état brut et pour mettre en évidence cette nouvelle structure, les échantillons synthétisés seront appliqués à la catalyse hétérogène et à l'adsorption de deux colorants cationiques.

Références Bibliographiques

- [1] R. D. Heyding, R. Ironside, A. R. Norris, R. Y. Pryslazniuk Acid activation of montmorillonite. *Canadian Journal of Chemistry*, 38, 1003-1016, 1960.
- [2] H. van Olphen, *An introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, and Soil Scientists*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1977.
- [3] T. J. Pinnavaia, *Intercalated Clay Catalysts*. *Science* 220, 365-371, 1983.
- [4] Tsipurski S., Drits V. A., The distribution of octahedral cations in the 2/1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction, *Clay Minerals*, 19, 177-193, 1984.
- [5] Yan L., Roth C. B., P. F. Low, Changes in the Si-O Vibrations of Smectite Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water, *Langmuir*, 12, 4421-4429, 1996.
- [6] H. H. Murray, in: H. M. Hayden (Ed.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 111, 2006.
- [7] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. al Djazi, A. Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*. 189–190, 203–212, 2012.
- [8] I. K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S. Lin, B. H. Shanks, *Journal of Catalysis* 219, 329-336, 2003.
- [9] J. Madejová, S. Andrejkovičová, J. Bujdák, A. Čeklovský, J. Hrachová, J. Valúchová, P. Komadel., Characterization of products obtained by acid leaching of Febeentonite., *Clay Miner.* 42, 527–540, 2007.
- [10] C. Djilani, R. Zaghdoudi, F. Djazi, B. Boucheikima, A. Lallam, A. Modarressi, Marek Rogalski. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 000, 1–10, 2015.
- [11] M. Pentrák., A. Czímerová., J. Madejová., P. Komadel., Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. *Appl. Clay Sci.* 55, 100–107, 2012.
- [12] S. Korichi., A. Elias., A. Mefti., A. Bensmaili., The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: comparative study. *Appl. Clay Sci.*, 59–60, 76–83, 2012.
- [13] R. Jenkins, *X-Rays. Fluorescence Analysis in Materials Science & Technology. A Comprehensive Treatment & Characterization of Materials. Chap 9. Part I.* Edited by R. W.
- [14] R. C. Mackenzie. *Differential thermal analysis.*, volume 607 p. Academic press, London and New York, 1970.
- [15] B. Tyagi, C. D. Chudasma, R. V. Jasra, *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 273, 2006.
- [16] P. Pushpaletta, S. Rugmini, M. Lalithambika, *Appl. Clay Sci.*, 30, 141, 2005.
- [17] P. Komadel., J. Madejová., Acid activation of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 385–409. 2013

- [18] G.Jozefaciuk, Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clay Clay Miner.* 50, 647–656, 2002.
- [19] M. N. Timofeeva, V.N. Panchenko, V.V., Krupskaya, A. Gil, M. A. Vicente, Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone, *Catalysis Communications.*, 2016.
- [20] Z.Tomić, V.P.Logar, B.M.Babic, Rogan, P.Makreski. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). *Spectrochim. Acta A.* 82, 389–395, 2011
- [21] N.Jovanović, J.Janačković, Pore structure and adsorption properties of an acid activated bentonite. *Appl. Clay Sci.* 6, 59–68, 1991.
- [22] K.R.Sabu, R.Sukumar, R.rekha, M.Lalithambika. A comparative study on H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ treated metakaolinite of a natural Kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalyst. *Catalysis Today*, 49, 321-326, 1999.)
- [23] H.Babaki, A.Salem, A.Jafarizad, Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. *Mater. Chem. Phys.* 108, 263–268, 2008
- [24] P.Komadel, M.Janek, J.Madejová, A.Weekes, C.Breen, Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 4207–4210, 1997.
- [25] A.M. Elfadly, I.F. Zeid, F.Z. Yehia, M.M. Abouelela, A.M. Rabie, Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay, *Fuel Processing Technology*, 163, 1–7, 2017.
- [26] M. J.C. Rezende, A. C. Pinto, Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst, *Renewable Energy* 92, 171-177, 2016.
- [27] I.Bérend. Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.
- [28] J.Fripiat, J.Cases, M. François, M. Letellier. Thermodynamic and Microdynamic Behaviour of water in clay suspensions and gels. *Journal of Colloid and Interface Science.* 89(2), 378-400, 1982.
- [29] A.Haouzi, M. Kharroubi, H. Belarbi, S. Devautour-Vinot, F. Henn, J.C. Giuntini. Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Applied Clay Science*, 27, 67-74, 2004.

Chapitre III
Application à la catalyse
hétérogène

III.1. Introduction :

Les Catalyseurs homogènes conventionnels de l'estérification, comme H_2SO_4 , HCl, HF et H_3PO_4 possèdent plusieurs inconvénients, ils sont souvent corrosifs, permettent l'apparition de réactions secondaires et sont difficilement séparables des produits de la réaction. [1, 2, 3]. Aujourd'hui l'intérêt de la chimie organique s'est tourné vers les catalyseurs solides acides ou basiques qui présentent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs classiques :

- Ils ne sont pas corrosifs, ni agressifs.
- Ils sont de manipulations faciles.
- Ils sont efficaces et facilement récupérables. [4]

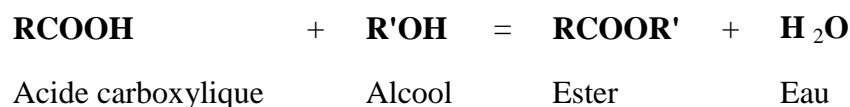
Il existe un nombre important de travaux dans la littérature sur l'estérification d'un certain nombre d'acides gras avec des alcools de courtes chaînes en utilisant différentes catalyses hétérogènes [5-19]. L'activation de la mont-Ca²⁺ a montré son efficacité comme support catalytique pour le $ZnCl_2$ appliqué comme catalyseur dans une réaction d'alkylation de Friedel-Crafts [20]. La montmorillonite activée par un acide a été appliquée avec sucer comme catalyseur de craquage [21]. L'activation acide d'une argile minérale permet l'obtention d'un catalyseur ou un support catalytique, il a été montré que l'acidité de surface du catalyseur dépend de l'ion échangeable [22]. L'application d'une argile commerciale activée par l'HCl à différentes concentrations prouve que l'activité catalytique est liée à la concentration de l'acide d'activation [23]. Une montmorillonite activée et intercalée avec l'acide dodecatungstophosphorique est utilisée comme catalyseur d'estérification de l'acide acétique et du sec-butanol [24]. La bentonite modifiée avec 1-benzyl-1H-benzimidazole a été appliquée avec sucer dans la réaction d'estérification de l'acide oléique le rendement obtenu est de l'ordre de 92% [25]. Une argile brésilienne activée a été utilisée comme catalyseur dans des réactions d'estérifications d'acides carboxyliques avec différents alcools a permis un taux de conversion des acides de l'ordre de 87% [26]. L'estérification de l'acide oléique avec du méthanol sur la bentonite activée à l'acide sulfurique et intercalée a donné un rendement réactionnel égale à 100% [27]. L'application de la montmorillonite-Fe³⁺ comme catalyseur d'estérification de l'acide stérique avec le méthanol à donner un taux de conversion de l'acide de l'ordre de 98% au bout de 5h de réaction [28]. La montmorillonite activée est utilisée comme catalyseur de craquage de la colophane, tous les échantillons ont été caractérisés par DRX, IR et ATG. Le traitement acide de la montmorillonite augmente sa surface spécifique et son acidité de surface est responsable du craquage de la colophane [29]. L'activation de l'argile minérale est considéré comme une méthode efficace pour la production de matériaux

actifs [30]. L'effet du traitement par HCl dans la création des sites acides dans la montmorillonite est étudié par spectroscopie NIR, en utilisant la pyridine [31].

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances catalytique des catalyseurs à base d'argile algérienne activée par trois acides différents : H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$. La mise en évidence du pouvoir catalytique de nos catalyseurs est effectuée grâce à la réaction d'estérification de l'acide acétique avec quatre alcools différents : Butanol-1, éthanol, méthanol, propanol-1 et tert-butanol. Trois paramètres réactionnels sont étudiés : La nature du catalyseur, la classe de l'alcool et la masse du catalyseur.

.III.2. Réaction d'estérification de l'acide acétique :

L'estérification des acides par des alcools est l'une des plus anciennes réactions catalysée par les acides protoniques tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 . C'est une réaction lente est équilibrée et dont le rendement dépend de l'encombrement stérique de l'alcool et l'élimination de l'eau formée soit :



Dans un milieu contenant de l'acide acétique, un alcool, de l'eau et un ester, nous pouvons avoir au moins deux composés azéotropes. Nous pouvons raisonnablement penser que l'un des azéotrope et l'eau, cela vient dire qu'en faisant un suivi de distillation en même temps que la réaction, on enlèverait du milieu de l'eau, ce dernier peut toujours être accompagné d'ester donc le produit sera à la fois dans le milieu réactionnel et dans le distillat, ou bien une partie de l'alcool sera elle aussi entraîné avec l'eau dans le distillat, ce qui est très gênant puisqu'il s'agit d'un réactif. Toutes ces réflexions, nous amènent à introduire le principe de l'appareil de Dean-Stark.

Un appareil de Dean-Stark a donc pour but d'enlever l'eau du milieu. Pour cela, on ajoute un solvant qui va former avec l'eau un hétéro azéotrope dont la température d'ébullition sera la plus faible de tous les composés présents ainsi que de tous les azéotropes possibles. Le mélange eau/solvant est alors condensé et récupéré dans un tube décanteur. La densité devra être plus faible que celle de l'eau pour faciliter la récupération de l'eau, pour notre cas nous avons choisi le toluène.

Notre travail porte sur l'application de nos catalyseurs acides à cette réaction d'estérification en exploitant leurs propriétés acide de Bronsted et en mettant en évidence leurs capacités à catalyser sous reflux dans le solvant.

III.2.1. Mode opératoire :

Notre objectif de départ est la mise en évidence du pouvoir catalytique de nos catalyseurs. Selon la théorie, une réaction d'estérification dépend plus de l'alcool que de l'acide, son déroulement est lié au protocole et montage expérimentale.

Pour cela L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée sur la réaction d'estérification de l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) avec 5 alcools différents : Méthanol, éthanol, propanol-1, butanol-1, et le tert- butanol. Chaque essai de réaction d'estérification est élaboré avec une quantité égale à 300 mg des catalyseurs synthétisés.

Le réacteur catalytique est un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et d'un Dean-Stark (piège à eau) dans lequel est introduit l'acide acétique (CPR RECTAPUR), l'alcool et 0,3g de catalyseur. Le mélange est placé sous agitation et chauffé jusqu'à une température de 98°C, maintenue constante jusqu'à la fin de la réaction.

Après refroidissement, le catalyseur solide est séparé des produits de la réaction par centrifugation.

III.3. Résultats et discussion :

La mise en évidence du pouvoir catalytique de nos catalyseurs nécessite l'étude de l'effet de 2 paramètres, qui sont : Le type de catalyseur et la nature de l'alcool de l'estérification.

III.3.1. Effet du type de catalyseurs sur l'estérification de l'acide acétique :

Les catalyseurs sont testés dans la réaction d'estérification de l'acide acétique avec quatre alcools différents : Méthanol, Ethanol, Propanol-1 et butanol-1. Les données expérimentales montrent la présence d'une bonne activité catalytique des différents catalyseurs synthétisés, les figures (III.1,III.2 et III.3) montrent les conversions obtenues avec le Mont-HS3M, il est intéressant de noter que le catalyseur Mont-HS3M70 est plus performant que le Mont-HS3M25 qui donne un maximum de conversion de l'acide acétique égale à 50,78%.En effet, lors de son application , le Mont-HS3M70 a donné un taux de conversion égale à 81,88% ,ce résultat va de pair avec les résultats de l'activation de l'argile qui montrent des taux de rétentions élevés de l'acide sulfurique à 70°C.Dans les mêmes conditions d'estérification de l'acide acétique, les figures (III.4 ,III.5 et III.6) montrent l'activité catalytique du Mont-HN3M, les conversions obtenues avec Mont-HN3M25et le Mont-HN3M70 sont 74,63% et 76,37% .Les résultats des conversions de l'acide acétique en présence du Mont-HClO3M25 et du Mont-HClO3M70 sont données par les figures(III.7 ,III.8 et III.9),elles sont de l'ordre de 45,66% et 75,59%.Il est claire que les meilleurs conversions

sont ceux obtenues avec les catalyseurs d'activation à 70°C et le catalyseur le plus performant est le Mont-HS3M70, cette performance est attribuée au fait que la montmorillonite activée par l'acide sulfurique conserve un pourcentage massique 6% de H_2SO_4 adsorbé à sa surface [32]. Une partie de cet acide assure l'échange des cations métalliques interfoliaires de l'argile contre les protons H^+ avec la formation de sulfates métalliques qui sont solubles dans la solution d'attaque, cela entraînera une diminution de la C.E.C des argiles activées [33,34]. Le processus de catalyse hétérogène commence par une adsorption du réactif à la surface de l'argile puis une diffusion de ce dernier vers les sites acides (protons échangés dans les couches interfoliaires). Parfois, la diffusion des réactifs vers les sites actifs dans les solides acides devient une étape limitante et la molécule du produit qui reste adsorbée à l'intérieur des pores empêche les réactifs d'accéder à ces sites. [3]

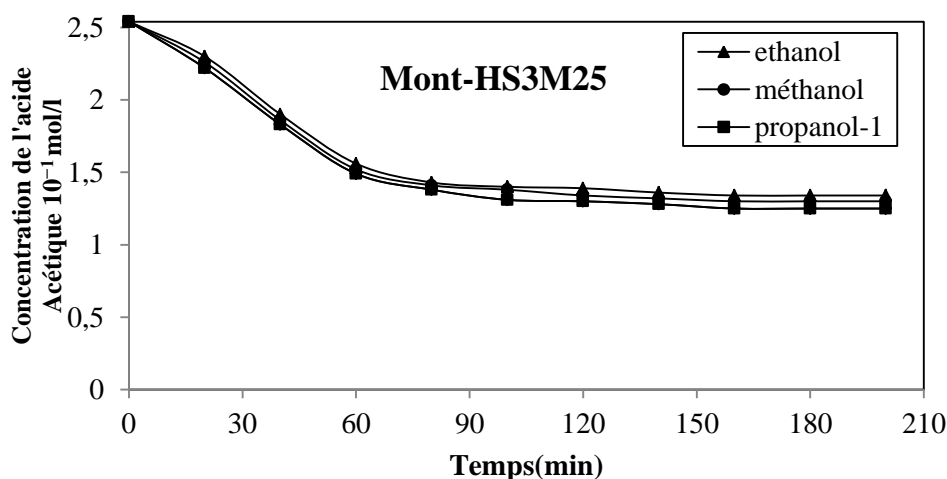


Figure III.1: Effet du Mont-HS3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.

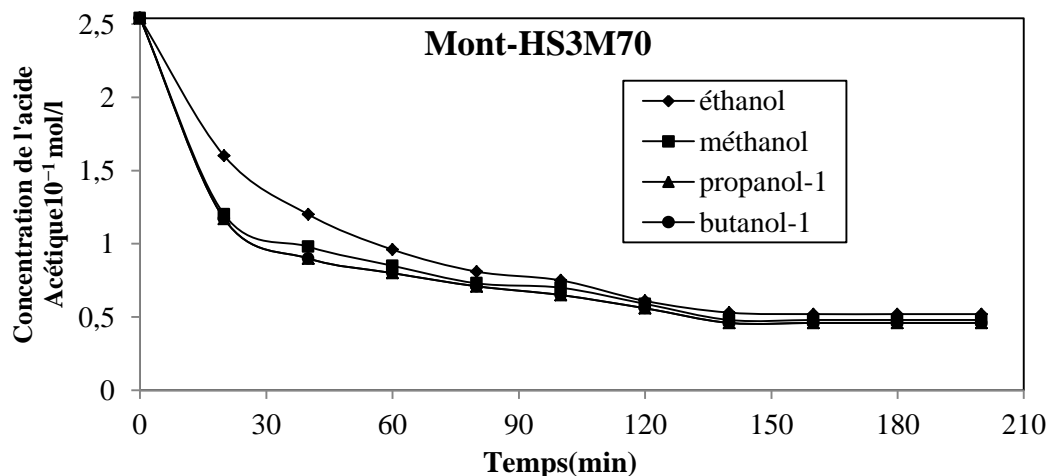


Figure III.2: Effet du Mont-HS3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.

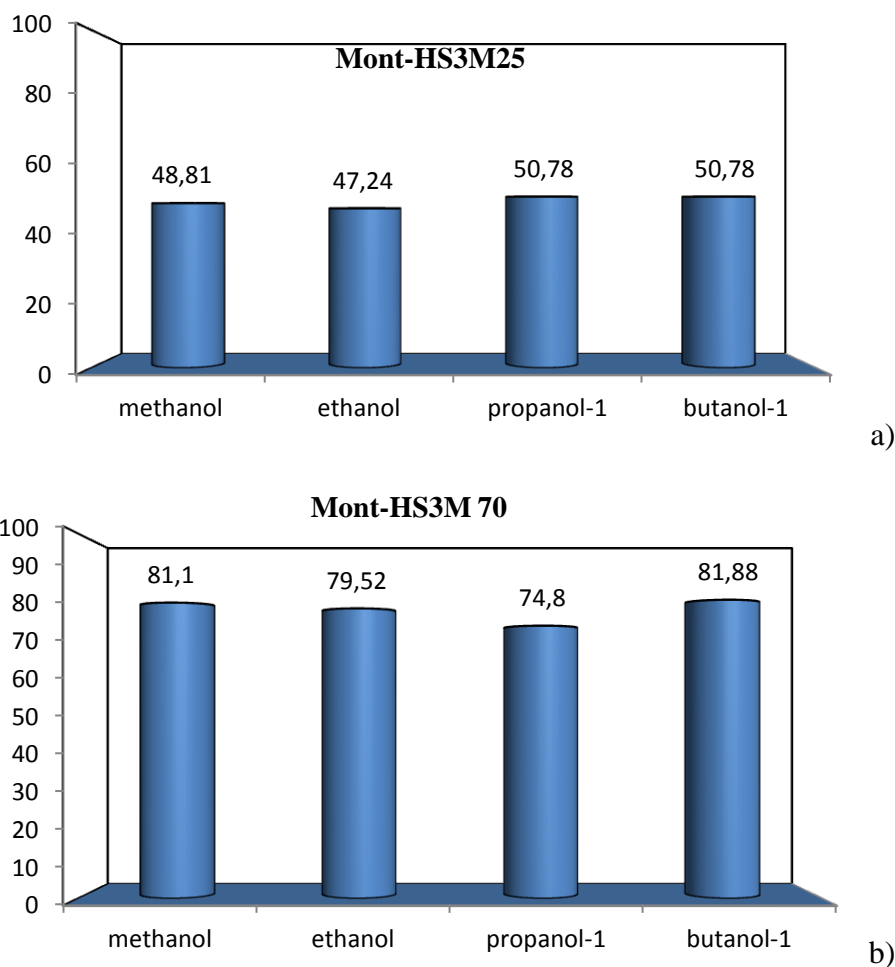


Figure III.3: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HS3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HS3M70.

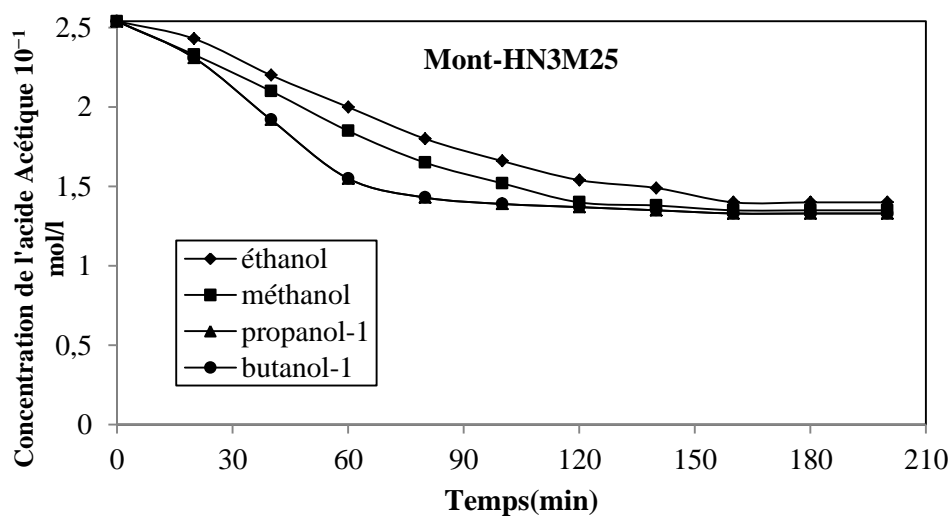


Figure III.4: Effet du Mont-HN3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools

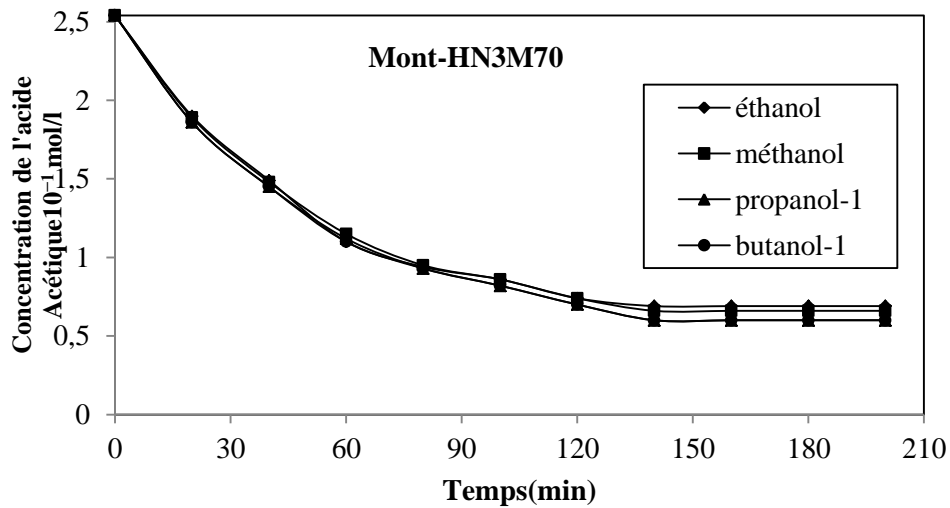
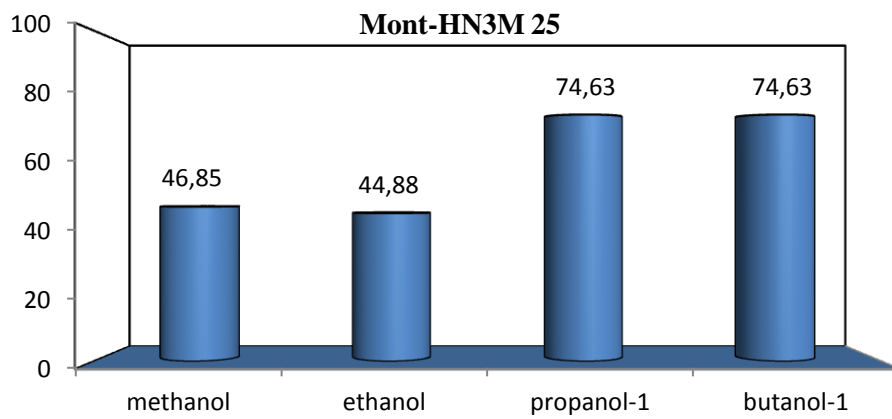
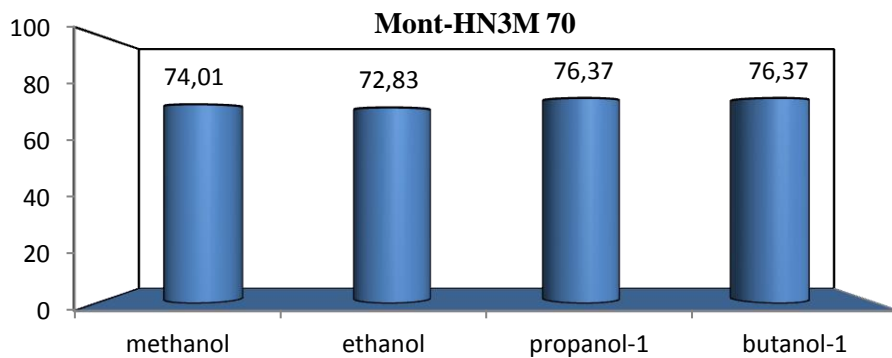


Figure III.5: Effet du Mont-HN3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.



a)



b)

Figure III.6: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HN3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HN3M70.

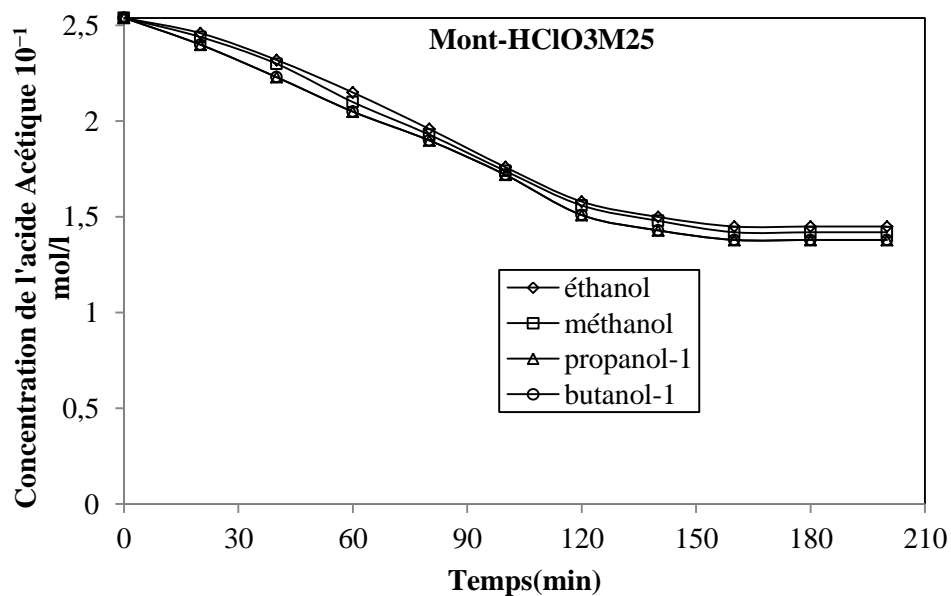


Figure III.7: Effet du Mont-HClO3M25 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools

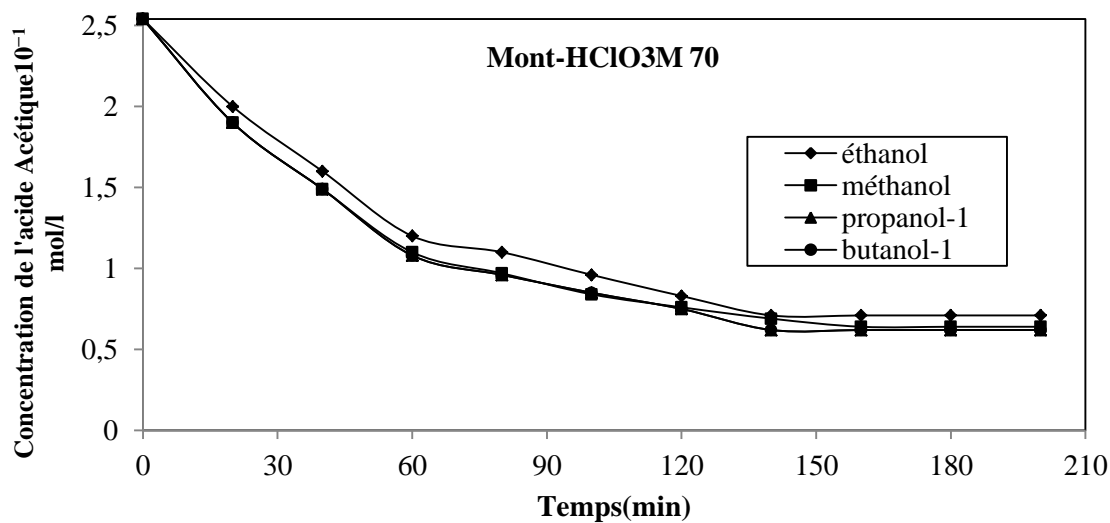


Figure III.8: Effet du Mont-HClO3M70 sur l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools.

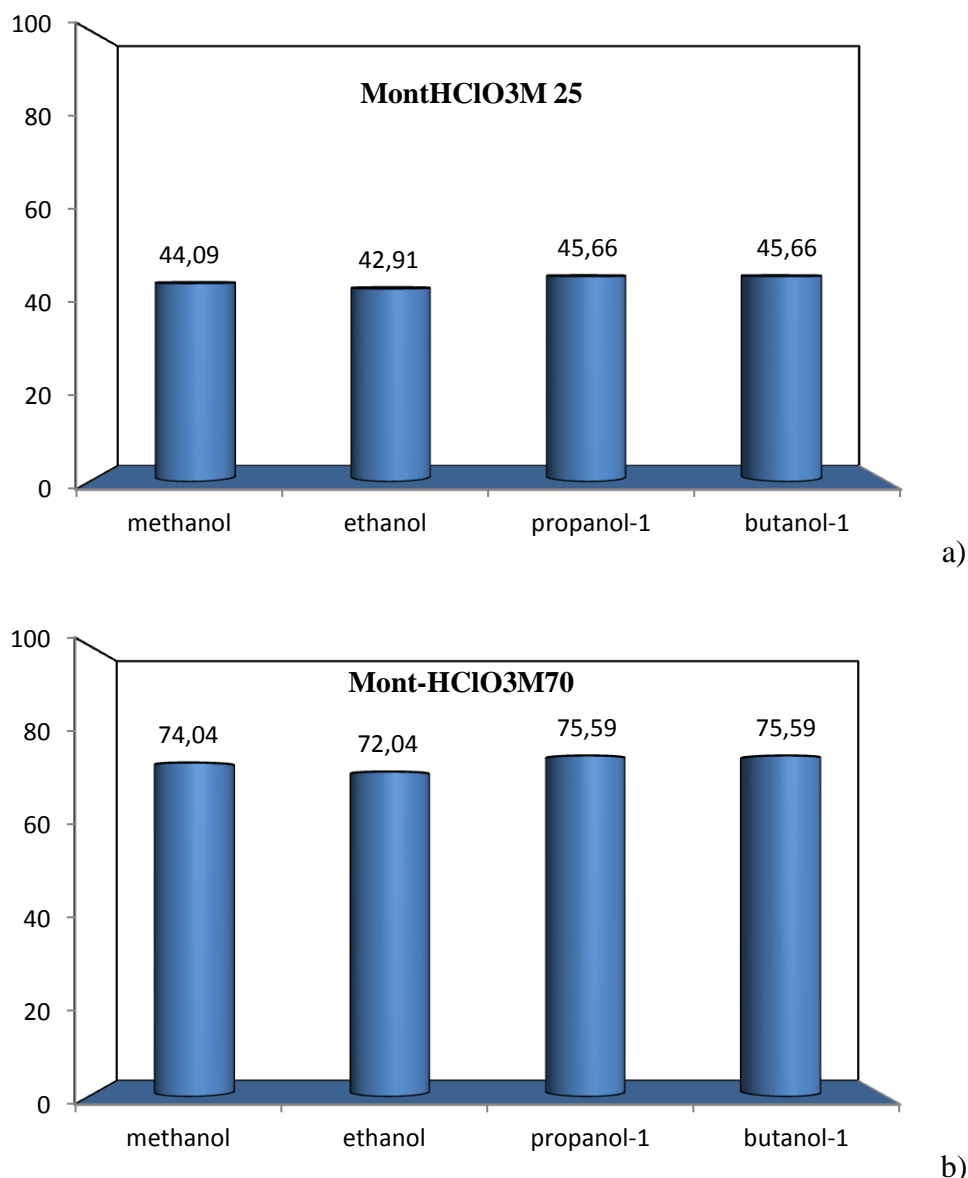


Figure III.9: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique lors de son estérification avec différents alcools : a)-Catalyseur : Mont-HClO3M25 ;b)-Catalyseur : Mont-HClO3M70.

III.3.2. Effet de la nature d'alcool sur l'estérification de l'acide acétique :

Nous avons d'abord utilisé quatre alcools : méthanol, éthanol, propanol-1 et butanol-1 ; chaque alcool est testé séparément avec l'acide acétique. Le nombre d'essais avec chaque alcool correspond au nombre de catalyseurs synthétisés.

Le suivi de la réaction d'estérification se fait en fonction de la conversion de l'acide acétique, ainsi nous avons pu tracer les courbes d'évolution de l'estérification en fonction du temps. L'étude de l'effet de la nature de l'alcool a pour objectif l'évaluation de l'impact de la chaîne hydrocarbonée de chaque alcool en présence des catalyseurs synthétisés. Le catalyseur Mont-HS3M70 a donné les meilleurs taux de conversion de l'acide acétique avec

les différents alcools. Pour le méthanol, figures (III.11 et III.12) le taux de conversion de l'acide acétique est de 81%, Les figures (III.14 et III.15), montrent un taux de 79% avec l'éthanol, le propanol-1 donne 74% (Figures III.17 et III.18). La différence des taux de conversion obtenus en utilisant le méthanol et les autres alcools est dû à l'encombrement stérique qui empêche l'alcool d'accéder à l'électrophile de l'acide acétique à chaque fois que sa chaîne hydrocarbonée est long. Le butanol-1 montre une augmentation dans le taux de conversion de l'acide acétique de l'ordre de 81,88%, ce résultat est probablement dû à une présence plus longue du butanol-1 dans le milieu réactionnel

D'autres facteurs comme la classe de l'alcool, le rapport des réactifs et la quantité du catalyseur peuvent aussi influencer la conversion et la sélectivité d'une réaction d'estérification. La variation de ces paramètres réactionnels a été faite en présence du catalyseur Mont-HS3M70 et avec l'acide acétique et le tert-butanol.

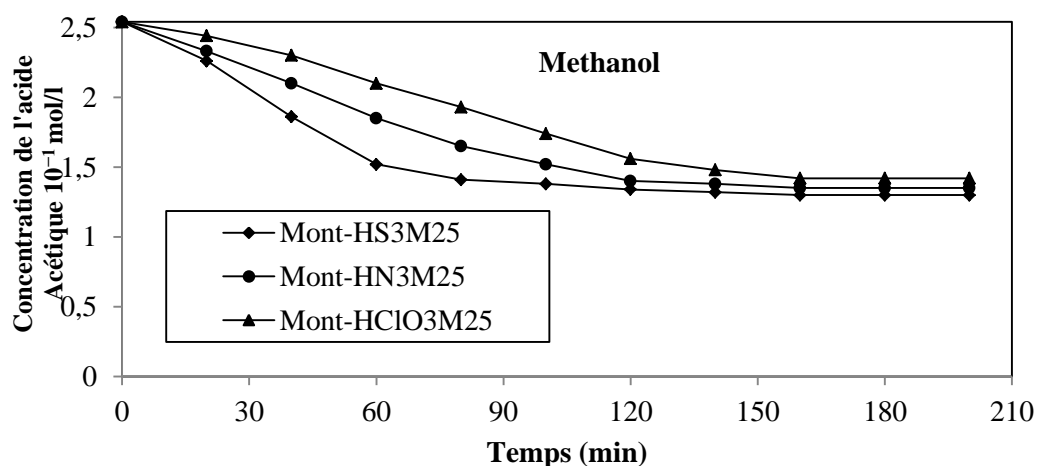


Figure III.10: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec méthanol en présence des catalyseurs activés à 25°C.

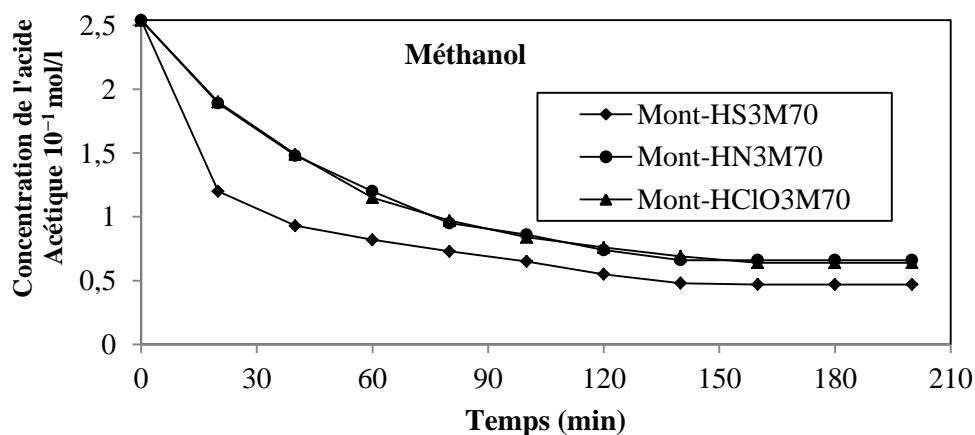


Figure III.11: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec méthanol en présence des catalyseurs activés à 70°C.

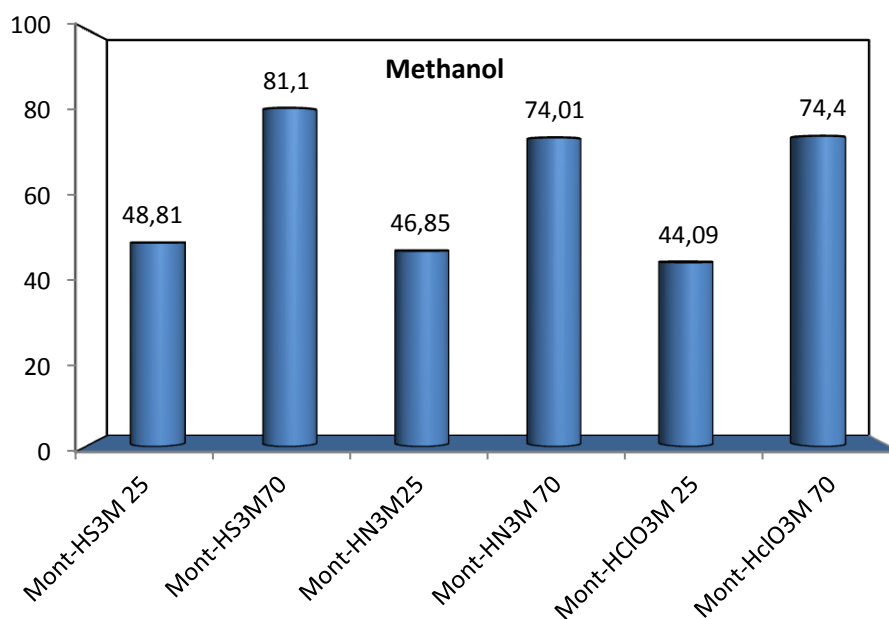


Figure III.12: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du méthanol avec différents catalyseurs.

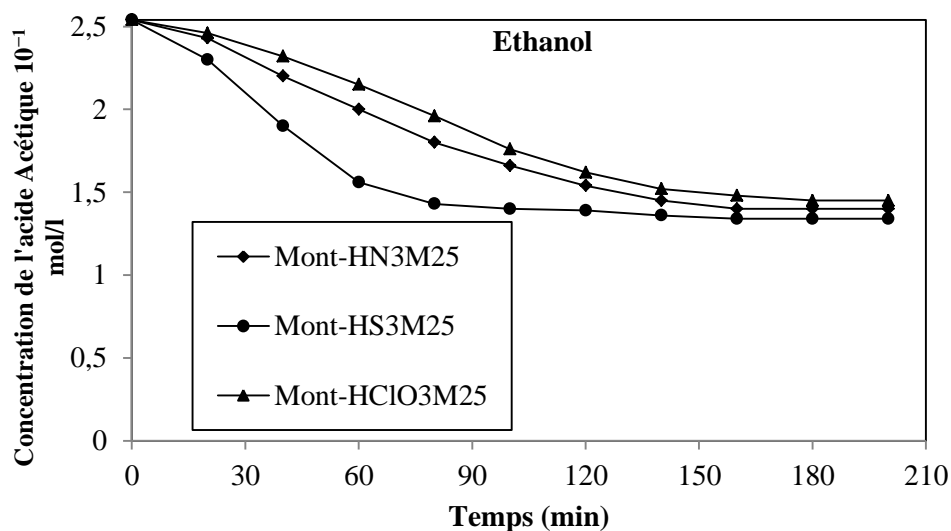


Figure III.13: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol en présence des catalyseurs activés à 25°C.

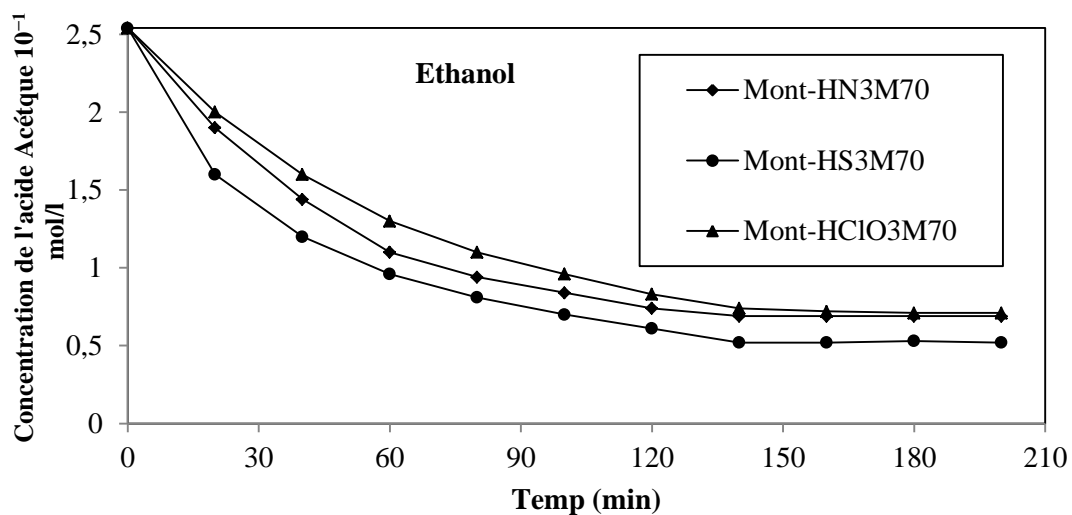


Figure III.14: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol en présence des catalyseurs activés à 70°C.

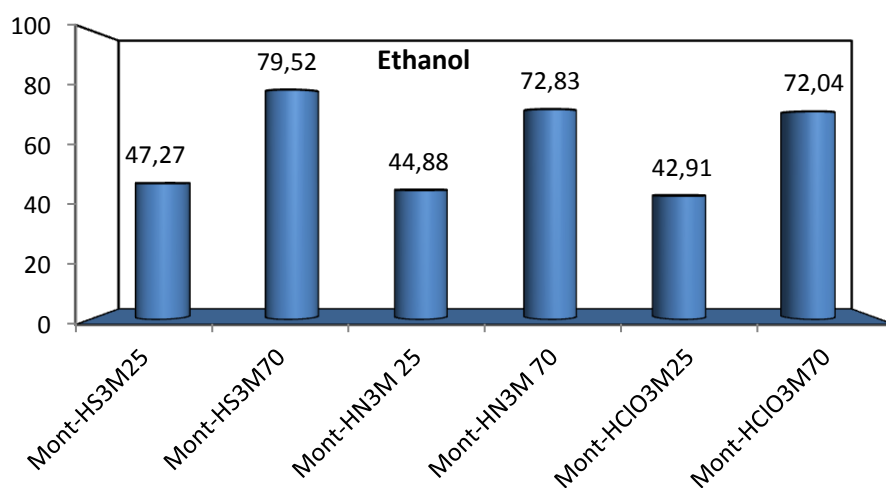


Figure III.15: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence de l'éthanol avec différents catalyseurs.

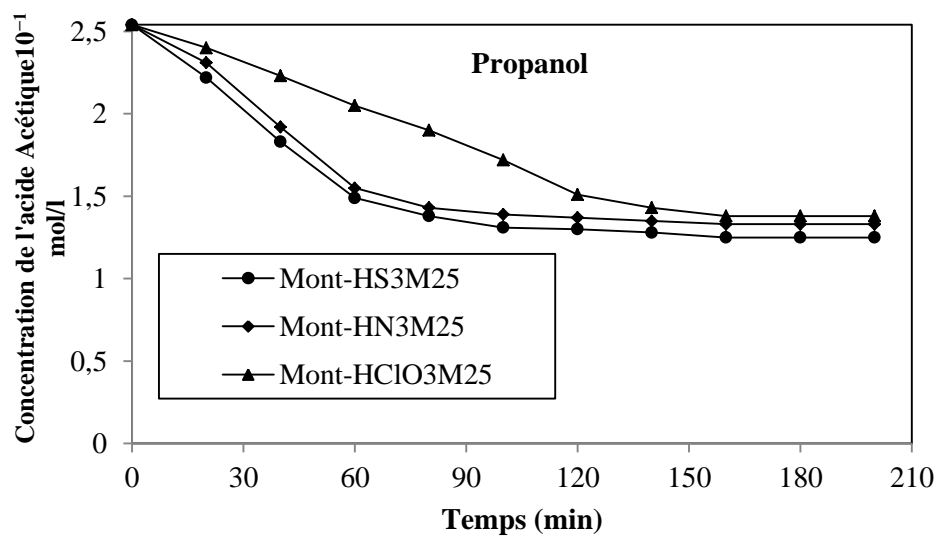


Figure III.16 : Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le propanol-1 en présence des catalyseurs activés à 25°C.

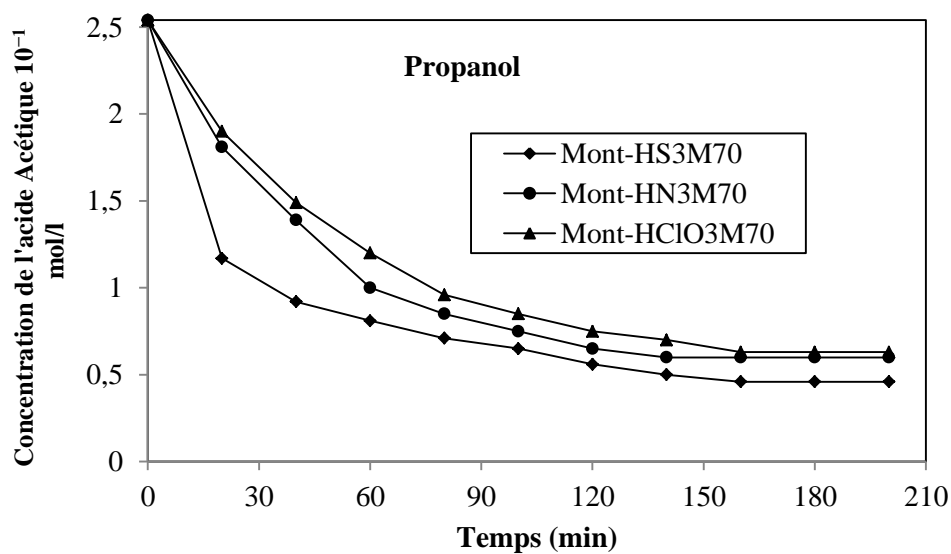


Figure III.17: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le propanol-1 en présence des catalyseurs activés à 70°C.

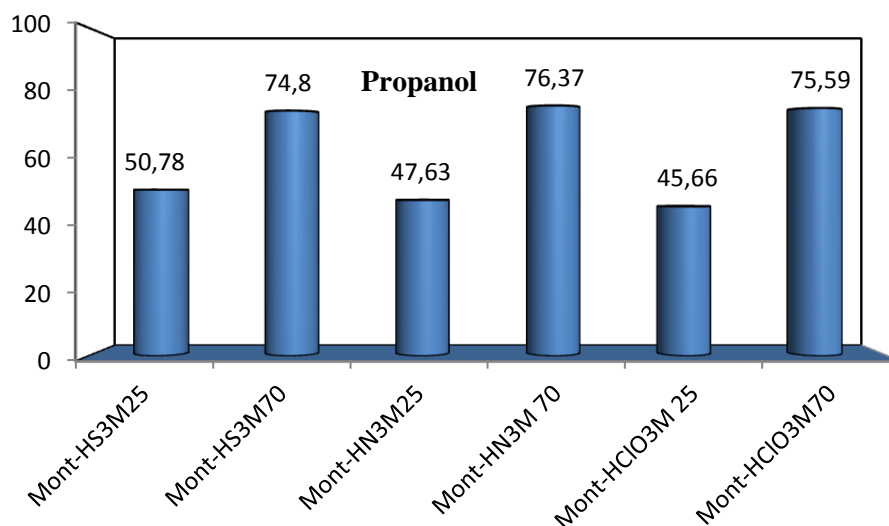


Figure III.18: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du propanol-1 avec différents catalyseurs.

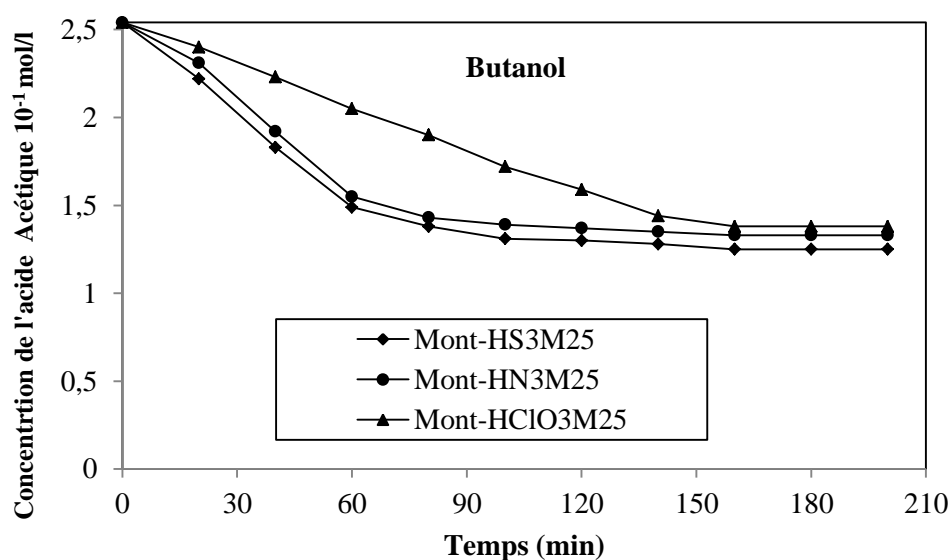


Figure III.19: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le butanol-1 en présence des catalyseurs activés à 25°C.

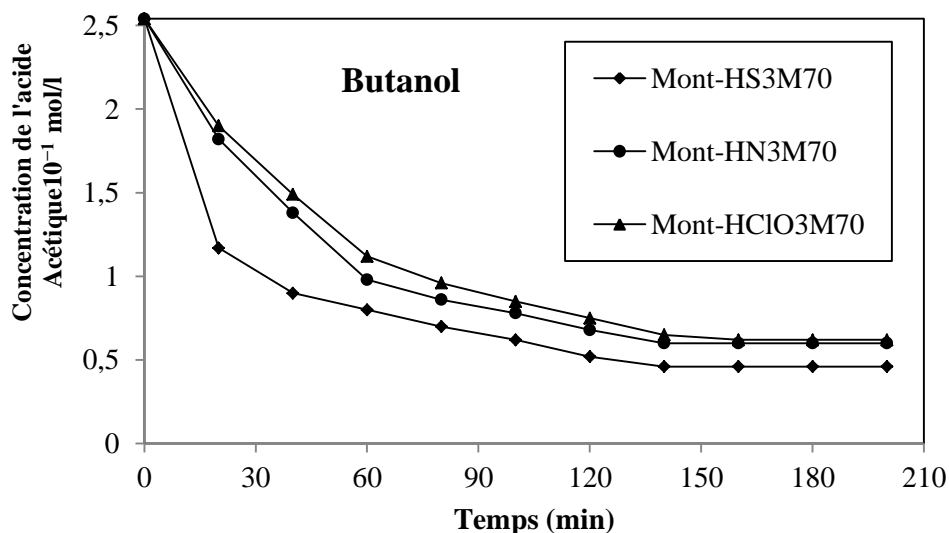


Figure III.20: Evolution de l'estérification de l'acide acétique avec le butanol-1 en présence des catalyseurs activés à 70°C.

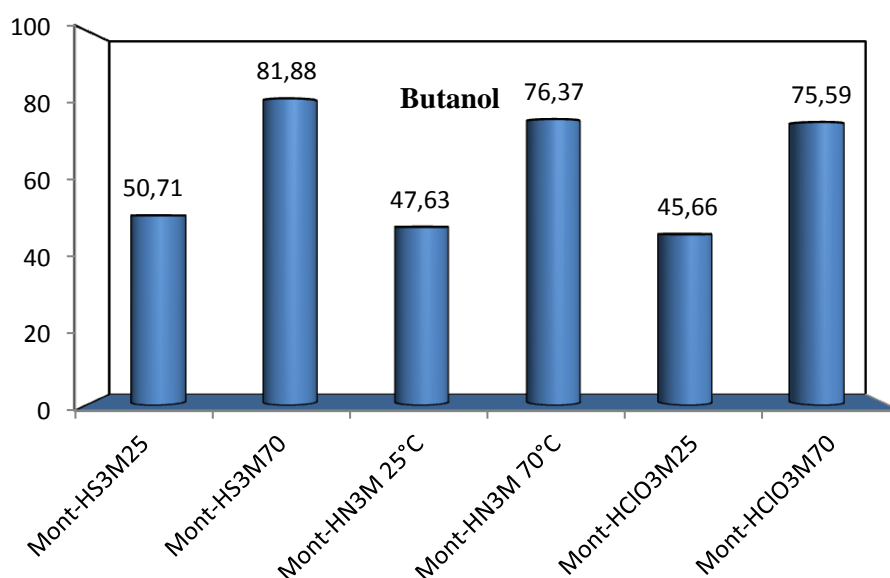


Figure III.21: Comparaison des taux de conversion de l'acide acétique en présence du butanol-1 avec différents catalyseurs.

III.3.3. Effet de la classe d'alcool :

La théorie sur l'estérification confirme le rôle et l'influence de la classe de l'alcool sur son rendement.

Le rendement de l'estérification dépend peut du choix de l'acide. En revanche il dépend beaucoup de la classe de l'alcool. Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ce rendement est 67% pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et 5% pour un alcool tertiaire. Afin de vérifier cet effet, nous avons entamé une réaction d'estérification de

l'acide acétique avec le tert-butanol en présence du catalyseur Mont-HS3M70, les résultats sont reportés dans la figure suivante :

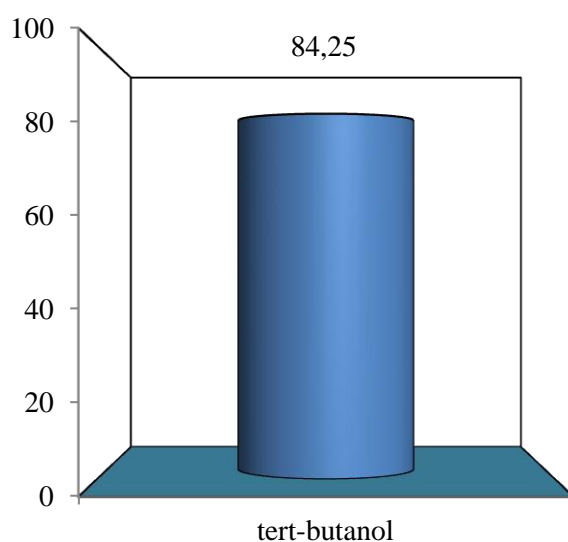
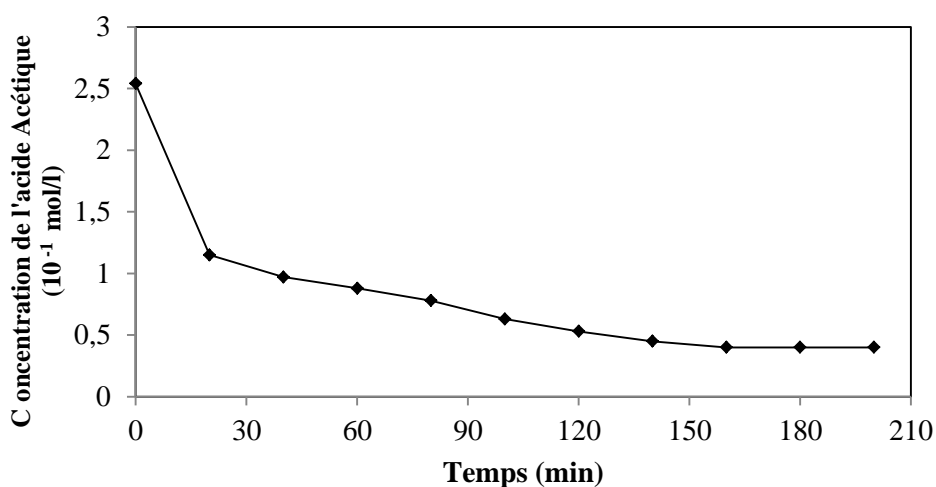


Figure III.22 : Effet de la classe de l'alcool sur l'estérification de l'acide acétique en présence du catalyseur Mont-HS3M70.

L'utilisation du tert-butanol comme alcool dans la réaction d'estérification de l'acide acétique en présence du catalyseur Mont-HS3M70 a donné un taux de conversion de l'ordre de 84,25%. Ce résultat mis en évidence l'efficacité du Mont-HS3M70 vis-à-vis de la réaction d'estérification de l'acide acétique. Le mécanisme d'estérification en présence d'alcool tertiaire commence par la protonation de l'alcool qui mène à la formation d'un carbocation stable, pour le cas du Mont-HS3M, le proton H^+ chimisorbé à la surface du catalyseur permet la fixation du carbocation tertiaire, le nombre important des sites acides existant à la surface

du catalyseur permet la protonation de l'alcool qui agit sur l'augmentation de la conversion de l'acide acétique.

III.3.4. Effet du rapport des réactifs sur l'estérification de l'acide acétique :

L'effet du rapport des réactifs sur l'estérification de l'acide acétique avec le tert-butanol est démontré sur la figure (III.23). La diminution du rapport molaire acide acétique /tert-butanol de 1 à 0,8 a augmenté le taux de conversion de l'acide acétique. En effet, l'augmentation de la quantité d'alcool utilisé a permis l'obtention d'un taux de conversion de l'acide acétique de l'ordre de 88%. Ce résultat confirme l'hypothèse énoncée précédemment concernant la protonation de l'alcool qui mène à la formation d'un carbocation stable grâce aux protons H^+ chimisorbés à la surface du catalyseur. L'équilibre réactionnel est atteint au bout de 160 min.

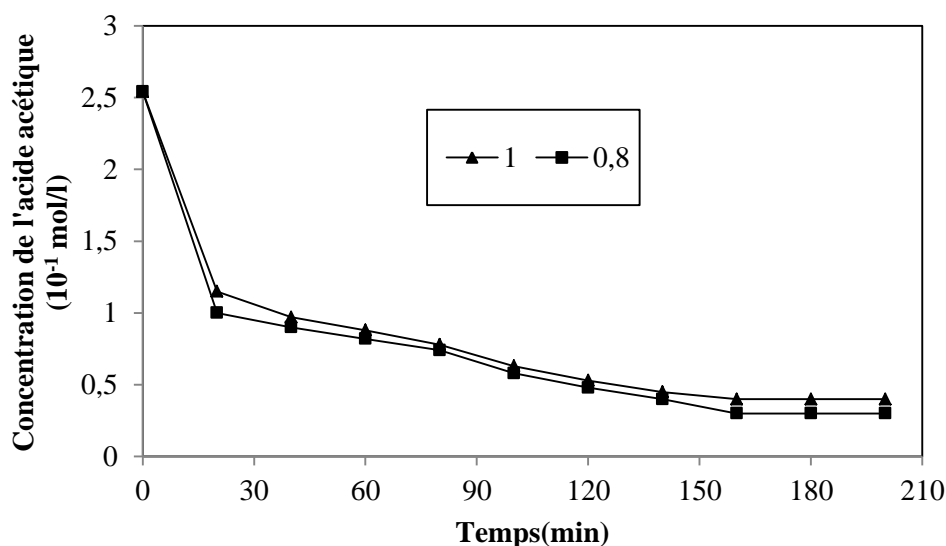


Figure III.23: Evolution de l'estérification de l'acide acétique en présence d'un excès de tert-butanol.

III.3.5. Effet de la masse du catalyseur :

L'effet de la masse du catalyseur est mis en évidence lors d'une réaction d'estérification de l'acide acétique avec le tert-butanol (Figure III.24), en utilisant 200mg de Mont-HS3M. La diminution de la quantité de catalyseur utilisée donne un taux de conversion de l'acide acétique égale à 73,22% et un temps d'équilibre égale à 140 minutes. Sur les montmorillonites, les réactions s'effectuent à la surface, elles commencent par une adsorption des réactifs et se poursuivent grâce à la diffusion de ces derniers à travers les pores et les espaces interfoliaires [36]. La diffusion des réactifs dépend du nombre des sites

acides actifs sur la surface du solide [3].Ainsi, la diminution de la quantité du catalyseur diminue le taux de conversion de l'acide acétique à cause de la régression du nombre de sites acide actifs à la surface. [37]

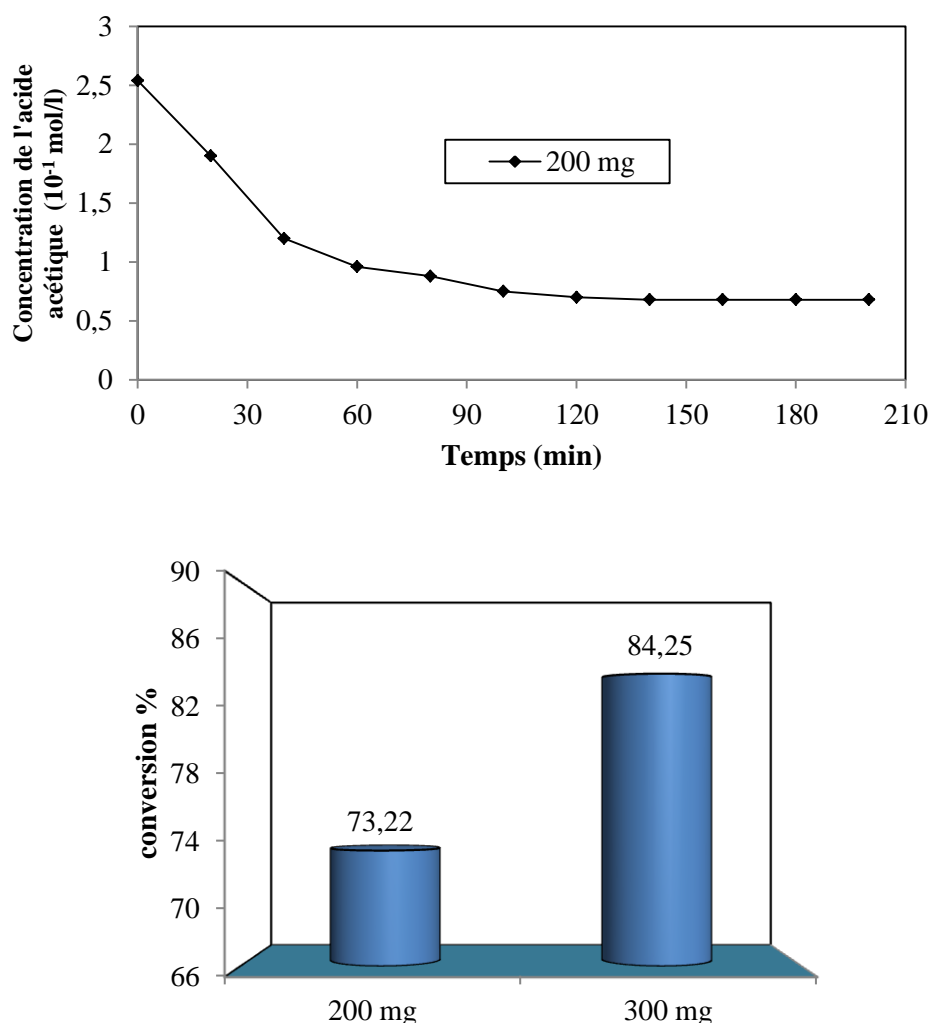


Figure III.24 : Effet de la masse du catalyseur sur le taux de conversion de l'acide acétique.

III.4. Etude comparative :

La comparaison de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le tert-butanol en catalyse homogène en présence de l'acide sulfurique 3M comme catalyseur et en catalyse hétérogène en utilisant le Mont-HS3M70 comme catalyseur est présenté sur les figures (III.25 et III.26). Les résultats montrent que la conversion de l'acide acétique avec le Mont-HS3M70 est meilleure que celle obtenue avec l' H_2SO_4 3M dans les mêmes conditions. La conversion de l'acide acétique avec le Mont-HS3M70 est de l'ordre de 84,28% et elle a diminué vers 68,5% avec l' H_2SO_4 3M. La variation du taux de conversion de l'acide acétique en faveur de

son estérification avec le Mont-HS3M70 prouve l'efficacité de notre catalyseur, son utilisation permet à la fois d'économiser en dépenses de matières et d'énergie.

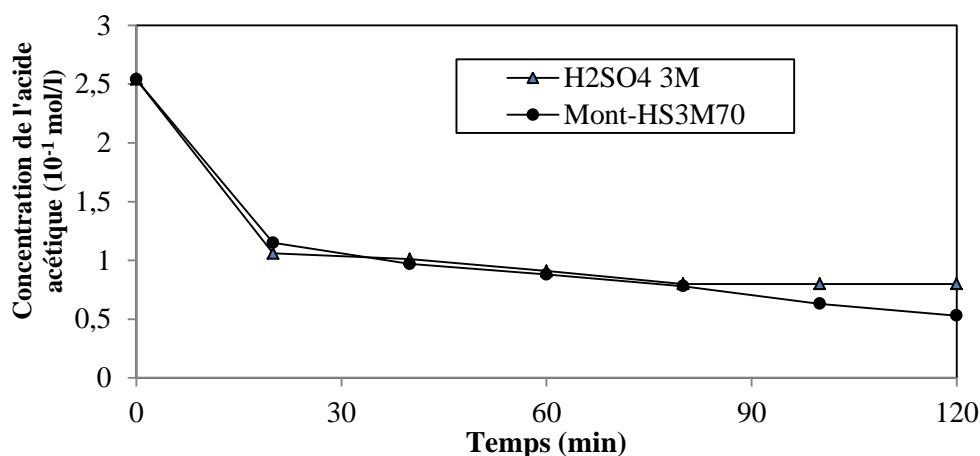


Figure III.25 : Comparaison de l'évolution de la concentration de l'acide acétique en catalyse homogène et hétérogène

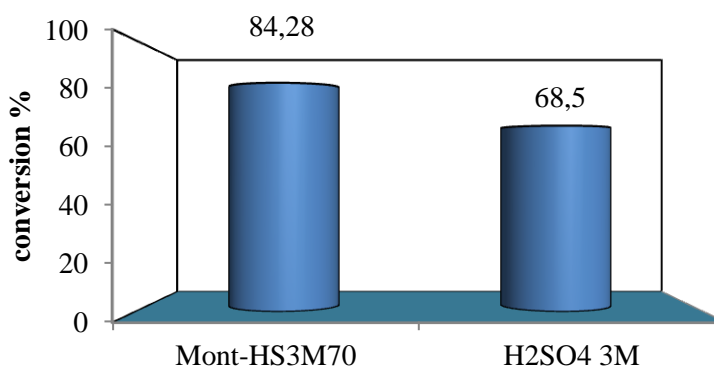


Figure III.26 : Comparaison des taux de conversions de l'acide acétique obtenus avec les catalyseurs : Mont-HS3M70 et H₂SO₄ 3M.

III.5. Conclusion :

Le traitement acide d'une bentonite naturel algérienne génère un matériel avec une activité catalytique pour l'estérification de l'acide acétique avec 5 alcools différents. La conversion varie de 75,59%, 76,37et 81,88% en présence du Mont-HClO3M70, Mont-HN3M70 et Mont-HS3M70 respectivement, en utilisant un rapport molaire acide acétique/alcool égale à 1, pour un réacteur chauffé à 98°C et après 3h. L'activité catalytique est attribuée à la présence des sites acides de Bronsted et à la grande surface spécifique des catalyseurs.

Le catalyseur Mont-HS3M70 appliqué à l'estérification de l'acide acétique avec le tert- butanol a montré une bonne activité catalytique pour un rapport molaire des réactifs égale à 0,8 et le taux de conversion est passé à 84,28%. La quantité catalytique optimale du Mont-HS3M70 est 300mg.

A l'issue des résultats présentés dans ce chapitre l'utilisation de catalyseur à base d'argile montmorillonitique pour l'estérification de l'acide acétique avec différents alcools est possible, son activité catalytique est liée à son procédé de synthèse.

Référence bibliographiques

- [1] M.N. Timofeeva, M.M. Matrosova, T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, A.A. Budneva, A.B. Ayupov, E.A. Paukshtis, A.L. Chuvilin, A.V. Volodin, V.A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A* ; *Chem*, 211, 131-137, 2004.
- [2] D.P. Sawant, A. Vinu, J. Justus, P. Srinivasu, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A*; *Chem*, 276, 150-157, 2007.
- [3] T.A. Peters, N.E. Benes, A. Hølem, J.T.F. Keurentjes, *Appl. Catal. A* ; *Gen*, 297, 182-188, 2006.
- [4] M.A. Vicente, M.A. Banares-Munoz, L.M. Gandia, A. Gil, *Applied Catalysis A: General*, 217, 191-204, 2001.
- [5] I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, B.H. Shanks, Organic sulfonic acid functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid, *J. Catal*, 219, 329-336, 2003.
- [6] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catal. Commun*, 5, 721-723, 2004.
- [7] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. García, "Nafion"-functionalized mesoporous MCM-41 silica shows high activity and selectivity for carboxylic acid esterification and Friedel-Crafts acylation reactions, *J. Catal*, 231, 48-55, 2005.
- [8] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid, *J. Catal*, 229, 365-373, 2005.
- [9] J.C. Juan, J. Zhang, M.A. Yarmo, 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition, *J. Mol. Catal. A Chem*, 267, 265-271, 2007.
- [10] R.F. Brandão, R.L. Quirino, V.M. Mello, A.P. Tavares, A.C. Peres, F. Guinhos, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis, *J. Braz. Chem. Soc*, 20, 954-966, 2009.
- [11] J.L. Ropero-Veja, A. Aldana-Perez, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol, *Appl. Catal. A*, 379, 24-29, 2010.
- [12] K. Srilatha, N. Lingaiah, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, S. Venkateswar, P.S.S. Prasad, Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts, *Appl. Catal. A*, 365, 28-33, 2009.
- [13] K. Srilatha, B.L.A.P. Devi, N. Lingaiah, R.B.N. Prasad, P.S.S. Prasad, Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process, *Bioresour. Technol*, 119, 306-311, 2012.
- [14] K.V. Thiruvengadaravi, J. Nandagopal, P. Baskaralingam, V.S.S. Bala, S. Sivanesan, Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production, *Fuel*, 98, 1-4, 2012.
- [15] P. Yin, L. Chen, Z. Wang, R. Qu, X. Liu, S. Ren, Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid functionalized silica, *Bioresour. Technol*, 110, 258-263, 2012.

- [16] S.D.T. Barros, A.V. Coelho, E.R. Lachter, R.A.S.S. Gil, K. Dahmouche, M.I.P. da Silva, A.L.F. Souza, Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials, *Renew. Energy*, 50, 585-589, 2013.
- [17] A. Patel, V. Brahmkhatri, N. Singh, Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia, *Renew. Energy*, 51, 227-233, 2013.
- [18] S.S. Vieira, Z.M. Magriotis, N.A.V. Santos, A.A. Saczk, C.E. Hori, P.A. Arroyo, Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts, *Bioresour. Technol*, 133, 248-255, 2013.
- [19] V. Kartnaller, I.I. Junior, A.V.A. De Souza, I.C.R. Costa, M.J.C. Rezende, J.F.C. Da Silva, R.O.M.A. De Souza, Evaluating the kinetics of the esterification of oleic acid with homo and heterogeneous catalysts using in-line real-time infrared spectroscopy and partial least squares calibration, *J. Mol. Catal. B Enzym*, 123, 41-46, 2016.
- [20] C.N. Rhodes, M. Franks, G.M.B. Parkes, D.R. Brown, The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation. *Catalysts. J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 12, 804–807, 1991.
- [21] R.T. Yang, N. Tharappiwattananon, R.Q. Long, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 289–304, 1998.
- [22] R.S. Varma. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58, 1235–1255, 2002.
- [23] P.J. Wallis, W.P. Gates, A.F. Patti, J.L. Scott, R. Teoh, Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite, *Green Chem*, 9, 980–986, 2007.
- [24] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, Heteropoly acid supported modified Montmorillonite clay: An effective catalyst for the esterification of acetic acid with sec-butanol, *Applied Catalysis A: General*, 378, 221-226, 2010.
- [25] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. Gil, Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts, *Fuel*, 90, 3382-3389, 2011.
- [26] M.J.C. Rezende, M.S.C. Pereira, G.F.N. Santos, G.O.P. Aroeira, T.C. Albuquerque Jr., P.A.Z. Suarez, A.C. Pinto, Preparation, characterisation and evaluation of brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions, *J. Braz. Chem. Soc*, 23, 1209-1215, 2012.
- [27] S. Jeenpadiphat, D.N. Tungasmita, Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil, *Powder Technol*, 237, 634-640, 2013.
- [28] B. Likozar, J. Levec, Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: experimental and modeling based on fatty acid composition, *Fuel Process Technol*, 122, 30-41, 2014.
- [29] D.S. Tong, Y.M. Zheng, W.H. Yu, M.W. Lin, H.Z. Chun, Catalytic cracking of rosin over acid-activated montmorillonite catalysts. *Appl. Clay Sci*, 100, 123–128, 2014.

- [30] A.R.do Nascimento, J.A.B.L. Alves, M.A.D.Melo, D.M.D. Melo, M.J.D. de Souza, A.M.G.Pedrosa, Modification of bentonite by combination of reactions of acid activation, silylation and ionic exchange. *Am. J. Mater*, 18, 283–287,2015.
- [31] J. Madejová,H. Pálková,E.Jankovič, Near-infrared study of the interaction of pyridine with acid-treated montmorillonite. *Vib. Spectrosc*, 76, 22–30,2015.
- [32] D.Habibi, O.Marvi, *Catal.Communications*, 8, 127.2007.
- [33] D.Nistor,N.D Miron,I.Siminiceau,Préparation des Argiles pontée d'origine Roumaine avec des polycations d'Aluminium et de Fer.*Scientific study and Research*,7(3),1582-5404,2006.
- [34] H.Mektal,S.Zouaoui.S.Amokrane,S.Ladjali,D.Nibou.Utilisation d'une Argile Algerienne pour le traitement des solutions Aqueuse par le Nickel.7^{ieme} Congrès Internationale sur les Energies Renouvelables et l'environnement,Tunisie,2010.
- [35] M.J.C.Rezende,A.C.Pinto. Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst,*Renewable Energy*,92, 171-177,2016.
- [36] L.Jankovic,P.Komadel,*J.Catal*,218,227-233,2003
- [37] J.Lija,J.Aumo,T.Salmi,D.Y.Murzin,P.Maki Arvela,M.Sundell,K.Ekman,R.Peltonen,H.Vainico,*Appl.Catal.A :Gen*,228,253-267,2002.

Chapitre IV

Application à l'adsorption du
vert de Malachite

IV.1. Introduction :

L'augmentation de la teinture des effluents d'eaux usées est considérée comme un résultat direct de la production des colorants et leurs utilisations dans de nombreuses industries [1,2]. Les colorants d'origine synthétique possèdent une structure aromatique complexe, ce qui leur donne un état moléculaire stable et difficilement biodégradable [3,4]. Les colorants peuvent causer des allergies, des irritations cutanées et des cancers [5], leur toxicité touche aussi les plantes et les microorganismes, si certains d'entre eux ne sont pas toxiques leur présence dans les rejets empêche la pénétration de la lumière et diminue l'efficacité de la photosynthèse chez les plantes aquatiques et augmente la DCO [6]. Ainsi le traitement des rejets liquides colorés avant leur mise en décharge est indispensable.

L'élimination des colorants et autres contaminants des eaux usées peut se faire par plusieurs procédés chimiques, physiques et biologiques comme l'adsorption, la nano filtration, l'échange ionique, la coagulation-floculation, la précipitation, l'ozonation et le traitement biologique en aérobie ou anaérobie. L'efficacité de certains de ces procédés diminue, si la concentration du colorant dans l'eau usée est faible, aussi, ils peuvent générer une importante quantité de boue de traitement, ce qui peut augmenter le coût du procédé. Toutefois, l'adsorption est une technique de traitement des eaux usées efficace et stable [1,5,7]. L'adsorbant le plus utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées est le charbon actif car il possède une bonne capacité d'adsorption des molécules organiques mais son coût élevé a limité son utilisation. Un nombre important d'adsorbants à faible coût ont été cités dans la littérature [8,9]. Les phyllosilicates comme la bentonite, la montmorillonite et la smectite ont une bonne capacité d'adsorption des molécules organiques, leur abondance dans la plupart des pays fait d'eux des adsorbants potentiels à faible coût. L'objectif de ce chapitre est l'application des matériaux synthétisés à base d'argile algérienne à l'adsorption du vert de Malachite. L'effet de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que: La concentration initiale du colorant, la température, les forces ioniques et la masse de l'adsorbant ont été étudiés.

IV.2. Protocole expérimentale d'adsorption :

Le choix du vert de malachite parmi d'autres colorants, est justifié par le large spectre d'application de ce dernier malgré sa toxicité. C'est un colorant synthétique (Structure moléculaire voir paragraphe I.4.4.1.3) utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Il est reconnu comme étant un génotoxique pour les cellules bactériennes

et mammifères. Des études ont montré que ce colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

Le tableau IV.1 regroupe les caractéristiques les plus importantes de ce colorant cationique

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.[10]

Formule brute	$C_{50}H_{52}N_4O_8 \cdot C_2H_2O_4$
Numéro CAS	[2437-29-8]
Apparence	Cristaux vert foncé
Masse molaire	929 g/mol
pKa	6,9
Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)

L'objectif du protocole est d'étudier les interactions des polluants colorés avec les argiles modifiées sous l'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, température, concentration initiale, masse de l'adsorbat). Pour cela nous avons mis en œuvre des expériences de type « batch » où le solide est mis au contact de la solution.

Au cours de ces expériences, le vert de Malachite en solution de concentration 20 mg/l est mise en contact avec une masse (m) d'argile (Ads-HClO₄, Ads-H₂SO₄, Ads-HNO₃ et bentonite brute). Le mélange est laissé sous agitation à une vitesse fixée à 500 tr/min. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type ad1030. Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est collecté du mélange, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse (modèle EBA20) pendant 3 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda_{max}=617nm$) préalablement déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Bèer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant.

IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du vert de Malachite:

IV.3.1. Effet de masse de l'adsorbant :

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose de l'adsorbant est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption [11]. Dans le but

d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : Dans un béchers contenant 100 ml de la solution de vert de Malachite de concentration connue, on ajoute une masse m de l'adsorbant synthétisé qu'on fait varier de 30mg à 140mg. L'ensemble est agité à 500tr/min sous une température de 20°C, le pH initiale de la solution de colorant est égale à 5. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.1, IV.2, IV. 3, IV.4, IV.5 et IV.6)

a) Ads-HNO₃ :

Le pourcentage de sorption du vert de Malachite de la solution aqueuse vers l'Ads-HNO₃ augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant allant de 30 mg à 80 mg. Ce phénomène est dû à la quantité des groupes fonctionnels à la surface de notre adsorbant, ces derniers augmentent avec l'augmentation de la quantité de l'Ads-HNO₃ [12]. La présence d'un nombre important de sites fonctionnels d'adsorption permet d'atteindre un maximum d'efficacité d'élimination de l'ordre de 99.89% obtenue pour une masse égale à 80mg de notre adsorbant (figureIV.2).

L'analyse de la figure (IV.1) montre une rétention très élevée du colorant par une masse d'Ads-HNO₃ égale à 30 mg .L'activation acide des argiles apporte des modifications structurales sur l'argile traitée, elle augmente d'une manière remarquable sa surface spécifique et améliore sa texture c'est-à-dire le volume et la taille des pores ainsi que leur distribution, donc une faible quantité d'adsorbant fait intervenir les micropores et les mésopores de la surface interne de l'argile car les particules argileuses peuvent circuler librement dans ce cas le phénomène de colmatage de l'agile est inexistant, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption, ce qui permet l'adsorption d'une bonne quantité de colorant par une masse de 30mg de l' Ads-HNO₃. Lorsque la dose d'adsorbant augment le phénomène d'adsorption est en compétition avec la colloïdalité des argiles qui empêche l'accès de quantité supplémentaire de colorant vers les sites fonctionnels d'adsorption, Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Nous supposons que le nombre de sites d'adsorption augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une masse optimale à partir de laquelle le nombre de sites devient constant, ce qui explique l'obtention d'un maximum d'efficacité d'élimination du vert de Malachite pour une masse d'adsorbant égale à 80mg au de la de cette masse, on constate que le rendement d'élimination régresse légèrement, en effet

pour une masse de 140mg l'efficacité maximale est de 99.54%. Ces résultats concordent avec ceux de la littérature [13,14].

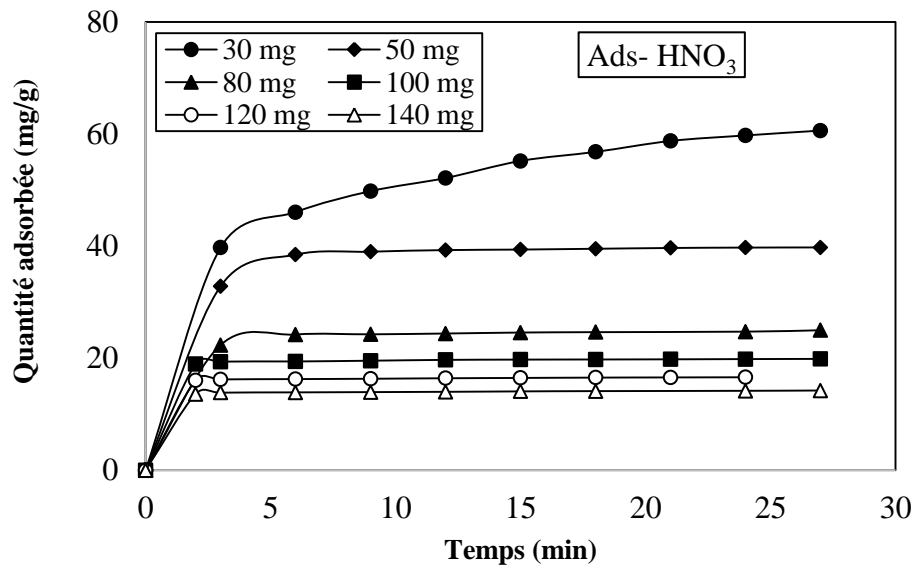


Figure IV.1 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO₃.

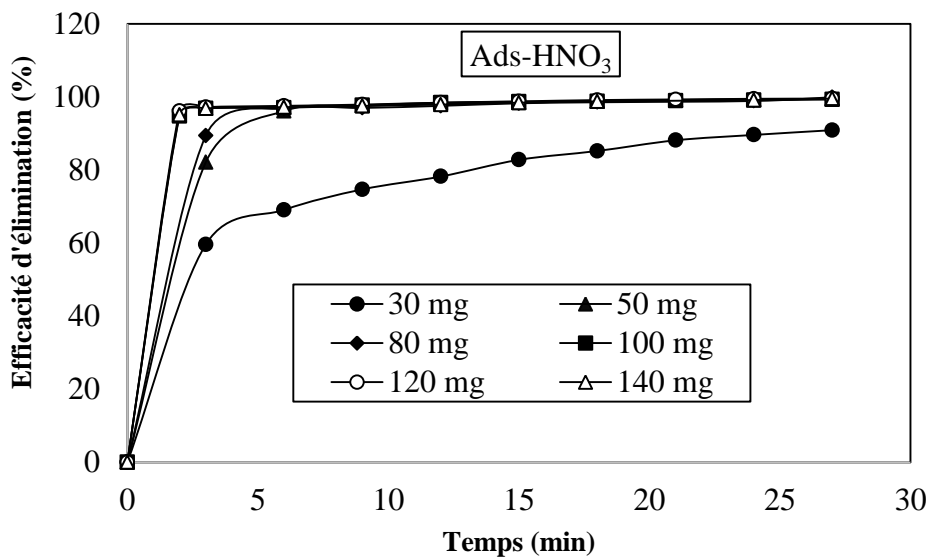


Figure IV.2 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃.

b) Ads-H₂SO₄ :

Les figures (IV.3 et IV.4) montrent la totalité des résultats obtenus avec l'Ads-H₂SO₄. Les résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus pour l'Ads-HNO₃. L'efficacité maximale est égale à 77,50% obtenue pour une masse de 140mg de notre adsorbant. La

diminution du pourcentage d'efficacité est probablement due au fait que la surface spécifique de l'Ads- H_2SO_4 est plus faible que celle de l'Ads- HNO_3 .

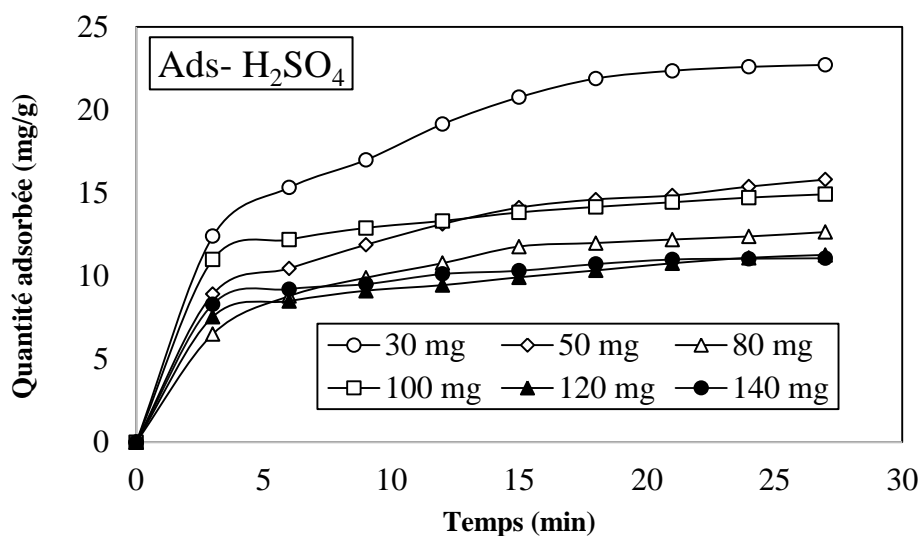


Figure IV.3 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads- H_2SO_4 .

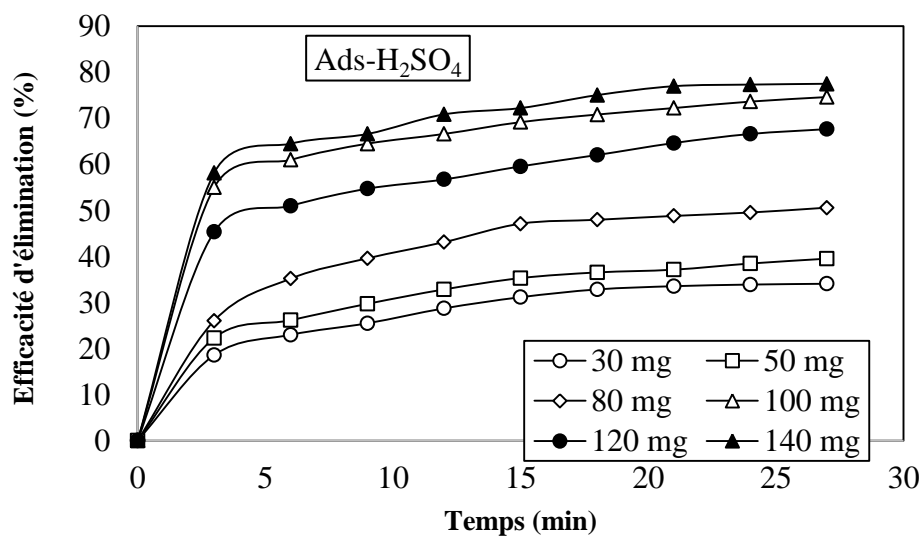


Figure IV.4 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads- H_2SO_4 .

c) Ads- $HClO_4$:

Les figures (IV.5 et IV.6) représentent les résultats d'adsorption du vert de Malachite sur l'Ads- $HClO_4$. Les hypothèses émis précédemment ont été vérifiées et l'efficacité de l'Ads- $HClO_4$ est égale à 99,22% obtenue pour une masse de 140 mg. Il est clair que les trois adsorbants se comportent de la même manière vis-à-vis de notre colorant, mais leur efficacité

est dépendante du type d'acide d'activation. La cinétique d'adsorption est meilleure avec l'Ads-HNO₃.

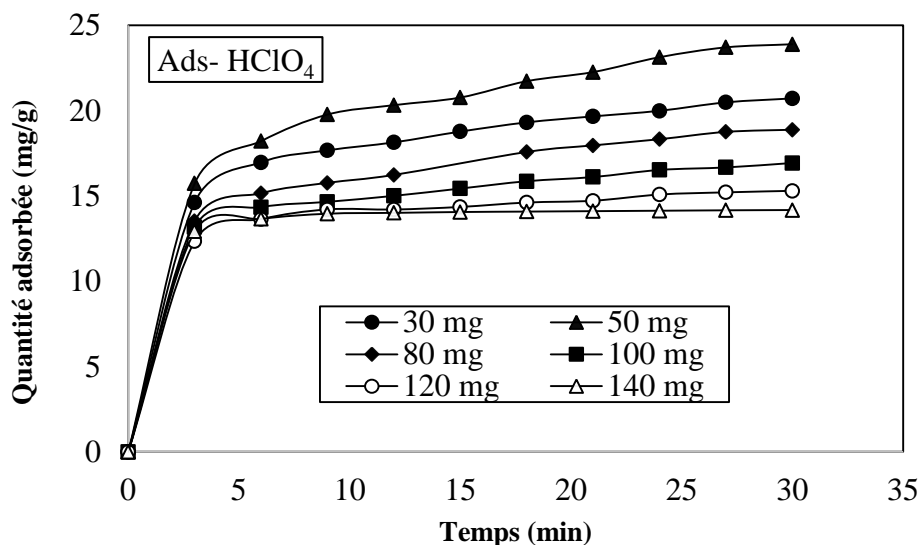


Figure IV.5 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄.

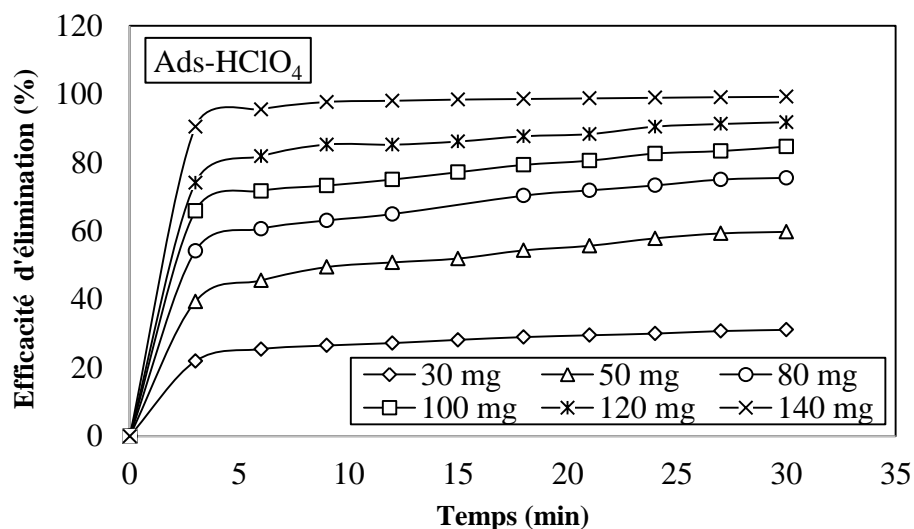


Figure IV.6 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO₄.

IV.3.2. Effet de la concentration initiale du vert de Malachite :

a) Ads-HNO₃ :

Afin de mettre en évidence ce paramètre un ensemble d'essais a été exécutés en prenant une masse d'adsorbant égale à 100mg dans un volume de solution de vert de Malachite égale à 100ml avec des concentrations allant de 2,5mg/L à 20mg/L, les expériences ont été effectuée à 20°C sous une vitesse d'agitation de 500tr/min ,le pH initiale

de la solution colorante est égale à 5. Les résultats sont donnés par les figures (IV.7 et IV.8). On constate que l'élimination du colorant par adsorption sur Ads- HNO_3 est rapide au début puis ralentit jusqu'à l'atteinte de la saturation. En outre, la quantité de colorant adsorbé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, la quantité adsorbée passe de 2,32mg/g à 17,58mg/g. L'augmentation de la concentration initiale augmente le nombre de collisions et fournit une force motrice importante pour surmonter toutes les résistances du transfert de masse du colorant de la phase aqueuse vers le solide, ce qui améliore le processus d'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés pour différentes adsorptions de colorant sur d'autres adsorbants. [15-17]

L'efficacité de l'adsorbant vis-à-vis du vert de Malachite connaît un maximum pour une concentration de ce dernier égale à 5mg/l, elle est de l'ordre de 84%. La capacité d'adsorption des adsorbants est liée à leur surface spécifique, notre adsorbant possède une grande surface spécifique, donc un taux d'élimination élevé des solutions colorantes à faibles concentrations. [18]

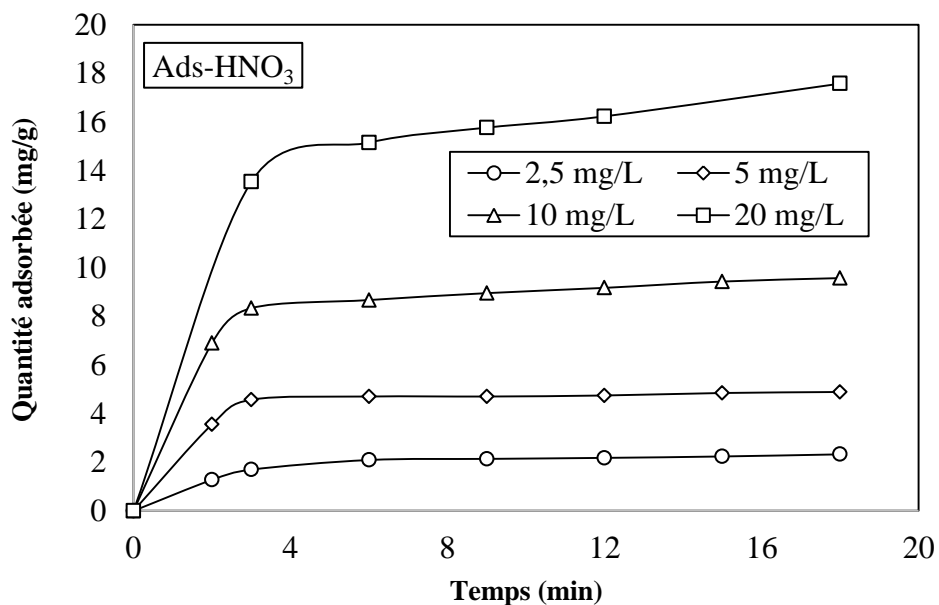


Figure IV.7 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads- HNO_3 pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

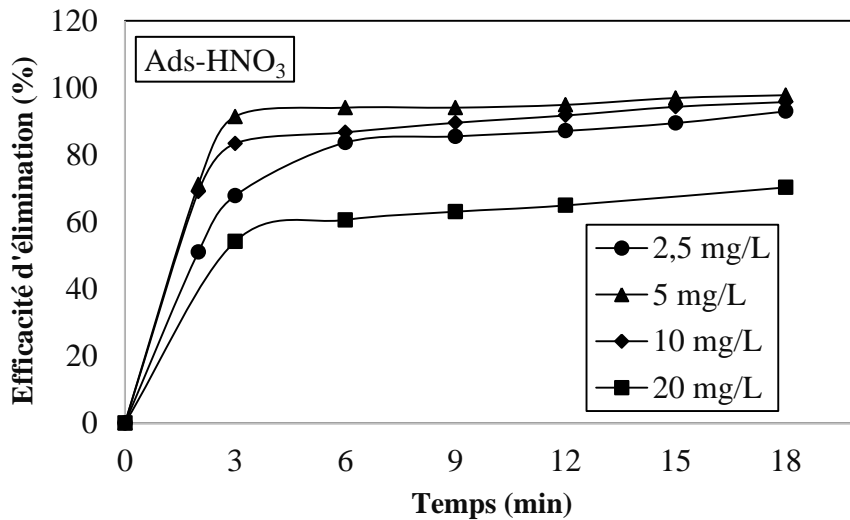


Figure IV.8 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

b) Ads-H₂SO₄ :

Les mêmes essais ont été repris en changeant l'adsorbant vers l'Ads-H₂SO₄. Les résultats obtenus sont présentés par les figures (IV.9 et IV.10). Toutes les constatations effectuées précédemment pour l'Ads-HNO₃ se vérifient pour l'Ads-H₂SO₄, on remarque que les quantités adsorbées de vert de Malachite augmentent avec l'augmentation des concentrations des solutions colorantes, elles passent de 2,27mg/g à 14,16mg/g. Un taux d'élimination de l'ordre de 90,7% est obtenu pour une concentration initiale de VM égale à 2,5mg/l.

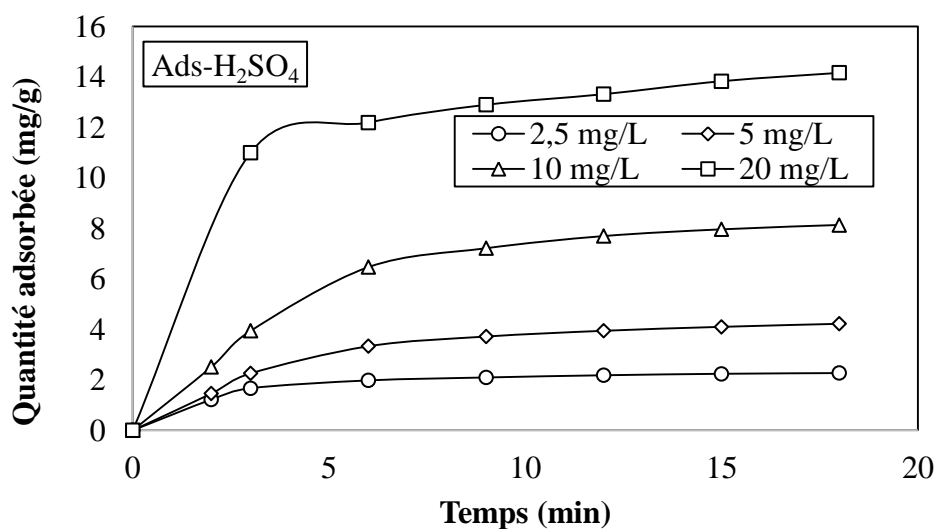


Figure IV.9 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

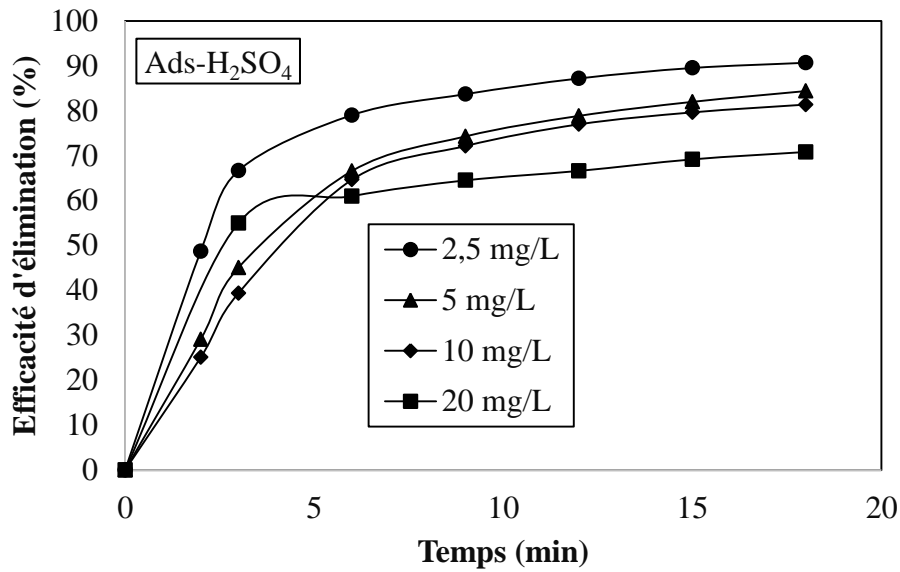


Figure IV.10 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

c) Ads-HClO₄ :

Les résultats d'adsorption du Ads-HClO₄ sont présentés par les figures (IV.11 et IV.12). On constate que pour des concentrations initiales des solutions colorantes allant de 2,5mg/l à 20mg/l, la quantité adsorbée par Ads-HClO₄ passe de 2,21mg/g à 17,58mg/g. L'efficacité maximale d'élimination du colorant est égale à 90% pour une concentration initiale de la solution colorante de vert de Malachite égale à 5mg/L.

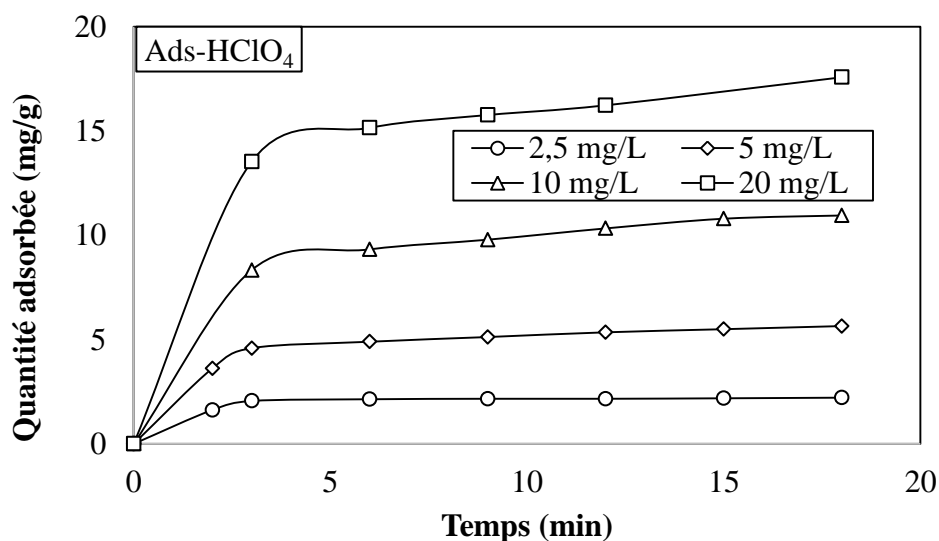


Figure IV.11 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

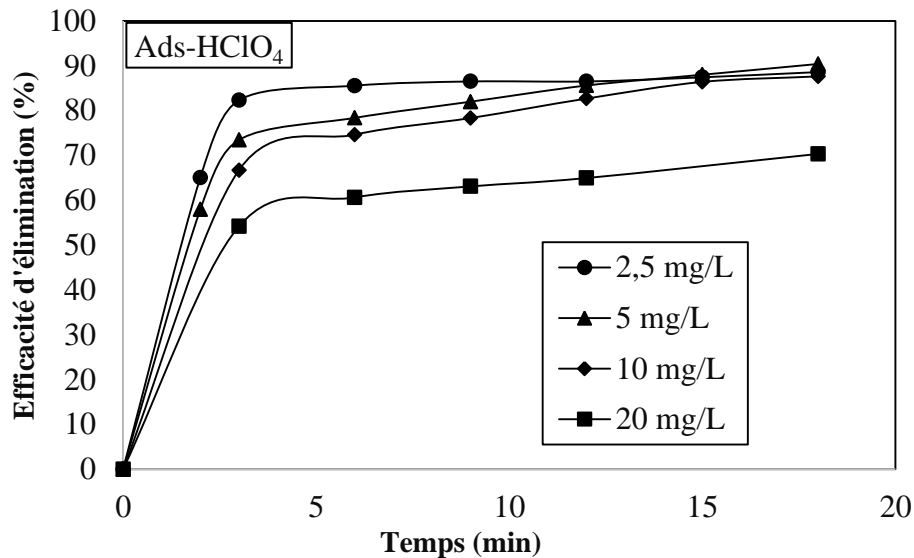


Figure IV.12 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par Ads-HClO₄ pour différentes concentrations initiales de la solution colorante.

IV.3.3. Effet du pH initial de la solution de vert de Malachite :

a) Ads-HNO₃ :

Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, une série d'essais est effectuée : Une solution de 100ml de vert de Malachite de concentration initiale connue est mélangée avec 100mg d'adsorbant sous la température ambiante et une vitesse d'agitation égale à 500tr/min, le pH initial de la solution de vert de Malachite est varié de 2 à 11. Les figures (IV.13 et IV.14) résument l'essentiel des résultats :

L'adsorption du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃ s'effectue d'une manière homogène les quantités retenues sont presque égales pour les différents pH à l'exception du pH=6. Le pzc ou le pH de charge nulle, c'est la valeur du pH pour laquelle la charge de la surface de l'argile est nulle au-dessous de ce pH, la charge de la surface de l'adsorbant est positive donc les entités négatives sont attirées. Par contre pour les valeurs de pH supérieures à celle du pzc l'adsorbant est chargé négativement et les entités positives sont attirées. Le pzc de l'Ads-HNO₃ est égale à 2,75 donc la gamme de pH choisie favorise l'attraction des colorants cationiques dont le vert de Malachite [19]. A pH égale à 6 les quantités adsorbées régressent. Cela est probablement dû à la nature chimique de la surface de l'argile activée qui contient des sites oxygénés et des sites acides type Lewis et Bronsted. A pH=6, il peut y avoir formation d'entité à la surface argileuse qui empêche l'adsorption du vert de Malachite. L'efficacité maximale pour l'Ads-HNO₃ est 99,17% pour un pH initial égal à 7.

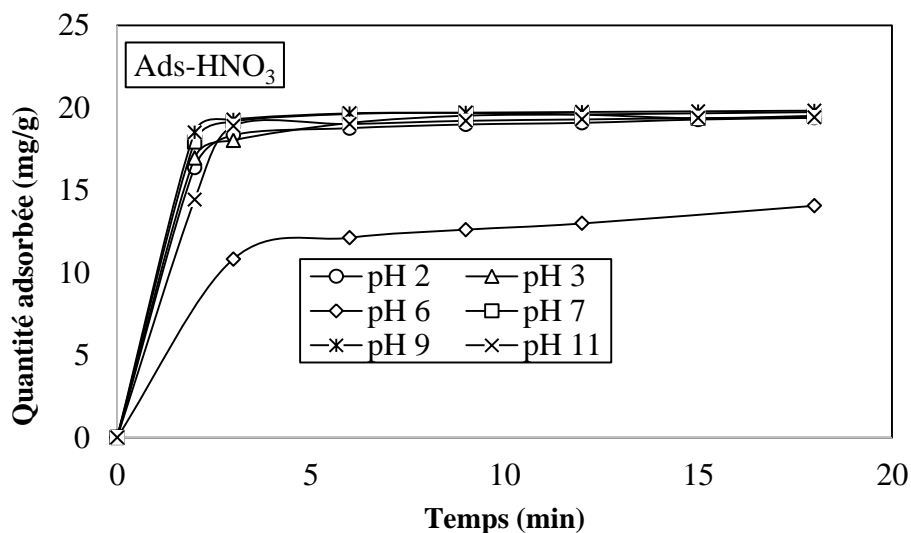


Figure IV.13 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO₃ pour différents pH de la solution colorante.

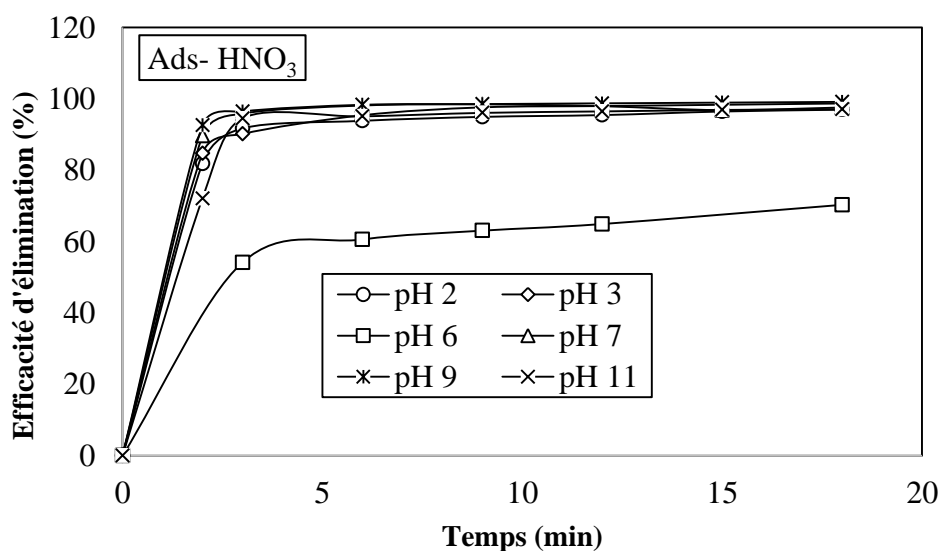


Figure IV.14 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃ pour différents pH de la solution colorante.

b) Ads-H₂SO₄ :

Les résultats obtenus pour l'Ads-H₂SO₄ sont regroupés dans les figures (IV.15 et IV.16). Une efficacité maximale d'élimination du VM est obtenue à pH = 3, elle est de l'ordre de 99,34 %. Les plus faibles quantités adsorbées sont celles obtenues pour un pH=6, ce résultat confirme les hypothèses émises précédemment pour l'Ads-HNO₃.

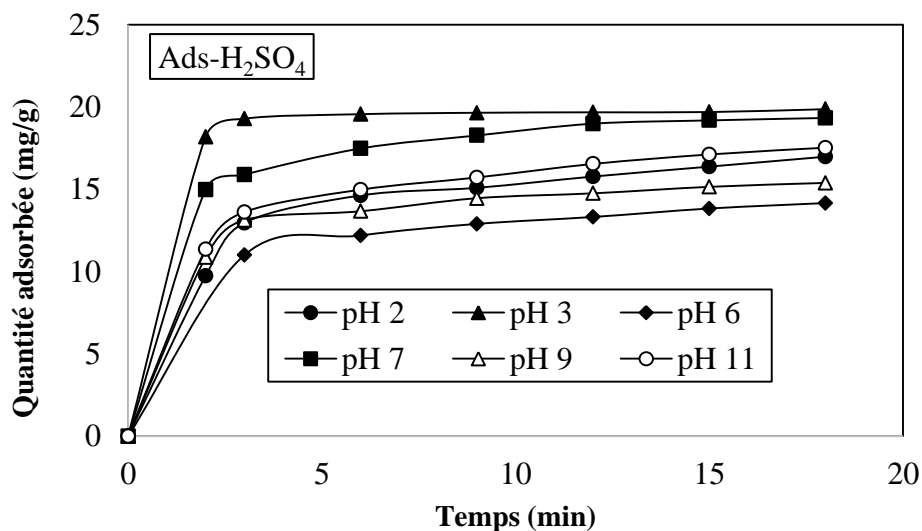


Figure IV.15 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H₂SO₄ pour différents pH de la solution colorante.

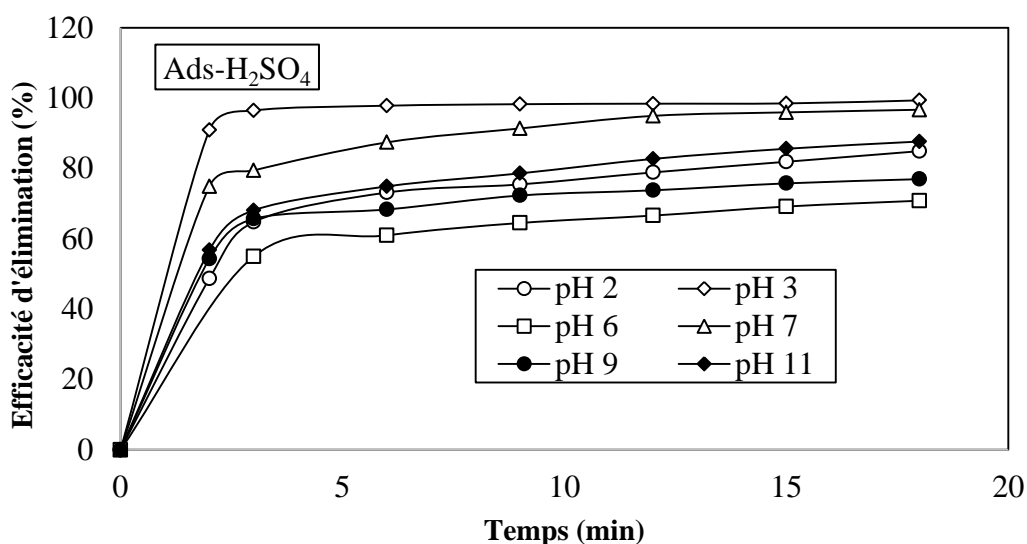


Figure IV.16 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ pour différents pH de la solution colorante.

c) Ads-HClO₄:

L'effet du pH pour l'Ads-HClO₄ est donné par les figures (IV.17 et IV.18), l'efficacité maximale d'élimination du VM par l'Ads-HClO₄ est de l'ordre de 99,87% obtenue à un pH initial égale à 11. Les trois adsorbants se comportent de la même façon à pH égale à 6 par contre leur efficacité maximale est obtenue à des pH différents. La nature de l'acide d'activation joue un rôle important dans la création des sites d'adsorption. [20]

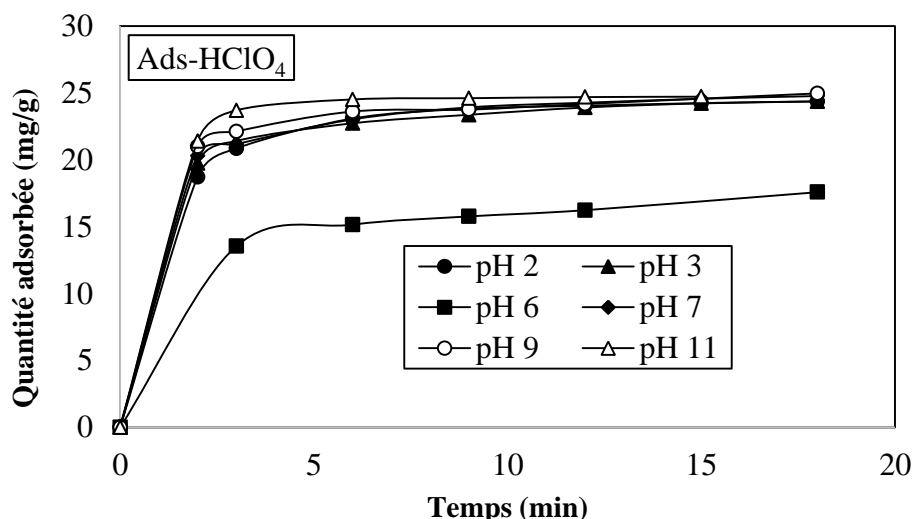


Figure IV.17 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄ pour différents pH de la solution colorante.

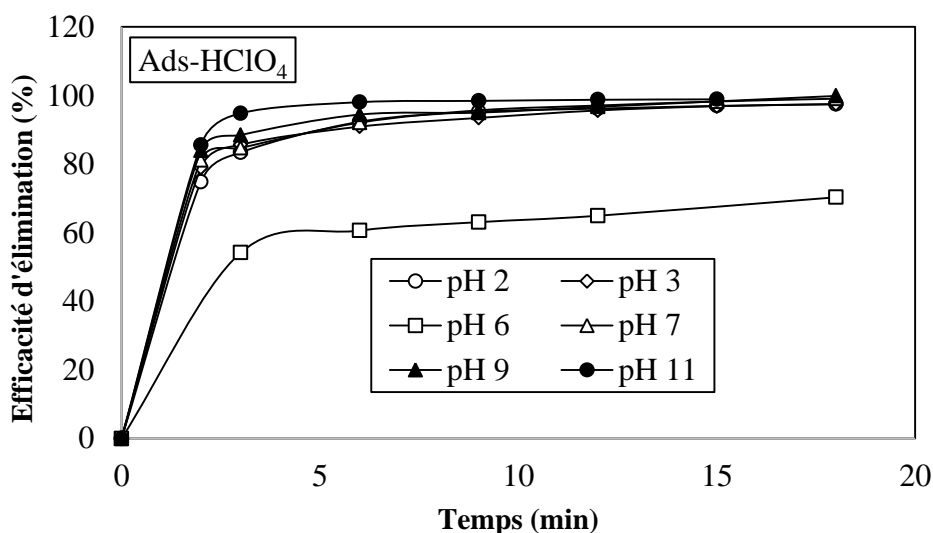


Figure IV.18 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO₄ pour différents pH de la solution colorante.

IV.3.4. Effet de la température :

a) Ads-HNO₃ :

L'adsorption est un phénomène exothermique, une série d'expériences sont réalisées en considérant un intervalle de températures allant de 20°C à 60°C, chaque essai nécessite l'utilisation de 100mg d'adsorbant et 100ml de vert de malachite à pH égale à 5 et sous une agitation de 500tr/min. Les figures (IV.19 et IV.20) regroupent les résultats obtenus :

La quantité adsorbée du vert de Malachite reste constante autour de 19,80 mg/g lorsque la température passe de 20°C à 60°C. L'efficacité d'élimination du VM est d'environ 99% pour toutes les températures.

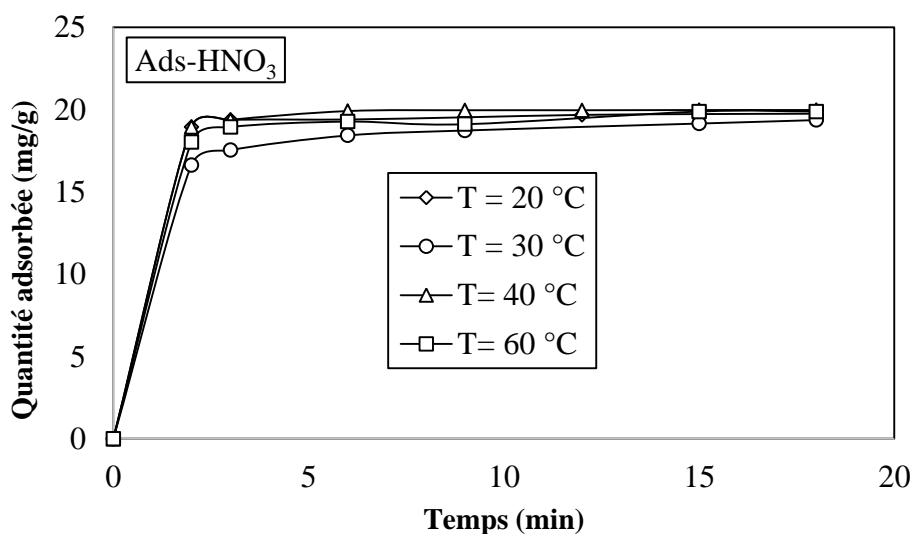


Figure IV.19 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO₃ pour différentes températures.

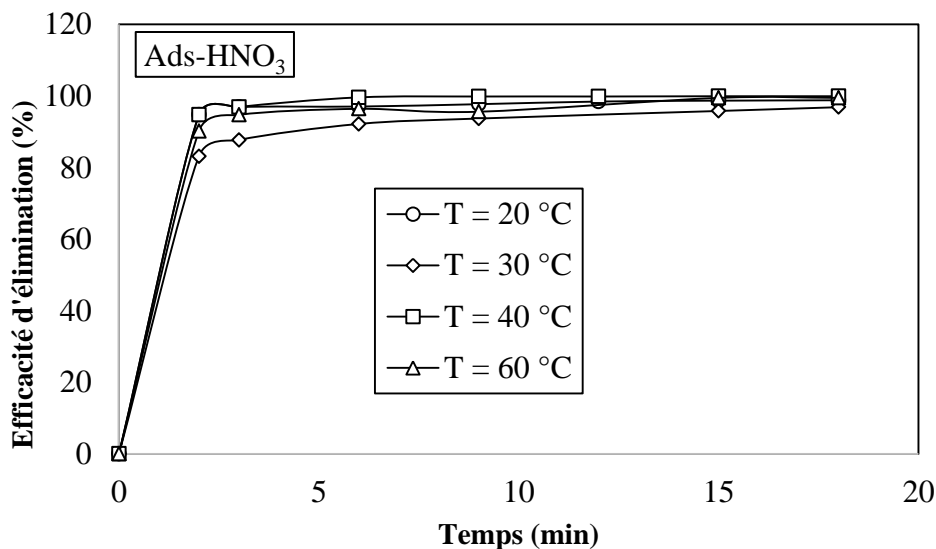


Figure IV.20 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃ pour différentes températures.

b) Ads-H₂SO₄ :

Les essais réalisés avec l'Ads-H₂SO₄, sont présentés sur les figures (IV.21 et IV.22). La quantité adsorbée passe de 14,92mg/g à 19,97mg/g lorsque la température augmente de 20°C à 60°C. L'efficacité maximale d'élimination du colorant par adsorption sur l'Ads-H₂SO₄ est égale à 99,85% obtenue à une température égale à 40°C.

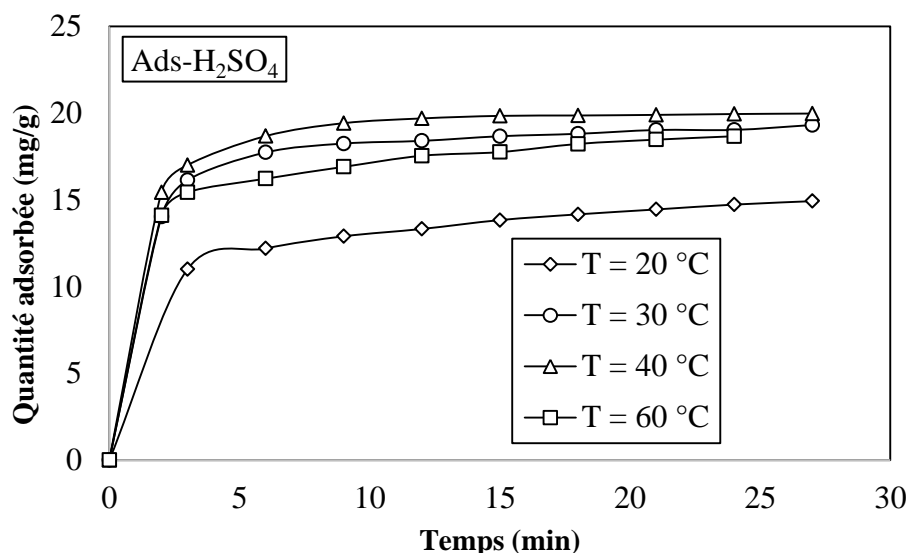


Figure IV.21 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes températures.

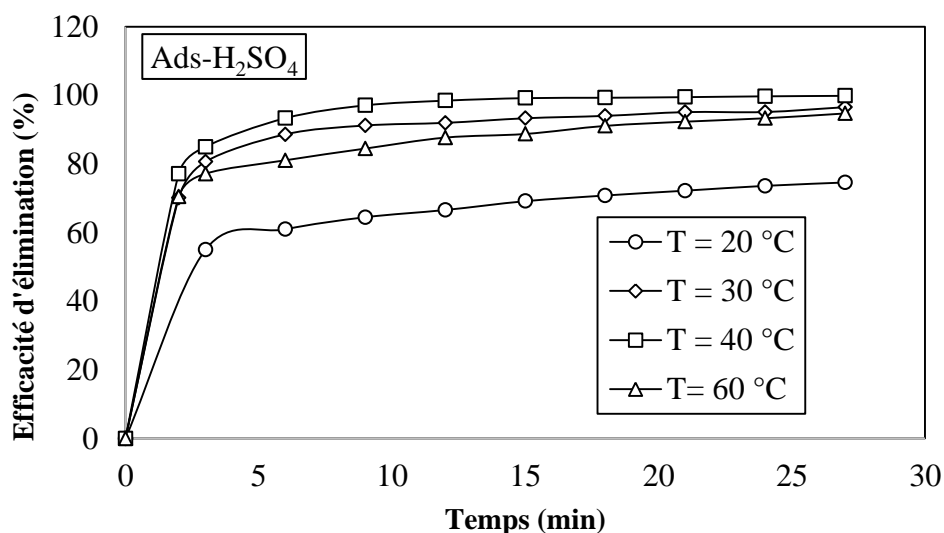


Figure IV.22 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes températures.

c) Ads-HClO₄:

Les figures IV.23 et IV.24 regroupent la totalité des résultats obtenus avec l' Ads-HClO₄ : On constate une élévation de la quantité adsorbée de 14,92mg/g à 19,97mg/g lorsque la température passe de 20°C à 40°C .L'efficacité maximale d'élimination du colorant est égale à 99,75% obtenue à 30°C.D'une manière générale nos adsorbants ont un comportement similaire vis-à-vis de la variation de la température du milieu contaminé.

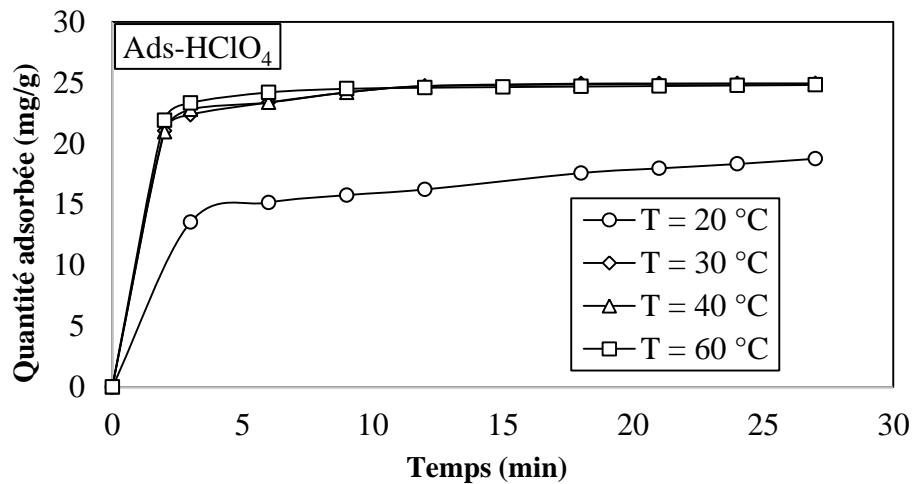


Figure IV.23 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄ pour différents températures.

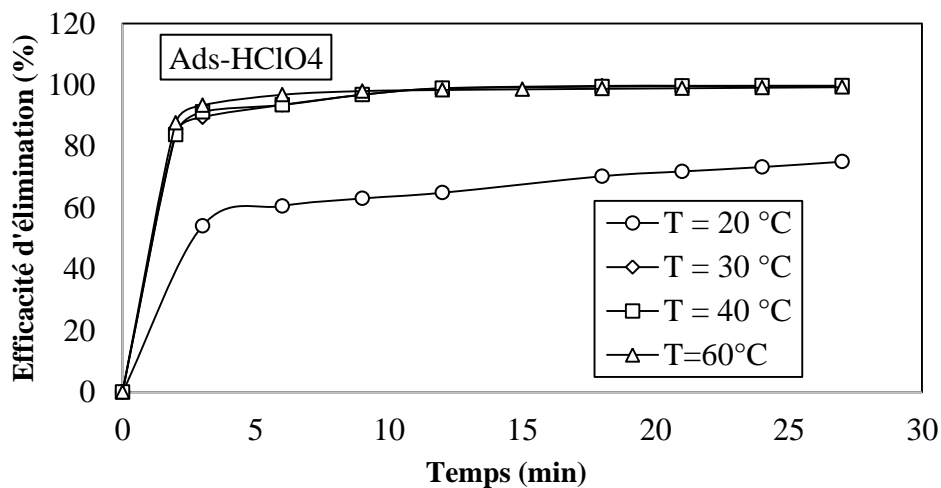


Figure IV.24 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO₄ pour différentes températures.

IV.3.5. Effet de la vitesse d'agitation :

a) Ads-HNO₃ :

L'adsorption physique des entités chimiques repose sur un ensemble de facteurs qui permettent le passage de la molécule polluante à l'intérieur de l'adsorbant, parmi ces facteurs, il existe les forces physiques comme les forces dispersives. L'agitation favorise une dispersion homogène de l'adsorbat et de l'adsorbant, pour réaliser les expériences nécessaires, il faut 100ml de vert de Malachite et une masse égale à 100mg d'adsorbant, le mélange est mis sous agitation à une température de 20°C. Le pH initial de la solution colorante est égale à 5. Les résultats obtenus avec l'Ads-HNO₃ sont présentés par les figures IV.25 et IV.26 : En effet l'agitation a permis le passage de la quantité adsorbée de 19,47mg/g à 24,92mg/g pour

une vitesse de 700 tr/min, ce qui correspond à une efficacité d'élimination de l'ordre de 99,71%.

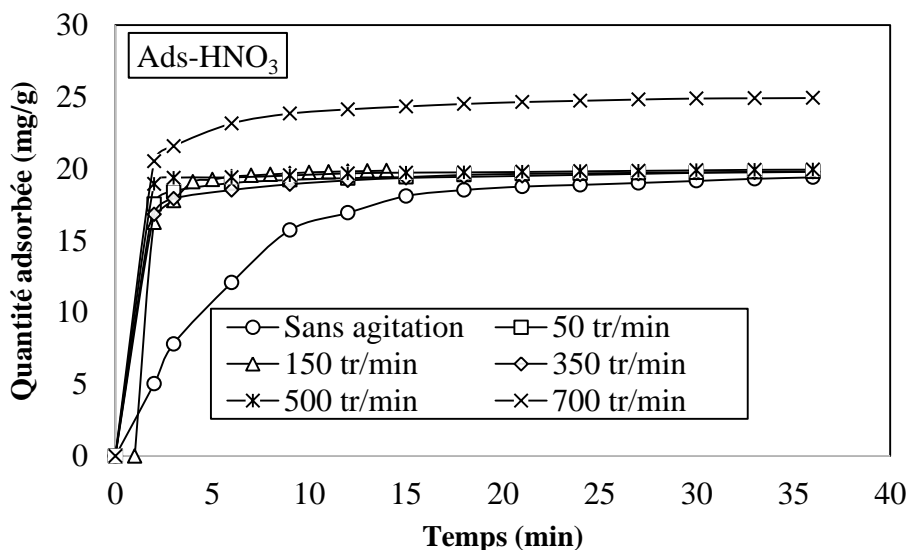


Figure IV.25 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HNO₃ pour différentes vitesses d'agitations.

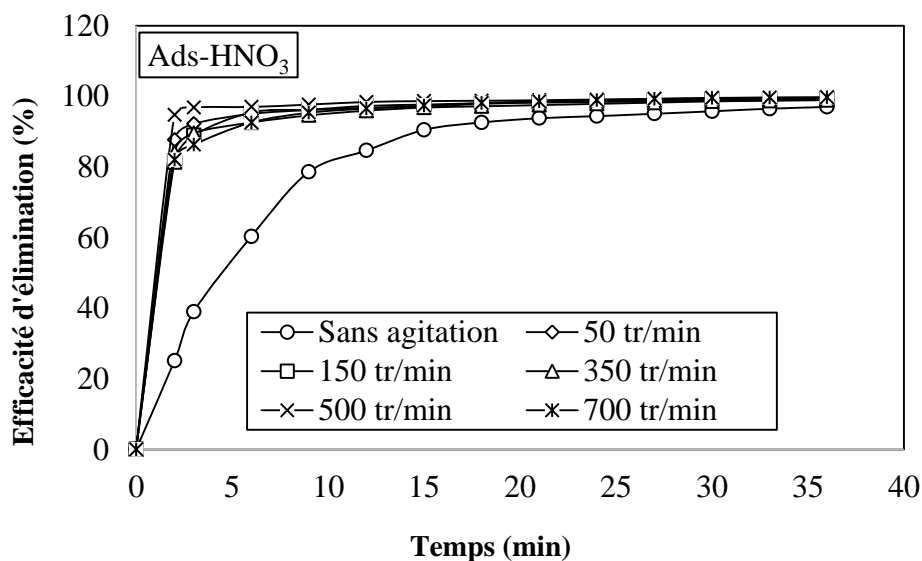


Figure IV.26 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HNO₃ pour différentes vitesses d'agitations.

b) Ads-H₂SO₄:

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation lors de l'application de l'Ads-H₂SO₄ à l'adsorption du vert de Malachite montrent une augmentation de la quantité adsorbée de 6,22mg/g à 16,59mg/g. Pour une vitesse de 500tr/min, l'efficacité maximale d'élimination du VM est égale à 77,14%.

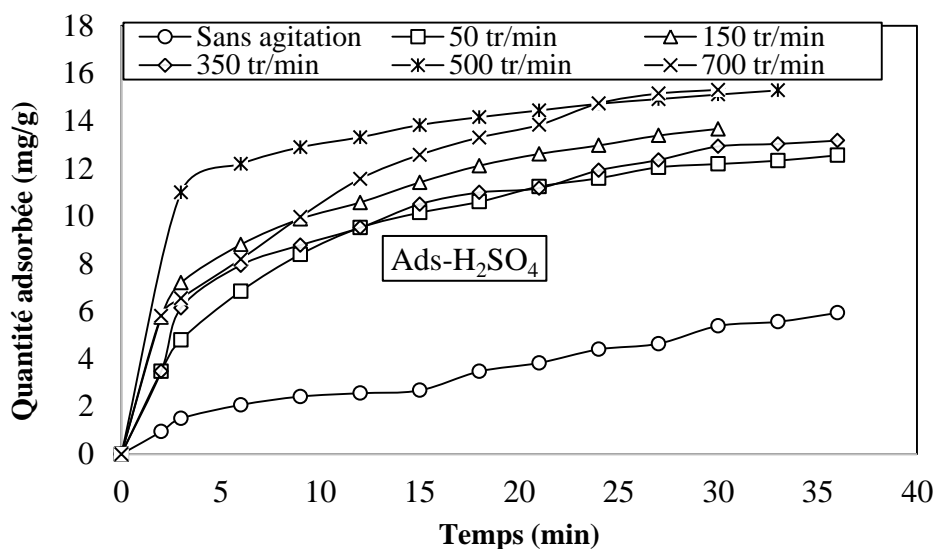


Figure IV.27 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes vitesses d'agitations.

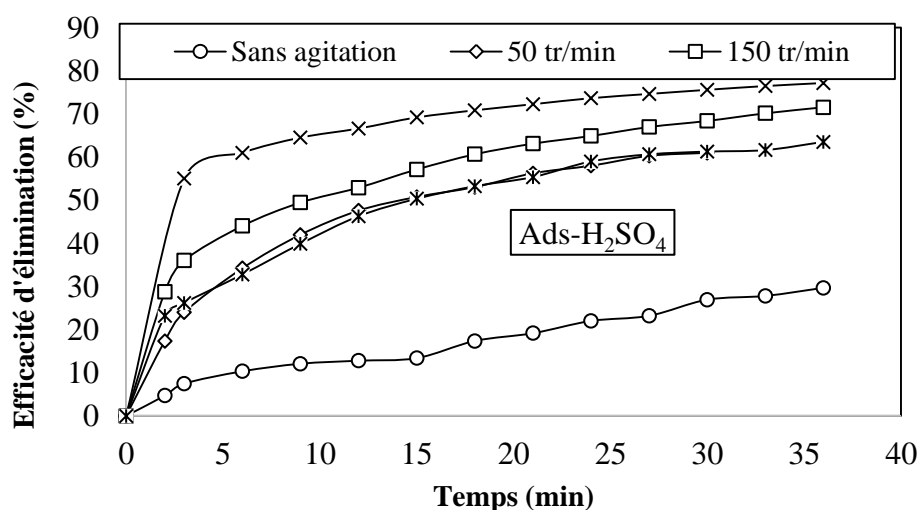


Figure IV.28 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ pour différentes vitesses d'agitations.

c) Ads-HClO₄:

Les figures (IV.29 et IV.30) de l'application de l'Ads-HClO₄ à l'adsorption du vert de Malachite montrent une augmentation de la quantité adsorbée de 10,78mg/g à 24,43 mg/g lorsque la vitesse d'agitation passe de 0tr/min à 700tr/min. L'efficacité maximale de notre adsorbant est égale à 97,74%. Les trois adsorbants sont efficaces vis-à-vis de l'élimination du vert de Malachite, cette efficacité est liée à la vitesse d'agitation du milieu réactionnel car les résultats de l'adsorption sans agitation du mélange montrent une faible efficacité d'élimination du vert de Malachite.

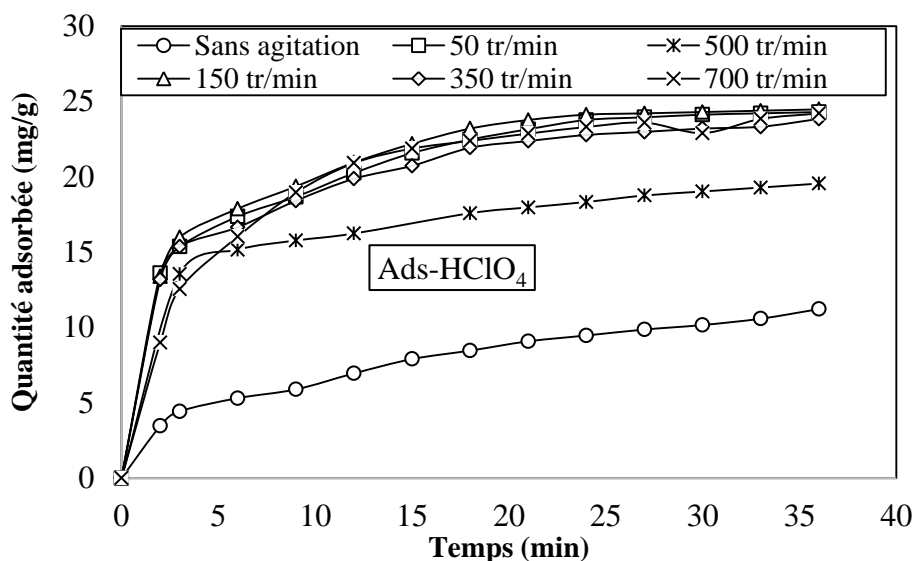


Figure IV.29 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄ pour différentes vitesses d'agitations.

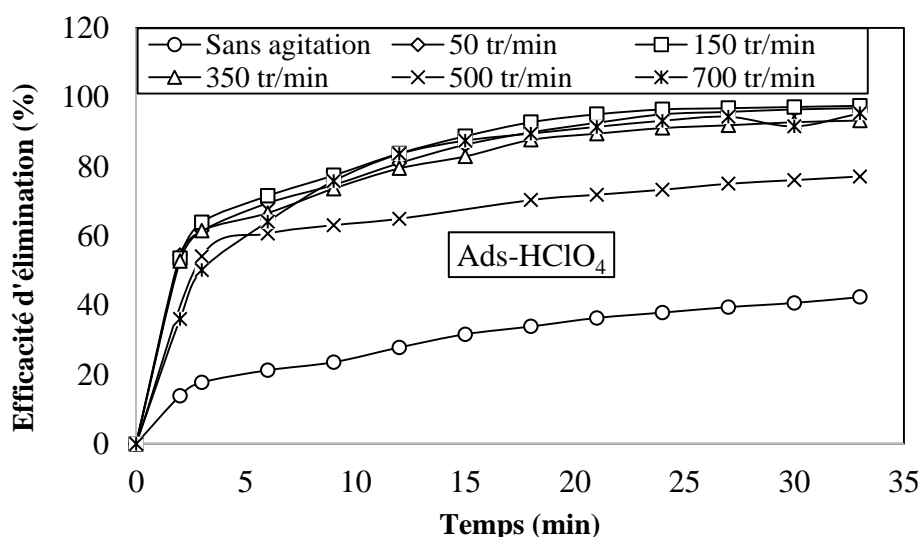


Figure IV.30 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO₄ pour différentes vitesses d'agitations.

IV.3.6. Effet de la force ionique :

a) Ads-HNO₃ :

L'étude de ce paramètre permet de prédire le comportement de nos adsorbants avec des effluents de tannerie, car ces derniers sont chargés de sel. Dans nos expériences, nous avons considéré une masse de 100mg d'adsorbant mélangé avec une solution de vert de Malachite de concentration connue, le mélange est agité en présence de quantités de NaCl allant de 0,5g/l à 2g/l. Les résultats obtenus avec l'Ads-HNO₃ sont présentés sur les figures

(IV.31 et IV.32). La quantité adsorbée de VM par l'Ads-HNO₃ reste constante malgré l'augmentation de la concentration du sel dans la solution colorantes, elle est de l'ordre de 19,50mg/g. L'efficacité d'élimination du vert de Malachite est égale à 97,53%. Cette stabilité dans les quantité adsorbée du VM par l'Ads-HNO₃ est probablement dû à la capacité d'échange cationique de l'argile activée chargée de proton H⁺, les cations Na⁺ seront fixés sur l'argile et le milieu salin est neutralisé donc il se comporte comme un milieu doux. [21,22,23]

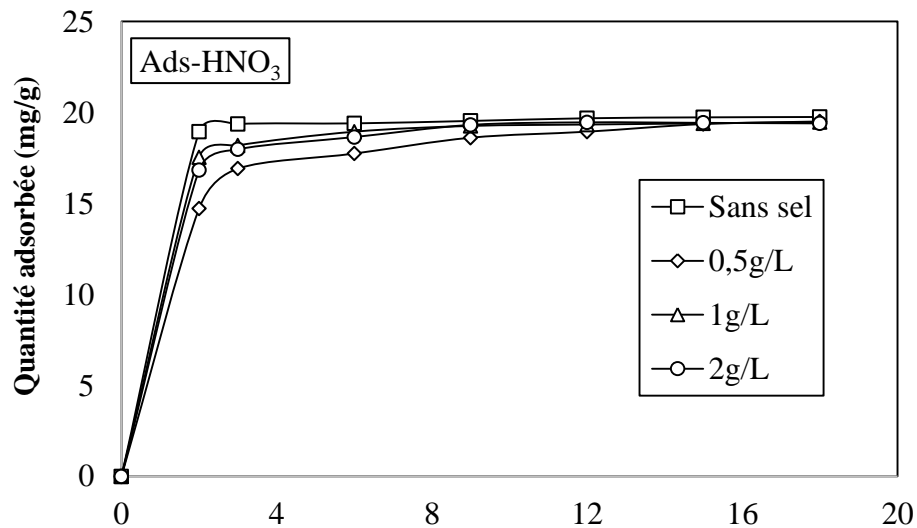


Figure IV.31 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads-HNO₃

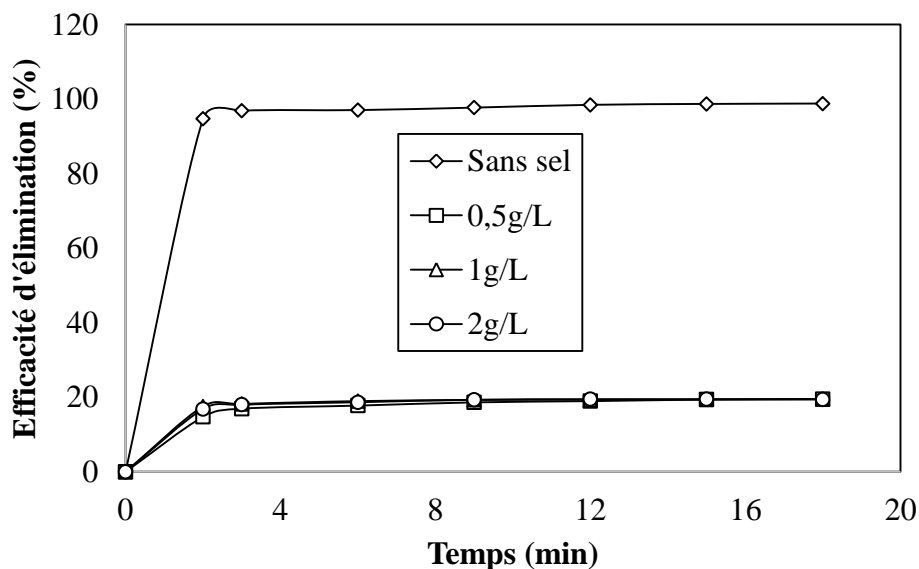


Figure IV.32 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads-HNO₃.

b) Ads- H_2SO_4 :

Les constatations établit précédemment sont valables pour le cas de l'application de l'Ads- H_2SO_4 à l'adsorption du vert de Malachite en milieu salin, figures IV .33 et IV.34. L'efficacité d'élimination est de l'ordre de 72% pour un milieu réactionnel comportant 2g/L de NaCl.

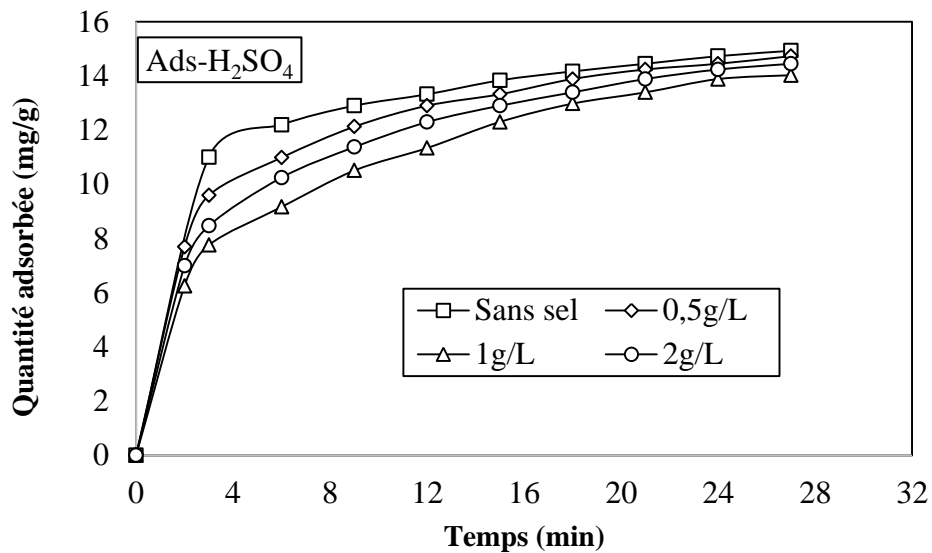


Figure IV.33 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads- H_2SO_4 .

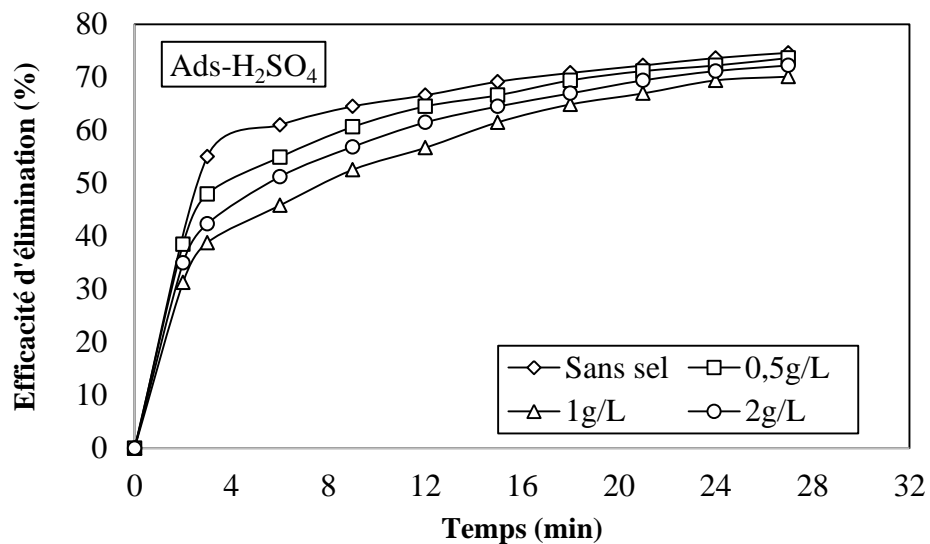


Figure IV.34 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads- H_2SO_4 .

c) Ads-HClO₄ :

L'Ads-HClO₄ est aussi efficace que les deux autres adsorbants. Les figures IV.35 et IV.36 affichent les résultats de son application à l'élimination du vert de Malachite en milieu salin. Les quantités adsorbées de colorant augmentent avec l'augmentation de la concentration de sel dans la solution de vert de malachite, elles passent de 18,75mg/g pour un milieu doux à 24,12mg/g pour une concentration en NaCl égale à 2g/L. L'efficacité maximale d'élimination du VM par l'Ads-HClO₄ est de l'ordre de 96,48% obtenue à 2g/L de NaCl. La capacité d'adsorption élevée du colorant après addition de sel peut être attribuée à l'agrégation des molécules de colorant induite par l'action des ions de sel. La force ionique pousse les molécules du colorant à former des agrégats d'où augmentation de l'adsorption du colorant dans l'argile activée. Une autre explication possible est liée à la diminution de la solubilité du colorant à cause de la présence de sel, ce qui résulte en une meilleure attraction des molécules de VM par les particules de l'adsorbant. [19, 24,25]

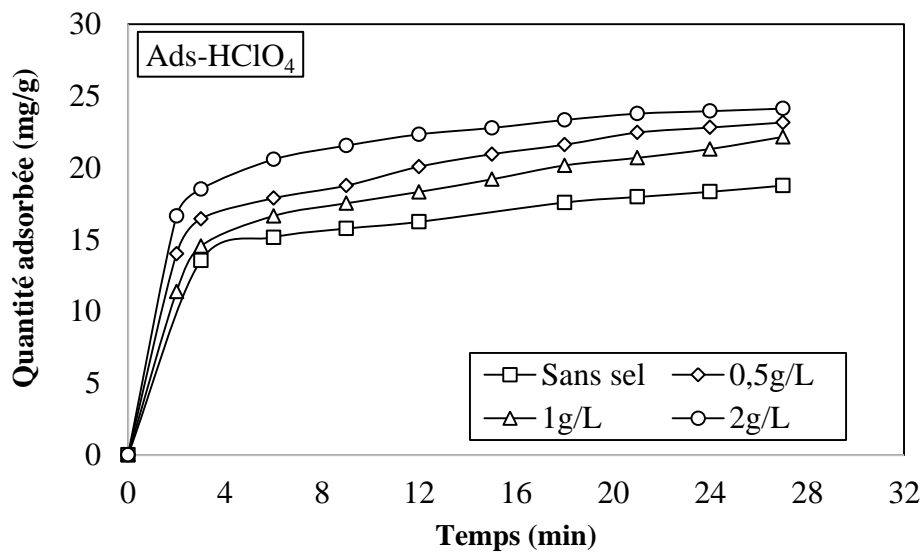


Figure IV.35 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par l'Ads-HClO₄

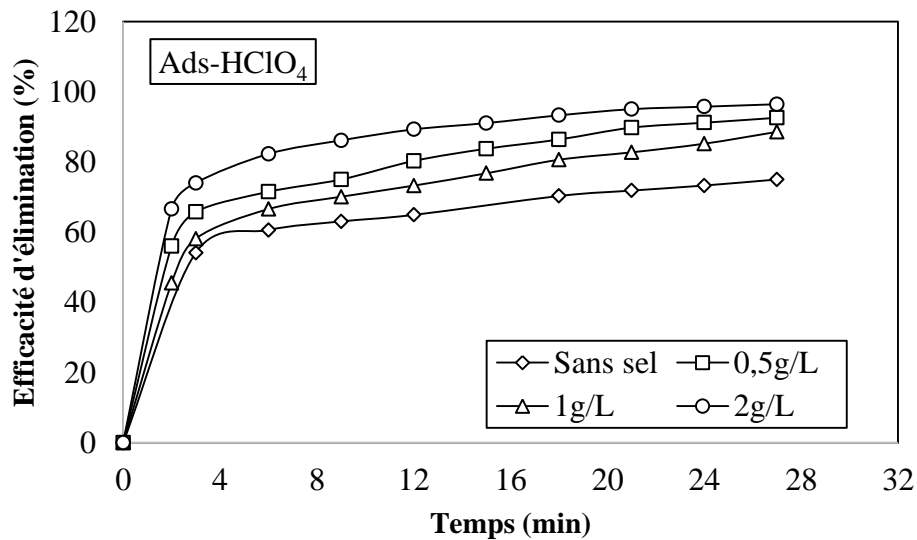


Figure IV.36 : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'élimination du VM par l'Ads- $HClO_4$.

IV.3.7. Effet de la matrice naturelle :

L'étude de cet effet vient compléter et confirmer les constatation et hypothèses émis précédemment lors de l'étude de l'effet de sel. Pour un objectif de comparaison les mêmes conditions opératoires ont été appliquées en présence de l'eau de mer.

a) Ads- HNO_3 :

Les figures IV.37 et IV.38 affichent les résultats de l'application de l'Ads- HNO_3 . La quantité adsorbée de vert de Malachite en présence d'eau distillée est égale à 19,85mg/g et elle passe à 19,50mg/g lorsqu'on utilise l'eau de mer. L'efficacité d'élimination du vert de Malachite en présence d'eau de mer est de 97%.

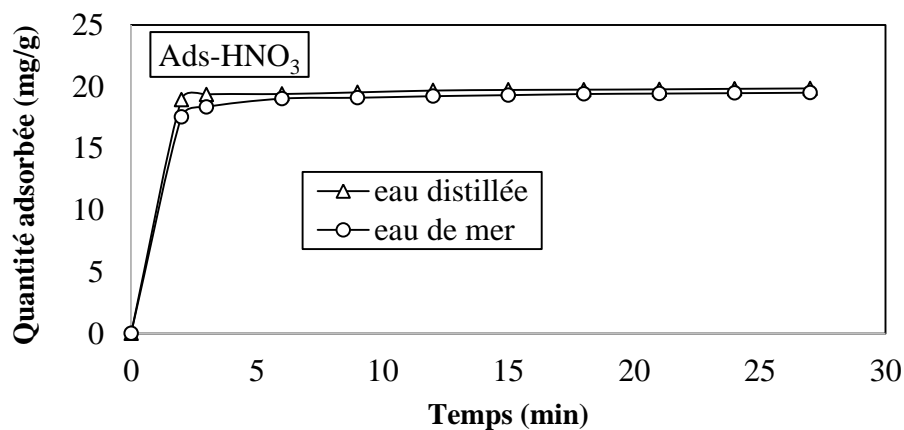


Figure IV.37 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par L'Ads- HNO_3 en présence de l'eau de mer.

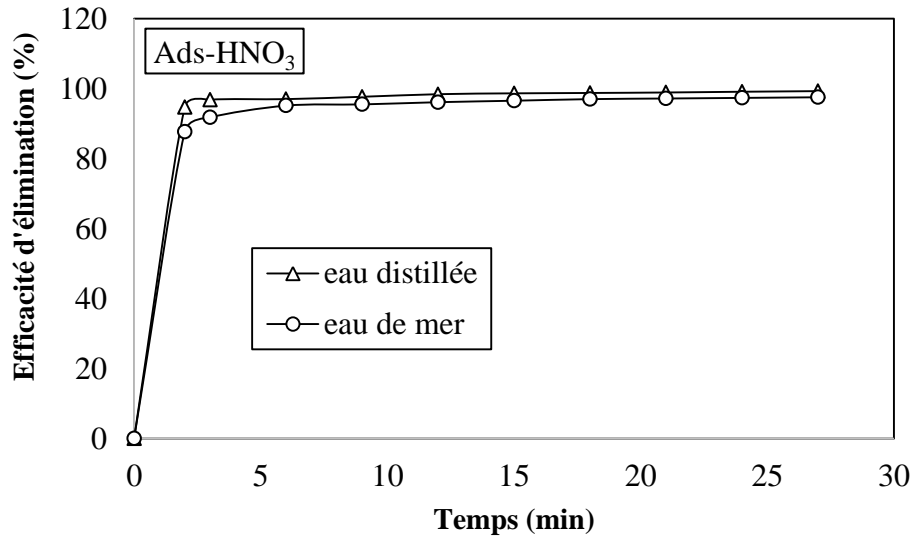


Figure IV.38 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par L'Ads-HNO₃ en présence de l'eau de mer.

b) Ads-H₂SO₄:

Les figures IV.39 et IV.40 regroupent les résultats liés à l'application de l'Ads-H₂SO₄ à l'adsorption du vert de Malachite en présence de l'eau de mer. L'efficacité d'élimination du colorant est estimée 67%.

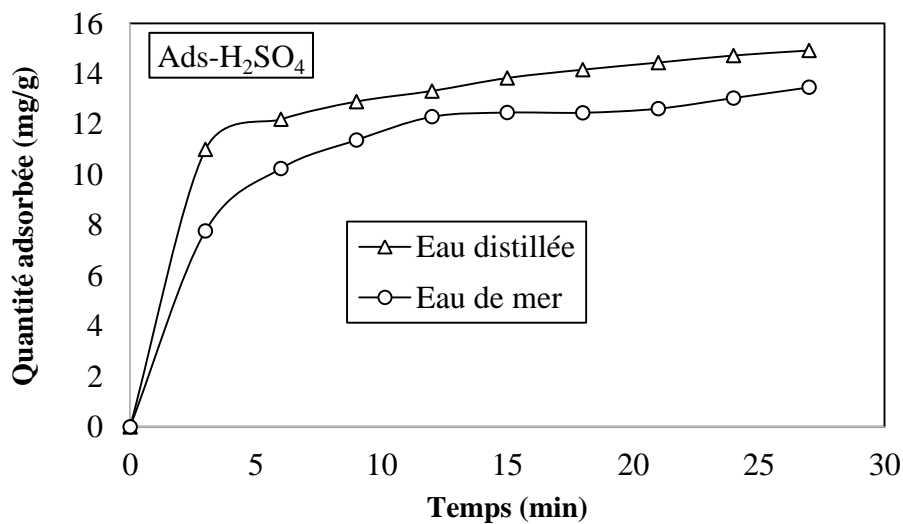


Figure IV.39 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-H₂SO₄ en présence de l'eau de mer.

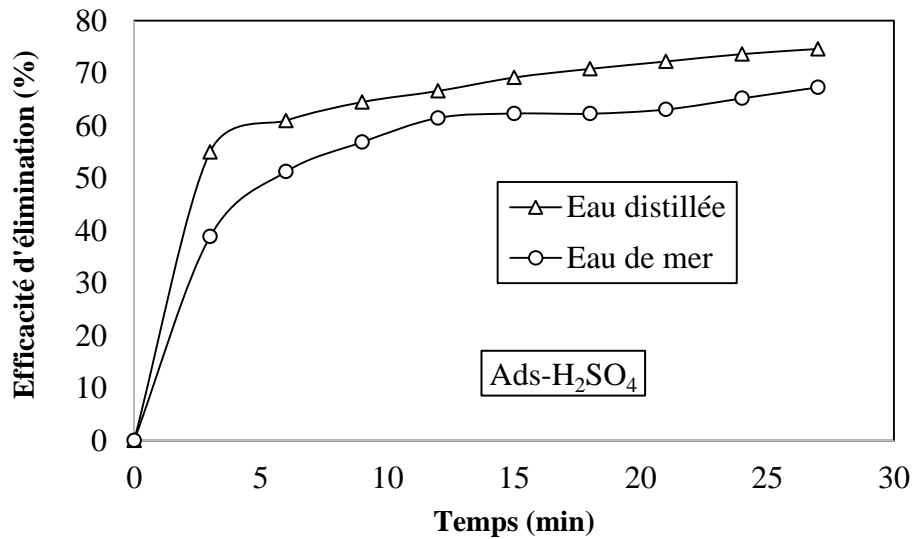


Figure IV.40 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ en présence de l'eau de mer.

c) Ads-HClO₄ :

Les figures IV.41 et IV.42 regroupent les résultats liés à l'application de l'Ads-HClO₄ à l'adsorption du vert de Malachite en présence de l'eau de mer. L'efficacité d'élimination du colorant par l'Ads-HClO₄ est 96%. Les trois adsorbants montrent une bonne efficacité même lorsqu'il s'agit d'un milieu dur comme l'eau de mer.

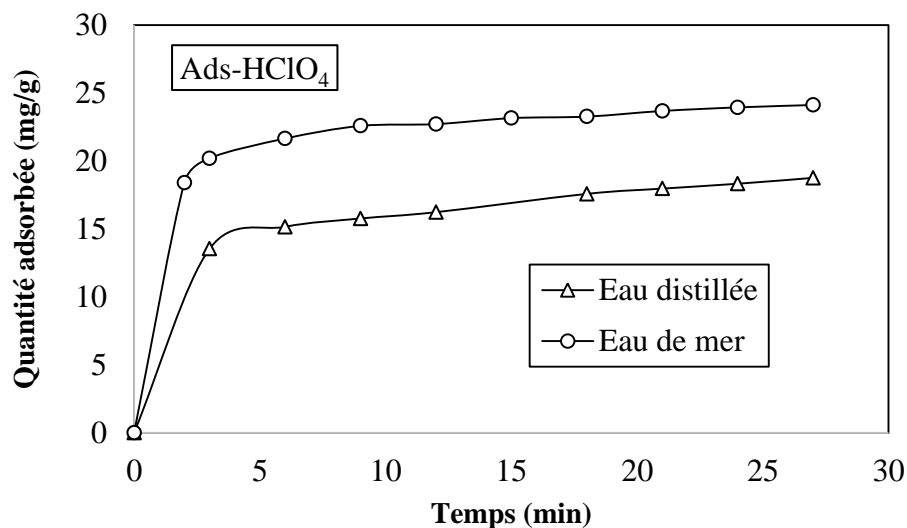


Figure IV.41 : Evolution de la quantité de vert de Malachite adsorbée par l'Ads-HClO₄ en présence de l'eau de mer.

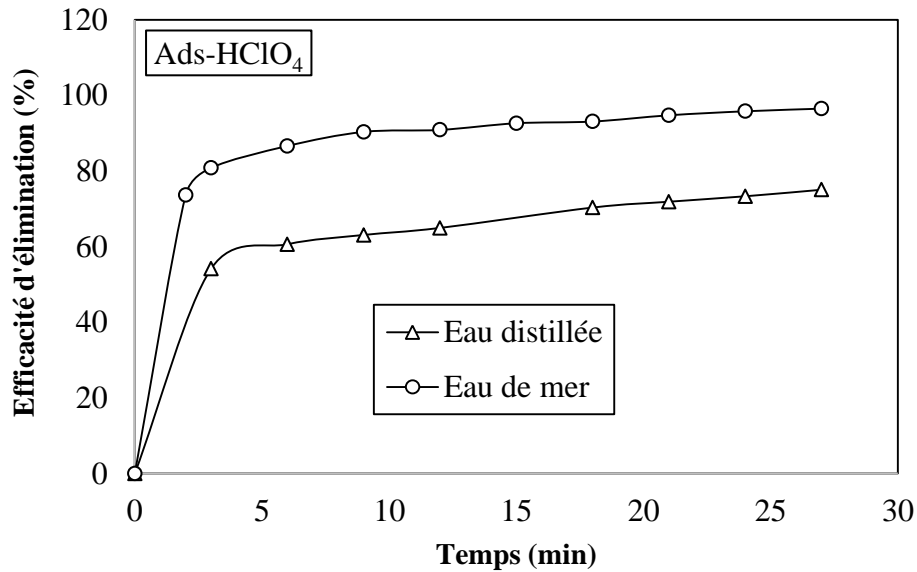


Figure IV.42 : Efficacité d'élimination du vert de Malachite par l'Ads-HClO₄ en présence de l'eau de mer.

IV.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [26]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbant et de l'interaction adsorbant-adsorbant. [27]

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures IV.25, IV.26, IV.27, IV.28, IV.29 et IV.30. L'adsorption du vert de Malachite est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 35 min de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation des colorants cationiques par les argiles modifiées, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [28]. Vu le nombre d'essais effectués, nous n'allons considérer que les résultats obtenus avec l'Ads-H₂SO₄ pour la détermination de la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption du colorant, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

IV.4.1. Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) :

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [29] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (IV.1)$$

L'intégration de l'équation(IV.1) peut être intégrée comme suit:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (IV.2)$$

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

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

t : Temps de contact (min)

La modélisation des cinétiques d'adsorption du vert de Malachite par l'Ads-H₂SO₄ à l'aide du modèle de Lagergren est représentée sur la figure IV.43.

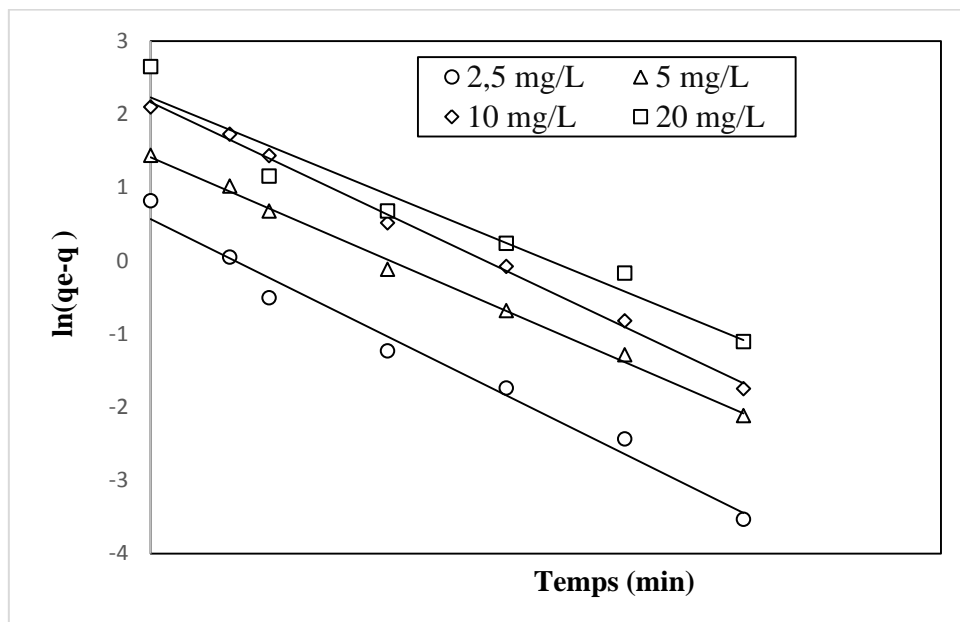


Figure IV.43 : Application du modèle pseudo-ordre 1 à l'adsorption du vert de Malachite.

Les tracés obtenus entre les deux paramètres $\ln (Q_e - Q_t)$ et t ont une forme linéaire [30], les valeurs de K_1 et Q_e peuvent être déterminés graphiquement. Le tableau IV.2 regroupe la totalité des résultats obtenus. Les valeurs des coefficients de corrélations sont satisfaisantes ($|r| \geq 0,97$), mais les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption Q_e et celle calculées par le modèle de pseudo-premier ordre sont

assez importantes pour les concentrations élevées du colorant étudié. Ce résultat indique que le modèle de Lagergren ne décrit pas la cinétique d'adsorption du VM d'une manière adéquate. Un second modèle sera donc testé, c'est celui du pseudo second ordre.

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour le VM

C (mg/l)	k ₁ (1/min)	Q _{e exp} (mg/g)	Q _{e théo} (mg/g)	r
2,5	0,2677	2,2668	1,7679	0,9911
5	0,2333	4,2187	4,1094	0,9982
10	0,256	8,1362	8,7102	0,9982
20	0,2209	14,1631	9,2998	0,971

IV.4.2. Modèle de Pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est représenté par l'équation: [31,32]

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (IV.3)$$

En intégrant l'équation IV.3 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (IV.4)$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (IV.5)$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (Figure IV.44). Les paramètres de linéarisation sont présentés dans le tableau IV. Le modèle du pseudo second ordre semble bien s'appliquer pour les cinétiques d'adsorption du vert de Malachite sur nos matériaux. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à (0.9721) et il y a une bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales des quantités maximales fixées du vert de Malachite sur les matériaux étudiés. Alors le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du vert de Malachite sur les matériaux étudiés par rapport au modèle du premier ordre. [33]

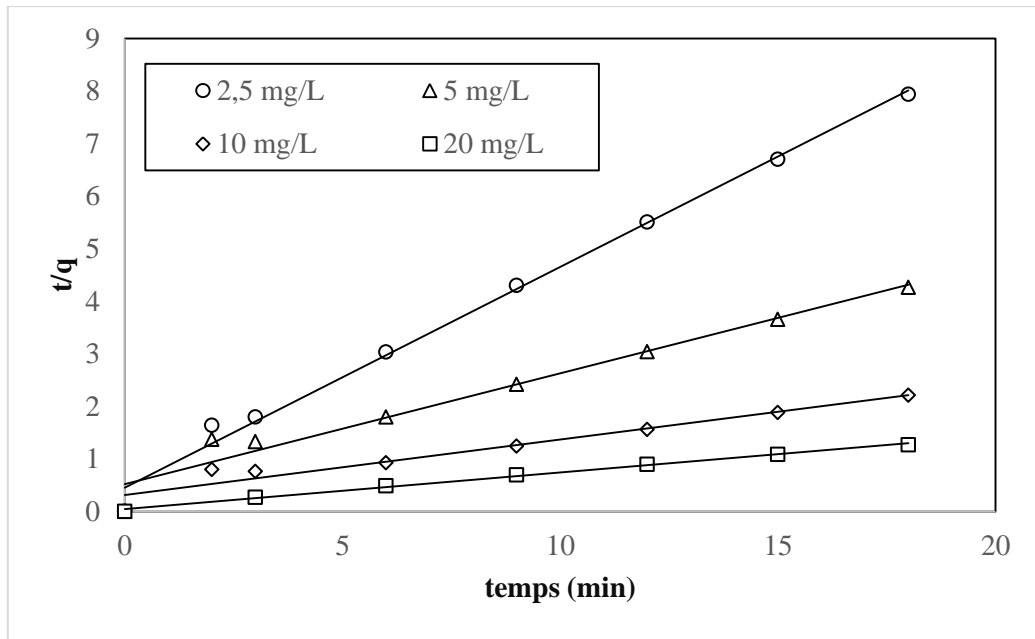


Figure IV.44 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du vert de Malachite.

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le vert de Malachite

C (mg/l)	k_2 (g/mg min)	Q_e exp (mg/g)	Q_e théo (mg/g)	h (mg/g min)	r
2,5	0,3889	2,2668	2,3809	2,205	0,9966
5	0,0844	4,2187	4,746	1,9022	0,9816
10	0,0354	8,1362	9,4607	3,1756	0,9721
20	0,1011	14,1631	14,3678	20,8768	0,9979

IV.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

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

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [34] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse. Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores. A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [35] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad (\text{IV.6})$$

Où k_d est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, C_d , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de C_d correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du vert de Malachite sont représentés sur la figure IV.45 et dans le tableau IV.4.

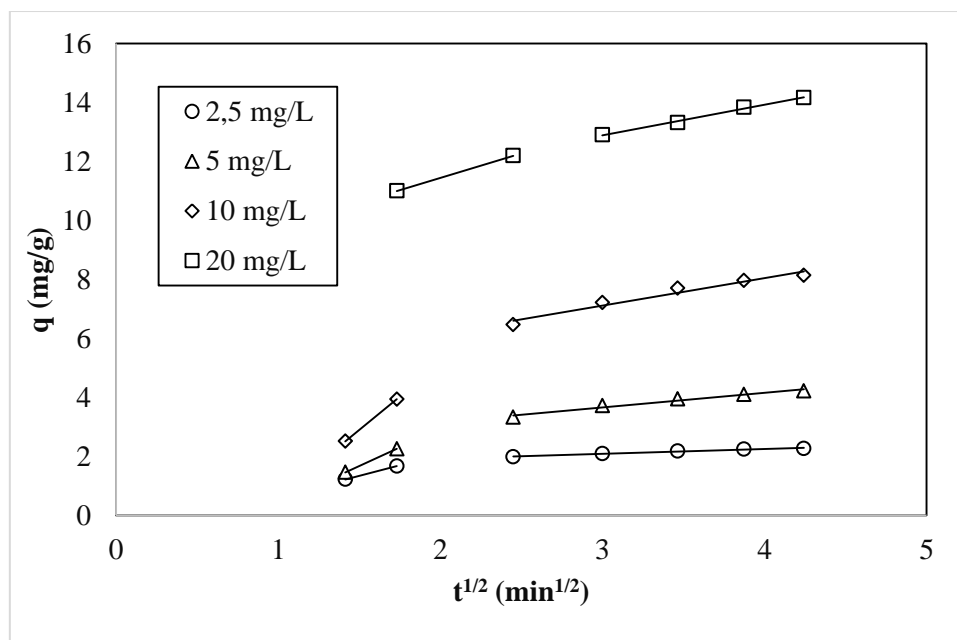


Figure IV.45: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du vert de Malachite.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le vert de Malachite.

C_0 (mg/L)	K_{d1} (mg/g $\sqrt{\text{min}}$)	C_{d1} (mg/g)	r	K_{d2} (mg/g $\sqrt{\text{min}}$)	C_{d2} (mg/g)	r
2,5	1,4118	-0,7786	1	0,1654	1,5872	0,9881
5	2,5147	-2,1021	1	0,4913	2,1872	0,9875
10	4,5002	-3,8565	1	0,9328	4,3178	0,9802
20	1,6663	8,1124	1	1,0416	9,7565	0,9977

Les données du tableau IV.4 montrent que les droites de la régression linéaire ont des coefficients de corrélation satisfaisants. Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence deux tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation. Cette segmentation révélerait l'existence de deux étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans les tableaux IV.4 sont $> 0,98$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{di} , l'ordonnée à l'origine, C_d , représentant l'épaisseur de la couche limite.

IV.4.4. Modèle de diffusion de Boyd :

Les résultats expérimentaux sont analysés dans le but de distinguer la vitesse réelle de l'étape contrôlant le processus d'adsorption du vert de Malachite. L'application du modèle de Boyd [26] donne:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp}(-Bt) \quad (\text{IV.7})$$

Où F: Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t.

Bt: Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \quad (\text{IV.8})$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en

mg/g. La substitution de (IV.8) dans (IV.7) donne:

$$Bt = -0,4977 - \ln [1 - (Q_t / Q_e)] \quad (IV.9)$$

Les valeurs de Bt sont calculées pour chaque F . Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de Bt en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure IV.46.

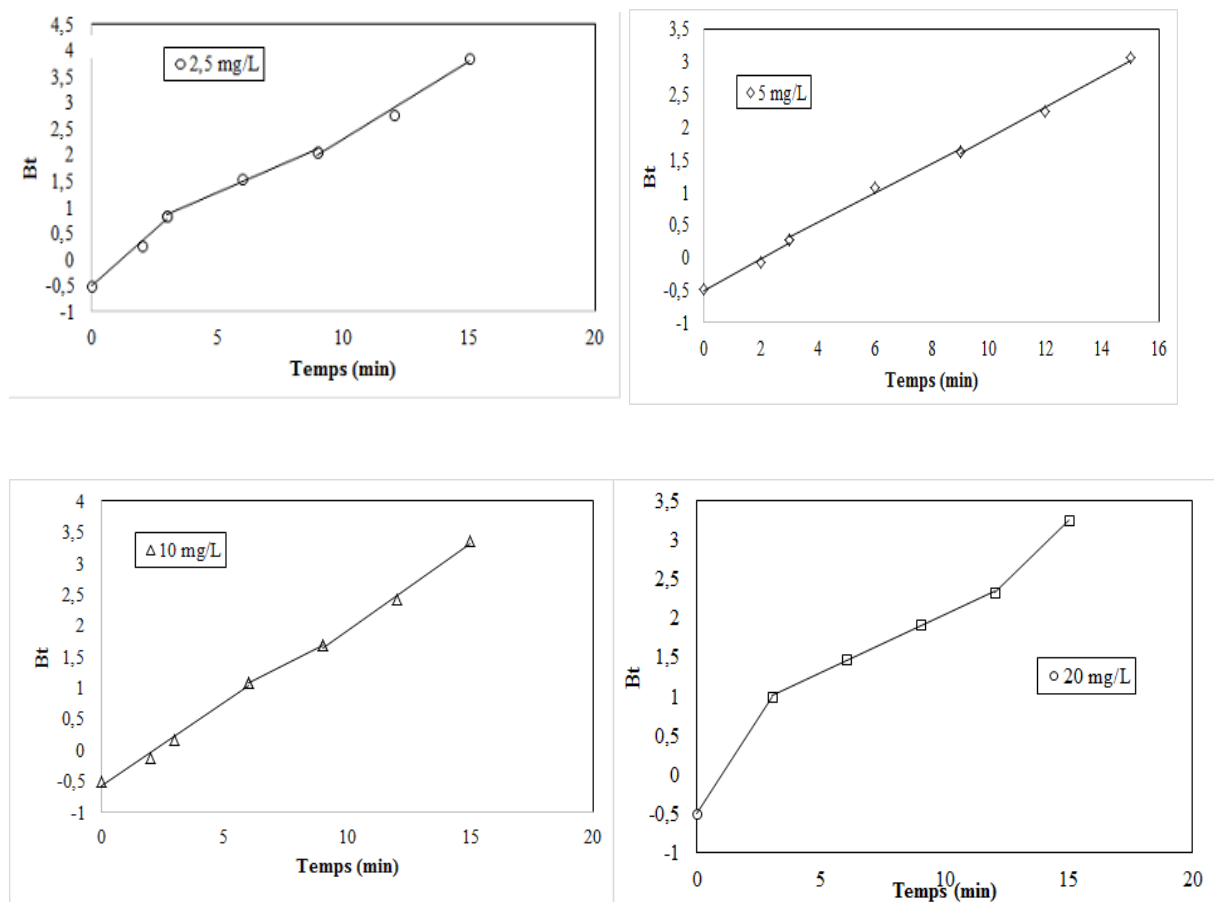


Figure IV.46 : Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du vert de Malachite.

La linéarité de la fonction $Bt = f(t)$ fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [27]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite

[36]. Les courbes obtenues (figure IV.46) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du vert de Malachite par l'Ads- H_2SO_4 . En conséquence, le phénomène d'adsorption n'est pas essentiellement limité par le transfert externe.

IV.5. Conclusion:

Dans ce chapitre, l'argile Algérienne activée d'une manière séparée par trois acides minéraux : H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ est appliquée à l'adsorption du vert de Malachite à partir d'une solution aqueuse. Les trois adsorbants ont montré une bonne capacité d'adsorption du colorant. Les quantités adsorbées de vert de Malachite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution colorante, la vitesse d'agitation et la force ionique.

L'adsorption du vert de Malachite est favorisée pour les pH acides mais cette dernière chute pour un pH=6, la variation de la température de 30°C à 40°C permet l'augmentation des quantités adsorbées. L'efficacité d'élimination du vert de Malachite a atteint 99,71% avec l'Ads- HNO_3 pour un pH du milieu égale à 7, une vitesse d'agitation de 700tr/min, une concentration initiale 20mg/g et une quantité d'adsorbant égale à 100mg.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption pour l'Ads- H_2SO_4 , quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation du polluant suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra particulaire contribue également, elle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] S. J. Allen, B. Koumanova, Decolourisation of water /wastewater using adsorption (review), *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 175-192,2005.
- [2] Y.Bulut, H.Aydin,A.Kinectics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on whet shells,*Desalination*, 194, 259-267,2006.
- [3] P. Nigam, G.Armour, IM. Banat, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye adsorbed agricultural residues,*Bioresource Technology*, 72, 219-226,2000.
- [4] S.W .Won, Y-Sang .Yun, Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process,*Dyes and Pigments*,76,502-507,2008.
- [5] E. Eren, B. Afsin,Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials*,166,2-3 : 830-835,2009.
- [6] Hu, Q. H., Qiao, S. Z., Haghseresht, Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite, *Industrial &Engineering Chemistry Research*, 45 (2), 733-738, 2006.
- [7] M.Alkan, M. Dogan, Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions,*Chemical Engineering Journal*,139(2), 213-223,2008.
- [8] M. Dogan, M .Alkan. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite kinetics, *Water, Air, and Soil Pollution*, 120, 228-248, 2000.
- [9] P. Gehlot, K. Daga, Adsorption Study of Dye Water Using Poly Vinyl Alcohol Coated Carbon Black as an Effective and Low Cost Adsorbent, *International Journal of Chemistry*, 3, 56-61, 2011.
- [10] Sigma Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/306525>.
- [11] G.H. Sonawane, V.S. Shrivastava.Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (Zea maize): an agricultural solid waste, *Desalination* 247,430–441.2009
- [12] A.E. Ofomaja, Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose, *Biochem. Eng. J.* 40, 8–18,2008.
- [13] VK.Gupta, I. Ali, VK. Saini, T. VanGerven, B. Van der Bruggen, C .Vandecasteele. Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Ind Eng Chem Res* 44,3655–3664, 2005.
- [14] P.Falaras, F.Lezou, p.Pomonis, A.Ladavos, Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 486, 156–165, 2000.
- [15] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh . Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 107,391-398,2000.
- [16] K. Vijayaraghavan, SungWookWon, Yeung-Sang Yun; Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust- and coal-based activated carbons; *Journal of Hazardous Materials* 167 790–796, 2009.
- [17] R. Slimani, A. Anouzla, Removal of a cationic dye -Methylene Blue- from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent, *J. Mater. Environ. Sci.* (1), 77-87, 2011.

- [18] T.Linssen, P.Cool, M.Baroudi, K.Cassiers, E.FVansant, O.Lebedev, Van Landuyt, J., Leached natural saponite as the silicate source in the synthesis of aluminosilicate hexagonal mesoporous materials. *J. Phys. Chem. B* 106, 4470–4476, 2002.
- [19] Qiu H, Pan B-C, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716-724, 2009.
- [20] Ho Y.S, Citation review of Lagergreen kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics*, 59,171-177, 2004.
- [21] M.Zysset W.Schindler, The proton promoted dissolution kinetics of Kmontmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 921–931, 1996.
- [22] G.Lagaly, Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R. (Ed.), *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. Clay Minerals Society Workshop Lectures 6, Boulder, CO, USA, 1–46, 1994.
- [23] M.Janek, P.Komadell, Autotransformation of H-smectites in aqueous solution, Effect of octahedral iron content. *Geol. Carpath. Ser. Clay* 44, 59–64, 1993.
- [24] C.Y .Kuo, C.H.Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 308- 315, 2008.
- [25] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 153,1149- 1156. 2008.
- [26] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 337, 1999.
- [27] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl Clay Sci.* 43,465-472, 2009.
- [28] M. Hajjaji, H. El Arfaoui .Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from morocco. *Applied Clay Science.* 46, 418–421, 2009.
- [29] S.J. Allen, P.A. Brown, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 17, 1995.
- [30] E.L.Grabowska, G.Z.Gryglewicz, *J.Dyes and pigments*, 74,34, 2007.
- [31] B.H.Hameed, K.Y.Foo, Review: Insights Into the Modelling of Adsorption Isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 158, 2-10, 2010.
- [32] R.P. Botello, C.F.González, E.P. Gill, E.M.C. Correa, V.G. Serrano, *J. Colloid. Interface. Sci.* 227, 292, 2004.
- [33] Ho, Y.S. and McKay, G. “Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat”. *Chem. Eng. J.* 70: 115-124, 1998.
- [34] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid. Interface. Sci.* 268, 28-32, 2003.
- [35] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89, 31-60, 1963.
- [36] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse consistait en la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux à base d'argile algérienne activée. Le traitement acide d'une bentonite naturel algérienne génère un matériel avec des propriétés physicochimique différentes de celles de la bentonite d'origine. En effet, l'argile brute de Hammam Boughrara (Maghnia) a été activée d'une manière séparée par trois acides minéraux : L'acide sulfurique(H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide perchlorique($HClO_4$). Les concentrations des acides d'activations sont : 1M, 2M, 3M. L'activation acide de l'argile brute a été réalisée à deux températures 25°C et 70°C. Les résultats de l'activation montrent que sous une température de 70°C et une concentration 3M des acides d'activation, la rétention d'acide par l'argile brute est maximale. Les matériaux argileux issus de l'activation ont été caractérisés d'une manière physicochimique et technique.

Le pH de l'argile brute est 9,80 celui de l'argile activée est égale à 1,80. L'argile est passée d'un caractère basique à un caractère acide permettant ainsi l'apparition d'un nouveau matériau. L'acidité de surface de chaque échantillon augmente en fonction de la concentration de l'acide d'activation et en fonction de l'augmentation de la température d'activation. La surface spécifique des échantillons d'argile brute est égale à 156 m²/g, celle de l'argile activés par l' $HClO_4$ atteint la valeur de 348.8 m²/g, l'activation acide augmente la surface spécifique de l'argile brute. Il est de même pour le taux d'humidité. Les nouvelles valeurs du pzc après activation sont différentes de celles de l'argile brute, la conductivité des argiles activées est supérieure à celle de l'argile brute. La caractérisation par spectroscopie infrarouge mis en évidence les modifications structurales de l'argile activée. La disparition des bandes de vibration à 875 cm⁻¹ confirme l'attaque des couches octaédrique et tétraédrique de l'argile.

La diffraction aux rayons X de l'argile activée par l' H_2SO_4 montre la disparition de la d(001) spécifique à la montmorillonite à $2\theta=6,8^\circ$. cette modification confirme l'amorphisation de l'argile brute. L'analyse thermogravimétrique montre une augmentation des pertes de poids sur les échantillons des argiles activées, cette perte de poids est significative entre 600°C et 800°C, elle correspond au départ de l'eau cristalline donc une déshydroxylation du matériau activé. La perte de poids la plus importante est de l'ordre de 43,8% obtenue pour les argiles activées à l' $HClO_4$.

L'étude de l'activité catalytique des matériaux synthétisés a permis leur application comme catalyseurs de l'estérification de l'acide acétique avec 5 alcools différents. Le meilleur taux de conversion de l'acide acétique est obtenu à 98°C pour un temps réactionnel égale à

3h et un rapport molaire acide acétique/alcool égale à 1, il est de l'ordre de 81,88%. L'activité catalytique de nos matériaux est attribuée à la présence des sites acides de Bronsted et à la grande surface spécifique des catalyseurs.

Le catalyseur Mont-HS3M70 appliqué à l'estérification de l'acide acétique avec le tert-butanol a montré une bonne activité catalytique pour un rapport molaire des réactifs égale à 0,8, le taux de conversion est passé à 84,28%. La quantité catalytique optimale du Mont-HS3M70 est égale à 300mg.

Nos matériaux d'argile activée ont été appliqués à l'adsorption du vert de Malachite à partir d'une solution aqueuse. Les trois adsorbants ont montré une bonne capacité d'adsorption du colorant. Les quantités adsorbées de vert de Malachite augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution colorante, la vitesse d'agitation et la force ionique. L'adsorption du vert de Malachite est favorisée pour les pH acides mais cette dernière chute pour un pH=6, la variation de la température de 30°C à 40°C permet l'augmentation des quantités adsorbées. L'efficacité d'élimination du vert de Malachite a atteint 99,71% avec l'Ads-HNO₃ pour un pH du milieu égale à 7, une vitesse d'agitation de 700tr/min, une concentration initiale 20mg/L et une quantité d'adsorbant égale à 100mg.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption pour l'Ads-H₂SO₄, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation du polluant suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intraparticulaire contribue également, elle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption.

Ce travail ouvre plusieurs pistes et perspectives d'études :

- La première des perspectives concerne l'application de nos catalyseurs à d'autres réactions tels que la réaction de craquage, la réaction de trans estérification et la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts.
- Application de l'argile activée à l'adsorption d'autres rejets industriels tels que les rejets pharmaceutiques.
- Application de l'argile activée à la décoloration des huiles usées.

Annexes

ACID ACTIVATION OF NATURAL ALGERIAN CLAY AND ITS USE AS A CATALYST OF ACETIC ACID ESTERIFICATION

Amel BERREZEG¹, Abdel Hak GHEID², Ibrahim SOUKHEL³, Hossem TACHECHE³, Hasna AMROUCHE³, Pierre MAGRI⁴, Marek ROGALSKI⁵

Herein, preparation, characterization, and catalytic testing of a catalyst based on Algerian clay are presented. The Algerian bentonite is activated in a separated manner following three different acids (H_2SO_4 , HNO_3 and $HClO_4$). The effects of the nature and the concentration of the activation acid, and the activation temperature were evaluated. The obtained catalyst samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. All the prepared catalysts have revealed a high catalytic activity for the esterification reaction of acetic acid along with five different alcohols (methanol, ethanol, propanol-1, butanol-1, and tert-butanol). The catalyst prepared by activation with 3 M H_2SO_4 at 70 °C showed the highest catalytic activity with about 84, 25%.

Keywords: Clay, Acid activation, Esterification, catalyst

1. Introduction

The bentonite clay of Maghnia region (Algeria) was used as raw material to be acid activated. Its structural features make it an important material for catalysis and adsorption. In nature, the Maghnia clay could be found as a clayey rock, belonging to phyllo-silicates formed by lamellar leaflet stacks organized in two-dimensional planar layers of tetrahedral unit structures, and octahedral structures connected by their tops [1]. The chemical composition of this clay rock is well known, unlike to its hydration level, which meanwhile varies following the mineralogical source and the climate [2]. Importantly, the activation of the bentonite is generally undertaken in a chemical or thermal manner [3, 4, 5].

The use of the mineral acid along with heating for the chemical activation is a complex process, involving series of chemical reactions which provide the

¹ PhD student, Dept. of Chemistry, SOUK-AHRAS University, Algeria, e-mail: beramel100@gmail.com

² Professor, Dept. of Science of Matters, SOUK-AHRAS University, Algeria

³ PhD student, Dept. of Engineering Process, SOUK-AHRAS University, Algeria

⁴ Eng., Laboratory of Chemistry and Physics-Approach of complex environments (LCP-A2MC), LORRAINE University, France

⁵ Professor, Laboratory of Chemistry and Physics - Approach of complex environments (LCP-A2MC), LORRAINE University, France

formation of protonated clay, developing thus acidic sites of Bronsted and Lewis types with a high specific surface. The mechanisms of clay activation by using sulphuric acid have been well documented [6]. The cations, such as Al^{3+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} are extracted from the octahedron layer, and are substituted by protons acting in solution, as salts of mineral acid [7]. The montmorillonite activated by an acid was successfully applied as a cracking catalyst [8]. Also, the utilization of chemically modified clay in the heterogeneous catalysis of oleic acid esterification in presence of methanol has shown a selectivity of about 100% towards the formation of methyl oleate [9].

Using of the activated clay with whitening colza oil acid showed an elevation in the purification capacity of this oil [10]. Thus, the present study was aimed to compare the preparation process, the physico-chemical characterization and the catalytic activity of Algerian clay catalysts activated by three different acids (H_2SO_4 , HNO_3 and HClO_4). Here, investigations of the effects of concentration of activation acid, the activation temperature and the nature of the activation solution were basically used in this study. Noteworthy, the catalytic activity was evidenced through the esterification of acetic acid with four different alcohols (1-butanol, ethanol, methanol, 1-propanol and tert-butanol). Three reacting parameters were studied: the chemical nature of catalyst, class of alcohol and catalyst involved mass.

2. Preparation of activated clay

The material, by which we performed our study, is a natural clay of Maghnia region (Algeria) with particle size $\leq 75\mu\text{m}$ and composed of 60.4% SiO_2 , 17.33% Al_2O_3 , 0.81% K_2O , 3.56% MgO , 1.19% Fe_2O_3 , 1.60% CaO and 0.33% Na_2O . In brief, 10 g of this clay was suspended in distilled water, followed by constant stirring for few minutes. Then, the clay becomes activated in a separated manner by using of three activation solutions and three different acids, which are sulphuric acid (Biochem Chemo-Pharmia, 97 %), nitric acid (AnalaR NORMAPUR, 65%), and perchloric acid (CPR RECTAPUR, 70%). The modification of the described bentonite was performed under the effect of four parameters: the nature of the activation acid, temperature of 25 °C and 70 °C, and concentration of the acidic solutions of 1 M, 2 M and 3 M, respectively. The clay was kept in contact with reaction medium during a well-determined time for being afterwards, separated by centrifugation. The activated clays were washed several times by distilled water to remove the excess acid. The samples were then placed in oven at 105 °C for 6 hours, and after drying step the activated clays were crushed and sieved, noticing that only the fractions having diameter lower than 75 μm are kept, suitable to carry out heterogeneous catalysis.

3. Structural characterization

The absorption infrared spectra of the natural and activated clays were recorded by using Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) spectrometer. The X-ray spectra of the natural and activated clays were obtained using a diffractometer (Bruker, model D8), with monochromatic radiation (K_{α}) of copper ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Also, the thermal stabilities of the natural and activated clays were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), using a 2050 TGA apparatus of TA Instruments.

4. Esterification Reaction

The catalytic activity of the prepared catalysts was tested through the esterification reaction of acetic acid along with five different alcohols: methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, and tert-butanol. Every test of esterification reaction was elaborated with a quantity of 300 mg of synthesized catalysts. In a 250 mL spherical glass reactor, topped by a coolant and Dean-Stark (water scavenger), were introduced 15 mL of acetic acid (GPR RECTAPUR, 99.8%), 20 mL of alcohol (Merck, 98%) and 0.3 g of catalyst. In addition, the mixture was stirred, and then was heated to a temperature of 98 °C, which is kept constant until the reaction is complete. In the same experimental condition, several esterifications are launched separately in order to preserve a constant liquid/solid ratio. The progress of the reaction is controlled by the determination of the remaining acetic acid. A reaction sample of 3 mL is removed from reactor at well-determined time intervals, it was centrifuged and titrated thrice with 0.1 N NaOH solution. The conversion of acetic acid was calculated by applying the equation :

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

Here A_0 and A_t are the initial number of moles and number of moles at reaction time (t) of acetic acid. After cooling process, the solid catalyst becomes separated from the reaction products by centrifugation and it was washed with water and dried.

5. Results and discussion

5.1. Parameters of activation

5.1.1. Effect of the concentration of acid on activation of natural clay

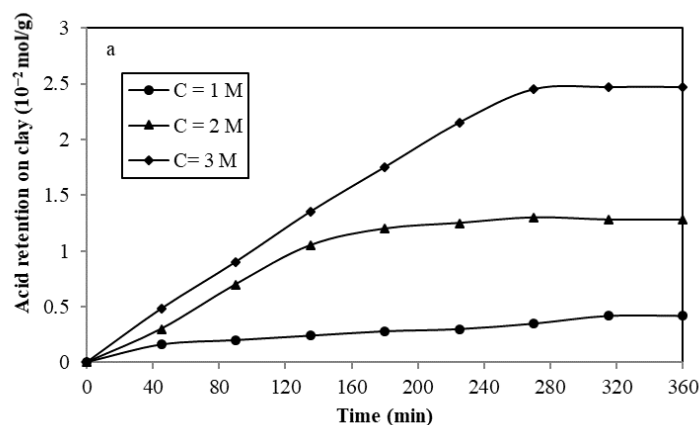
Table 1

The acronyms of the activated clays: X is the concentration of activation acid and T is the activation temperature.

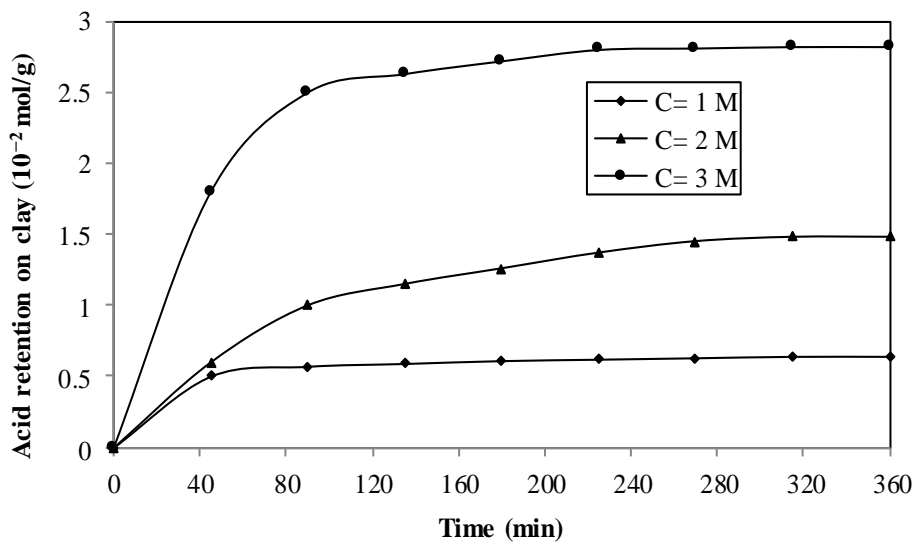
Activation acids	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HClO ₄
Catalysts	Mont-HSXMT	Mont-HNXMT	Mont-HClOXMT

The preparation of catalysts from Algerian natural clay was carried out by activation with three acids (sulphuric acid, nitric acid and perchloric acid) in a separated manner, taking into account the required concentrations of their solutions (1 M, 2 M, 3 M). The evolution of clay activation was monitored through samplings in a well-determined period for an activation time of 6 hours. The results illustrated in Figs. 1a, 1b and 1c show a progressive retention of acids on clay. The maximum retention increases with the increase in the concentration of the attack acid solution. Sulphuric acid exhibits a maximum retention on the clay surface of 0.0248 mol/g for an initial concentration of the attack solution (3 M), the nitric acid solution of 3 M shows a maximum retention of 0.0282 mol/g and conversely, the activation by an initial concentration of 3 M of perchloric acid has shown a maximal retention of 0.0175 mol/g. The clay minerals are characterized by the non-neutral electrical surface, and hence there are two charge types [12]. One is the net negative electric charge due to layers arising from the isomorphous substitution of Fe^{2+} with Al^{3+} in the octahedral structure and Al^{3+} with Si^{4+} in the tetrahedral sites. The second is a variable surface charge accordingly to pH of medium, related to chemical reactions produced at the mineral surface or following the adsorption of positive or negative sign entities.

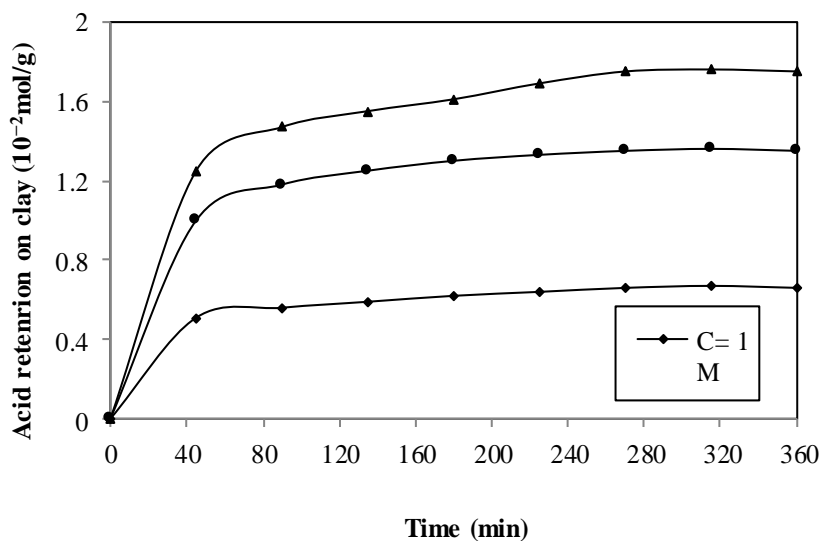
The charge of clay mineral structure, already highly variable, was further modified by its decomposition upon acid or alkaline treatment. At high pH, the clay exhibits an anionic exchanging capacity, where the protons of H^+ are better bound with clay than OH^- , meanwhile a positive charge could be developed. At high level of acidity, the cationic exchanging capacity (CEC) of clay leads to the higher anionic binding of OH^- than of proton H^+ , therefore the negative charge could be developed [13].



(a)



(b)



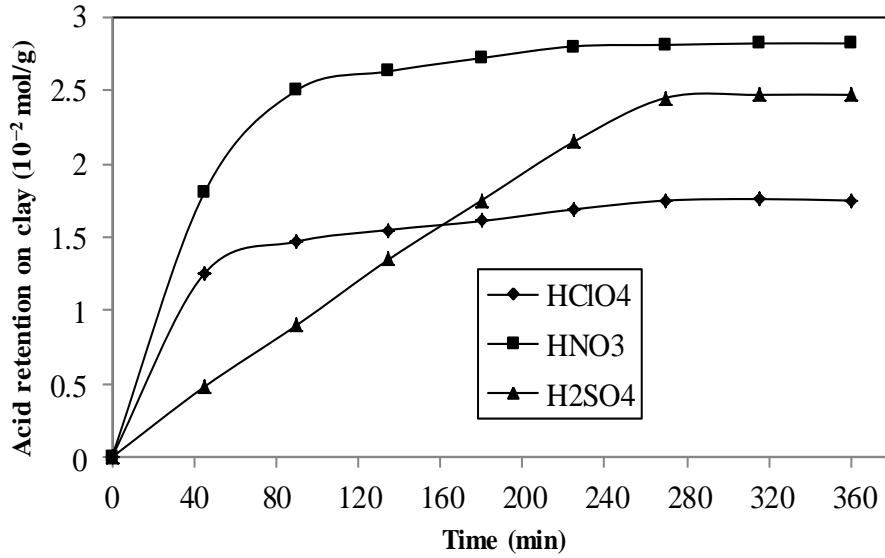
(c)

Fig.1. The effect of acid concentration on the acid retention on clay at 25 °C activated with: (a) H₂SO₄; (b) HNO₃; (c) HClO₄.

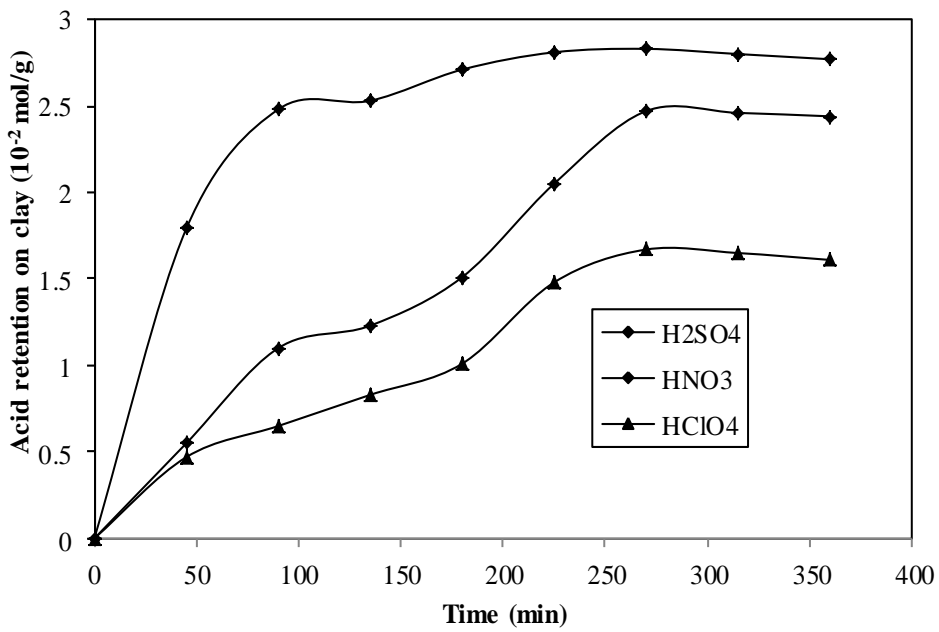
5.1.2. Effect of the activation temperature

To explain better the temperature effect, three activation assays using Algerian clay were performed at temperatures of 25 °C (Fig. 2a) and 70 °C

(Fig.2b), for which the same concentration 3 M was considered for all the attack acids and the activation time of 6 hours.



(a)



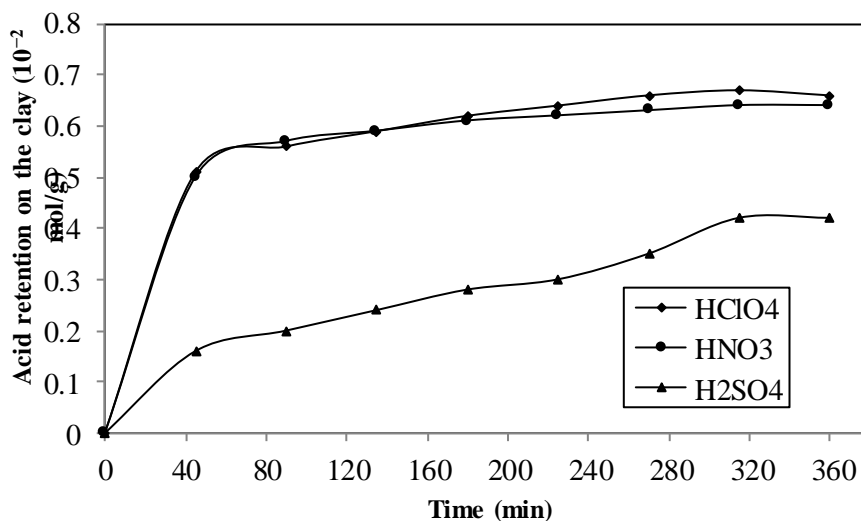
(b)

Fig.2. The effect of the temperature on the acid retention on clay at: (a) 25 °C and (b) 70 °C.

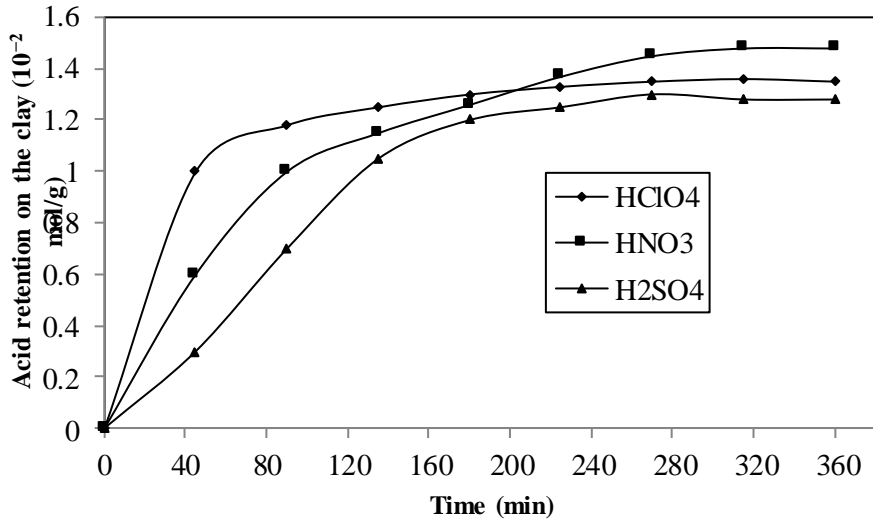
The experimental values show that the retention of the activation acid was done by the same manner for the two temperatures, along with slight difference, promoting the activation at 25 °C. Acid treatment of clay minerals with strong inorganic acids resulted in solid products containing unaltered layers amorphous three-dimensional cross-linked silica, depending on the extent of acid activation and on the heating method. At a temperature of 70 °C, the cation exchange capacity decreased [14].

5.1.3. Effect of the nature of the activation solution on the preparation of catalysts

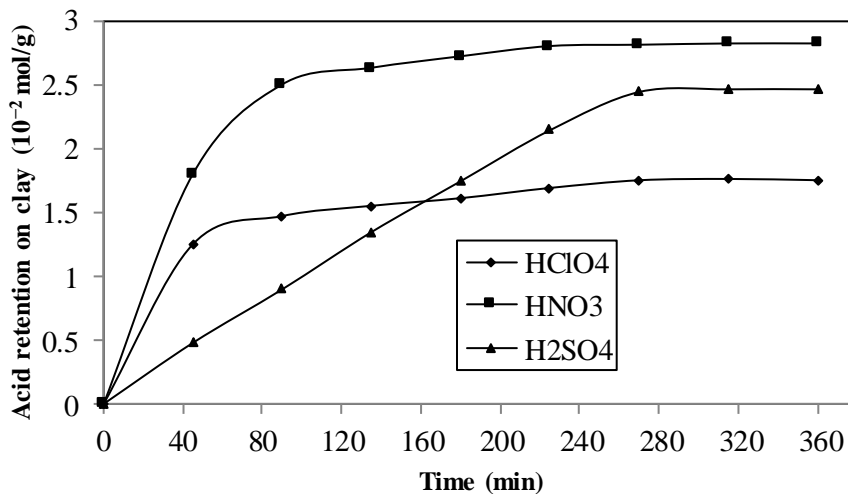
Figs. 3a, 3b and 3c show the results of retention of the attack solutions of each concentration separately. For the initial concentration 1 M of all activation solutions, a concurrence between the nitric acid and the perchloric acid was noticed, since the values of the sulphuric acid solution are very weak. Moreover, the initial concentration 3 M of the attack solutions show that the best activation is obtained by using nitric acid solution for a maximum retention value of 0.0282 mol.g⁻¹. The attack mechanism [8] of various acids is similar, and also, it can be noted that HNO₃ and HClO₄ are slightly more effective as an activating agent at low concentration than H₂SO₄. Consequently, the location of H⁺ on the clay surface leads to the development of Brønsted acid sites, since the other part presented by the anions of the three acids leads to the generation of Lewis acid sites through the bounds established with metals, showing the octahedral layer (Al³⁺, Fe³⁺ and Mg²⁺) [7, 15].



(a)



(b)



(c)

Fig.3. The effect of the nature of the activation acids on acid retention on clay at 25 °C and different initial concentration of the acids: (a) 1 M; (b) 2 M; (c) 3 M.

5.2. Characterization by X-ray diffraction

The diffractogram of natural clay shows a basal (001) reflection, specific to montmorillonite at $2\theta=6.8^\circ$ [16], confirming that Algerian clay is mostly composed of montmorillonite along with other impurities, such as quartz with a specific peak of $2\theta=18.8^\circ$. Furthermore, the most important modification on catalyst spectrums is that observed on the ray d(001), and attributed to the

montmorillonite. The intensity of the peak at $2\theta=6.8^\circ$ decreased for the mont-HClO₃M70 spectrum and disappeared on that of mont-HS3M70. The existence of this peak on the natural clay spectrum is an evidence of the laminar and crystalline structures of this clay. Also, the attenuation or disappearance of d(001) and the diminishing of the peak $2\theta=18.8^\circ$ explain that the clay crystallinity was affected by the sulphuric acid activation, and thus the breakdown of the structure appears as a semi-crystalline form for the activated clay. The XRD pattern of the mont – HN3M70 is almost similar to that of the natural clay, showing that the clay structure is not affected by the nitric acid activation.

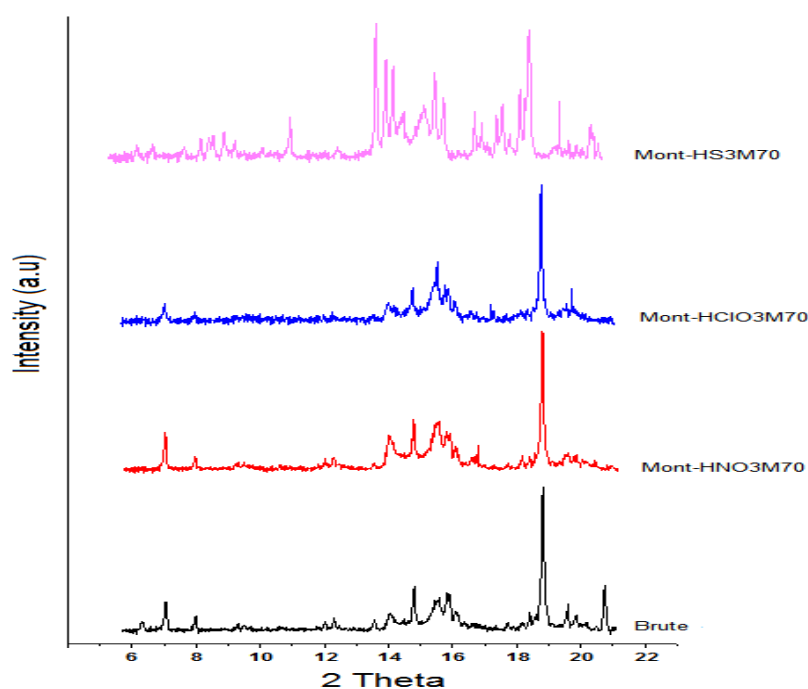


Fig.4. The XRD patterns of natural bentonite and acid activated bentonite.

5.3 Infrared spectroscopy characterization of activated clay

The bands presented on the natural clay spectrum (Fig.5) are specific to montmorillonite clay.

The band 3600 cm^{-1} is not quite larger for investigated bentonite than that observed in the previous works [4,5], and this studied clay was found to be less hydrated.

The infrared spectroscopy applied on the mineral clays allowed us to differentiate between the molecules of water hydration and the hydroxyl groups of the constitution, as well as to monitor the structural changes during the acid activation [17].

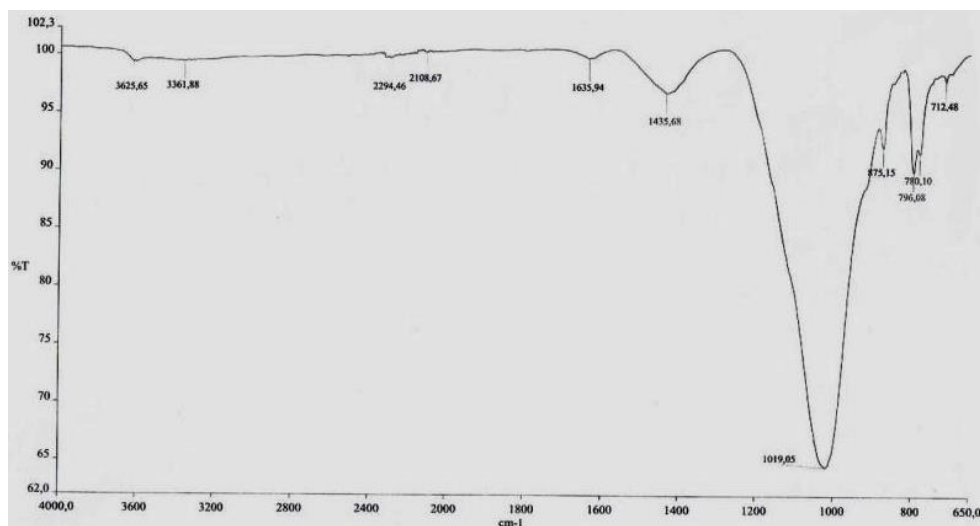
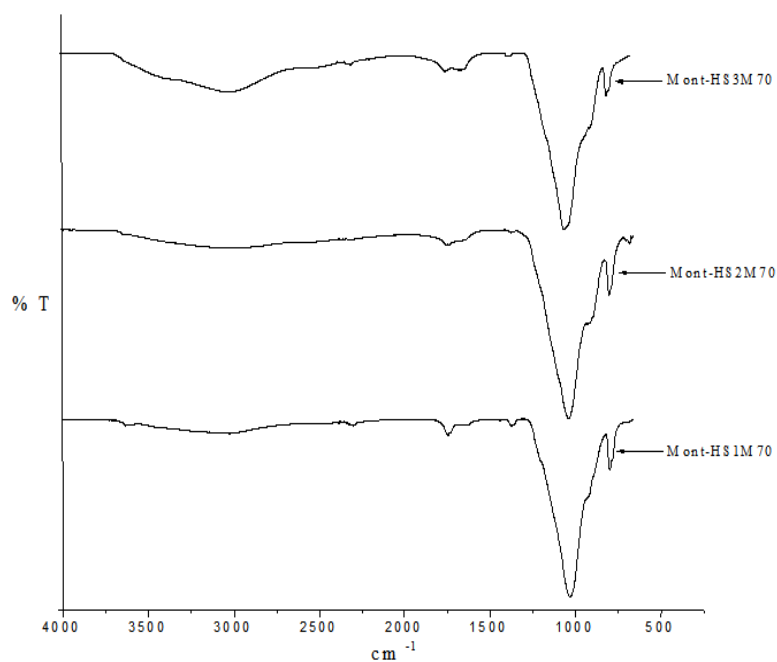


Fig.5. Infrared spectrum of the natural clay

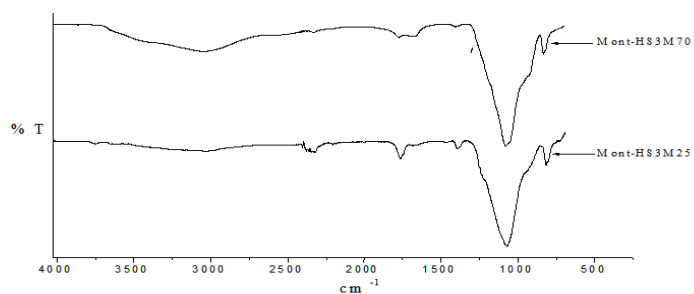
The bands at 875 cm^{-1} on the natural clay spectrum are assigned to the vibrations AlAlOH , AlMgOH and AlFeOH [11]. These bands disappeared on all the spectrum of the activated clays, indicating that the octahedral layer of natural clay has been attacked [18].

The valence band at 1635 cm^{-1} is that of OH groups of physisorbed water on the natural clay spectrum. This band exhibits a highly pronounced regression on the spectrum of the activated clay, when the activation temperature equals $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the concentration of the activation acid is about 3 M. This is likely due to the dissolution of the octahedral layer that has lost the bound physisorbed water at this layer. The spectrum of the natural bentonite has also shown bands between 1019 cm^{-1} and 797 cm^{-1} , representing vibrations in Si–O valence, whilst the band toward 1435 cm^{-1} corresponds to the calcite. In addition, the increase and the movement of the band at 1019.05 cm^{-1} , characterizing the vibrations in Si–O valence are due to octahedral and tetrahedral layer attacks, leading to the progressive release of the silica and aluminum ions (Al^{3+}), and hence this phenomenon regresses on the spectrum of the prepared catalysts at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. The IR spectrum belonging to the catalysts obtained through Mont-HS3M70 sulphuric acid activation (Fig.6), and Mont-HClO3M70 perchloric acid activation (Fig. 8) show that the valence bands of AlAlOH at 3625 cm^{-1} were moved to the band of 3009 cm^{-1} and 3025 cm^{-1} , respectively, on the spectrum of Mont-HS3M70 and Mont-HClO3M70. This is probably due to the interactions between the activation acids and AlAlOH [19]. Of note, the action of the acid concentration, activated

at high temperature on the clay structure was noticed as a very interesting parameter.

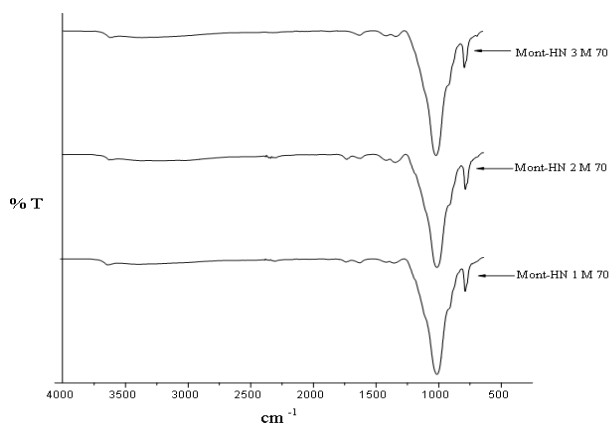


(a)

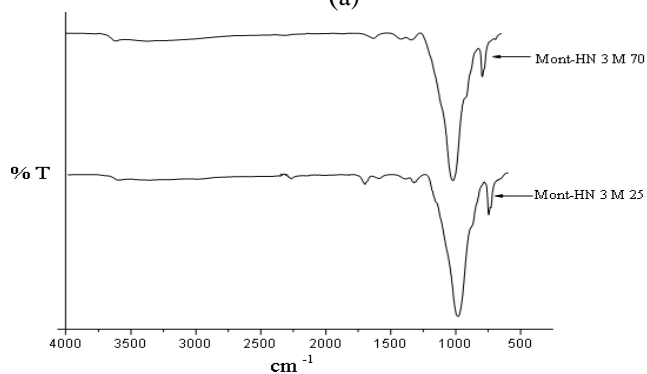


(b)

Fig.6. Infrared spectrum of the prepared catalysts by the sulphuric acid activation.

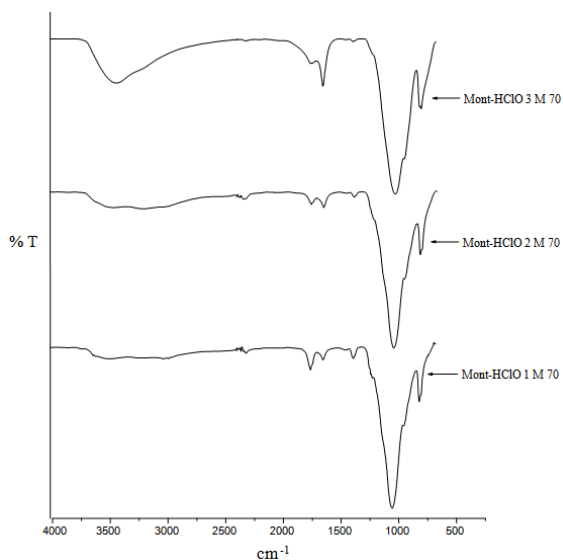


(a)

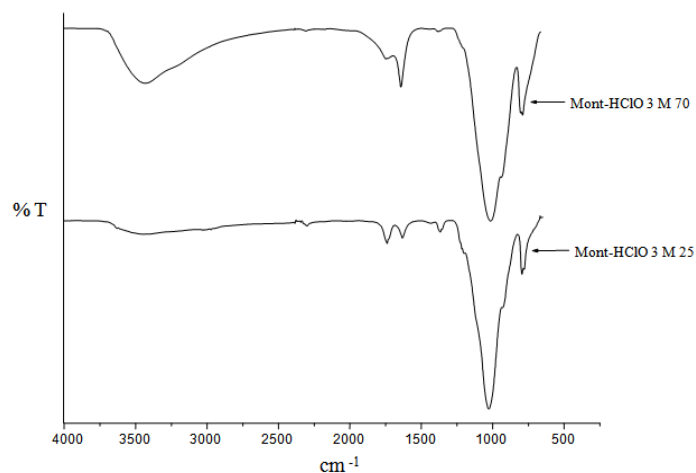


(b)

Fig.7. Infrared spectrum of the prepared catalysts by the nitric acid activation.



(a)

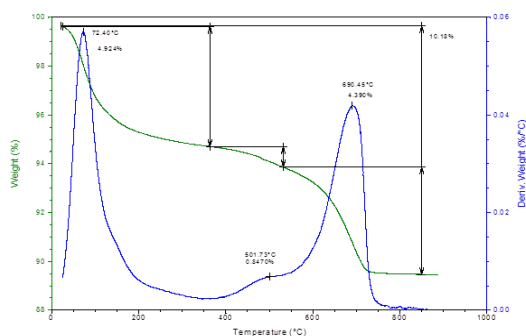


(b)

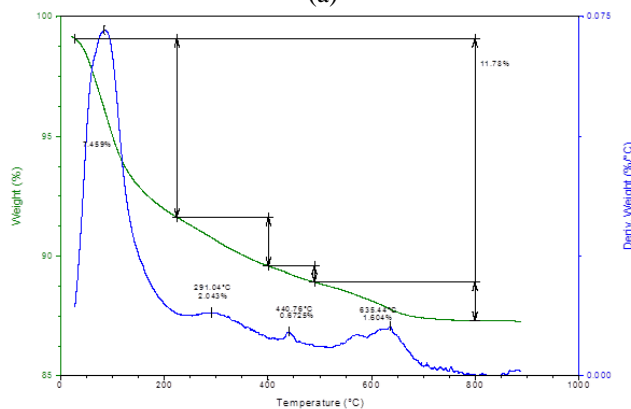
Fig.8. Infrared spectrum of the prepared catalysts by the perchloric acid activation.

5.4. Thermal analysis

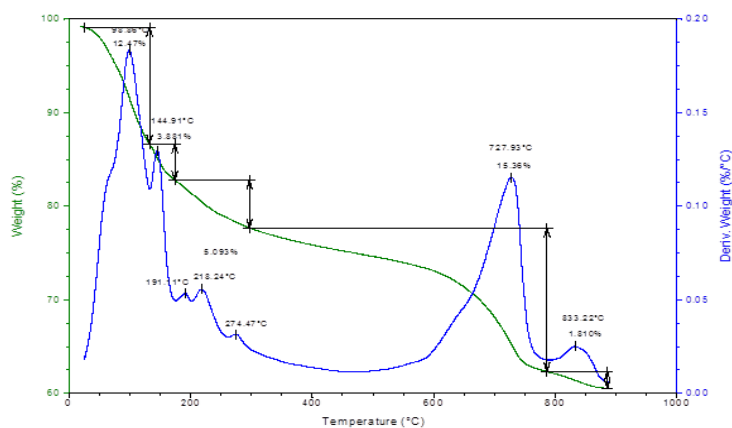
The Figs. 9 show the TGA thermograms for the natural and three activated clays.



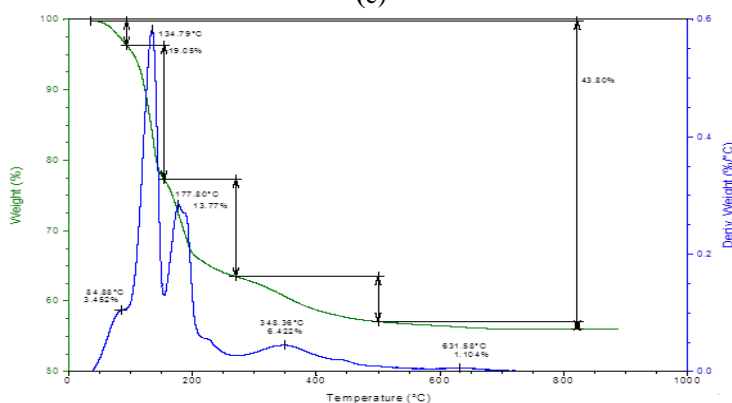
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.9.TGA thermograms: a) natural clay, b) Mont-HN3M70, c) Mont-HS3M70 and d) Mont-HClO3M70.

As seen in Fig. 9a, a weight loss of 4.9 resulting from the humidity water loss was noticed at 72 °C, whereas the second weight loss of 5.2% due to the clay dihydroxylation was observed for a temperature of 690 °C [20]. The total loss of natural clay mass in the explored interval is estimated at 10.2%. The thermogram of natural clay provides a reference for the thermal stability study of the activated clay. Additionally, the thermogravimetric analysis curve of Mont-HN3M70 catalysts is indicated in Fig. 9b, showing unlike behavior to that observed in the natural clay. The first mass loss relative to humidity water is about 7.5% at a temperature of 84 °C, meanwhile the second weight loss of 2% was found at a temperature of 291 °C, and it has been attributed to the depart of the absorbed and the inter foliar waters. Also, a weight loss of 2.3% resulting from the breakdown of NO_3^- was noticed at 400 °C. The peak at 640 °C corresponds to dehydroxylation of clay materials. In addition, the total loss of Mont-HN3M70 catalyst was found to be about 11.8% [21]. The change in the rate of free, bound

and crystallized waters are affected by chemistry of the hydration solution, and thus the excellent water absorption capacity can be observed, in the case when the monovalent cations (H^+ activation issue) could be found in interlayer space, and this is reflected to the high repulsion force undertaken between leaves [22,23]. In contrast, the repulsion energy becomes weak when the divalent cations are found in the inter-foliar space, and subsequently the absorption capacity becomes also weak [24]. The thermogravimetric analysis curve of Mont-HS3M70 catalysts is presented in Fig.9c. Two mass losses were noticed in this study; the first one is considered as important loss of 21.5% weight appeared in the domain from 90 °C to 220 °C, and this corresponds to the loss in absorbed and interlayer waters. The second one is a weight loss in a temperature ranging from 720 °C to 840 °C, equals to 17.2% and corresponds depart of the crystalline water and the structural reorganization of the material. The total mass loss of Mont-HS3M70 catalyst is very important, and equals to 38.6%, confirming therefore the discussion given on the role of monovalent cation (H^+) for Mont-HN3M70, obtained by activation of the clay with sulphuric acid. Here, every mol of sulphuric acid can free two moles of H^+ in the inter-foliar space, proving therefore the increase of the lost weight. The presence of these cations leads to increase the thermal stability of Mont-HS3M70, noting also that maximum dehydration was observed at 833.2 °C. The thermogram of Mont-HClO3M70 sample shows a very important weight loss of about 36.4% in a temperature varying from 80 °C to 200 °C, corresponding to the depart of important quantities of free and inter-foliar waters. A peak of 348 °C indicates a weight loss at about 6.42% in association to the breakdown of ClO_4^- group.

5.4. Catalytic activity

The esterification reaction is a very slow reaction, based on the electrophilic character of carboxyl group, and therefore it requires activation by a catalyst to achieve higher conversion [25-30]. The monitoring of the acetic acid conversion in presence of various alcohols and catalysts is illustrated in Figs. 10, 11 and 12. The allure of different curves indicate that the synthesized catalysts have an interesting catalytic activity.

The catalytic performance of the acid-activated clay is evaluated via the conversion of acetic acid, separately with four alcohols (ethanol, methanol, 1-propanol and 1-butanol) at an esterification temperature of 98 °C and a ratio acetic acid/alcohol equals 1. The comparison of obtained results show that the most performant catalysts are those synthesized by acid activation at a temperature of 70 °C.

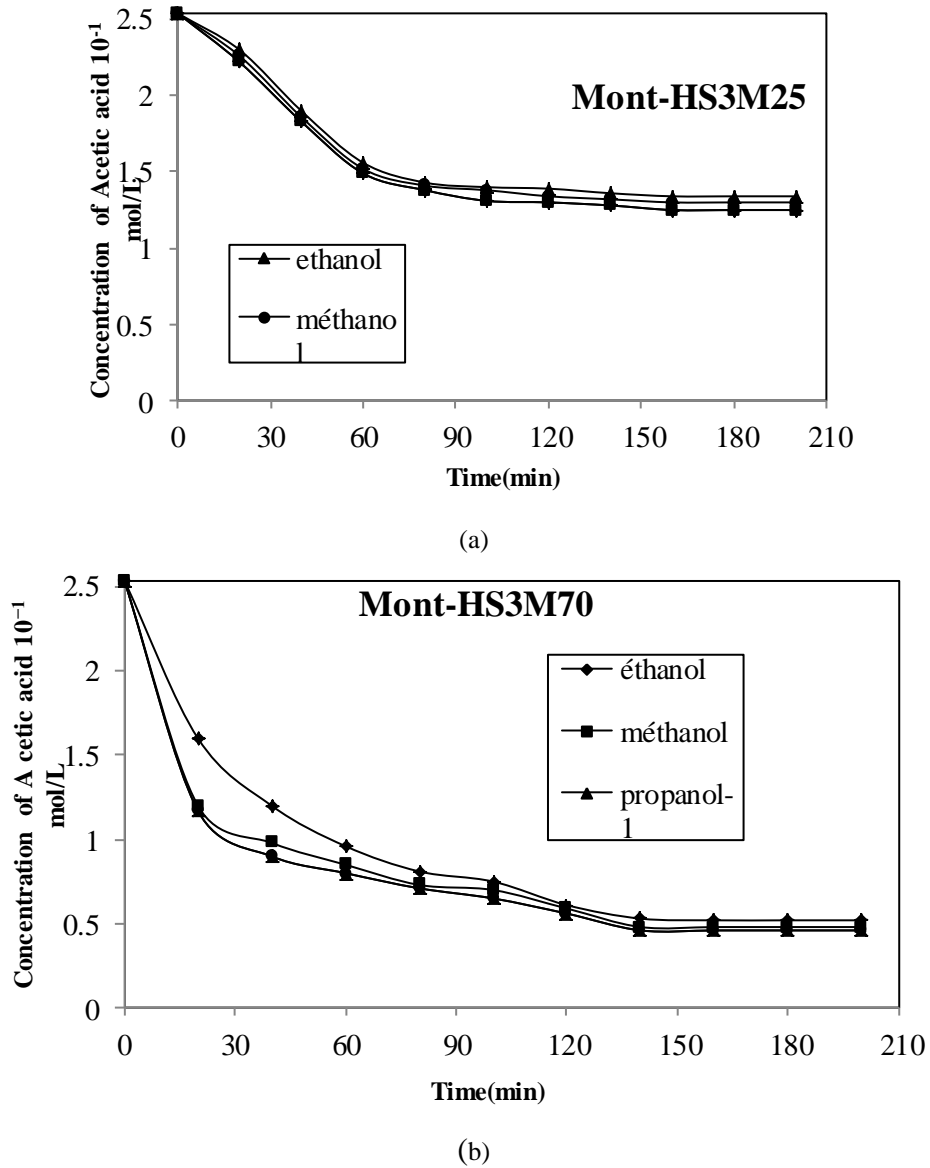
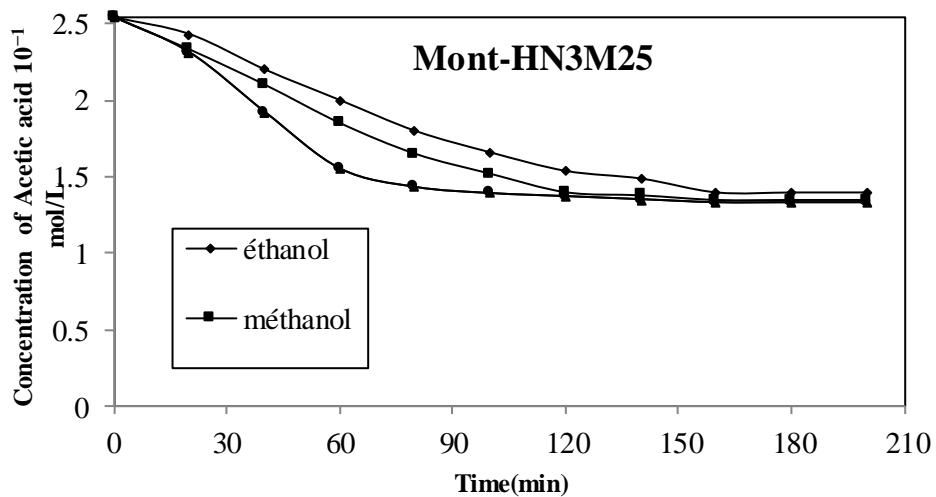
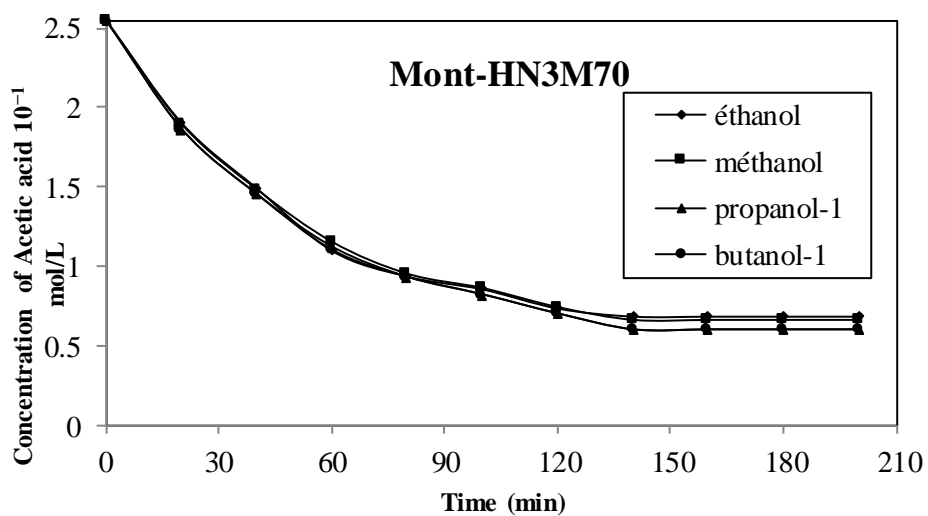


Fig.10. Effect of the nature of catalyst on the acetic acid esterification with four different alcohols for; a) catalyst: Mont-HS3M25; b) catalyst: Mont-HS3M70

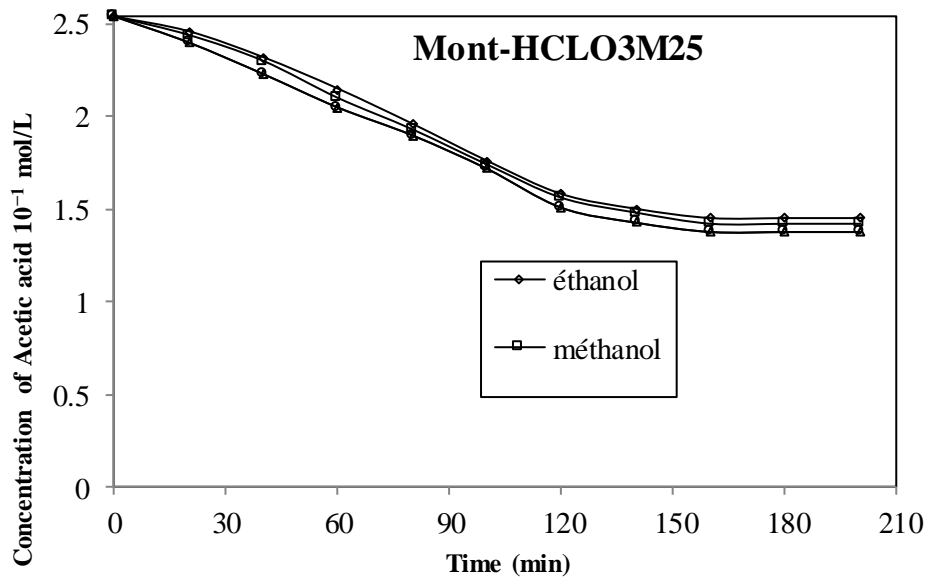


(a)

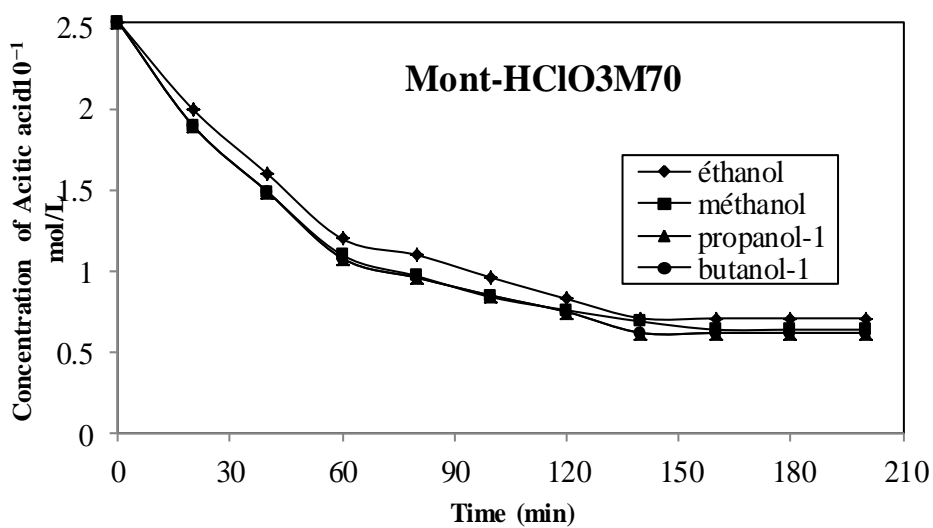


(b)

Fig.11. Effect of the nature of catalyst on the acetic acid esterification with four different alcohols for: a) catalyst: Mont-HN3M25; b) catalyst: Mont-HN3M70



(a)



(b)

Fig.12. Effect of the nature of catalyst on the acetic acid esterification with four different alcohols; a) catalyst: Mont-HClO3M25, b) catalyst: Mont-HClO3M70

Indeed, the increased temperature during the activation leads to stable binding of hydrogen proton H^+ [31], resulting from the simultaneous attack of

octahedral and tetrahedral layers promoted in the predict conditions [32]. Also, a such thing provides liberation of Al^{3+} and Si^{4+} along with cationic exchange between the clay and the attack acid, resulting in an important binding of H^+ proton inside the clay. Interestingly, the reaction time is the same in all the occurred reactions, and it is about 200 min, whilst the low residual concentration of the acetic acid was obtained following its esterification reaction with methanol in presence of Mont-HS3M70 catalyst. In order to show the catalytic role of Mont-HS3M70, three other reaction parameters (alcohol class, reagent ratios and used catalyst quantity) have been studied.

5.4.1. Influence of the alcohol class

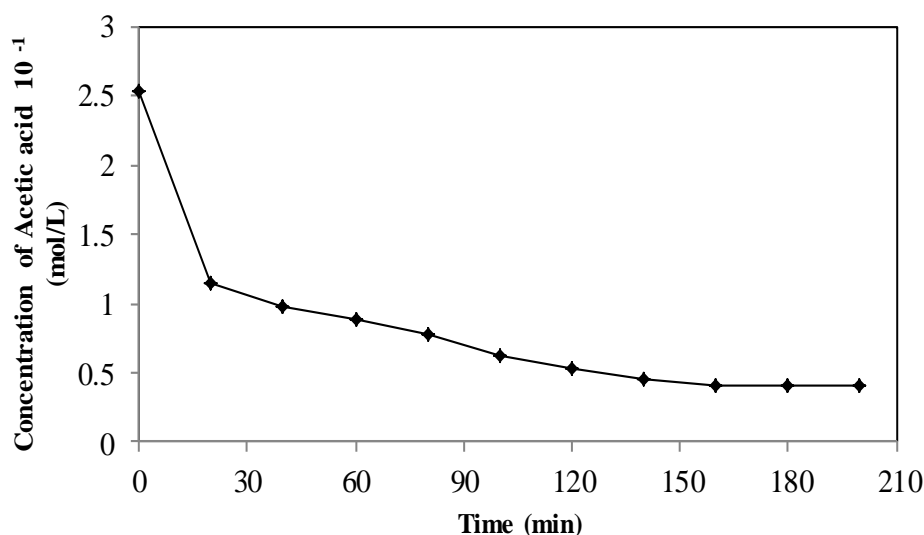


Fig.13. Effect of Mont-HS3M70 on the acetic acid esterification in presence of tert-butanol

The alcohol class is defined as a parameter which may diminish the reaction yield of esterification. However, a clear improvement in the acetic acid conversion could be observed in the case of its esterification reaction with tert-butanol in presence of Mont-HS3M70, acting as a catalyst at 98 °C, as well as a ratio of acetic acid /tert-butanol equal to 1 (Fig. 12). The ratio increase is likely due to the important number of the acid sites present on the inner surface of catalyst, promoting a rapid protonation of tert-butanol, resulting a stable carbonation of this alcohol after departing of the water molecules. This step is followed by the acetic acid attraction on the carbonation to ensure its conversion.

5.4.2. Influence of reagent ratios

The diminution in the reagent ratios of acetic acid /tert-butanol from 1 to 0.8 increased the rate of acetic acid conversion through its esterification reaction

at 98 °C. The new ratio of the reagents was obtained by using alcohol excess, and the same acid quantity. This result confirms the data of the previous mentioned parameter versus the effect of acid sites on the surface of catalysts on the formation of alcohol carbonation and acid conversion.

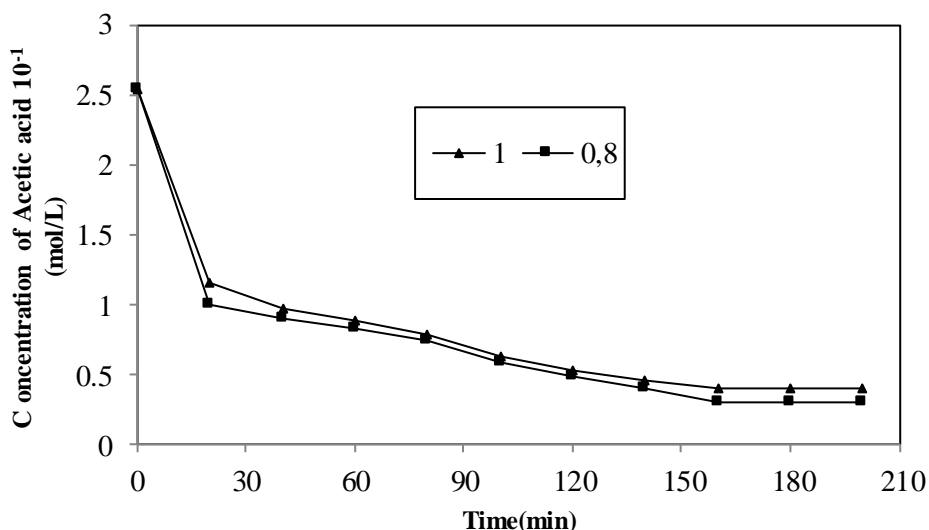


Fig.14. Effect of molar ratio of reagents on the acetic acid esterification with tert-butanol, using Mont-HS3M70

5.4.3. Influence of the catalyst quantity

The effect of catalyst quantity on the acetic acid esterification with tert-butanol is shown in Fig.15.

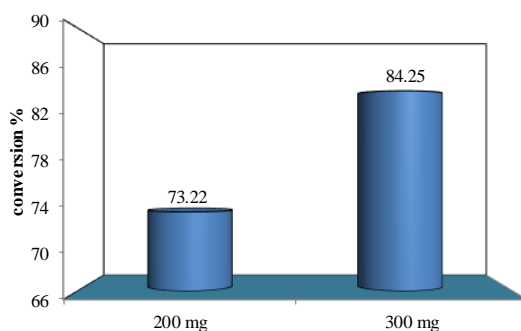


Fig.15. Effect of the Mont-HS3M70 catalyst quantity on the conversion rate of acetic acid

The diminution of the catalyst quantity decreases the acid conversion, which is probably reflected to the diminution of the contact surface between the

catalyst and the reagents [33, 34]. It is well-known that the reactivity at the montmorillonite surface starts by adsorption, then diffusion through the pores and the inter-foliar space [35, 36], and thus the regression of site numbers leads to a very low adsorption and reagent conversion.

6. Conclusions

An acidic catalyst having a catalytic activity could be produced through the activation of Algerian bentonite (Maghnia), using H_2SO_4 , HNO_3 and HClO_4 solutions along with concentrations varying from 1 to 3 M. The best acid retention on clay is that obtained with 3 M sulphuric acid, under temperature of 70 °C and for an activation time of 6 hours. This result proves an interesting modification and thermal stability of the clay. The thermogram of a sample prepared by activation with 3 M H_2SO_4 at 70 °C (Mont-HS3M70) confirms this hypothesis, and the XRD pattern of catalyst concords with it. The acetic acid esterification with four different alcohols, namely ethanol, methanol, 1-propanol and 1-butanol has evidenced the catalytic ability of synthesized catalysts. The highly important conversion rate of acetic acid is that obtained in presence of Mont-HS3M70, which found to be about 81.88%. Therefore, this catalyst becomes an interesting candidate for the acetic acid esterification with tert-butanol. By considering a ratio acid/alcohol equals 0.8, the conversion rate of the acid could reach to 84.25%. This result confirms the efficiency of the synthesized catalyst, as well as its capacity in improving the conversion rate of the acetic acid, even in presence of tertiary alcohol. The optimal quantity of Mont-HS3M70 is about of 300 mg.

REFERENCES

- [1]. *A. Benadda, A. Katrib, J.W. Sobczak, A. Barama*, Applied Catalysis A: General, **vol. 260**, 175-183, 2004.
- [2]. *R.E. Grim, N. Guven*. Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 24.
- [3]. *K.R. Sabu, R. Sukumar, M. Lalithambika*, Bull. Chem. Soc. Jpn, **vol. 66**, 3535, 1993.
- [4]. *O.K. Shinamma (CUSAT)*, Friedel-Crafts alkylation on natural kaolinitic clays, M.Sc.Thesis, RRL-T, 1993.
- [5]. *R. Sukumar, O.K. Shinamma, K.R. Sabu, M. Lalithambika, A.D. Damodaran*, in: Catalysis: Modern Trends, N.M. Gupta, D.K. Chakrabarty (Eds), Narosa Publ. House, New Delhi, p. 486, 1995.
- [6]. *T. Bovey, W. Jones, J. Mater. Chem.*, **vol. 5**, (2027), 1995.
- [7]. *G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham*, Appl. Clay Sci., **vol. 12**, 329–347, 1997.
- [8]. *R.T. Yang, N. Tharappiwattananon, R.Q. Long*, Applied Catalysis B: Environmental, **vol. 19**, 289–304, 1998.
- [9]. *S. Jeenpadiphat, D.N. Tungasmita*, Powder Technol., **vol. 237**, 634-640, 2013.
- [10]. *M.A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemain*, Appl. Clay Sci., **vol. 42**, 336-344, 2009.
- [11]. *P. Pushpaetha, S. Rugmini, M. Lalithambika*, Appl. Clay Sci., **vol.30**, 141, 2005.
- [12]. *E. Errais*. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants

- anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [13]. *P. Leroy*, Transport ionique dans les argiles. Influence de La microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de bure (Meuse/haute marne). Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, France, 2005.
- [14]. *E.L. Foletto, C. Volzone, L.M. Porto*, Braz. J. Chem. Eng., **vol. 20**, 139, 2003.
- [15]. *F.K. Hymore*, Appl. Clay Sci., **vol. 10**, 379-385, 1996.
- [16]. *M.J.C. Rezende, A. C. Pinto*, Renewable Energy, **vol. 92**, 171-177, 2016. It was an error because the same reference was repeated twice with the numbers [7] and [16]. We have fixed the error so that [16] is the correct reference.
- [17]. *B. Tyagi, C.D. Chudasma, R.V. Jasra*, Spectrochim. Acta A., **vol. 64**, 273, 2006.
- [18]. *A.M. Elfadly, I.F. Zeid, F.Z. Yehia, M.M. Abouelela, A.M. Rabie*, Fuel Processing Technology, **vol. 163**, 1-7, 2017.
- [19]. *M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, V.V. Krupskaya, A. Gil, M.A. Vicente*, Catalysis Communications, **vol. 90**, 65-69, 2017.
- [20]. *O.S. Ahmed, D.K. Dutta*, Thermochim Acta, **vol. 395**, 209-216, 2003.
- [21]. *G. Potsi, A.K. Ladavos, D. Petrakis, A.P. Douvalis, Y. Sanakis, M.S. Katsiotis, G. Papavassiliou, S. Alhassan, D. Gournis, P. Rudolf*, Journal of Colloid and Interface Science, **vol. 510**, 395-406, 2018.
- [22]. *Z. Li, W.T. Jiang, H. Hong*, Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **vol. 71**, 1525, 2008.
- [23]. *Y. Park, G. Ayoko, J. Kristof, E. Horvath, R. Frost*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **vol. 107**, 1137, 2012.
- [24]. *B.K.G. Theng*, in: Developments in Clay Science, B.K.G. Theng (Ed), Elsevier, Amsterdam, 2012, p. 245.
- [25]. *S.H. Ali, A. Tarakmah, S.Q. Merchant, T. Al-Sahhaf*, Chem. Eng. Sci., **vol.62**, 3197-3217, 2007.
- [26]. *R. Ronnback, T. Salmi, A. Vuori, H. Haario, J. Lehtonen, A. Sundqvist, et al.*, Chem. Eng. Sci, **vol. 52**, 3369-3381, 1997.
- [27]. *Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin*, J. Mol. Catal. A Chem, **vol. 245**, 132-140, 2006.
- [28]. *J. Lilja, D. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Maki-Arvela, M. Sundell*, J. Mol. Catal. A Chem, **vol. 182-183**, 555-563, 2002.
- [29]. *W.T. Liu, C.S. Tan*, Ind. Eng. Chem. Res., **vol. 40**, 3281-3286, 2001.
- [30]. *A.Q. Yaakob, S. Bhatia*, IIUM Eng. J, **vol.5**, 35-51, 2004.
- [31]. *B. Caglar, O. Cubuk, E. Demir, F. Coldur, M. Catir, C. Topcu, A. Tabak*, Journal of Molecular Structure, **vol. 1089**, 59-65, 2015.
- [32]. *H. Babaki, A. Salem, A Jafarizad*, Mater. Chem. Phys., **vol. 108**, 263-268, 2008.
- [33]. *L.A.S. Nascimento, R.S. Angélica, C.E.F. Costa, J.R. Zamian, G.N.R. Filho*, Appl. Clay Sci., **vol. 51**, 267-271, 2011.
- [34]. *F. Wypych, L. Zatta, J.E.F. Gardolinski*, Appl. Clay Sci., **vol. 51**, 165-169, 2011.
- [35]. *L. Jankovic, P. Komadel, J. Catal*, **vol.218**, 227-233, 2003.
- [36]. *T.A. Peters, N.E. Benes, A. Holmen, J.T.F. Keurentjes*. Appl Catal A, Gen, **vol. 297**, 182-188, 2006.