

*Université de Limoges*  
*Faculté des Sciences et Techniques*  
*Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé*

**THESE**

*N° d'ordre : 02 – 2003*

*Pour l'obtention du grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

*Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau*

Présentée par

**Omar BOURAS**

Soutenue le 31 janvier 2003

---

---

**PROPRIETES ADSORBANTES D'ARGILES**  
**PONTEES ORGANOPHILES :**  
**SYNTHESE ET CARACTERISATION**

---

---

Directeurs de thèse : Professeur Michel BAUDU

Professeur Jean-Claude BOLLINGER

---

**JURY**

<b>Président</b>	Jean-Michel TATIBOUET, Directeur de Recherches, CNRS, Université de Poitiers
<b>Rapporteurs</b>	Pierre LE CLOIREC, Professeur, Ecole des Mines de Nantes Pierre PICHAT, Directeur de Recherches, Ecole Centrale de Lyon
<b>Examineurs</b>	Hussein KHALAF, Professeur, Université de Blida, Algérie Jean-Claude BOLLINGER, Professeur, Université de Limoges Michel BAUDU, Professeur, Université de Limoges

---

## RESUME

Une série de complexes inorgano-montmorillonites (CIM) à grandes surfaces spécifiques et stables thermiquement est préparée par intercalation d'une montmorillonite algérienne par trois solutions pontantes à base d'aluminium, de fer ou de titane. La co-adsorption de ces trois argiles pontées par du bromure (ou chlorure) de cétyl-triméthyl ammonium conduit à la formation de complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) hydrophobes et organophiles. Les conditions de préparation de ces matrices sont liées au rapport molaire OH (ou H<sup>+</sup>)/Me, à la concentration finale et au temps de vieillissement de la solution pontante et au rapport CTAB/CIM. Toutes les matrices CIM et COIM préparées sont caractérisées par plusieurs méthodes telles que : DRX, S.S. (BET), spectroscopie IRTF, ATD/ATG, CEC, acidité de surface et zétamétrie. Les isothermes d'adsorption de plusieurs composés organiques: pentachlorophénol PCP, diuron et ses trois sous-produits de dégradation (dichlorophénylméthyl urée, dichlorophényl urée, dichloroaniline), du méthyl parathion, du rose sulfacide (colorant anionique) et des acides humiques AH sur les matrices COIM ont montré de grandes affinités adsorbants-adsorbats, surtout en milieu acide et avec les argiles à piliers de titane et de fer. L'étude de l'adsorption en mélange de deux solutés (PCP/AH) a montré globalement que l'adsorption du PCP est influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et les poids moléculaires sont élevés.

---

## ABSTRACT

A series of modified hydrophobic and organophilic pillared clays were prepared by exchanging some polymeric cations from Al, Fe or Ti into interlamellar space of an algerian montmorillonite and then by co-adsorption of surfactant cationic cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). The most favorable pillaring conditions of these different pillared complexes productions were function of the molar ratio OH (or H)/Metal, the final concentration and aging of pillaring solutions and the CTA/pillared montm ratio. These different inorgano-montmorillonites (CIM) and organo-inorgano-montmorillonites complexes (COIM) were characterized by XRD, BET surface area, FTIR spectroscopy, ATD/ATG, CEC, surface acidity and zetametry. The adsorption of some micropollutants such as pentachlorophenol (PCP), diuron and its degradation products (dichlorophenyl-methyl urea, dichlorophenyl urea, and dichloroanilin), methyl parathion, sulfacid brilliant pink, humic acids (HA) onto COIM shows generally a very high adsorbent-adsorbate affinity. According to adsorption isotherms under different conditions, the sorptive capacities of these new materials were considerably enhanced especially in acidic medium and with titanium and iron pillared clay. The adsorption of PCP in competition with humic acids was considerably influenced by the presence of this organic compound with high molecular weight and hydrophobicity.

---

## Chimie et Microbiologie de l'Eau

---

**Mots clés:** Argiles pontées, montmorillonite, adsorption, phénols, pesticides, colorants, acides humiques.

**Keywords:** pillared clays, montmorillonite, adsorption, phenols, pesticides, dyes, humic acids.

---

*Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement-Faculté des Sciences et Techniques  
123, avenue Albert Thomas - 87060 Limoges Cedex*

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE), dirigé par les professeurs Messieurs Michel BAUDU et Jean-Claude BOLLINGER dans le cadre d'une bourse mixte Franco-Algérienne.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Michel BAUDU, Directeur du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE) pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et m'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour.

Je remercie profondément Monsieur Jean-Claude BOLLINGER, Professeur de l'Université de Limoges pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Hussein KHALAF, Professeur de l'Université de Blida qui est à l'origine de cette étude. Je souhaiterais ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'il m'a apporté depuis plusieurs années.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Pierre LE CLOIREC, Professeur à l'Ecole des mines de Nantes et Pierre PICHAT, Directeur du Laboratoire de Catalyse, Photocatalyse et Environnement à l'Ecole Centrale de Lyon pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean-Michel TATIBOUET, Directeur de Recherches CNRS, de l'Université de Poitiers pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille en Algérie, ma future compagne, mes amis de Limoges et de Saint Junien et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pu entreprendre ces études. A toutes et à tous je leur dis merci.

# DEDICACES

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A ma fiancée

A tous ceux qui me sont chers

## *Sommaire*

---



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>23</b>
A. ARGILES .....	23
1. Généralités.....	23
2. Origine de la Bentonite.....	23
3. Classification des minéraux argileux .....	24
4. Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	24
B. HYDROLYSE DES METAUX .....	27
C. ARGILES PONTEES.....	29
1. Généralités.....	29
2. Famille des complexes organo-argileux.....	30
3. Famille des complexes inorgano-argileux.....	31
4. Famille des complexes inorgano-organo-argileux.....	36
<b>MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>41</b>
A. PREPARATION DES ADSORBANTS.....	41
1. Purification de la bentonite.....	41
a) Traitement préliminaire.....	41
b) Elimination des sels résiduels.....	42
2. Préparation des argiles pontées.....	43
a) Solutions pontantes .....	43
(1) Conditions d'expérimentation .....	43
(2) Solution PCBA.....	45
(3) Solution PCBF .....	45
(4) Solution PCBT .....	46
b) Complexes inorgano-montmorillonites (CIM).....	46
(1) montm-Me <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ou montm-Me <sub>x</sub> (H) <sub>y</sub> .....	46
c) Complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM).....	48

(1)	Solution de tensioactif cationique (CTAB ou CTAC).....	48
(2)	Préparation des matrices COIM.....	48
3.	<i>Perspectives</i> .....	49
B.	METHODES DE CARACTERISATION.....	50
1.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	50
2.	<i>Mesures texturales (Méthode BET)</i> .....	51
3.	<i>Analyse thermique</i> .....	51
4.	<i>Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i> .....	51
5.	<i>Spectroscopie RMN <sup>27</sup>Al en solution</i> .....	52
a)	Généralités.....	52
b)	Conditions de mesure :.....	52
6.	<i>Capacité d'Echange Cationique (CEC)</i> .....	52
7.	<i>Zétamétrie</i> .....	53
8.	<i>Propriétés acido-basiques de surface</i> .....	53
C.	APPLICATION A L'ADSORPTION :.....	55
1.	<i>Choix des molécules organiques étudiées</i> .....	55
(1)	Pentachlorophénol (PCP).....	55
(2)	Diuron et ses sous produits de dégradation.....	56
(3)	Méthylparathion (MP) C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> PS.....	57
(4)	Rose sulfacide (RSA).....	58
(5)	Acides humiques (AH).....	59
(6)	Influence des AH sur l'adsorption du PCP.....	60
2.	<i>Préparation des solutions</i> .....	60
3.	<i>Méthodes de dosage</i> .....	61
a)	Spectroscopie UV-VISIBLE.....	61
b)	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	61
4.	<i>Etalonnage des solutions</i> .....	61
5.	<i>Protocoles expérimentaux</i> .....	62
a)	Cinétique d'adsorption.....	62
b)	Isothermes d'adsorption.....	62
c)	Influence du pH.....	63
d)	Calcul des quantités adsorbées.....	63
6.	<i>Modélisation de l'adsorption</i> .....	64



a)	Modèle de Freundlich.....	64
b)	Modèle de Langmuir.....	64
<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>		<b>69</b>
D.	RESULTATS DE CARACTERISATION.....	69
1.	<i>Solutions pontantes</i> .....	69
a)	PCBA.....	69
b)	PCBF.....	70
c)	PCBT.....	72
2.	<i>Argiles pontées</i> .....	72
a)	Diffraction des rayons X (DRX).....	72
(1)	Bentonite purifiée.....	72
(2)	Complexes CIM ou argiles pontées.....	73
(3)	Influence du rapport Me/montm-Na.....	77
b)	ATD/ATG.....	78
c)	Mesures texturales.....	81
(1)	Complexes inorgano-montmorillonites:.....	81
(2)	Complexes organo-inorgano-montmorillonites :.....	84
d)	Capacité d'échange cationique (CEC).....	84
e)	Spectroscopie IRTF.....	85
f)	Zétamétrie et acidité de surface.....	88
3.	<i>Discussion générale</i> .....	91
E.	RESULTATS D' ADSORPTION.....	93
1.	<i>Pentachlorophénol</i> .....	93
a)	Cinétiques d'adsorption.....	93
b)	Isothermes d'adsorption.....	95
2.	<i>Herbicides : Diuron, DCPMU, DCPU, DCA</i> .....	98
a)	Etude comparative et discussion.....	104
3.	<i>Méthylparathion (MP)</i> .....	107
4.	<i>Rose sulfacide (RSA)</i> .....	110
5.	<i>Acides humiques</i> .....	114
a)	Adsorption sur COIM.....	114
b)	Influence des Acides Humiques sur l'adsorption du PCP.....	116
6.	<i>Discussion générale</i> .....	119

<b>CONCLUSION.....</b>	<b>125</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>131</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>147</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>155</b>

## *Nomenclature*

---



# NOMENCLATURE

AF : Acides fulviques

AH : Acides humiques

$Al_x(OH)_y$  : polycations d'aluminium (III)

AP : argiles pontées (ou argiles à piliers)

ATD : analyse thermique différentielle

ATD : analyse thermique différentielle

BET : Brunauer Emmett et Teller

CA : charbon actif (V : végétal, P : poudre, G : granulé)

CAS : Chemical Abstract service

$C_r$  : concentration résiduelle

CEC : capacité d'échange cationique

CIM : complexe inorgano-montmorillonite

CMA: concentration maximale admissible

CMC : concentration micellaire critique

COA : complexe organo-argileux

COIA : complexe organo-inorgano-argileux

COIM : complexe organo-inorgano-montmorillonite

COM : complexe organo-montmorillonite

CP : chlorophénol

CTA : cetyltriméthylammonium

DCA : dichloroaniline

DCPMU : dichlorophénylméthyl urée

DCPU : dichlorophenyl urée

DRX : diffraction des rayons X

$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ : polycations de fer (III)

H : humines

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

IHSS : International Humic substances society

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

$K_F$  : coefficient de Freundlich

$1/n$  : paramètre de Freundlich

$R^2$  : coefficient de corrélation

MON : matière organique naturelle

montm : montmorillonite

MP : méthylparathion

NP : nitrophénol

PCBA : solution pontante de polycations à base d'aluminium (III)

PCBF : solution pontante de polycations à base de fer (III)

PCBT : solution pontante de polycations à base de titane (IV)

PCP : pentachlorophénol

$\text{pH}_{zpc}$  : pH pour le point de charge nulle

PIE : point isoélectrique

POE7-B : polyoxyéthylène7-butadécanol

$Q_{max}$  : quantité maximale

RSA : rose sulfacide

S.S. : surface spécifique

SDBS : dodécylbenzène sulfonate de sodium

TG : thermogravimétrie

THM : trihalométhanés

$\text{Ti}_x\text{H}_y$  : polycations de titane

## *Introduction*

---





# INTRODUCTION

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

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

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte de risques et fixent alors un seuil de tolérance et une CMA.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète. A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et

complexe. En effet, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques.

En favorisant l'écoulement et l'infiltration, les eaux issues de la pluviométrie constituent le principal vecteur de contamination des sols, des eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines. De plus, les sédiments et les sols qui se comportent généralement comme des réservoirs de ces produits toxiques constituent une autre source supplémentaire permanente de pollution des eaux de relargage au gré de fluctuations de certains paramètres (pH, température, potentiel redox,...). (Andreux *et al.*, 1995)

Il faut signaler à ce stade que les eaux de surface comme celles des rivières sont capables de se défendre par leurs propres moyens grâce à l'action des microorganismes, de l'oxygène dissous et de la lumière. Par contre, les eaux souterraines qui circulent lentement, une fois polluées, le seront pour longtemps car elles ne contiennent pas de microorganismes.

Les composés phénoliques comme les chlorophénols (CP) et particulièrement le pentachlorophénol (PCP), qui sont les produits de dégradation des phénoxyherbicides, ont été largement utilisés en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides. Les nitrophénols (NP), pour leur part, proviennent essentiellement de la dégradation de certains pesticides organophosphorés.

Plusieurs travaux scientifiques ont montré que le PCP ainsi que certains pesticides persistent dans les sols et les eaux naturelles avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs  $g.kg^{-1}$  alors que les normes de rejet, toujours variables suivant les pays, imposent des limites admissibles très sévères.

De leur côté, les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

La préoxydation par le chlore des eaux à potabiliser dans une usine de traitement, génère, elle aussi, la formation des chlorophénols (surtout le PCP) et les trihalométhanes THM. Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites; la coagulation-

floculation-décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés. Dans le cadre de l'ozonation, l'ozone réagit parfois avec le colorant pour donner des formes oxydées également colorées.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matière organique d'origine naturelle (MON) ou celle issue de la pollution (pesticides, HAP, phénols, colorants, ...), la réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif (CA) est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. En effet, l'introduction discontinue de charbon actif en poudre (CAP) en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en œuvre des procédés de traitement par adsorption sur lit de CA en grains (CAG).

Bien que le CA présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les zéolithes naturelles ou synthétiques, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolithes, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers (AP) est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux sur la catalyse rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation: ainsi, une grande variété de catalyseurs à base d'argiles pontées a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, crackage, déshydrogénation, époxydation,...).

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des tensioactifs cationiques, désignées par complexes organo-argileux (COA), qui ont été utilisées dans le traitement de la matière organique. Bien qu'ils ont manifesté des affinités vis-à-vis de certains composés organiques hydrosolubles, ils se sont avérés néanmoins thermiquement instables.

Le travail présenté dans ce manuscrit, qui s'inscrit dans la continuité de nos précédents travaux, depuis déjà une décennie, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certaines argiles bentonitiques algériennes très abondantes.

Dans ce contexte, le Laboratoire de Valorisation de Matériaux non Ferreux (LVMNF) à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, en collaboration avec le Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE) de l'Université de Limoges conjuguent leurs efforts, moyens et compétences afin de mettre en œuvre et de promouvoir de nouvelles matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles désignées par l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux (COIA) ou argiles pontées mixtes" à base de bentonites algériennes et destinées essentiellement aux traitements des eaux polluées par les composés organiques hydrosolubles.

L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des polycations hydroxymétalliques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile au matériau en fixant par co-adsorption certaines molécules tensioactives cationiques à longues chaînes. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les COIA reviennent moins chers que les charbons actifs et nos travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants avec la possibilité d'envisager des abattements importants des différents micropolluants organiques hydrosolubles testés.

Nous avons préparé trois types de complexes organo-inorgano-montmorillonites, selon la nature du pilier. Les intercalaires ou solutions pontantes inorganiques sont obtenues généralement par hydrolyse du sel métallique choisi Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) avec des solutions basiques (NaOH) ou acide (HCl dans le cas du Ti).

Nous avons, en premier lieu (chapitre I), présenté une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux argiles, hydrolyse des métaux, argiles pontées et leurs applications dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse.

Dans la deuxième partie (chapitre II), sont présentés les matériels et méthodes. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des matrices solides, de quantification du soluté et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont détaillées.

La troisième grande partie (chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

- la caractérisation des argiles pontées par la diffraction des rayons X (DRX), surfaces spécifiques (BET), analyse thermique (ATD/ATG), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), capacité d'échange cationique (CEC), acidité de surface et zétamétrie.
- l'adsorption en réacteur discontinu de certains composés organiques tels que le pentachlorophénol (PCP), certains pesticides (diuron et ses sous produits de décomposition, méthylparathion) et un colorant anionique textile (rose sulfacide). L'adsorption de ce dernier sur un charbon actif végétal CAV commercial, pris comme référence, est effectuée afin de comparer les efficacités de rétention des différents adsorbants vis-à-vis de ce composé organique
- l'influence d'un co-adsorbat (substances humiques) sur l'adsorption d'une molécule modèle (PCP) afin d'examiner la compétition entre les deux solutés.



## *Etude bibliographique*

---





# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## A. ARGILES

### 1. Généralités

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

### 2. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses 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).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la

bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

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 (Abdelouhab *et al.*, 1988).

### 3. Classification des minéraux argileux

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Ainsi, l'unité élémentaire est formée par plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  et empilés les uns sur les autres dans la direction  $\vec{c}$ . Le Tableau I montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.


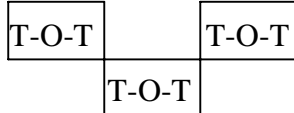
### 4. Structure cristalline du feuillet élémentaire

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 1).

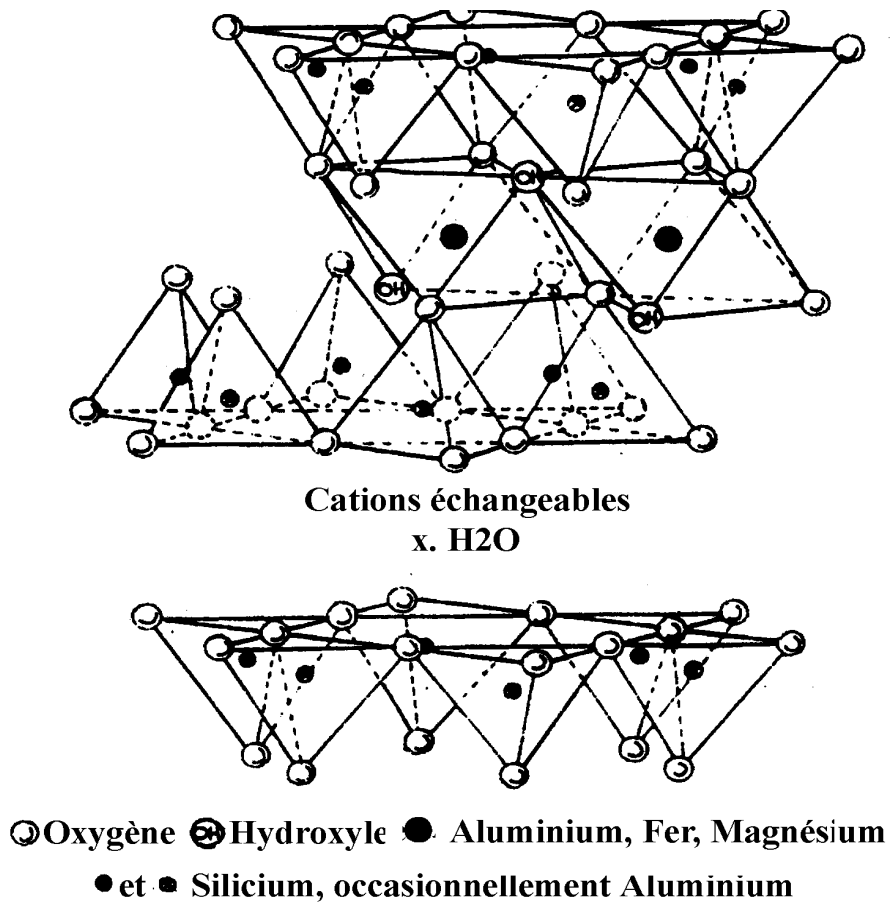
Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les silicium  $\text{Si}^{4+}$  sont

partiellement substitués par des aluminium  $Al^{3+}$  et les aluminium  $Al^{3+}$  par des magnésium  $Mg^{2+}$ . 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: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).

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 
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	$H_2O$ , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes 

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



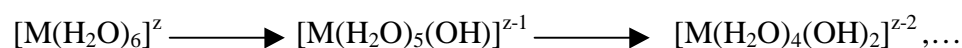
*Figure 1 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968)*

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions  $K^+$  plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules  $H_2O$  entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

## B. HYDROLYSE DES METAUX

Selon Baes et Mesmer (1976), les premières recherches sur l'étude de l'hydrolyse des cations ont débuté dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, les premiers travaux sur l'hydrolyse des cations et en particulier sur l'atome de chrome ont permis de conclure que les espèces polynucléaires se formaient à partir des monomères simples. A cette même période, déjà, un concept nommé "aquo-acidité" fut proposé dans lequel l'hydrolyse de cations est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau



A partir de 1950, Sillen et ses collaborateurs à Stockholm, se sont intéressés à nouveau à l'hydrolyse des cations. Déjà en 1959, ils orientèrent toutes leurs recherches sur les différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableau périodique.

A travers les résultats obtenus, ils ont proposé deux types d'espèces:

En milieu acide:  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $Si(OH)_4$ ,  $PO(OH)_3$ ,  $SO_3(OH)^-$ ,  $ClO_4^-$

En milieu basique:  $[Mg(H_2O)_5(OH)]^+$ ,  $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ ,  $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[ClO_4]^-$ , etc.

Ainsi, selon eux, la variation des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre de coordination.

Le phénomène d'hydrolyse-polymérisation-précipitation des espèces métalliques se caractérise en général par le rapport molaire d'hydroxylation noté "r" qui s'écrit de la manière suivante :  $r = OH/Me$  (ou H/Ti dans le cas du titane).

De très nombreux auteurs se sont intéressés à la chimie en solution de l'aluminium trivalent et plusieurs modèles ont été proposés pour la structure et la composition des espèces polymères. Selon Baes et Mesmer (1976), la chimie de l'aluminium dans l'eau peut être décrite fidèlement en utilisant :

- cinq monomères :  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3^0$ ,  $Al(OH)_4^-$
- trois polymères:  $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ ,  $[Al_3(OH)_4]^{5+}$ ,  $[Al_{13}O_4(OH)_{13}]^{18+}$
- un précipité  $Al(OH)_{3(s)}$

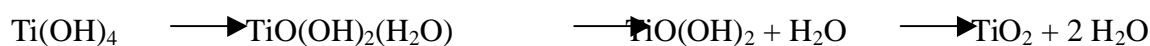
Les travaux les plus approfondis ont essayé de relier la structure des polymères à celles des hydroxydes d'aluminium cristallisés qui sont principalement la gibbsite et la bayérite (Brosset *et al.*, 1954 ; Hsu et Bates, 1964 ; Brydon et Kodama, 1966 ; Fu *et al.*, 1991). Certaines espèces comme  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  et la structure de Keggin  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ont été mises en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles ou par RMN de  $^{27}\text{Al}$  (Rausch et Bale, 1964 ; Akitt *et al.*, 1972, 1978 et 1989 ; Bottero *et al.*, 1980).

D'autres espèces telles que  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$  (Matijevic *et al.*, 1961) ou  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$  (Bersillon *et al.*, 1980 ; Brosset *et al.*, 1952 et 1954),  $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$  et  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$  (Sillen *et al.*, 1954) ne sont que des modèles proposés pour expliciter certains résultats expérimentaux. De nombreuses études sont actuellement en cours pour mettre en évidence la présence d'autres polymères en solution ainsi que leurs cinétiques de formation.

Contrairement à l'aluminium où l'on peut avoir des phases solides sous différentes variétés cristallines (bayérite, gibbsite), la phase  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui existe sous forme de gels ferriques (ferrihydrites) est instable. Elle se déshydrate spontanément quelle que soit la température et cristallise en oxyde  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) ou en oxyhydroxyde  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite). Les polycations de fer qui sont très labiles et beaucoup moins connus conduisent très facilement à des colloïdes qui mènent à ces deux variétés. Seuls quelques polycations (dimère, trimère) ont été caractérisés dans les solutions acides ( $\text{pH} < 1,5$ ) et d'autres de type  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{4+}$  dans des complexes organiques ont été mis en évidence (Jolivet, 1994).

Les cations tétravalents de titane, à cause de leur charge élevée, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide (Jolivet, 1994). L'ion  $\text{Ti}(\text{IV})$  existe à  $\text{pH} = 0$  sous la forme  $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  en équilibre avec le complexe  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Peu de données sont rapportées dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère  $[\text{Ti}_8(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$  dont la structure est mal connue (Jolivet, 1994).

Le cation  $\text{Ti}(\text{IV})$  est très polarisant pour former l'hydroxyde  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  stable. La déshydratation spontanée par oxolation conduit à l'oxyde  $\text{TiO}_2$  qui mène soit à la phase la plus stable (rutile) soit à la phase métastable (anatase) selon la série de réactions suivante :



## C. ARGILES PONTEES

### 1. Généralités

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley *et al.*, 1964, 1977 et 1979; Lahav *et al.*, 1978; Vaughan *et al.*, 1979 et 1980 ; Occelli *et al.*, 1983 ; Fripiat *et al.*, 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994).

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leur utilisation.

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

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

La Figure 2 représente schématiquement les différentes méthodes de préparation de ces argiles pontées.

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

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

## 2. Famille des complexes organo-argileux

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat *et al.* (1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Brindley et Ray (1964) ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools ( $C_2$  à  $C_{18}$ ) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

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

Pour leur part, McBride et ses collaborateurs (1977) ainsi que Karichoff *et al.* (1979) ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA pour l'adsorption de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El Dib *et al.* (1978) sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études (McBride *et al.*, 1977 et 1985 ; Mortland Max *et al.*, 1986 ; Wolfe *et al.*, 1985 et 1986 ; Stockmeyer, 1991 ; Jaynes et Boyd, 1991 ; Bottero *et al.*, 1988 et 1994 ; Boyd *et al.*, 1988, 1989, 1996 et 2001 ; Lawrence *et al.*, 1998 ; Sang et Dixon., 2001 ; Rodriguez-Sarmiento et Pinzon-Bello., 2001) sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, ...

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

Par ailleurs, certains autres travaux récents sur les interactions argiles pontées-pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA. C'est ainsi



que Nahhal *et al.*, 2001; Carrizosa *et al.*, 2001 ; Herwig *et al.*, 2001; Lagaly, 2001; Pal et Vangara., 2001, ont montré à travers les différents résultats obtenus qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi (1995), Lebek et Wardyslaw (1996), Choi et Cho. (1996) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Des études récentes menées par Lee *et al.* (2001), sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétypyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

### 3. Famille des complexes inorgano-argileux

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité (Schoonheydt *et al.*, 1999).

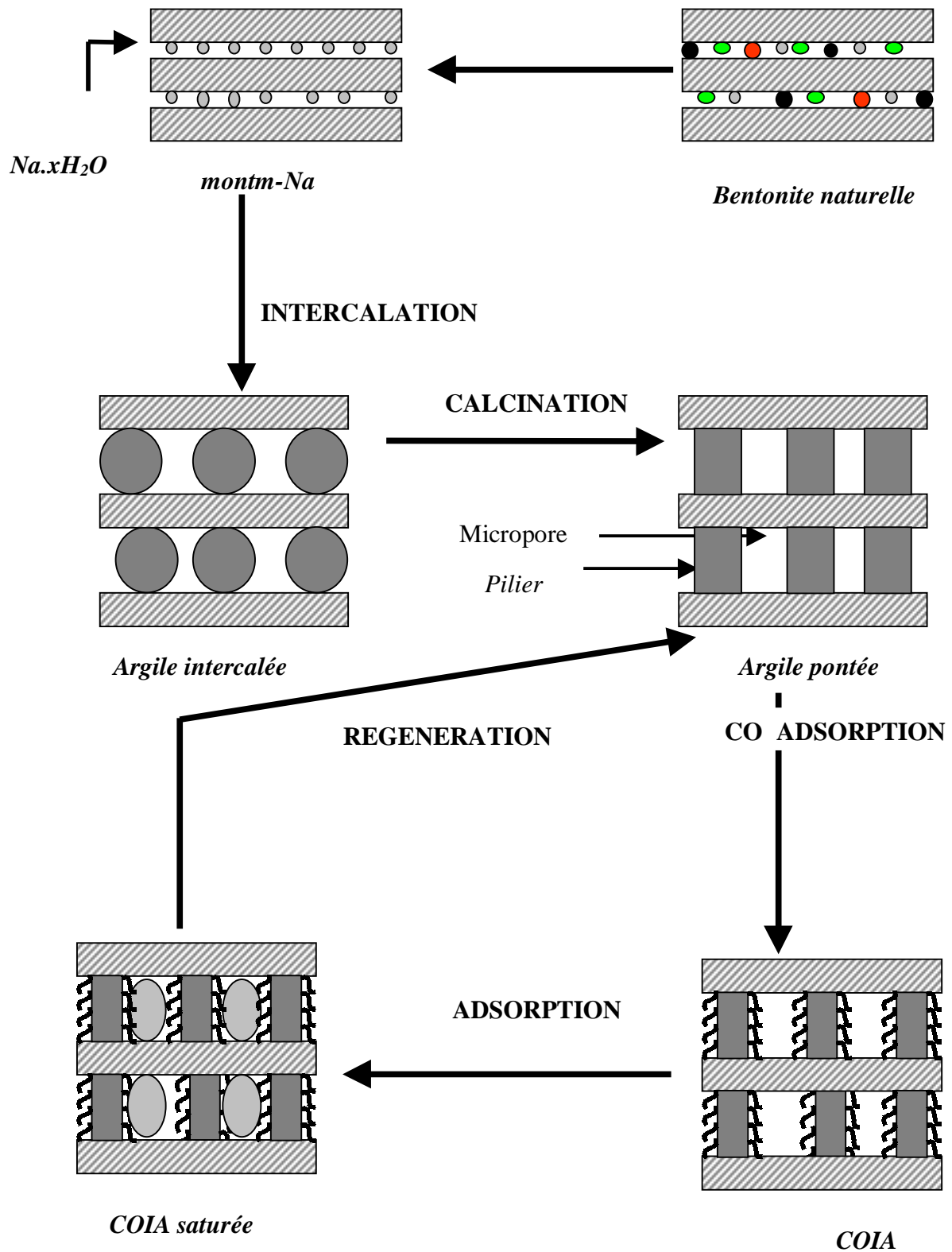


Figure 2: Méthodes de préparation des argiles pontées

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Magic Angle Spinning) de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  (Plee *et al.*, 1985). De nombreux auteurs suggèrent que l'Al intercalé existe sous forme de complexes polycationiques (Bottero *et al.*, 1980; Plee *et al.*, 1987). D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , même s'ils sont stables thermiquement, peuvent néanmoins se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé (Rich, 1968). Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation les argiles pontées (AP) avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments (Slaughter *et al.*, 1960).

Pour leur part, Sheng et Rich (1962) ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils attribuent à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Hsu et Bates (1964) ont préparé des complexes vermiculite- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$  et ont suggéré par la suite des formules de type  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}]$  et  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}]$ .

Dans un autre travail, Hsu (1968), en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé.

Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman (1973) ont examiné la capacité d'échange cationique (CEC) de ces solides microporeux après le pontage et ont confirmé, par la suite, l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et ses collaborateurs (1977, 1979), qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8 Å (à 100 °C) et qui augmentaient jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.

De leur côté, Lahav *et al.* (1978) ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à la température ambiante et qui se transforment en oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après calcination à 500 °C.

Dans un autre travail, Chin et Brindley (1980), ils ont intercalé les mêmes montmorillonites par des complexes d'aluminium et de magnésium avec des rapports molaires respectivement compris entre 0 à 3 et 0 à 2 et ont confirmé la formation des précipités  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  au delà de ces intervalles.

Pour sa part, Tzou (1983), a effectué une synthèse bibliographique en présentant les différents travaux publiés en relation avec les différentes conditions de synthèse, de caractérisation et d'application des argiles à piliers de chrome et de fer dans le domaine de la catalyse. Dans un autre travail, Tzou et pinnavaia (1988), se sont intéressés particulièrement au chrome pour préparer des argiles pontées à grandes surfaces spécifiques.

Swahney (1985), de son côté, a orienté ses travaux essentiellement vers l'adsorption de trois composés phénoliques (orthométhyl-, métaméthyl- et orthochloro-phénol) sur des montmorillonites homoioniques du Wyoming sous deux atmosphères gazeuses différentes (azote et air). A travers les résultats publiés, ils ont montré que l'adsorption et la polymérisation du phénol sont beaucoup plus importantes en milieu aéré qu'en milieu azoté selon l'ordre séquentiel suivant : Fe- > Al- > Ca- > Na-bentonite.

Dans un autre laboratoire, Plee *et al.* (1987) ont choisi d'intercaler deux types de smectites (montmorillonite et beidellite) par des piliers à base d'aluminium et ont montré qu'un bon pontage est toujours influencé par le nombre de dialyses des complexes argileux flocculés.

Singh et Kodama (1988) arrivaient, quand à eux, à préparer des montmorillonites à piliers d'aluminium à 28 Å grâce à plusieurs traitements successifs par une même solution pontante à base d'aluminium.

En intercalant des oligomères d'hydroxyde d'aluminium en présence d'une solution d'alcool polyvinylique, Suzuki *et al.* (1988) ont obtenu des montmorillonites pontées à très grande porosité.

Pour leur part, Bellaloui *et al.* (1990) ont choisi d'intercaler une bentonite du Wyoming par une solution pontante à base de gallium préparée par titration d'une solution de nitrate de gallium par des quantités appropriées de carbonate de sodium solide selon un rapport molaire  $\text{Na}/\text{Ga} = 2$ .

L'argile pontée testée dans la réaction de conversion du propane en propène a manifesté de très grandes sélectivités.

Dans le cadre de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), Schoonheydt *et al.* (1999), ont publié un rapport technique sur l'historique, le mode de préparation et les différentes nomenclatures, relatif aux argiles pontées.

Globalement dans le domaine de l'application à la catalyse, une grande variété de catalyseurs, selon la nature du pilier, a été mise en œuvre et utilisée dans différentes réactions chimiques comme le craquage des hydrocarbures ou la synthèse de chimie fine (Yuan *et al.*, 1988; Choudary *et al.*, 1992 et 1993; Issaadi *et al.*, 2001).

Par ailleurs, vu la complexité de préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations de fer et de titane, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ces deux métaux. En effet, même avec des techniques d'analyse comme la spectroscopie Mössbauer (pour le fer), on n'arrive toujours pas aujourd'hui à identifier avec exactitude les espèces polycationiques malgré les informations sur leurs tailles fournies par la diffraction aux rayons X (DRX).

Il faut signaler à ce stade que les premiers travaux effectués sur l'hydrolyse du titane ont été effectués par Einaga en 1979 puis par Sterte (1986). Les argiles intercalées aux polycations de titane ont fait l'objet de peu de travaux aussi bien dans le domaine de la catalyse (Choudary *et al.*, 1993 ; Khalfallah *et al.*, 1994 et 2001) que dans le domaine du traitement des effluents et de la photodégradation des molécules organiques adsorbées (Bouras *et al.*, 1998 ; Chihiro *et al.*, 2002).

Globalement, ces différents travaux ont montré les principales conditions optimales de préparation des argiles à piliers de titane moyennant les conditions suivantes : rapport H/Ti, âge de la solution pontante, rapport Ti/argile, température de calcination.

Il n'est pas dénué d'intérêt de citer quelques autres recherches relatives à l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains métaux. C'est ainsi que certaines études (Frini *et al.*, 1997 ; Barrault *et al.*, 1998 ; Bakhti *et al.*, 2001 ; Vengris *et al.*, 2001 ; Lenoble *et al.*, 2002) ont été orientées vers l'étude des possibilités de fixation de certains métaux lourds (Cu, Ni, Zn, Cr) et de l'arsenic sur plusieurs types de montmorillonites pontées CIM. De façon générale, les résultats obtenus ont montré que le pouvoir de rétention de ces métaux par les différentes matrices préparées varie en fonction du pH.

#### 4. Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke *et al.* (1988) ; Michot *et al.* (1991, 1992, 1993) ; Srinivasan et Fogler (1990 a, b), Montarges *et al.* (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans un autre laboratoire, Shu *et al.* (1997) ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite bêta.

Pour leur part, Jiang *et al.* (2002) ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano-montmorillonites préparées.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, le Laboratoire de Valorisation des Matériaux non Ferreux (LVMNF) à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990 à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités vers la mise en œuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites (CIOM) ou argiles pontées mixtes (Khalaf *et al.*, 1997).

Globalement, les résultats de cette étude font suite à certains travaux relatifs à la synthèse, caractérisation et l'application de certaines argiles pontées que nous avons réalisées. Après avoir optimisé les conditions de préparation et caractérisé nos matrices COIM, nous avons orienté initialement nos recherches essentiellement sur l'adsorption de certains micropolluants

organiques hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux et particulièrement les composés phénoliques, les pesticides organophosphorés et les colorants acides anioniques.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$  et montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -tensioactifs cationiques ont été présentés (Bouras, 1992 ; Khalaf *et al.*, 1977). Par la suite, plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(IV) et du tensioactif (CTAB ou CTAC) ont été préparées et testées dans l'adsorption de certains composés phénoliques (Bouras *et al.*, 1998 et 1999a, 2001).

Le choix du titane comme agent intercalant vise un double objectif. Il accélère le processus de photodégradation des molécules aromatiques en présence de la lumière ultraviolette et permet d'obtenir des argiles à piliers de titane très efficaces : grands espacements interfoliaires, grande acidité et un réseau microporeux très développé.

En collaboration avec le Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement à la Faculté des Sciences de l'Université de Limoges, où nous avons réalisé les études présentées ici, plusieurs travaux, jugés encourageants, sur la caractérisation et particulièrement ceux relatifs à l'adsorption du pentachlorophénol, du diuron et de ses produits de dégradation (DCPMU, DCPU, DCA), du méthylparathion, du rose sulfacide et des acides humiques ont été réalisés (Bouras *et al.*, 2002).





## *Matériels et méthodes*

---



# MATERIELS ET METHODES

## A. PREPARATION DES ADSORBANTS

### 1. Purification de la bentonite

#### a) Traitement préliminaire.

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau II (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997).

Tableau II: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ... ), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par montm-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau MilliQ, en proportions (0,4 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (bentonites-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par montm-Na.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2  $\mu\text{m}$  se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en siphonnant par l'orifice de cette pipette nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant, entraîner par turbulence, les fractions situées en dessous de cet orifice.

Après chaque prélèvement, nous réagitons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

#### **b) Elimination des sels résiduels.**

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons "montm-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriqué en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

## 2. Préparation des argiles pontées

### a) Solutions pontantes

#### (1) Conditions d'expérimentation

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé trois solutions pontantes à base d'aluminium Al(III), de fer Fe(III) et de titane Ti(IV).

Dans la préparation de ces trois solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (ou d'acide chlorhydrique HCl dans le cas du titane) à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions (ou la sur-acidité dans le cas du titane), qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique  $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3]$  ou de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

Nous avons suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution du pH, du maximum d'absorption dans le visible et de la couleur des trois solutions pontantes.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations " $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ", " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ " et " $\text{Ti}_x\text{H}_y$ " qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les trois solutions pontantes symbolisées par "PCBA", "PCBF" et "PCBT".

Les différentes conditions de préparation des trois solutions pontantes utilisées sont reproduites par le Tableau III.

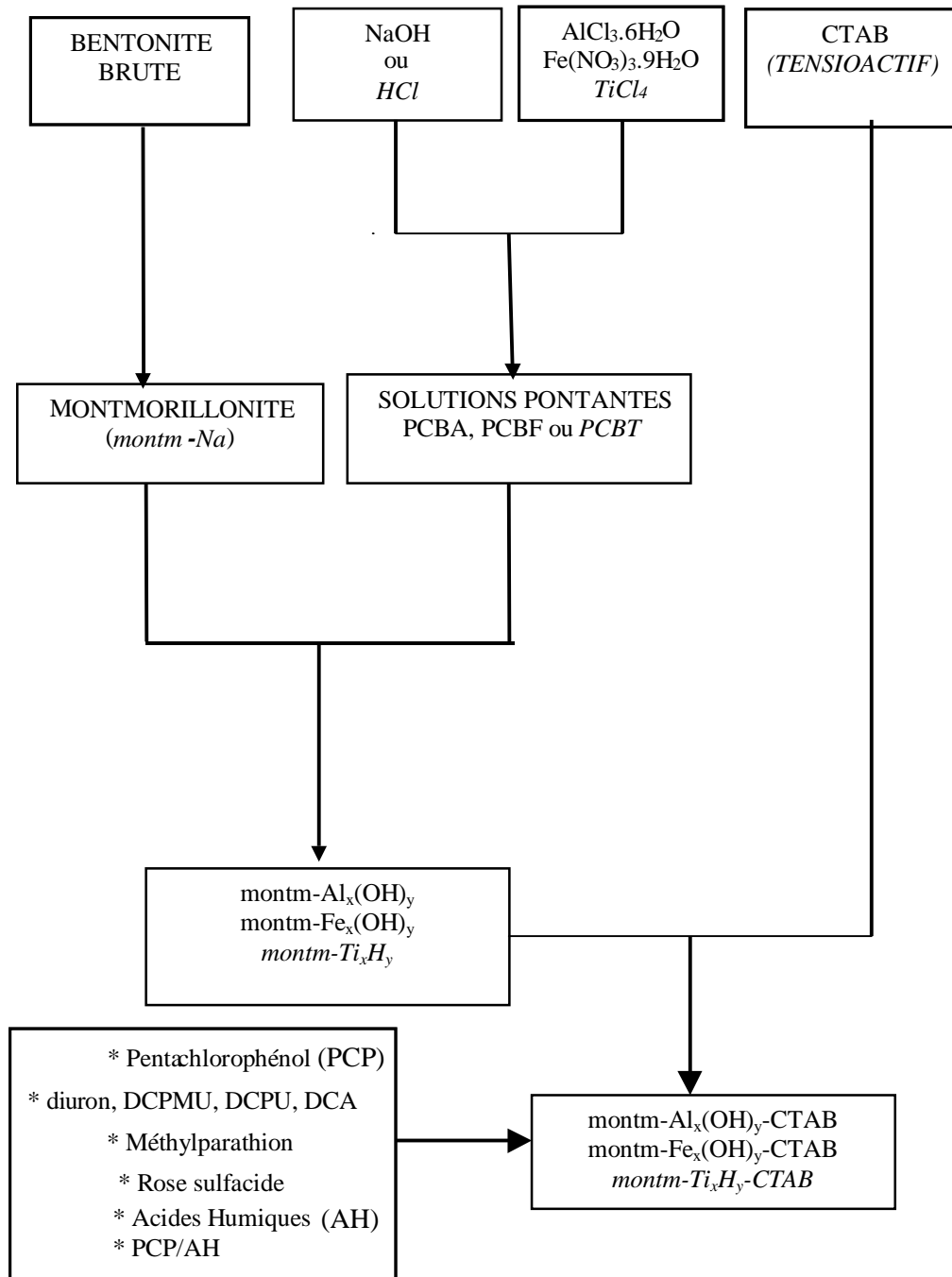


Figure 2: Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.

Tableau III: Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solutions pontantes	PCBA	PCBF	PCBT
Formule du Polycation	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	n.i.	n.i.
Symbole	$Al_x(OH)_y$	$Fe_x(OH)_y$	$Ti_xH_y$
Rapport molaire	OH/Al = 1,8	OH/Fe = 2	H/Ti = 0,5 à 8
Concentration finale $[Me]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,1	0,2	0,06 à 1
Temps de vieillissement (heures ou jours)	48 h	10 j	3 à 4 h

n.i. non identifiée

### (2) Solution PCBA

La polymérisation de l'ion  $Al^{3+}$  est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le Tableau III et optimisées dans nos travaux antérieurs (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997)

Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5 M ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , 99 % Acros) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,225 M (NaOH, p.a.-Fluka) avec un débit discontinu de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>.

Les polycations correspondants de formule  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  ont été identifiés grâce à l'analyse par la spectroscopie <sup>27</sup>Al RMN dont les spectres et la structure sont donnés plus loin dans les Figures 4 et 5. Nous le désignerons quelquefois par  $Al_{13}$ .

### (3) Solution PCBF

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique 0,43 M ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , (Normapur Prolabo) par une solution basique 0,75 M (NaOH p.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau III ci-dessus.

Le titrage est effectué avec un débit discontinu de 0,6 mL.mn<sup>-1</sup>. Toutes les solutions "PCBF" préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité. Ainsi, nous avons examiné, suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution de la longueur d'onde, du pH et de la couleur en fonction du

temps de vieillissement de ces solutions. Les valeurs correspondantes sont données plus loin dans le Tableau VII (paragraphe sur la caractérisation des solutions pontantes).

#### (4) Solution PCBT

Le procédé de polymérisation consiste à mélanger rapidement et sous une forte agitation du chlorure de titane pur ( $\text{TiCl}_4$  99,9 %, Acros) par une solution d'acide chlorhydrique 6M (HCl 37 %, Prolabo) afin d'absorber les vapeurs dégagées. Le mélange résultant est soumis à une dilution à l'eau MilliQ ultrapure jusqu'à l'obtention des paramètres cités dans le Tableau III.

De nombreux essais de polymérisation des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par hydrolyse contrôlée ont été réalisés en étudiant l'influence de la concentration finale en Ti et le rapport  $\text{H}^+/\text{Ti}$ . (Bouras *et al.* 1998). Nous avons étudié dans des travaux précédents ces deux paramètres dans respectivement les gammes suivantes :  $[\text{Ti}]_f = 0,06$  à 1 M et  $\text{H}^+/\text{Ti} = 0,5$  à 8.

### b) Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)

#### (1) montm- $\text{Me}_x(\text{OH})_y$ ou montm- $\text{Me}_x(\text{H})_y$

L'intercalation de la montm-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales  $d_{(001)}$ , mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique dans le cas des complexes CIM destinés à la catalyse.

Des suspensions de montm-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (w/w) (Bouras, 1992), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8,1 mL.min<sup>-1</sup>) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes (PCBA, PCBF ou PCBT) sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau MilliQ et filtration sous vide, les complexes CIM sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.



Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes montm-Me<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> ou montm-Me<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997) sont présentées dans le Tableau IV.

Tableau IV : Conditions de préparation des argiles pontées

Matrice	montm-Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> (Bouras, 1992 ; <i>Khalaf et al.</i> , 1997)	montm-Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ( <i>Bouras et al.</i> , 2001 et 2002)	montm-Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ( <i>Bouras et al.</i> , 1998 et 2002)
Me/montm-Na ( <i>mmol.g</i> <sup>-1</sup> )	4	1, 2, 4, 5, 7, 10	1, 5, 10, 20, 40
[Me] <sub>f</sub> ( <i>mol.L</i> <sup>-1</sup> )	0,1	0,2	0,82
Concentration de la suspension (% en poids)	0,5	0,5	0,5
Temps de maturation (heures ou jours)	48h	3h, 48h, 8j, 10j	3h, 24h, 48h

Tout au long de cette étude reviendront un certain nombre d'expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées, insérées ou expansées. Ces termes désigneront toujours des montmorillonites mises en contact avec les différentes solutions pontantes et sont appelés complexes inorgano-montmorillonites (CIM). Nous les symboliserons quelquefois par montm-Me<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> (ou montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> dans le cas du titane).

Du point de vue pratique, nous préparons ensuite:

- des échantillons orientés sur lames de verre (30 mm x 45 mm) selon la méthode des agrégats orientés pour les analyses par diffraction des rayons X (DRX). Nous nous limiterons à examiner uniquement les raies  $d_{(001)}$  des diffractogrammes obtenus.
- des portions de poudre fine sèche pour analyse texturale (S.S. et porosité) par la méthode BET, analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse thermique (ATD/ATG), capacité d'échange cationique (CEC), acidité de surface et zétamétrie.

Dans le but d'obtenir les meilleures expansions basales de la montmorillonite avec de grands piliers métalliques, nous nous sommes proposés dès le départ, d'examiner l'influence de certains paramètres qui nous paraissent importants dans la préparation des argiles à grands piliers métalliques. Ces paramètres sont :

- le rapport molaire OH/Me ou H/Me
- le temps de vieillissement de la solution pontante
- le rapport Me/montm-Na (1 à 10 mmol.g<sup>-1</sup> pour PCBF et de 1 à 40 mmol.g<sup>-1</sup> pour PCBT).

Les trois complexes inorgano-montmorillonites obtenus par intercalation avec les solutions pontantes PCBA, PCBF et PCBT sont symbolisés respectivement par montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> (ou montm-Al<sub>13</sub>), montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> et montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

### c) Complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM)

#### (1) Solution de tensioactif cationique (CTAB ou CTAC).

Les tensioactifs cationiques que nous avons utilisé sont le bromure (ou occasionnellement le chlorure) de cétyl triméthyl-ammonium (CTAB ou CTAC). Ces derniers sont formés par des molécules amphiphiles constituées de deux parties :

- une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique)
- une queue hydrophobe

La formule chimique CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub> - N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> X<sup>-</sup> avec ( X = Br ou Cl), nous permet de calculer les masses molaires de CTAB et CTAC qui sont respectivement 363,9 et 319,45 g/mole ; les concentrations micellaires critiques (CMC) du CTAB et CTAC sont respectivement 0,89.10<sup>-3</sup> et 0,85.10<sup>-3</sup> mole/L.

Nous avons préparé par dissolution une quantité appropriée de tensioactif cationique (CTAB 99%, Acros ) dans l'eau MilliQ ultrapure selon une concentration de 0,2 % en poids que nous homogénéisons à chaque fois avant utilisation.

Dans le pontage mixte, l'influence du rapport tensioactif/montm-Me<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> sur l'adsorption a été étudié dans le cas du pentachlorophénol (Bouras *et al.*, 2001) et des colorants anioniques rose sulfacide, violet cibacète et noir BTNU pour CTA/Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-montm (Bouras *et al.*, 1999b et 2002)

#### (2) Préparation des matrices COIM.

Le but de cette partie de notre travail est de préparer de nouvelles matrices adsorbantes à la fois hydrophobes et organophiles que nous appellerons complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) ou argiles pontées mixtes. La préparation de ces matrices consiste à homogénéiser,

grâce à une agitation mécanique, une suspension du complexe CIM (0,5%) pendant environ une heure que nous titrons, par la suite, par une solution de CTAB selon le rapport CTAB (ou CTAC)/montm-CIM choisi à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 8,1 mL.min<sup>-1</sup> (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997)

A la fin de la titration, nous poursuivons encore l'agitation du mélange pendant environ 3 heures. Le complexe obtenu est filtré sous vide puis lavé plusieurs fois avec l'eau MilliQ jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparaît sous forme de mousse.

Le complexe COIM est préparé selon les conditions suivantes :

- un rapport molaire CTAB (ou CTAC)/CIM = 5, 4 et 10 mmol.g<sup>-1</sup>, respectivement pour Al(III), Fe(III) et Ti(IV).
- une suspension CIM = 0,5 %
- une solution (CTAB) de concentration  $C_0 = 2 \text{ g.L}^{-1}$

Pour les analyses, nous avons préparé :

- des petits échantillons de poudre fine et sèche pour analyse texturale (BET et porosité), spectroscopie IRTF, analyse thermique (ATD/TG), acidité de surface et zétamétrie
- des échantillons orientés sur lames de verre pour analyse par la diffraction des rayons X (DRX).

Les produits solides ainsi obtenus désignés par montm-Me<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTA (ou montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-CTA dans le cas du titane) et symbolisés par COIM sont séchés à 40 °C pendant 24 heures. Après broyage, ils sont conservés dans des flacons en verre teintés pour les tests d'adsorption ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

### 3. Perspectives

Dans la suite de l'étude, nous nous proposons de constituer dans un premier temps une importante base de données en termes de caractérisation des différentes argiles pontées par des méthodes essentiellement spectroscopiques.

La diffraction des rayons X et les mesures texturales (S.S. et porosité) sont utilisées afin de suivre l'évolution de la distance basale et du réseau microporeux de la montmorillonite avant et après le pontage.

La stabilité thermique est étudiée grâce à ces méthodes et surtout à l'analyse thermique différentielle ATD et à la thermogravimétrie ATG.

L'irréversibilité de l'échange cationique, après le pontage, est examinée en étudiant l'évolution de la CEC par la méthode du dosage de l'azote sur appareil de Buchi.

Le caractère hydrophobe et organophile des matrices COIM ainsi que la co-adsorption des chaînes alkyles du tensioactif cationique sont étudiées par la spectroscopie IRTF.

Enfin, les charges de surfaces, quant à elles, sont étudiées et corrélées par la zétamétrie.

## B. METHODES DE CARACTERISATION

### 1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000, travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre (1,54056 Å) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation ( $0,01 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec un pas de  $0,01 \text{ }^\circ$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $80 \text{ }^\circ$  pour les bentonites brutes et purifiées et entre  $2$  et  $15 \text{ }^\circ$  pour les différentes montmorillonites pontées.

#### Préparation des échantillons pour analyse

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau MilliQ sont déposées sur des lames de verre ( $30 \times 45 \text{ mm}^2$ ) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite (sodique ou pontée) sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.

Après 24 heures de séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

## 2. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points.

Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ( $< 10^{-4}$  Torr), à une température comprise entre 160 et 210 °C, (généralement à 200 °C) pendant une durée de 5 heures.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195 °C. Les mesures ont concerné les matériaux suivants:

- des argiles pontées CIM
- des argiles pontées mixtes COIM
- l'influence des précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na)

## 3. Analyse thermique

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale de l'argile étudiée, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis (température allant de 20 jusqu'à 1000 °C).

Pour l'étude de la stabilité thermique, tous les échantillons argileux en poudre sont calcinés "in-situ" dans un four sous air. Le gradient de température est fixé à 5 °C.mn<sup>-1</sup>.

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type Setaram Labsys équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1750 °C.

## 4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre "Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x", sur une gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

## 5. Spectroscopie RMN $^{27}\text{Al}$ en solution

### a) Généralités

La caractérisation d'atomes dont les environnements chimiques sont différents est classique en RMN mais le cas de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  dans les solides est difficile.

Lorsqu'un noyau de spin  $I$  est placé dans un champ magnétique, il se produit une levée de dégénérescence en  $(2I + 1)$  sous niveau d'énergie Zeeman. Pour un noyau parfaitement isolé, ces niveaux sont également espacés.

Le noyau possédant un moment magnétique angulaire ne s'aligne pas avec le champ mais effectue un mouvement de précession à une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Par application d'un deuxième champ perpendiculaire au premier et tournant en phase à cette fréquence, il est possible d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie.

Dans le cas de  $^{27}\text{Al}$ , seulement deux signaux sont obtenus, l'un caractéristique de l'aluminium octaédrique  $\text{Al(VI)}$  et l'autre de l'aluminium tétraédrique  $\text{Al(IV)}$ .

### b) Conditions de mesure :

Les mesures effectuées ont été réalisées sur spectromètre Bruker à 300 MHz. La référence utilisée est une solution standard aqueuse de  $\text{AlCl}_3$  qui fournit l'aluminium octaédrique  $\text{Al(VI)}$  sous la forme  $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ .

Les solutions d'aluminium synthétisées ont toutes la concentration de 0,1M et un temps de maturation de neuf jours.

## 6. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Le déplacement des cations échangeables est réalisé ici par l'acétate d'ammonium (Bouras, 1992 ; Khalaf *et al.*, 1997). Le dosage de l'azote total est réalisé par distillation au Buchi selon la méthode de Kjedahl. La totalité de l'ammonium dans les échantillons représente alors la CEC.

## 7. Zétamétrie

Le potentiel zêta ( $\xi$ ) des particules d'argiles pontées (CIM ou COIM) permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux auquel ces particules se déplacent dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement ou potentiel zêta.

Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées sont réalisées avec un appareil Zetaphoremeter II, modèle Z3000, sur des suspensions agitées de montm-Na, pontées ou pontées mixtes dans l'eau MilliQ. L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1N. La prise d'échantillon pour chaque mesure est d'environ 25 mL.

Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et chaque valeur de potentiel zêta est exprimée pour une température de référence de  $20 \pm 2$  °C préconisée par le constructeur. La tension appliquée dans la cellule électrophorétique est de 100 volts, valeur recommandée pour des solutions ayant une conductivité inférieure à  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$ . La précision de mesure est de  $\pm 5$  %.

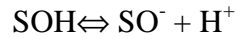
## 8. Propriétés acido-basiques de surface

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981).

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée (Ag/AgCl/KCl 3M) Metrohm 6.0233.100.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface. Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de

masse (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



avec

$$K_{a1} = [\text{H}^+].[\text{SOH}]/[\text{S} - \text{OH}_2^+]$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+].[\text{SO}^-]/[\text{S} - \text{OH}]$$

le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

Q : charge de surface en  $\text{mol.g}^{-1}$

$C_a$  : quantité d'acide ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$

$C_b$  : quantité de base ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$

m : prise d'essai en  $\text{g.L}^{-1}$

soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q = (C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

$$Q = (- C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.*, 2003).



## C. APPLICATION A L'ADSORPTION :

### 1. Choix des molécules organiques étudiées

Nous avons examiné l'adsorption, sur les trois matrices argileuses COIM préparées, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Les adsorbats utilisés sont des polluants définis comme prioritaires par l'EPA. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés.

Dans un premier temps, l'adsorption de composés organiques de différentes familles de micropolluants et de poids moléculaires variables vont être examinés (pentachlorophénol, méthylparathion, diuron et ses sous produits de dégradation).

L'adsorption de macromolécules de tailles et poids moléculaires élevées comme le rose sulfacide et des acides humiques est également étudiée. Le but étant de voir le comportement des COIM, de faibles surfaces spécifiques mais très hydrophobes, vis-à-vis de ces macromolécules. On peut envisager, en effet, une exclusion stérique des molécules due à la taille des micropores.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et/ou de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,90.

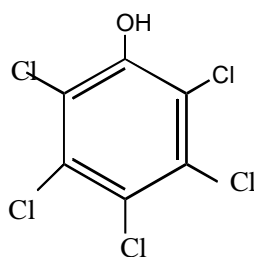
Nous nous intéresserons à la fin de ce travail aux isothermes d'adsorption de PCP et d'acides humiques en mélange afin d'évaluer les phénomènes de compétition sur les matériaux préparés.

#### (1) Pentachlorophénol (PCP)

De tous les chlorophénols, le pentachlorophénol (PCP) est le plus toxique. Il est en effet reconnu actuellement que la toxicité augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore porté sur le noyau aromatique augmente (Mayura *et al.*, 1991).

Dans cette étude, la concentration initiale  $C_0$  et la longueur d'onde de dosage en UV ( $\lambda$ ) sont respectivement de  $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et de 320 nm (Michot et Pinnavaia, 1991).

Le PCP utilisé (99 %, Aldrich) est un acide faible [ $S_{\text{eau}} = 0,014 \text{ g.kg}^{-1}$ ;  $\text{pKa} = 4,75$ ;  $\log P_{\text{exp}} = 5,12$  et  $C.\log P_{\text{calc.}} = 4,68$  et sa présence dans les eaux potables à des concentrations de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  lui confère déjà un goût et une odeur désagréables (Michot et Pinnavaia, 1991). C'est pourquoi, il a été recommandé une concentration maximale de  $0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  afin de protéger la vie aquatique.



## (2) Diuron et ses sous produits de dégradation

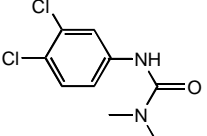
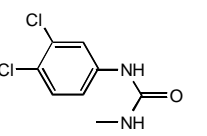
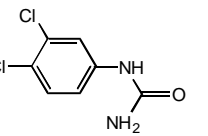
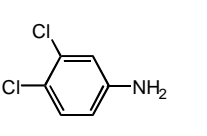
Le diuron est un herbicide qui appartient à la famille chimique des urées substituées. Il est principalement utilisé pour le désherbage en pré-levée des vergers ou de vignes, des routes et des voies ferroviaires et en pré-levée de certaines cultures céréalières.

Les produits utilisés dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau V sont fournis par Cluzeau Info Labo (Sainte- Foy La Grande, Toulouse, France) et se présentent sous la forme de solides cristallins.

Les solutions de diuron et de ses trois produits de décomposition: dichlorophénylméthyl urée (DCPMU), dichlorophénylurée (DCPU) et dichloroaniline (DCA) sont préparées à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  séparément. Toutes ces solutions mères sont obtenues par présolubilisation du composé dans 5 mL de méthanol HPLC avec 5 minutes de bain à ultrasons, puis dilution avec de l'eau MilliQ dans une fiole jaugée de 1L. Ces solutions sont laissées une semaine sous agitation pour être finalement filtrées et conservées à l'obscurité. Il a été montré que l'utilisation du méthanol comme co-solvant (0,4 %) ne modifie en rien les paramètres d'adsorption (Bouchard, 1998)

Les solutions de ces quatre composés ayant des concentrations individuelles initiales de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  sont préparées dans des fioles en verre de deux litres protégées de la lumière par du papier aluminium.

Tableau V: Caractéristiques des herbicides utilisés (Index phytosanitaire-ACTA, 1995 et informations fournisseurs)

Molécules				
Nom IUPAC	3-(3,4-Dichlorophényl)-1,1-MéthylUrée	3-(3,4-Dichlorophényl)-1-MéthylUrée	1-(3,4-Dichlorophényl) Urée	3,4-Dichloroaniline
Symbole	diuron	DCPMU	DCPU	DCA
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	233,10	219,07	205,04	162,02
Pureté (%)	99	99,5	98	99,5
λ <sub>max</sub> (nm)* (M/E: 80/20)	248	210	209	205
Solubilité (eau) à 20°C (mg.L <sup>-1</sup> )	42	107,4	224,9	92
pK <sub>a</sub>	-2 à -1	-	-	2,97
Log P <sub>oct</sub>	2,68	2,94	2,64	2,69

\* dans le mélange méthanol/eau (80/20 v/v)

### (3) Méthylparathion (MP) C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>5</sub>PS

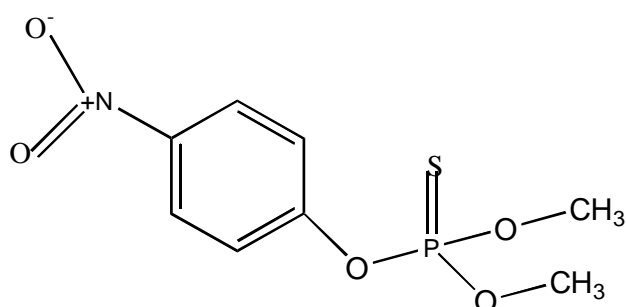
Les composés organophosphorés tels que le MP constituent un groupe chimique de pesticides utilisés surtout pour détruire les organismes vivants jugés nuisibles dans les domaines suivants :

- agriculture, vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, des herbes estimées nuisibles à la production et à la conservation des cultures et produits agricoles ainsi que pour le traitement des locaux.

- les industries (protection de la laine, industrie du papier)

- la construction des bâtiments et les travaux publics (protection du bois et des matériaux).

Le méthyl-parathion MP (98,5 % fourni par Info Cluzeau) a la structure suivante :



La solubilité dans l'eau  $S_{\text{eau}}$  (25 °C), la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) dans le domaine UV et la concentration initiale utilisée  $C_0$  sont respectivement de 60 mg.L<sup>-1</sup>, 275 nm et 5 mgL<sup>-1</sup>;  $\log P_{\text{exp}} = 2,86$  et  $\text{Clog}P_{\text{calc.}} = 2,79$ .

#### (4) Rose sulfacide (RSA)

Beaucoup de colorants utilisés dans l'industrie textile peuvent être toxiques vis-à-vis de l'homme et entraîne ainsi des effluents nuisibles à l'environnement. Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Le rose sulfacide (RSA) utilisé, fourni par une entreprise textile algérienne, est un colorant anionique acide et utilisé surtout dans la coloration des textiles. Ses propriétés sont regroupées dans le Tableau VI et sa structure chimique est la suivante:

Formule:  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{NaO}_7\text{S}_2$

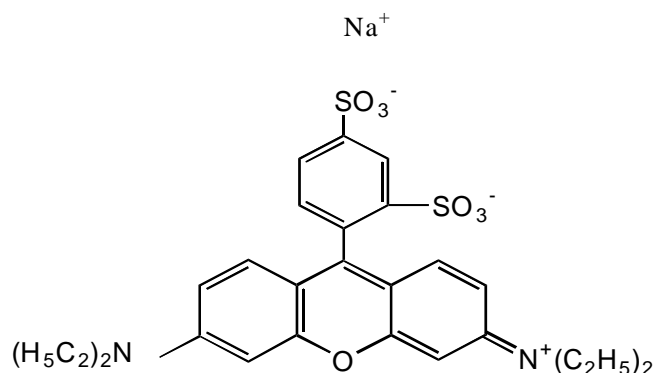


Tableau VI: Caractéristiques du colorant rose sulfacide.

Produit	Symbole	Marque	$S_{\text{eau}}$ ( $g.L^{-1}$ )	pKa	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$C_o$ ( $mg.L^{-1}$ )	CI	CAS
Rose sulfacide	RSA	Ciba Geigy	5	6,9	513	238	45100	3520-42-1

CAS : Chemical Abstract Service

CI : Color Index

### (5) Acides humiques (AH)

Les substances humiques (SH) représentent la majeure partie du carbone organique globalement distribué dans les environnements aquatiques et terrestres. Elles sont formées par des réactions de polycondensations au cours de la décomposition des résidus végétaux et animaux et par des transformations microbiologiques des biomolécules provenant de ces matériaux. En général, ces substances sont des mélanges très complexes dont la composition est fortement influencée par les processus d'humification. Selon leur solubilité dans l'eau, les SH sont classées en trois fractions distinctes (Thurman et Malcolm, 1981; Malcolm R.L., 1989; Martin-Mousset *et al.*, 1997) :

- Acides Fulviques (AF) : fraction soluble dans toute la gamme du pH,
- Acides Humiques (AH) : fraction soluble en milieu alcalin et insoluble en milieu acide (pH < 2,0),
- Humine (H) : fraction insoluble quel que soit le pH du milieu.

Dans notre cas, les acides humiques AH utilisés, de solubilité dans l'eau  $S_{\text{eau}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$  et de longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ , ont été obtenus après purification des AH commerciaux Aldrich selon le protocole préconisé par l'IHSS (Martin-Mousset *et al.*, 1997). Les sels ont été éliminés par purification sur résine Amberlite XAD-7.

Une solution mère de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  dans l'eau MilliQ est conservée à  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière.

## (6) Influence des AH sur l'adsorption du PCP

La littérature scientifique ne nous offre pas de publications concernant l'adsorption compétitive des solutés organiques en mélange sur argiles pontées organophiles contrairement aux charbons actifs où de nombreux travaux sont publiés.

Afin de mettre en évidence la modification de la sélectivité d'un charbon actif, Dusart *et al.* (1985) a décrit le comportement d'un mélange de tensioactifs anioniques et non ioniques.

Yaccoubi *et al.* (1991) ont étudié l'influence de certains alcools aliphatiques linéaires sur l'adsorption d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (DSS) sur CA. Ils ont montré que la présence d'alcools aliphatiques linéaires induit une inhibition de l'adsorption de ce tensioactif surtout si la longueur de la chaîne carbonée est importante.

De leur côté, Pirbazari et Weber (1984) montrent qu'au cours du traitement d'une eau de surface, l'adsorption des composés tels que le PCB et la dieldrine est perturbée par la présence des substances humiques. Pour sa part, Leclerc (1995) a montré qu'il y a inhibition de l'adsorption de l'atrazine en présence d'un tensioactif anionique (le dodécyl sulfate de sodium ou DSS). Récemment, Raveau (2000) a confirmé qu'un préchargement de matière organique influence considérablement les qualités adsorbantes d'un charbon actif vis-à-vis de certains herbicides (diuron et atrazine).

Dans cette partie de notre travail, nous avons jugé utile d'étudier certains paramètres notamment le rapport molaire PCP/AH. Celui-ci est choisi variable de 0 à 12 afin d'examiner la compétition entre ces deux solutés pour l'ensemble des matrices adsorbantes que nous avons préparé.

## 2. Préparation des solutions

Les solutions de tous les micropolluants organiques utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres.

Etant donné le nombre important de mesures à faire sur les trois matrices adsorbantes COIM et en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence du pH sur l'adsorption, les solutions-mères de tous les produits testés sont préparées en grande quantité et elles sont renouvelées tous les mois.

L'eau MilliQ ultrapure utilisée provient d'un système Millipore MilliQ. Ses principales caractéristiques sont un pH  $\sim 5.5$ , une résistivité de  $18,2 \text{ M}\Omega$  et une teneur en carbone organique total (COT) inférieure à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les caractéristiques physico-chimiques de tous ces composés organiques ont été présentées dans des Tableaux et Figures correspondants pendant leur présentation.

### 3. Méthodes de dosage.

#### a) Spectroscopie UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Agilent modèle 8543 piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

#### b) Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Pour les pesticides (diuron, ses sous produits de dégradation et le méthylparathion), les dosages sont réalisés avec une chaîne chromatographique constituée d'une pompe Hitachi 655A-12, d'un passeur automatique Gilson 234 autoinjecteur muni d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{L}$ , d'une colonne RP18 (25 cm, à billes sphériques de diamètre 5  $\mu\text{m}$  en silice greffée octadécyle), d'un intégrateur Hitachi D-2000 et d'un détecteur UV Hitachi L-4000 (calé sur le maximum d'absorption UV du composé utilisé).

La phase éluante Méthanol/Eau (80/20 en volume) est préalablement filtrée et dégazée avant l'utilisation. Le débit de la pompe est fixé à 0,5 ml.mn<sup>-1</sup>.

Des droites d'étalonnage sont obtenues réalisées pour chacun des pesticides avec des solutions étalons. Les équations Surface = f (Concentration) permettent ensuite de remonter à des concentrations inconnues.

### 4. Etalonnage des solutions

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV après séparation par HPLC pour les pesticides. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer.

## 5. Protocoles expérimentaux

### a) Cinétique d'adsorption

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

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le pentachlorophénol) depuis sa mise en contact jusqu'à 24 heures d'agitation. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant COIM et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles que nous avons utilisées antérieurement sur plusieurs phénols substitués (Bouras *et al.*, 1999a). Nous nous sommes limités à examiner uniquement la cinétique d'adsorption du PCP comme molécule modèle. Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$ .

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes  $C = f(t)$  ou  $(C_0 - C)/C_0 = f(t)$  montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout de 6 heures de contact et confirment nos résultats précédents (Bouras *et al.*, 1999a).

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.

### b) Isothermes d'adsorption

L'adsorption de chacune des molécules organiques étudiées est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre sombre de 250 mL. Nous introduisons des masses ( $m$ ) d'adsorbant, variant de 0 à 100 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume (100 mL) de solution micropolluante de concentration constante. Ces flacons fermés sont placés sur une table d'agitation (modèle Ikalabortechnic) avec une oscillation horizontale régulée de 180 à 200 coups par minute ( $\text{cps.mn}^{-1}$ ) pendant un temps de contact moyen de 24 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, le contenu du flacon



est centrifugé puis filtré et les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions soit par UV-VIS soit par HPLC aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons.

Pour l'ensemble des essais, les analyses sont doublées et pour chaque paramètre des tubes témoins sans adsorbat ont servi de références.

Pour chaque micropolluant, nous adopterons la même méthode qui consiste à présenter d'abord des isothermes d'adsorption correspondantes suivies par une interprétation des résultats. Une discussion générale est présentée à la fin du chapitre où nous essayerons également de mettre en relief le mécanisme des interactions adsorbants-adsorbats en s'appuyant sur les différents résultats obtenus dans la partie "Caractérisation".

### **c) Influence du pH**

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. L'étude de l'adsorption des différents solutés sur les matrices COIM est effectuée, selon les cas pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 6. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (Prolabo Normapur) ou de l'acide chlorhydrique (Prolabo) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

L'effet de ce paramètre est examiné sur tous les solutés utilisés et sur les trois COIM. Le pH intermédiaire est obtenu sans ajout de soude ou d'acide, il correspond au pH de la solution (eau MilliQ + composé organique).

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée. Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide et neutre.

### **d) Calcul des quantités adsorbées.**

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en  $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m$$

où les paramètres suivants représentent:

Q : Quantité de polluant par unité de masse de COIM (en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ou  $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_r$  : Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$ )

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q = f(C_r)$$

## 6. Modélisation de l'adsorption

### a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide COIM. Elle se présente sous la forme

$$Q = K_F \cdot C_r^{1/n}$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log Q = \log K_F + 1/n \log C_r$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ . L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $Q_mF$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### b) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \cdot [K \cdot C_r / (1 + K \cdot C_r)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot C_r$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q$  tend vers  $Q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/Q = [(1/Q_m \cdot K) \cdot (1/C_r) + (1/Q_m)]$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$  ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $Q_m$  et  $K$ .



## *Résultats et discussions*

---



# RESULTATS ET DISCUSSIONS

## D. RESULTATS DE CARACTERISATION

### 1. Solutions pontantes

Du point de vue synthèse, il est à signaler que toutes les solutions à la fin de la préparation doivent être limpides et dépourvues de toutes particules solides afin de vérifier que l'on a évité la formation des précipités d'hydroxydes.

Pour toutes ces raisons, nous avons pris en considération les valeurs des concentrations finales des solutions pontantes qui sont déjà optimisées et qui sont de l'ordre de 0,1 ; 0,2 et 0,82 M respectivement pour les solutions PCBA, PCBF et PCBT. Certaines conditions préparatoires notamment le débit du dosage, la façon d'introduire la base (ou l'acide) et surtout l'agitation du mélange, ont été optimisées.

Les différentes et nombreuses expériences réalisées dans ce sens, nous ont permis, en s'appuyant sur les différentes théories et travaux publiés jusqu'ici, de mettre en relation la formation de ces précipités solides avec les rapports OH/Me (ou H/Me). En effet, les ions  $Me^{n+}$  présents initialement dans la solution de sel métallique sont polarisants et possèdent, de ce fait, de fortes charges nettes positives. Les ions  $OH^-$  (ou  $H^+$  dans le cas du titane) additionnés se partagent entre les ions  $Me^{n+}$  présents dans la solution et donnent par la suite des espèces polycationiques de tailles et de basicité (ou d'acidité dans le cas du titane) élevées.

#### a) PCBA

Nous reproduisons sur la Figure 4 les spectres RMN  $^{27}Al$  de trois solutions pontantes PCBA âgées de neuf jours et de rapports molaires égaux à 1,3 ; 1,8 et 2, respectivement.

Ces spectres présentent deux pics, l'un à 0 ppm et l'autre à 62,8 ppm :

- le premier signal est attribué aux différents aluminium qui existent en coordination octaédrique similaire à celui de la référence  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , qui existe dans la solution sous forme monomérique et dimérique de type :  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ,  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , ...,  $[Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}]^{(6-x)+}$

- Les raies situées à 62,8 ppm sont attribuées à l'aluminium en coordination tétraédrique  $\text{AlO}_4$  localisé au centre du polymère sphérique  $(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  qui a été identifié pour la première fois par Johansson *et al.* (1960), confirmé par Akitt *et al.* (1972) et récemment par Bottero *et al.* (1980) et par Khalaf *et al.* (1997).

Aussi, il est possible à partir des surfaces des pics de calculer les quantités d'aluminium présentes dans la solution PCBA sous forme mono, di et polymériques.

Du point de vue structure (Figure 5), cette espèce est constituée par :

- un cœur ou "nucléus" en environnement symétrique comprenant un atome Al en coordination tétraédrique situé dans le centre de la structure sphérique du polymère.
- une "couverture" constituée de 12 atomes Al en coordination octaédrique dans un environnement dissymétrique.

Certaines études effectuées par Bottero *et al.* (1980), Fu *et al.* (1991) et Jolivet (1994) ont montré que ce complexe a un rayon ionique de 5,4 Å à l'état non hydraté et 12,5 Å à l'état hydraté. Nous confirmerons plus loin (paragraphe sur la caractérisation par DRX des matrices montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ) la taille de ce polycation qui correspond exactement aux espacements basaux des matrices montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ .

### b) PCBF

Les différentes caractéristiques de la solution pontante PCBF préparée sont données dans le Tableau VII.

Tableau VII: Caractéristiques de la solution pontante PCBF

		r = OH/Fe			
Solution	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,5	1	1,5	2
Couleur	Jaune	Jaune-orange	Orange	Brun	Très brun
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	810	877	877	880	890
pH	-	1,3	1,6	1,8	1,9



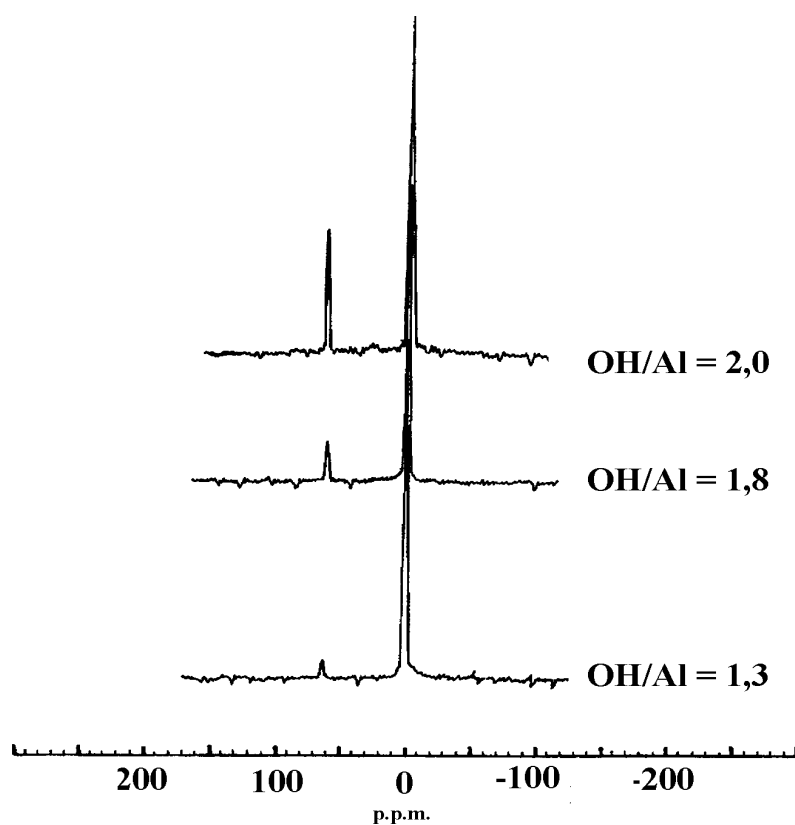


Figure 3: Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des solutions PCBA de différents rapports molaires  $\text{OH}/\text{Al}$  et âgées de 9 jours (Khalaf et al., 1997).

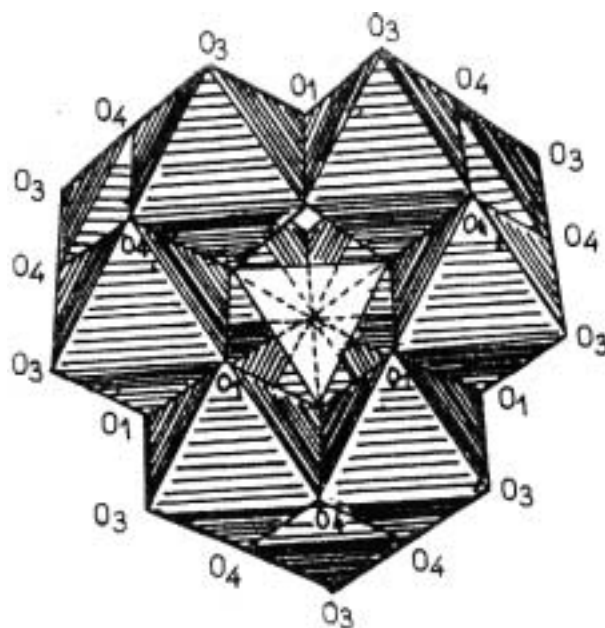


Figure 4: Structure du polycation  $(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  (Bottero et al., 1980 ; Jolivet, 1994)

### c) PCBT

Nous avons suivi et contrôlé quotidiennement toutes les solutions pontantes préparées. L'examen de l'évolution de la couleur (du jaune-orange vers le blanc trouble) et de l'apparition du précipité d'oxyde de titane, en fonction du vieillissement (de 0 à 50 jours), indiquent que le temps de maturation de la solution pontante joue un grand rôle dans la formation et la dégradation des espèces polycationiques de titane.

Nous présenterons plus loin, dans la partie caractérisation de la matrice montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> par DRX, les informations relatives à la taille de ces polycations.

## 2. Argiles pontées

### a) Diffraction des rayons X (DRX)

#### (1) Bentonite purifiée

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) présentés sur la Figure 5 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,...).

L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à  $2\theta = 26,8$
- une intensification de certaines raies localisées à  $2\theta=5,7$  et  $29^\circ$
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers  $2\theta = 15$  et  $17^\circ$

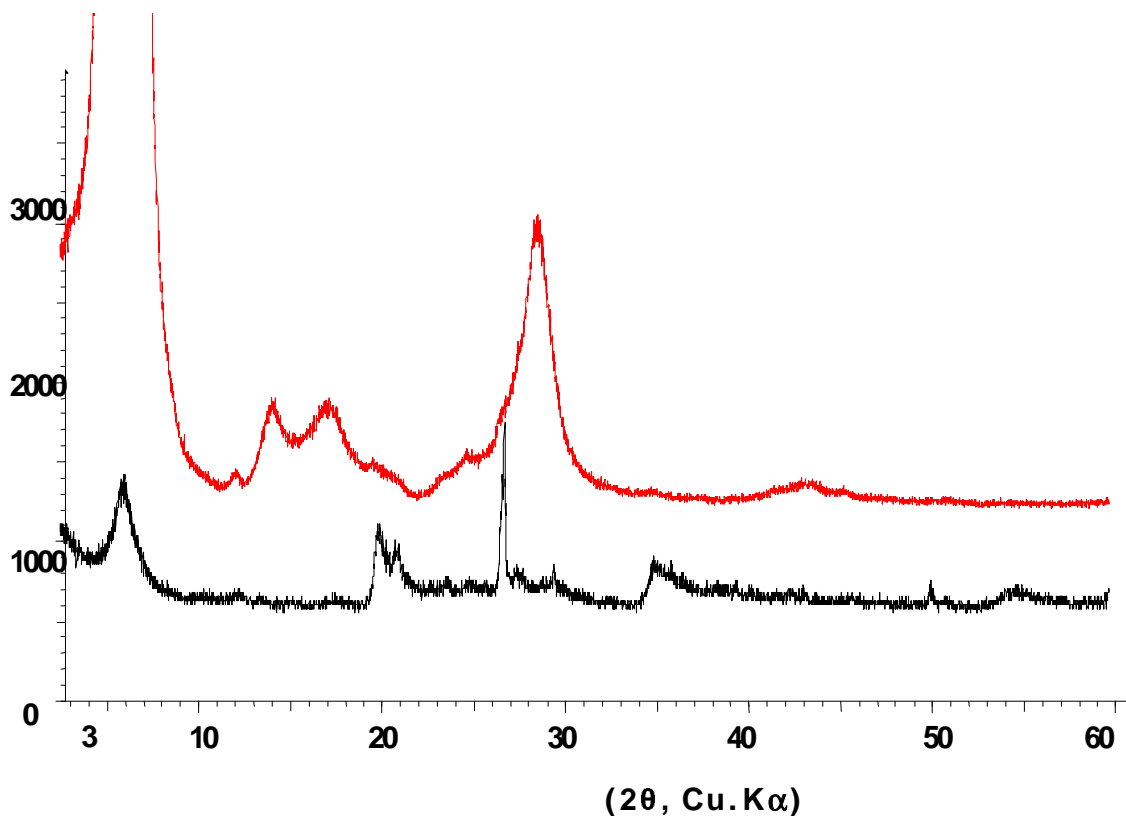


Figure 5: Diffractogrammes des échantillons précurseurs (A) : montm-Na, (B) : bentonite naturelle.

## (2) Complexes CIM ou argiles pontées

L'étude du pontage de la bentonite par de gros polycations métalliques nous a conduit à préparer trois argiles pontées ayant des caractéristiques très variées. La bentonite homoionique sodique purifiée (montm-Na) et les solutions pontantes synthétisées ont été utilisées comme matières de base pour préparer ces argiles pontées. Les complexes montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$  ont été préparés selon les conditions déjà optimisées dans nos travaux antérieurs (Bouras, 1992; Khalaf *et al.*, 1997).

Nous nous limiterons à présenter uniquement, dans la Figure 6, les raies  $d_{(001)}$  des différentes argiles pontées préparées selon les conditions citées ci-dessous :

Ces paramètres sont:

- rapport molaire OH/Al = 1,8
- rapport Al/montm-Na = 4 mmoles/g,
- temps de vieillissement des solutions PCBA = 48 heures
- concentration de la suspension montm-Na : 0,1 à 0,5 %

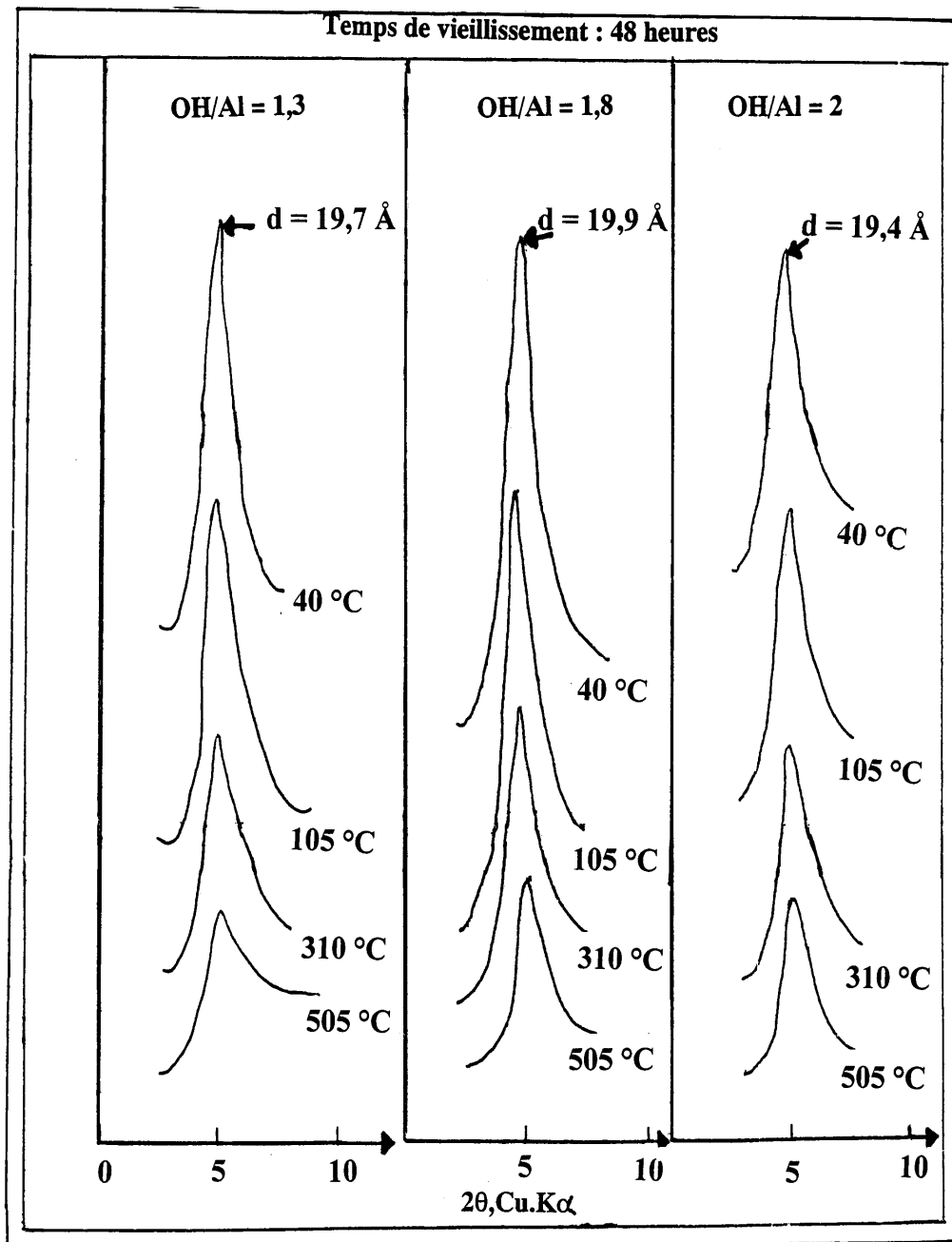


Figure 6: Raies  $d_{(001)}$  des diffractogrammes des différents argiles pontées à l'aluminium (Khalaf et al., 1997).

L'examen de ces raies montre à la fois des élargissements interfoliaires jusqu'aux environs de 20 Å ainsi qu'une stabilité thermique remarquable pour des températures allant jusqu'à 505°C quelque soit le rapport molaire OH/Al utilisé.

Pour les polycations  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  et  $\text{Ti}_x\text{H}_y$ , nous nous sommes proposés d'examiner l'influence d'un certain nombre de paramètres, présentés précédemment dans Tableau IV, qui nous paraissent

importants dans la synthèse des matrices montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> et montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec de grandes distances basales et des surfaces spécifiques élevées. Ainsi, nous avons effectué plusieurs essais de pontage en étudiant initialement l'influence du rapport molaire OH/Fe (ou H<sup>+</sup>/Ti) du temps de maturation de la solution pontante et surtout du rapport Fe/montm-Na (ou Ti/montm-Na) sur l'évolution de la distance basale des CIM.

Les Figure 7 A et B) montrent les raies d<sub>(001)</sub> des diffractogrammes des différents CIM préparés. Les différentes valeurs de la distance basale d<sub>(001)</sub> de tous les échantillons préparés sont regroupés plus loin dans le Tableau IX p 79.

Les échantillons que nous avons traités séparément par les deux solutions PCBF ou PCBT donnent effectivement des élargissements interlamellaires très importants (un fort déplacement de la raie d<sub>(001)</sub> vers les faibles valeurs de l'angle de Bragg 2θ). Nous notons en moyenne des équidistances de l'ordre de 12 à 16 Å et de 16 à 17 Å respectivement pour les matrices montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> et montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec les conditions suivantes :

- rapport OH/Fe = 2 et H<sup>+</sup>/Ti = 1,2
- concentration finale [PCBF]<sub>f</sub> = 0,2 M et [PCBT]<sub>f</sub> = 0,82 M
- vieillissement: 10 jours (PCBF) et 3H (PCBT)
- rapport Me/montm-Na : 5 mmol/g (Fe) et 40 mmol/g (Ti)

Il est à signaler néanmoins que dans le cas de la matrice montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, nous obtenons deux catégories de pics. En effet, les échantillons préparés présentent, soit un massif qui montre une intercalation par des espèces de différentes dimensions, soit une raie de faible distance réticulaire qui correspond à une intercalation par des espèces dont la dimension est voisine de 4,5 Å ou le gonflement d'argile par des molécules d'eau pour les faibles rapport Ti/montm-Na.

Nous observons également une autre raie plus ou moins intense située à 26,7 Å attribuée à des espèces du titane dont la dimension est de l'ordre de 17 Å.

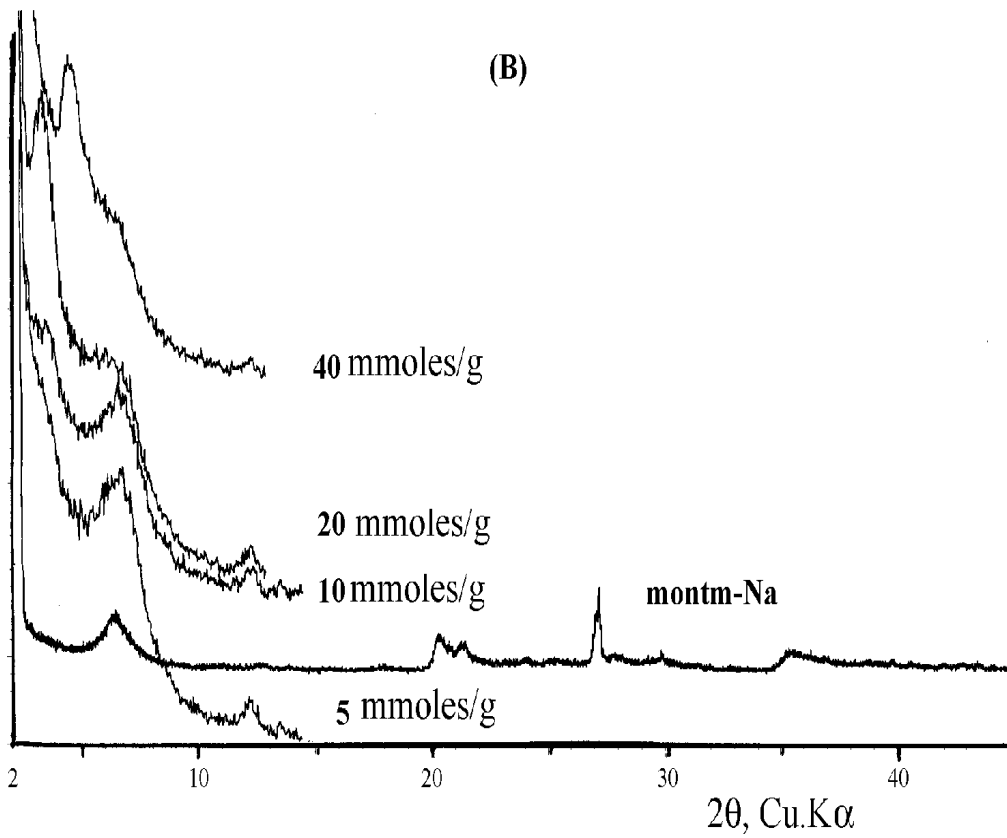
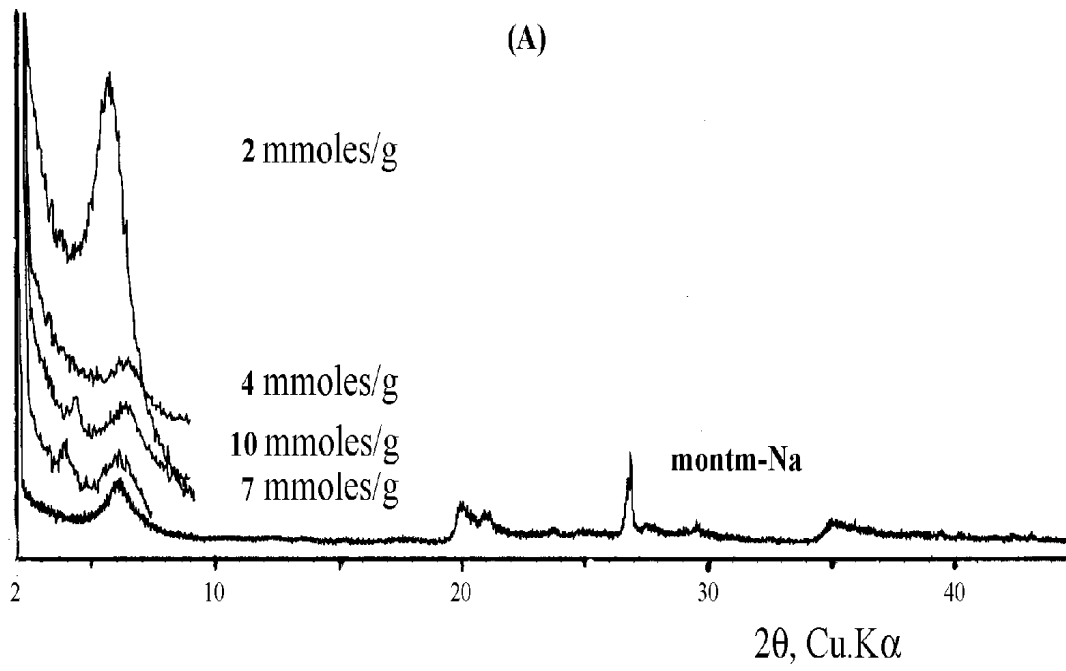


Figure 7: Raies  $d_{(001)}$  montrant les différentes valeurs de la distance basale en fonction des conditions utilisées a: montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ , b: montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$ .

En effet, lorsque les solutions PCBA et PCBF sont jeunes, elles pourraient être dans un état métastable et dans ces conditions les polycations intercalés qui n'ont pas eu le temps nécessaire pour se construire donnent des valeurs de  $d_{(001)}$  faibles dues essentiellement à l'insertion des monomères et dimères, contrairement à la solution PCBT où les polycations se forment dès les premières heures.

Par contre, les argiles pontées par des solutions vieilles (48 h pour PCBA et 10 jours pour PCBF), montrent clairement de grandes équidistances entre 20 et 27 Å, selon la nature du pilier, confirmant, la réalité de la formation des espèces polycationiques dans ces solutions pontantes.

Du point de vue mécanisme, nous expliquons ce phénomène de la manière suivante. L'intercalation de gros piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile est réalisée grâce à leur adsorption par échange cationique vis-à-vis de l'argile purifiée (montm-Na) pour laquelle elle manifeste le maximum de sélectivité. Il semble en effet que seuls les polycations  $Al_x(OH)_y$  dont la taille est identifiée par DRX (Khalaf *et al.*, 1997) sont susceptibles de fournir des expansions de l'ordre de 20 Å. Pour les polycations  $Fe_x(OH)_y$  et  $Ti_xH_y$  dont les structures sont encore non identifiées et mal connues aujourd'hui, nous avons pu avoir des renseignements sur leurs tailles, à travers seulement l'analyse par DRX des argiles pontées correspondantes : soit respectivement 12 à 16 Å pour Fe(III) et de 16 à 17 Å pour Ti(IV).

### (3) Influence du rapport Me/montm-Na

Lorsque ce rapport est faible, les espacements basaux le sont aussi. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

En traitant la suspension montm-Na par la solution pontante en excès, tous les ions  $Na^+$  facilement échangeables sont remplacés complètement par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution pontante de concentration plus faible, les sites d'échange ne sont que partiellement occupés par les polycations et l'espace interfoliaire est donc hétérogène.

Dans ce cas où la quantité des polycations est insuffisante, la montm-Na n'adsorbe que ce qui lui est offert comme polycations métalliques. Le reste des sites interlamellaires demeure occupé par les ions  $Na^+$ .

## b) ATD/ATG

Les Figures 8 et 10 représentent les courbes ATD/TG des différents échantillons étudiés. Les courbes ATD de toutes les matrices CIM (Figures 8 A) montrent globalement des allures similaires. Ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées. En effet, les thermogrammes des trois argiles pontées utilisées présentent en général trois effets: deux de nature endothermique aux environs de 130 °C et 520 °C et un de nature exothermique situé aux alentours de 920 °C.

- Le premier pic endothermique localisé vers 130 °C, plus intense et bien visible dans tous les échantillons, traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation) et montre encore une fois le caractère hydrophile de ces matériaux en parfait accord avec les résultats de DRX et de la spectroscopie IRTF.

- Les pics endothermiques d'intensités plus faibles qui s'étendent en général de 490 à 700 °C correspondent à la déshydroxylation, à la fois, des piliers métalliques interfoliaires et des feuillets de la montmorillonite.

- Les pics exothermiques intenses localisés, en général, dans l'intervalle 200 à 400 °C (Figures 8 B) traduisent la destruction des molécules tensioactives CTAB (bien visibles dans tous les échantillons COIM). Ils montrent réellement la co-adsorption des molécules tensioactives dans les argiles pontées.

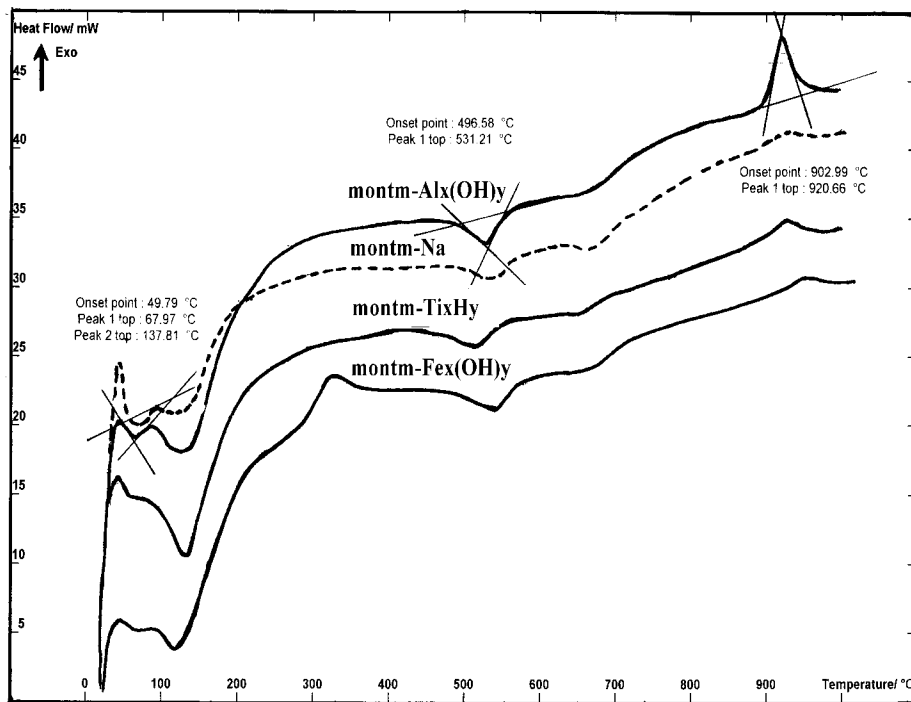
- Les accidents de faible intensité relatifs à la déshydroxylation des feuillets sont localisés aux alentours de 600 °C.

- Le pic de nature exothermique situé aux alentours de 920 °C (bien visible dans tous les échantillons) est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau silicaté. Il confirme, une fois de plus, la stabilité thermique de ces matériaux silicatés et suggère leur éventuelle utilisation dans la catalyse et l'adsorption même à des températures très élevées.

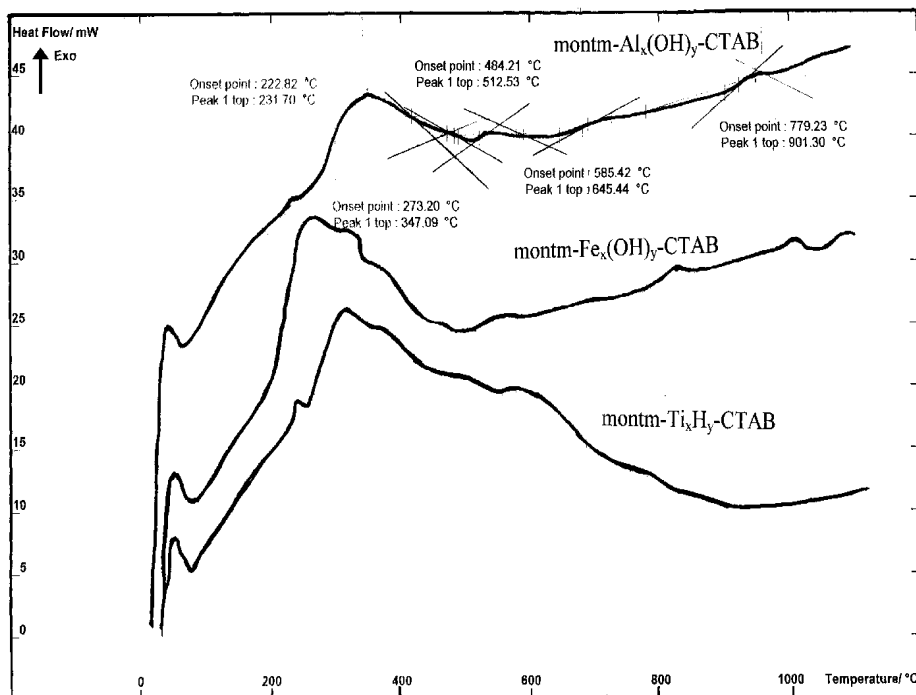
Toutefois, nous constatons, dans le cas du complexe montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ , un accident exothermique vers 300 °C qui est du probablement à une recristallisation de l'oxyde de fer qui pourrait coexister avec l'argile pontée.



(A)



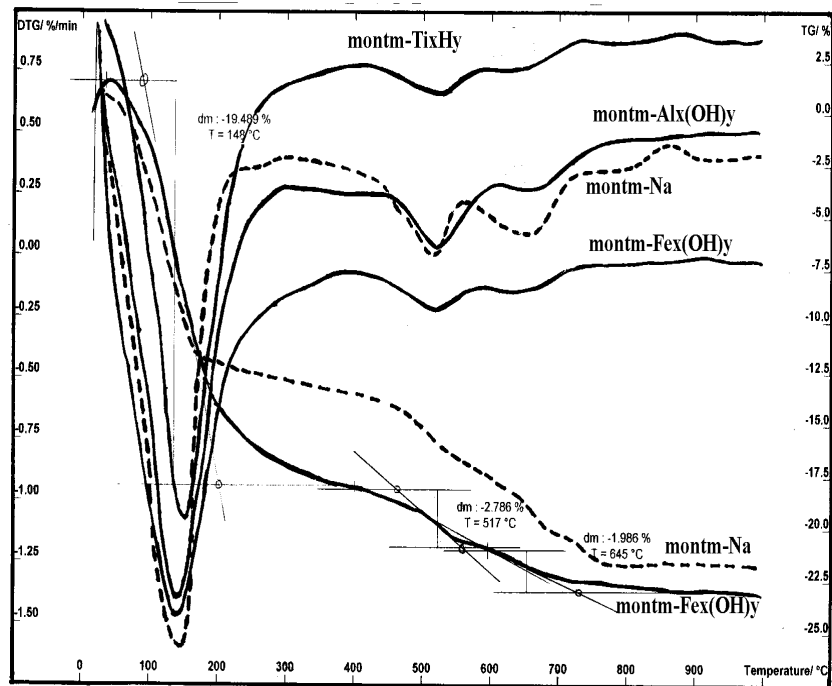
(B)



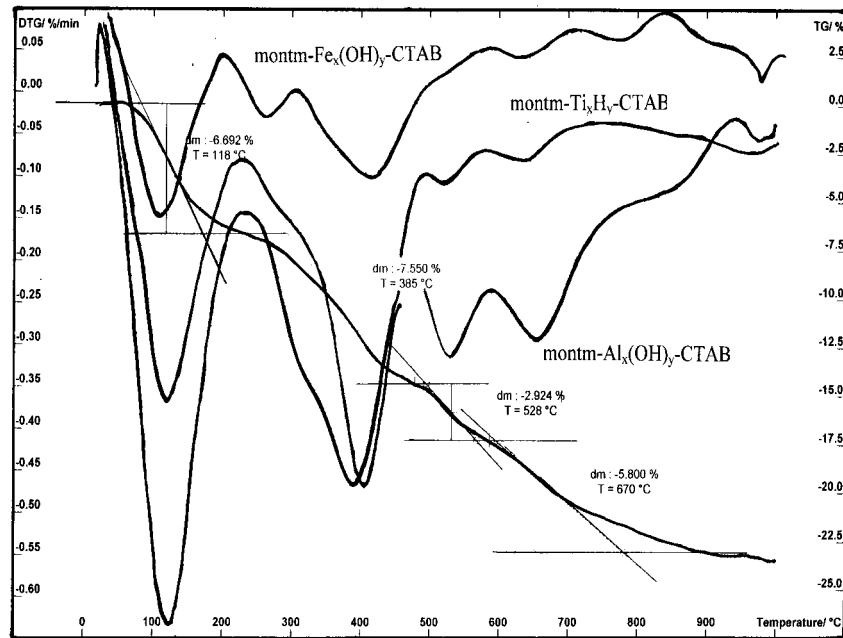
Figures 8 : Courbes ATD des différentes montmorillonites pontées préparées

(A) : CIM, (B) : COIM.

(A)



(B)



Figures 9: Courbes thermogravimétriques dérivées des montmorillonites pontées préparées

(A) : CIM (B): COIM.

Les différents résultats d'analyse thermogravimétriques (ATG) des différentes montmorillonites pontées sont représentés par les courbes sur la Figures 9.

Le profil des courbes thermogravimétriques dérivées ATG est identique à ceux obtenus sur de nombreux autres minéraux argileux. Il montre des pertes de masse localisées entre 100 et 200 °C, 200 et 400 °C, 400 et 500 °C et vers 650 °C.

- La première perte de masse observée, plus importante dans les échantillons CIM, correspond, en général, au départ de l'eau libre d'hydratation à partir de 100 °C..

- Les matériaux CIOM montrent une autre perte de masse très importante vers, 300 °C, laquelle est attribuée à la destruction des molécules de CTAB et au départ du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

- Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation, à la fois, des polycations (400 à 500 °C) et des feuillets de la montmorillonite (600 à 700 °C).

Globalement, la calcination de ces trois argiles pontées conduit à une perte de masse d'environ 16 à 18 % à 500 °C et de l'ordre de 25 % à 900 °C, néanmoins, elle sauvegarde la structure intercalée avec un réarrangement structural du pilier et son entourage comme le montrent les résultats de DRX et ceux de BET présentés par la suite.

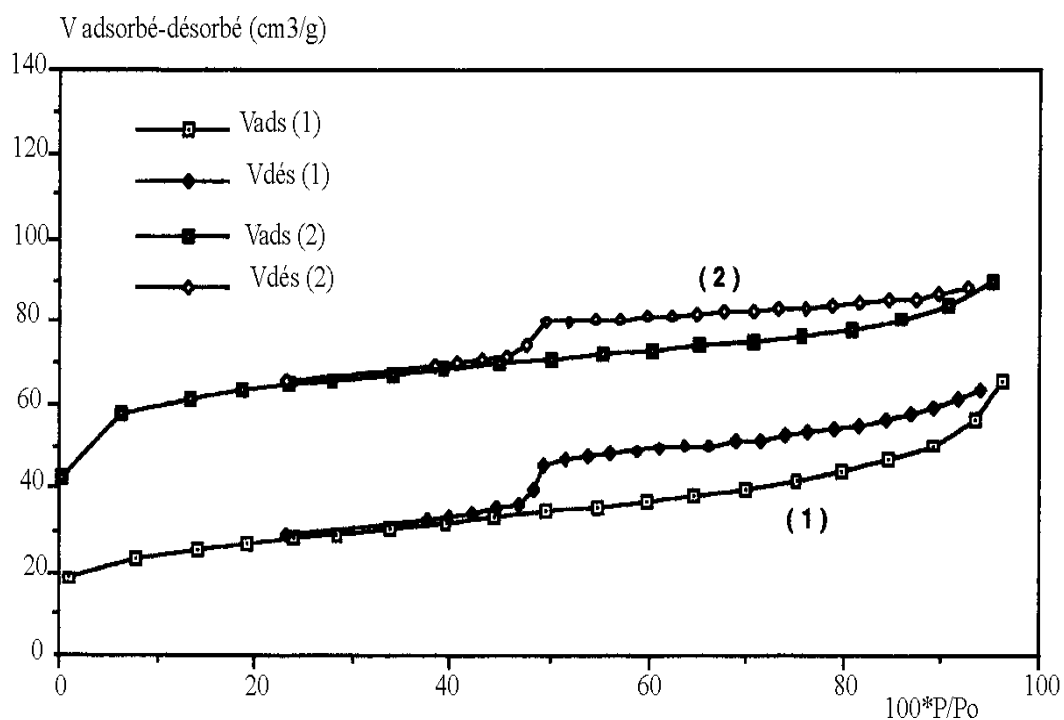
### c) Mesures texturales

#### (1) Complexes inorgano-montmorillonites:

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite sont confirmés, là aussi, par le grand développement du réseau microporeux et les grandes surfaces spécifiques. Sur la Figure 10, nous nous limiterons à présenter uniquement les isothermes d'adsorption-désorption du précurseur (montm-Na) et de la montmorillonite pontée aux polycations d'aluminium et calcinée à 505 °C. Des phénomènes similaires sont observés avec les montmorillonites à piliers de titane et de fer.

Les différentes matrices CIM présentent des surfaces BET allant de 200 jusqu'à 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, nettement supérieures à celle de l'argile initiale purifiée (montm-Na), indiquant, par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats de DRX obtenus.

(A)



(B)

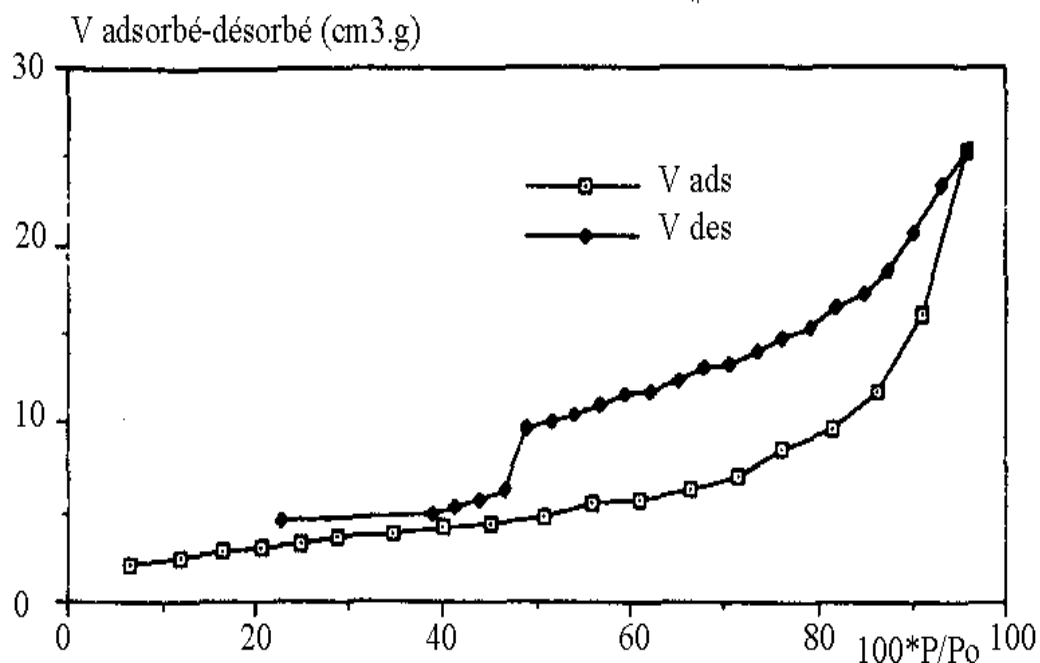


Figure 10 : Isothermes d'adsorption-désorption (A): (1) : montm-Na (2) : montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> calcinée à la température de 505 °C; (B): montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTAB

La stabilité thermique de ces matériaux microporeux est confirmée, une fois de plus, par les mesures texturales (Figure 10 et Tableau IX p. 80) puisque les surfaces BET sont encore supérieures à  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour toutes les montmorillonites pontées préparées.

Il semble d'une manière générale, au vu des résultats acquis, que l'essentiel de la surface soit dû essentiellement à des micropores dont le rayon est inférieur à  $20 \text{ \AA}$  (les sites sont très énergétiques puisque la constante C est toujours négative). Les résultats obtenus antérieurement sur les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote que nous avons obtenus dans le cas de l'argile pontée à l'aluminium (Khalaf *et al.*, 1997) ainsi que ceux relatifs aux argiles pontées au fer ou au titane (Bouras *et al.*, 2001 et 2002) ont montré que le phénomène d'hystérésis observé sur les isothermes type II des précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) est très faible voire négligeable dans les isothermes type I des argiles pontées. Ce phénomène peut s'expliquer par le processus de diminution de la condensation capillaire mettant en évidence la présence de pores parallèles cylindriques dans ces solides microporeux. Cette proposition a été déjà avancé, concernant une montmorillonite du Japon intercalée par des polycations d'aluminium, par Suzuki *et al.* (1988).

A ce stade, il est bon de signaler que les mêmes études effectuées antérieurement sur les argiles à piliers d'aluminium ont montré que ces solides microporeux soumis à des traitements thermiques (calcination à  $505 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sous différentes atmosphères (air, vide ou argon) conservent leur porosité puisque les surfaces spécifiques demeurent supérieures à  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . (Khalaf *et al.*, 1997).

D'autre part, il a été montré aussi que cette différence au niveau de la surface BET est attribuée seulement à la variation de la microporosité en parfait accord avec les résultats diffractométriques qui donnent des espacements basaux très importants et par conséquent la fixation d'une grande quantité de molécules  $\text{N}_2$ .

Enfin, nous constatons que cette adsorption ne varie que très peu avec la température et quelle que soit l'atmosphère de la calcination. Toutefois les spectres DRX montrent une légère diminution de la distance basale ainsi qu'une asymétrie et une atténuation de l'intensité de la raie principale (001). Ainsi, aux hautes températures ( $T > 505 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le pilier n'est affecté que par certaines modifications liées essentiellement à la déshydroxylation. Il semblerait, en effet, que le cœur du polycation ne subit apparemment pas de modifications structurales mais l'arrangement atomique dans la couverture métallique se transforme considérablement.

Selon Fripiat *et al.* (1971), cette modification évolue, dans le cas du polycation d'aluminium ( $\text{Al}_{13}$ ), le plus étudié, de façon comparable aux alumines hydratées en donnant naissance à des

structures type "spinelles" où tous les atomes Al se distribuent dans des cavités de coordination octaédrique et tétraédrique.

## (2) Complexes organo-inorgano-montmorillonites :

L'étude texturale des COIM montre des surfaces BET très faibles même par rapport à celles des précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na), Tableau IX p. 79.

Sur la base des résultats déjà obtenus, nous pouvons conclure que les argiles pontées se caractérisent par une microporosité importante et que la co-adsorption par des molécules tensioactives se fait d'une façon aléatoire sur les piliers d'oxyde métalliques  $Al_x(OH)_y$ ,  $Fe_x(OH)_y$  ou  $Ti_xH_y$ , entre les plans des feuillets de la montmorillonite; ceci conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote  $N_2$  dont le diamètre de Van der Waals est d'environ 4 Å.

Par ailleurs, nous constatons qu'aux hautes températures ( $T > 500^\circ C$ ), le pilier d'oxyde métallique (Al, Fe ou Ti) n'est affecté que par certaines modifications d'ordre structurale provoquées par la déshydratation et la déshydroxylation des polycations métalliques.

### d) Capacité d'échange cationique (CEC)

L'examen des résultats présentés dans le Tableau IX montre que les valeurs de la CEC de toutes les montmorillonites intercalées inorganiques sont très faibles par rapport à celle de la montmorillonite homoionique sodique montm-Na en parfait accord avec les résultats déjà obtenus par DRX et BET (Khalaf *et al.*, 1997; Bouras *et al.*, 1998). L'adsorption des polycations est pratiquement irréversible; ceci s'explique par le fait que les différents polycations trop volumineux sont très difficiles à déplacer par les cations  $NH_4^+$  lors du traitement des montmorillonites par l'acétate d'ammonium.

D'autre part, il n'y a pas une différence significative entre les valeurs de la CEC des trois argiles pontées préparées; ces faibles valeurs (10-15 meq/100g) sont dues en partie aux désorptions des monomères et dimères et probablement aussi aux éventuels ions  $Na^+$  qui pourraient coexister avec les polycations métalliques.

Cette observation appuie notre argument précédent qui, il faut le rappeler encore une fois, suggère l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire.

Il est important de souligner à ce stade que le traitement de la montm-Na par les solutions pontantes (PCBA, PCBF ou PCBT) fait apparaître, dans tous les cas, deux phénomènes bien distincts que nous décrivons de la manière suivante :

- phénomène 1 : un pontage interparticulaire par adsorption où les polycations parviennent jusqu'au contact de la particule qui, en se déstabilisant, s'agrège à d'autres colloïdes selon un mécanisme de floculation. En effet, les particules colloïdales de taille  $< 2 \mu\text{m}$  portent à leurs surfaces des charges négatives et induisent dans l'eau environnante un certain arrangement des ions selon la théorie de Stern. Il se forme ainsi des forces de répulsion de nature électrostatique entre les particules identiques, en plus des forces d'attraction de type Van der Waals qui sont prépondérantes pour de petites distances. La différence entre les deux forces constitue une barrière de potentiel. La coagulation, grâce aux polycations  $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ,  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  et  $\text{Ti}_x\text{H}_y$ , consiste à la compression de cette double couche qui fait baisser cette barrière.

- phénomène 2 : un pontage interfoliaire se traduisant par une bonne insertion des polycations et par conséquent un grand espacement basal et une surface spécifique bien développée

Pour toutes ces considérations, les complexes polycationiques doivent parvenir jusqu'à cet espace et ceci n'est réalisable qu'avec une agitation plus ou moins violente et une quantité suffisante de la solution pontante.

Du point de vue mécanisme, cette insertion des piliers est due à un échange cationique grâce à la capacité que possède l'argile montm-Na ( $\text{CEC} = 80 \text{ meq}/100\text{g}$ ) à remplacer tous ces cations de sodium interfoliaires facilement échangeables.

Des études effectuées par Plee *et al.* (1987) ont montré que le facteur décisif dans l'intercalation des polycations est conditionné par l'élimination des ions chlorures résiduels grâce à une série de dialyses effectuées sur deux types d'argiles smectitiques (montmorillonite et beidellite) après pontage à l'aluminium. Ils ont montré qu'au fur et à mesure que progresse la dialyse, la sélectivité joue en faveur des espèces polycationiques qui provoquent de grands espacements basaux.

#### e) Spectroscopie IRTF

Nous reproduisons par la Figure 11 (A et B) les spectres IRTF superposés des échantillons des différentes montmorillonites pontées étudiées, de l'argile "montm-Na" ainsi que celui du tensioactif CTAB.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit (Farmer, 1979 ; Salerno *et al.*, 2001):

### **Groupements OH :**

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- la bande située dans l'intervalle 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à 2 Al (3620).
- les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O sont caractérisées par la bande 3400  $\text{cm}^{-1}$
- la bande centrée vers 1630  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets.

### **Liaisons Si-O**

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

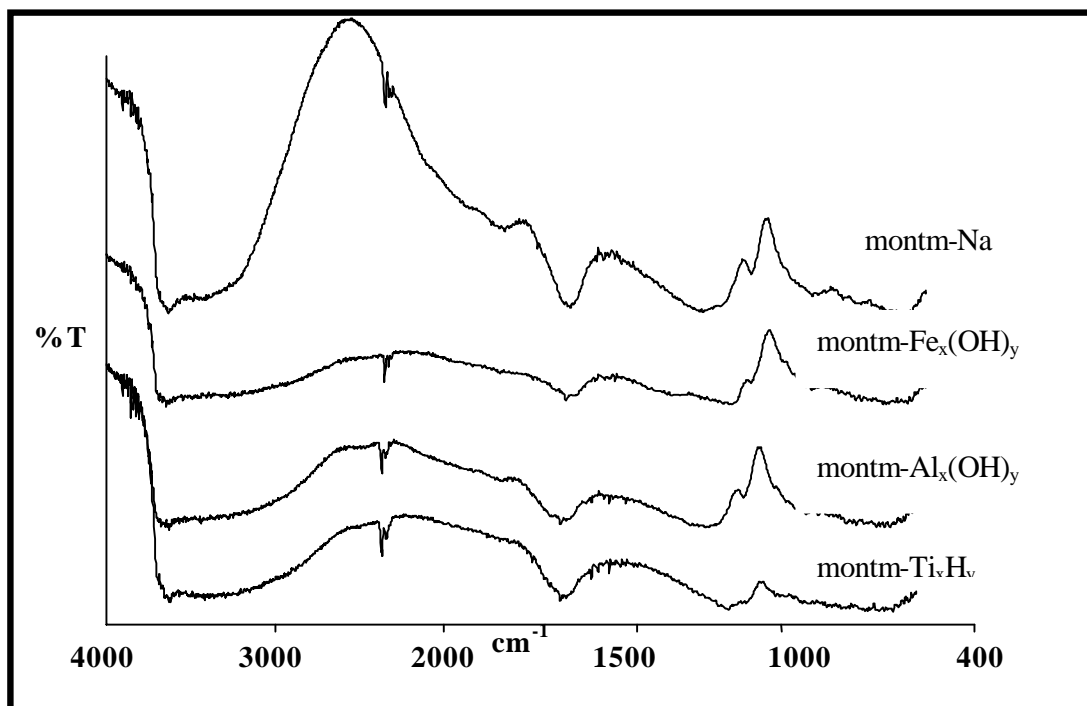
- la bande intense située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (montm-Na), elle est située vers 1030  $\text{cm}^{-1}$  entre 1115 et 1020  $\text{cm}^{-1}$
- les bandes situées à 525, 468 et 425  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl<sup>VI</sup>, SiOMg<sup>VI</sup> et Si-O-Fe.

### **Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)**

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530  $\text{cm}^{-1}$  et 560  $\text{cm}^{-1}$ .



(A)



(B)

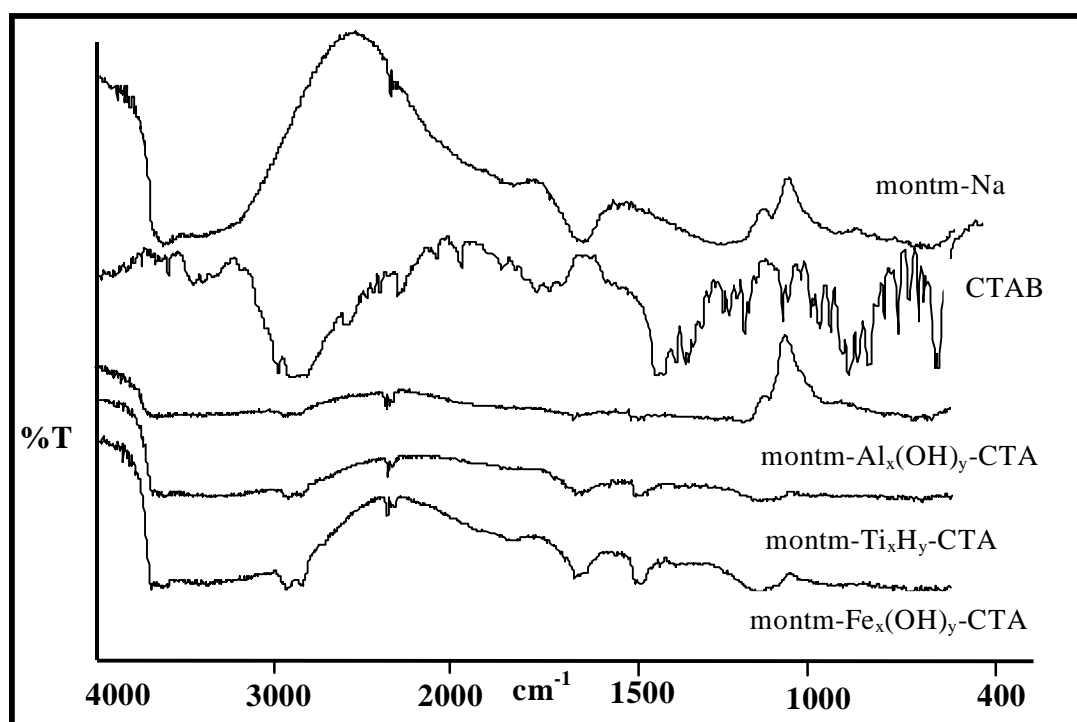


Figure 11: Spectres IRTF des différentes argiles modifiées préparées (A) : CIM, (B) : COIM.

Sur la Figure 11 (B), nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons COIM, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de CTAB dans les argiles pontées étudiées. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule (Williams et Fleming, 1966).

### **Vibrations de valence**

- la bande située vers  $2800\text{ cm}^{-1}$  (entre 2700 et 3150) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
- les vibrations de valence de la liaison C-H sont localisées à  $3100\text{ cm}^{-1}$
- la bande située vers  $2926\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$
- les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre  $910$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du CTAB seul (très intense pour les composés de type  $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$ , sont masquées, dans les complexes inorgano-montmorillonites, par des vibrations de déformation Al-OH ( $926\text{ cm}^{-1}$ ) de la montmorillonite

### **Vibrations de déformation**

- les bandes situées entre ( $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes  $\text{CH}_3$  situés à  $1480\text{ cm}^{-1}$ .
- les bandes caractéristiques des ammoniums quaternaires avec effet de masquage par les vibrations de déformation Al-OH ( $926\text{ cm}^{-1}$ ) sont localisées normalement vers  $920$  et  $726\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres IRTF de toutes les matrices COIM montrent une forte atténuation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant par là, le remplacement des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par celles de CTA. La présence de cette bande dans les matériaux COIM est due à l'existence des groupements OH dans les complexes polycationiques interfoliaires.

### **f) Zétamétrie et acidité de surface**

Des séries de mesures ont été effectuées sur des montmorillonites homoioniques (montm-Na) ou sur des argiles pontées.

Les mobilités électrophorétiques ont été déterminées sur des particules de granulométrie comprise entre 0,1 et 50  $\mu\text{m}$ . Pour les grains de taille supérieure, les particules décantent sous l'effet de la pesanteur dans la cellule de mesure de zétamétrie et la détermination du potentiel zêta devient alors impossible.

Chaque point  $\zeta = f(\text{pH})$  est la moyenne des résultats obtenus sur les mesures de la mobilité électrophorétique de 100 à 500 particules. L'écart type sur les mesures de potentiel zêta est compris entre  $\pm 5$  et  $\pm 8$  mV.

Pour plus d'informations, nous avons effectué une série de mesures de potentiel  $\zeta$  sur les suspensions des différentes matrices dans l'intervalle  $3 < \text{pH} < 9,7$ .

Les résultats expérimentaux de l'acidité de surface et du potentiel électrocinétique des différentes suspensions étudiées sont donnés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII: Potentiel zêta ( $\zeta \pm 5$  à 8 mV) en fonction du pH des différentes argiles pontées étudiées.

	Potentiel zêta (mV)				Diamètre moyen $\varnothing_m$ ( $\pm 0,1$ nm)	Acidité de surface
	pH = 3	pH = 3,4	pH = 6,5	pH = 9,7		
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$	20	18	6	14	11	Q > 0 (pH < 5) Q < 0 (pH > 5)
montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$	-1	-1	-16	+1	11	Q < 0 3,6 < pH < 4,5
montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$	-6	-6	-18	4	14	Q < 0 3,6 < pH < 4,6
montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ - CTA	42	n.d.	29	n.d.	12	n.d.
montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ - CTA	33	n.d.	22	n.d.	12	n.d.
montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$ -CTA	24	n.d.	14	n.d.	13	n.d.
montm-Na	Q > 0	Q > 0	Q > 0	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. non déterminé

A la vue de tous ces résultats, il semble que seuls les polycations  $Ti_xH_y$  et  $Fe_x(OH)_y$  confèrent aux montmorillonites pontées correspondantes des charges négatives, contrairement à l'argile initiale (montm-Na) qui possède une charge positive aux mêmes valeurs de pH. En effet, les valeurs du potentiel zêta des suspensions étudiées révèlent une grande différence de comportement entre les trois matrices CIM. L'argile pontée à l'aluminium montm- $Al_x(OH)_y$  présente un comportement qui se démarque des autres CIM puisque son potentiel  $\zeta$  est positif dans toute la gamme du pH étudié.

De façon générale, nous constatons une réduction du potentiel zêta  $\zeta$  avec l'augmentation du pH (3,4 à 6,5) dans l'eau MilliQ vers les valeurs les plus négatives de - 6 à - 18 mV et de -1 à -16 mV respectivement pour les matrices montm- $Ti_xH_y$  et montm- $Fe_x(OH)_y$ . On notera que dans les mêmes conditions opératoires et dans le même intervalle de pH, le potentiel  $\zeta$  de la matrice montm- $Al_xOH_y$ , demeure toujours positif mais diminue néanmoins de + 18 à + 6 mV.

L'effet du pH sur la variation du  $\zeta$  permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE) qui est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul. A travers les valeurs présentées dans ce tableau, nous pouvons estimer les valeurs de ce potentiel PIE des montmorillonites à piliers de fer et de titane directement à partir des courbes de régression polynomiales  $\zeta = f(\text{pH})$  (Figures non jointes) qui sont respectivement de 6,9 et 7,2. Il semble que le traitement des argiles par pontage déplace le PIE vers les pH les plus acides, ce qui est lié directement à la modification chimique des groupements à la surface de ces solides. Les argiles présentent, en effet, une charge négative à leur surface et ce pour des  $\text{pH} > \text{PIE}$ .

Les résultats expérimentaux de l'acidité de surface montrent, elles aussi, des charges négatives dans des domaines de pH compris entre 3,6 et 4,5 sauf pour l'argile pontée à l'aluminium où la charge est négative pour des  $\text{pH} > 5$ .

En ce qui concerne les complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM, les valeurs du potentiel zêta  $\zeta$  sont positives mais diminuent néanmoins lorsque le pH augmente. Il apparaît, à travers ces résultats, que la co-adsorption des montmorillonites intercalées par les molécules CTAB transforme complètement la charge de surface. La conséquence directe d'un tel traitement est que les particules des matrices COIM se caractérisent par des potentiels zêta  $\zeta$  positifs aux deux valeurs de pH (3 et 6) qui seront utilisées par la suite dans la partie adsorption.

### 3. Discussion générale

Au terme de cette partie relative à la caractérisation des différentes matrices argileuses, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus. Il a été montré, à travers les différents résultats de caractérisation, que les argiles intercalées aux polycations de Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) présentant des surfaces spécifiques et stabilités thermiques élevées peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation liées au pH ( $H^+/Ti$ ,  $OH/Fe$  ou  $OH/Al$ ), au temps de vieillissement et à la concentration finale de la solution pontante et surtout à la quantité de l'intercalaire dans la solution (Me/montm-Na).

Les résultats diffractométriques obtenus reproduits dans le Tableau IX ci-dessous, donnent des élargissements interlamellaires  $d_{(001)}$  très importants, compris entre 20 et 27 Å selon la nature du pilier métallique. Ces distances réticulaires ne décroissent que très peu, en fonction de la déshydratation et de la déshydroxylation des piliers métalliques qui se transforment, par la suite, en oxyde  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  ou  $TiO_2$ .

Les mesures texturales de ces trois matrices CIM montrent que le pontage de la montmorillonite par les polycations métalliques crée un réseau microporeux très important. Ceci entraîne, en effet, une ouverture de pores et une grande évolution de la surface spécifique S.S dépassant  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  même après calcination à température élevée.

Tableau IX: Résultats récapitulatifs de caractérisation des argiles pontées étudiées.

Echantillon	$d_{(001)}$ à 40°C (Å)	S.S. ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	CEC ( $\text{meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$ )	Pore (nm)
bentonite naturelle	14	54	65	n.d.
montm-Na	15	91	78	n.d.
montm- $Ti_xH_y$	26	280	10	< 21
montm- $Ti_xH_y$ -CTAB	16	n.d.	n.d.	r
montm- $Al_x(OH)_y$	20	229	14	< 21
montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB	22	12	n.d.	r
montm- $Fe_x(OH)_y$	26	270	12	< 21
montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB	17	10	n.d.	r

n.d : non déterminé; r : pore rempli

L'adsorption irréversible, par échange cationique, des polycations métalliques est confirmée à travers les résultats de la CEC obtenus sur chaque matrice CIM.

L'insertion des molécules (CTAB ou CTAC), responsables de la lipophilie des trois argiles pontées mixtes COIM, est confirmée à la fois par les mesures texturales (BET), l'analyse thermique et la spectroscopie IRTF. En effet, les complexes COIM préalablement dégazés à 160 °C donnent des surfaces spécifiques très faibles de l'ordre de 10-15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette grande réduction de S.S est due essentiellement à l'insertion désordonnée de grandes molécules CTA dans les espaces interfoliaires provoquant ainsi le remplissage des micropores par ces cations organiques.

L'analyse thermique (ATD/ATG), pour sa part, confirme la grande stabilité thermique des argiles pontées CIM. La calcination de ces nouveaux matériaux, à haute température, ne provoque que la déshydroxylation, à la fois, des piliers métalliques qui se transforment en grappes d'oxydes métalliques et celle des feuillets de la montmorillonite, en parfait accord avec les résultats de DRX et de BET. Pour les complexes COIM par contre, elle montre l'existence des molécules tensioactives dans les espaces interfoliaires des argiles pontées mixtes, à travers un large accident exothermique qui se situe entre 220-300 °C dû à la décomposition de ces espèces organiques.

La spectroscopie IRTF confirme, elle aussi, l'insertion des molécules du tensioactif (CTAB ou CTAC) dans ces matrices. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les solides COIM attribuées aux molécules du tensioactif cationique utilisé.

Il est bon de signaler à ce passage que certaines études antérieures ont montré que la majeure partie du tensioactif utilisé dans la co-adsorption s'adsorbe sous forme d'espèces neutres grâce aux liaisons Van der Waals qui s'établissent entre les chaînes alkyles et les piliers métalliques polycationiques (Wolfe *et al.*, 1985, Khalaf *et al.*, 1997).

Il semble, à travers les résultats de la zétamétrie et de l'acidité de surface, que l'intercalation de la montmorillonite par des polycations métalliques donne des argiles pontées avec de grandes acidités et que ces nouveaux matériaux peuvent trouver leur application dans le domaine de la catalyse. A la différence de la matrice montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, les montmorillonites à piliers de fer et de titane présentent des charges globales négatives.

En ce qui concerne les argiles pontées mixtes, tous les complexes COIM présentent, aux pH étudiés, un potentiel zêta positif à leur surface qui diminue néanmoins lorsque le pH augmente.

En définitive, les argiles pontées CIM et COIM mettent en évidence de très grandes disparités, que ce soit au niveau de la surface spécifique, stabilité thermique ou du potentiel zêta. Ces données permettent d'évaluer à la fois le comportement de ces matériaux CIM acides (destinés à la catalyse) et COIM en adsorption vis-à-vis de micropolluants organiques et de préciser certaines tendances qui sont à confirmer dans la partie suivante relative à l'adsorption.

## E. RESULTATS D'ADSORPTION

### 1. Pentachlorophénol

#### a) Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sur les trois matrices COIM seront données uniquement pour le PCP. Des résultats comparables ayant été obtenus avec les autres composés organiques étudiés ici.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes  $C = f(t)$  ou  $(C_0 - C)/C_0 = f(t)$  (Figure 12) montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 5 à 6 heures de contact.

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du PCP sur les COIM (Figure 12) permet de mettre en évidence deux zones:

- la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 90 % au bout de 6h.

- la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. On observe pour les conditions expérimentales choisies, que le PCP s'adsorbe de façon générale à plus de 90 % surtout pour les montmorillonites à piliers de titane et de fer.

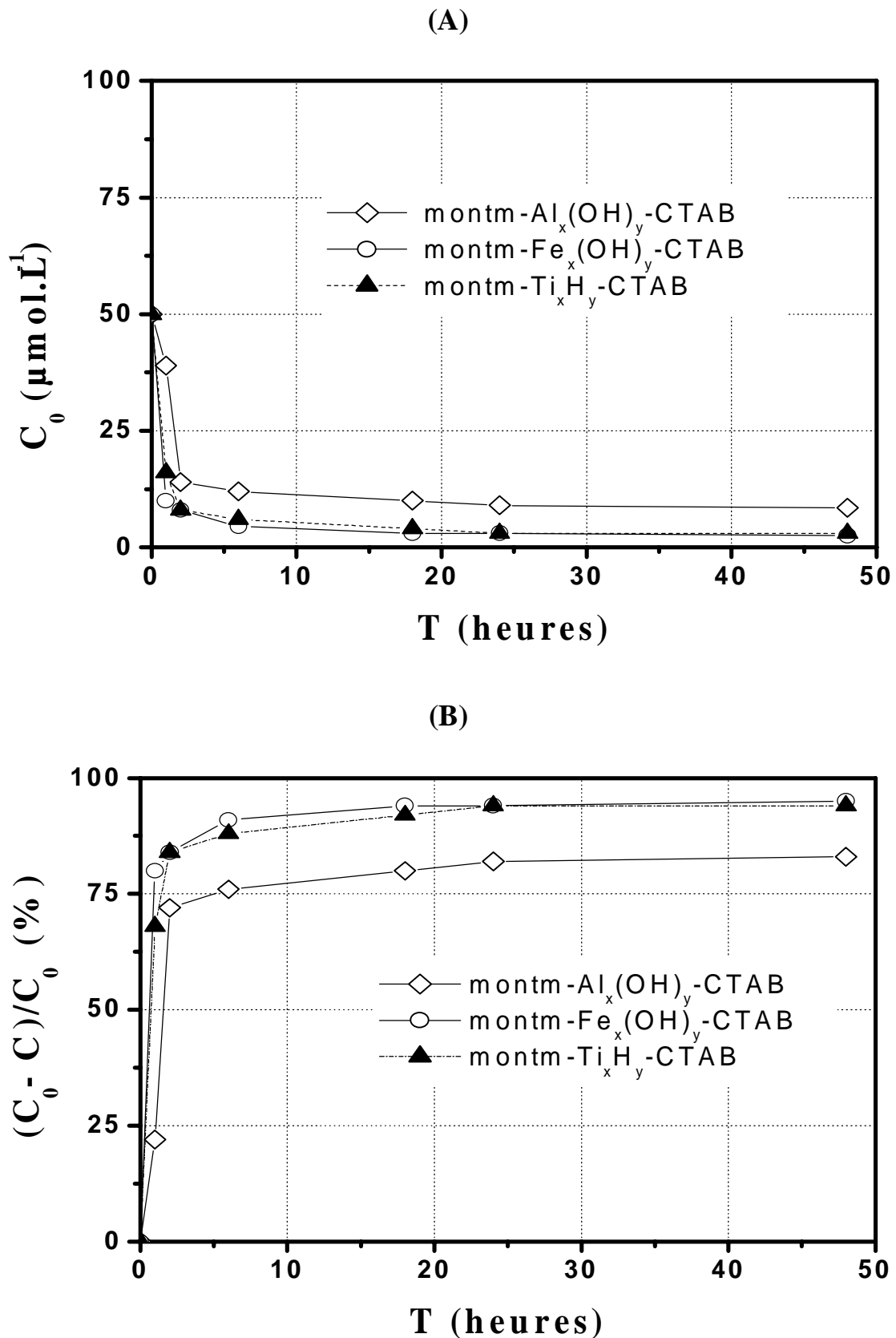


Figure 12: Cinétiques d'adsorption du PCP sur les matrices COIM préparées. (A): Evolution de la concentration en fonction du temps, (B): Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps



Des études antérieures que nous avons menées dans les mêmes conditions d'expérimentation sur l'adsorption d'autres produits phénoliques et sur un autre type d'argile pontée ont donné des résultats similaires (Bouras *et al.*, 1999a).

Pour tous les essais d'adsorption suivants, un temps de contact de 24 heures est choisi comme temps pour lequel le pseudo-équilibre est supposé déjà atteint.

### b) Isothermes d'adsorption

La Figure 13 représente les isothermes d'adsorption du pentachlorophénol sur les trois matrices organo-inorgano-montmorillonites préparées.

Les courbes isothermes montrent des différences plus ou moins marquées, selon la nature de la matrice adsorbante, entre les capacités d'adsorption du PCP. L'étude comparative de ces trois isothermes, en milieu neutre, montre la supériorité de la matrice montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-CTA où des taux d'adsorption très élevés dépassant largement 1000 µmol.g<sup>-1</sup> ont été obtenus aux faibles concentrations résiduelles C<sub>r</sub> de l'ordre de 10 µmol.L<sup>-1</sup>.

Globalement, l'ordre de réactivités de PCP vis-à-vis des trois matrices COIM est le suivant :



L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'adsorption (Figure 13) montre de façon générale que l'adsorption du PCP augmente considérablement, aux faibles concentrations résiduelles C<sub>r</sub>, lorsque le pH diminue et qu'un pH acide (pH = 3,1) est favorable à la meilleure rétention du PCP. Or le PCP se dissocie partiellement dans l'eau et donne deux espèces : la forme non dissociée C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>OH et la forme anionique pentachlorophénolate C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>O<sup>-</sup>. Les formes moléculaire et ionisée sont différentes dans leurs propriétés physico-chimiques et aussi dans leurs toxicités. Il est donc important de connaître le comportement de la solubilité du PCP aux différents pH; ainsi plusieurs auteurs (Zielke *et al.*, 1988; Arcand *et al.*, 1995) ont montré que la solubilité du PCP augmente considérablement avec le pH et que la forme anionique est très soluble. Les résultats obtenus ont montré également que la solubilité de la forme non dissociée est limitée à 10 µmol.L<sup>-1</sup>.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Michot et Pinnavaia (1991) ; Shu *et al.* (1997) ; Bouras *et al.* (1999a) et Jiang *et al.* (2002). Il a été montré, en effet, que les composés phénoliques halogénés sont particulièrement bien adsorbés sur les complexes COIM.

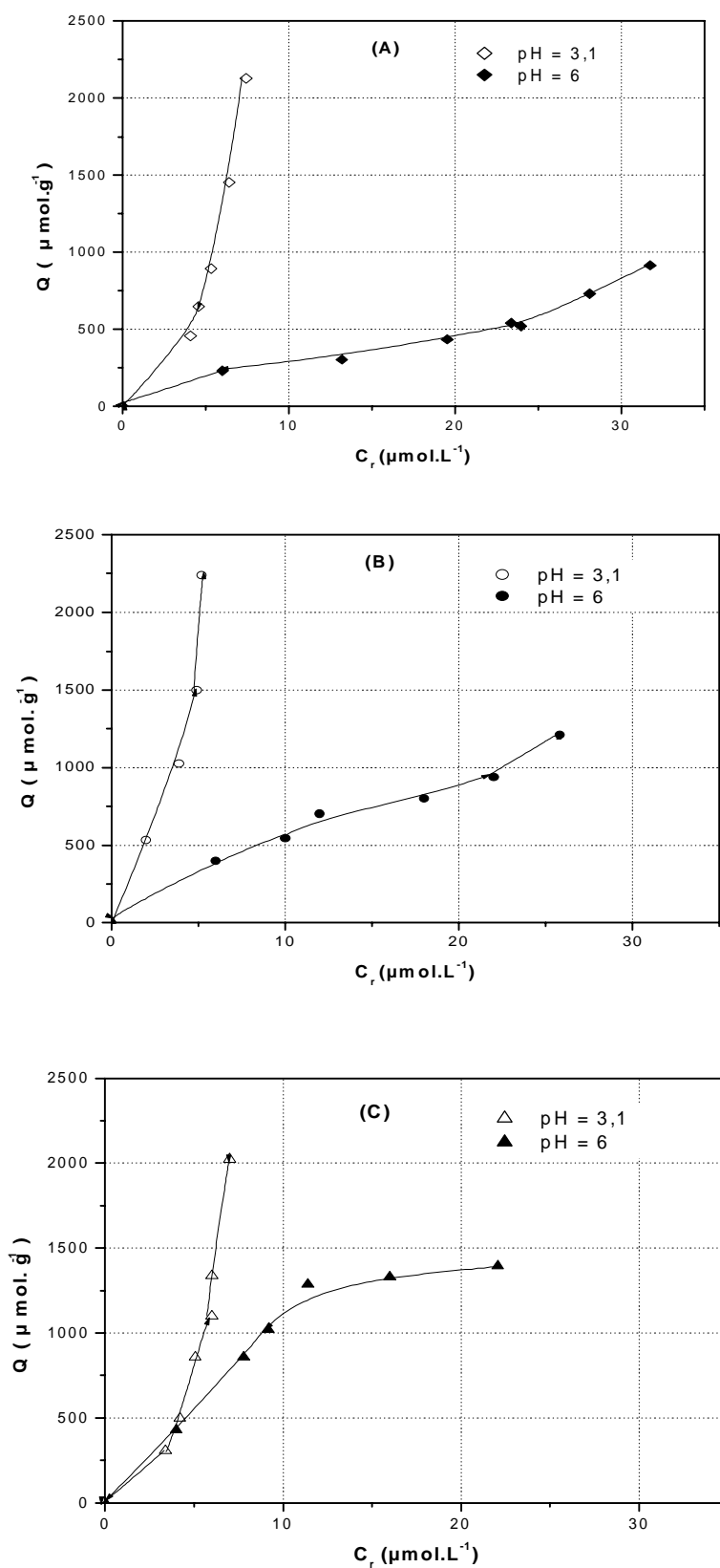


Figure 13: Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH, sur les trois matrices organo-inorgano-montmorillonites A: montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB, B: montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB, C: montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$ -CTAB.

Cette forte affinité de ces composés à s'adsorber est due essentiellement à la présence des chaînes CTA dans les argiles pontées mixtes ainsi qu'aux différents groupements halogénés des adsorbats. Les adsorbants COIM pourraient, en effet, avoir la capacité à accepter des électrons et par conséquent à induire la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons  $\pi$  entre le noyau aromatique de l'adsorbat et les groupements oxygénés des matrices COIM. De plus dans le cas d'un noyau aromatique, la disponibilité électronique est fortement influencée par les halogènes (fortement attracteurs d'électrons). Ils vont donc induire la formation de complexes stables entre le noyau aromatique et la surface de la matrice COIM.

Cette tendance a été vérifiée dans diverses études, dans le cas des charbons actifs (Mattson *et al.*, 1969 ; Xing *et al.*, 1994 ; Brasquet, 1998).

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich tracées (Figures non jointes) permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes ( $K$ ,  $Q_{\max}$ ,  $K_F$  et  $1/n$ ) qui sont regroupées dans le Tableau X.

Tableau X : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du PCP ( $pH = 6$ ) sur COIM.

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	$Q_{\max}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$K$ ( $L.g^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$ ( $L.g^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$
montm-Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> -CTA	3333	0,05	0,96	190	0,74	0,95
montm-Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	2000	0,04	0,97	112	0,70	0,97
montm-Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	1111	0,04	0,96	49	0,78	0,89

L'examen de ce Tableau montre des différences notables au niveau des capacités maximales d'adsorption puisque la montmorillonite intercalée aux piliers de titane adsorbe trois fois plus que celle intercalée à l'aluminium. L'argile pontée au fer présente un comportement intermédiaire et

adsorbe deux fois plus que l'argile pontée à l'aluminium. Le coefficient  $K_F$  de Freundlich, lui aussi, exprime la même tendance.

Les trois isothermes d'adsorption du PCP sur COIM à pH 6, qui sont de type L, donnent des coefficients  $1/n < 1$ . Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations. La rétention du soluté modifie quelque peu la capacité d'adsorption des matrices COIM à travers la création de nouveaux sites d'adsorption. Dans une étude similaire, Shu *et al.* (1997), montrent que l'adsorption du phénol sur un adsorbant COIM (montm- $Al_{13}$ -hétérohexadécyltriméthyl ammonium) fait apparaître des coefficients  $1/n < 0$  et suggèrent une adsorption chimique. Cette dernière a été proposée aussi par Zielke *et al.* (1988) concernant l'adsorption du PCP sur une AP type montm- $Al_{13}$ .

Afin de mieux comprendre ces différences d'adsorption selon le type d'argile pontée, il faut reprendre la structure physico-chimique de celles-ci. La dissociation du soluté en solution n'est pas l'unique explication de l'influence du pH, les caractéristiques de la matrice adsorbante en terme de microporosité et de charge de surface doivent être, elles aussi, prises en compte. Ce point sera repris et développé de façon plus approfondie dans la partie discussion générale des résultats d'adsorption.

## 2. Herbicides : Diuron, DCPMU, DCPU, DCA

Les isothermes d'adsorption du diuron sur les trois argiles pontées organophiles sont présentées sur la Figure 14.

Initialement, nous avons choisi arbitrairement de travailler avec deux concentrations initiales différentes de diuron afin d'examiner le comportement des COIM vis-à-vis du diuron lorsqu'on change de concentration.

Au vu des résultats obtenus, pour les concentrations initiales élevées ( $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), il apparaît de façon évidente que les trois argiles pontées mixtes COIM n'adsorbent pas le diuron avec la même capacité que ses sous-produits de décomposition. L'argile pontée au titane s'avère, une fois de plus, la plus efficace et adsorbe plus de  $8 \text{ mg.g}^{-1}$  à la concentration résiduelle de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  sans atteindre la saturation contrairement aux deux autres matrices. Bien que les montmorillonites intercalées au fer et à l'aluminium adsorbent de grandes quantités de diuron, elles atteignent, néanmoins, la saturation à des concentrations proches de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  avec des

réentions maximales de l'ordre de 3 et 7  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement par les matrices montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTA}$  et montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTA}$ .

Pour des solutions diluées ( $C_0 = 250 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), l'examen des courbes isothermes du diuron présentées sur la Figure 14 (B), confirme d'une manière générale, la grande affinité adsorbant-adsorbat. Dans ce qui suit, nous maintenons cette concentration pour l'ensemble des herbicides utilisés.

Des taux de fixation du diuron jugés très importants sont obtenus surtout avec la matrice montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y\text{-CTAB}$  où le caractère hydrophobe s'avère beaucoup plus prononcé. La rétention de cet herbicide augmente rapidement aux faibles concentrations lorsque le pH diminue ( $\text{pH} = 3,1$ ) avec une croissance considérable de la capacité d'adsorption. Nous notons en moyenne pour chaque matrice une adsorption de l'ordre de  $4000 \mu\text{g.g}^{-1}$  aux environs de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  alors qu'elle est moins de  $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$  à la même concentration au pH 6.

L'étude de l'influence du pH ainsi que le mécanisme seront développées dans la partie étude comparative et discussion générale des résultats d'adsorption des herbicides.

Sur la Figure 15, sont reportées les isothermes d'adsorption du DCPMU, le premier sous produit de dégradation du diuron, en deux milieux différents (neutre et acide).

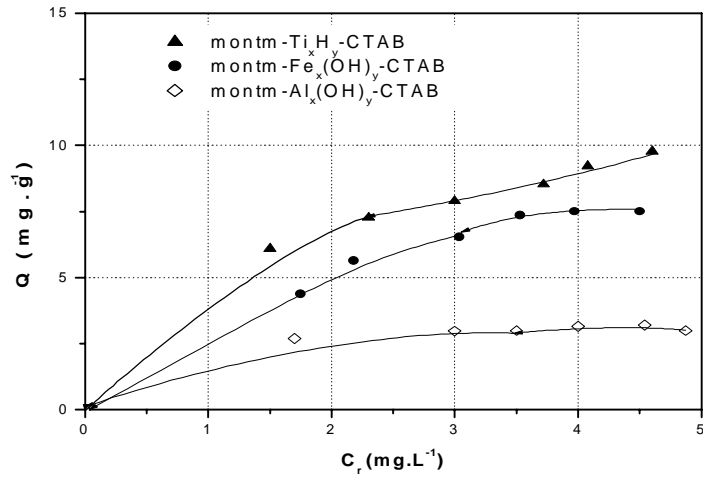
Globalement, les trois courbes isothermes sont de type S et il semble, au vu de tous ces résultats, que l'adsorption du DCPMU n'est pas trop influencée par le pH puisqu'il n'y a pas de différence significative dans la rétention de cet herbicide par les trois adsorbants préparés.

Du point de vue efficacité, des taux de fixation de l'ordre de  $3000 \mu\text{g.g}^{-1}$  sont obtenus pour des concentrations résiduelles aux alentours de  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  à pH acide surtout avec la montmorillonite intercalée au titane qui demeure toujours la plus efficace.

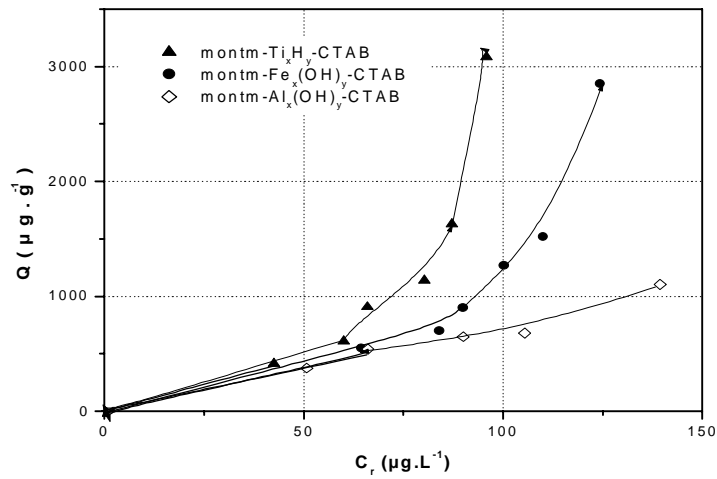
Pour le DCPU (deuxième sous-produit de dégradation du diuron), les courbes isothermes correspondantes sont représentées sur la Figure 16.

Ces courbes sont toujours de type S et des phénomènes similaires pour toutes les matrices COIM sont observés avec en général une adsorption d'environ  $1500 \mu\text{g.g}^{-1}$  pour une concentration de  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les trois adsorbants semblent se comporter de la même façon avec la même efficacité.

$(C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}; \text{pH} = 6,0)$



$(C_0 = 250 \mu\text{g.L}^{-1}; \text{pH} = 6,0)$



$(C_0 = 250 \mu\text{g.L}^{-1}; \text{pH} = 3,1)$

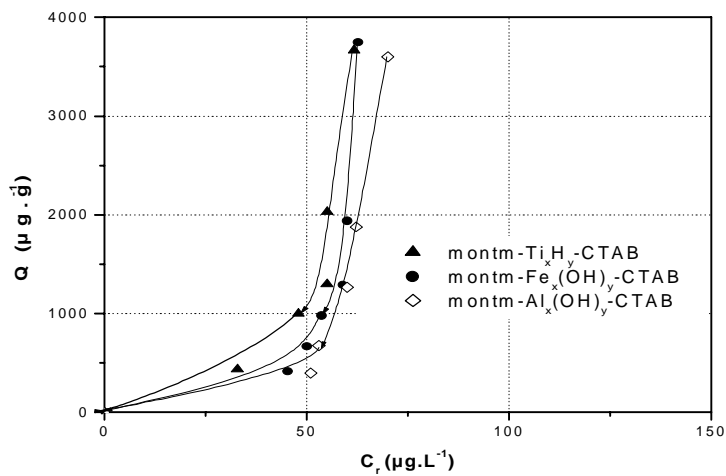
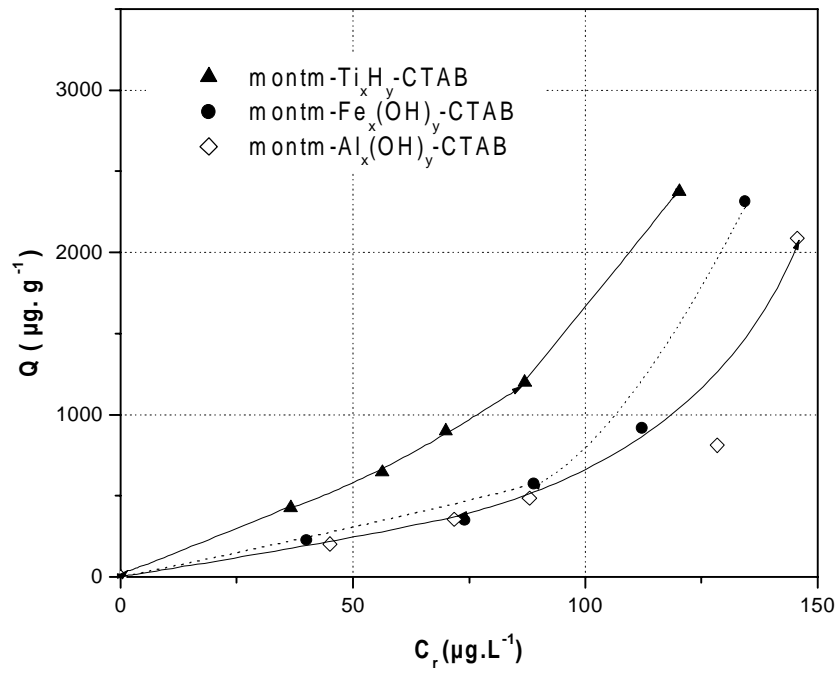


Figure 14: Isothermes d'adsorption du diuron sur COIM à différentes concentrations et à différents pH.

**pH milieu (pH = 6,0)**



**(pH = 3,1)**

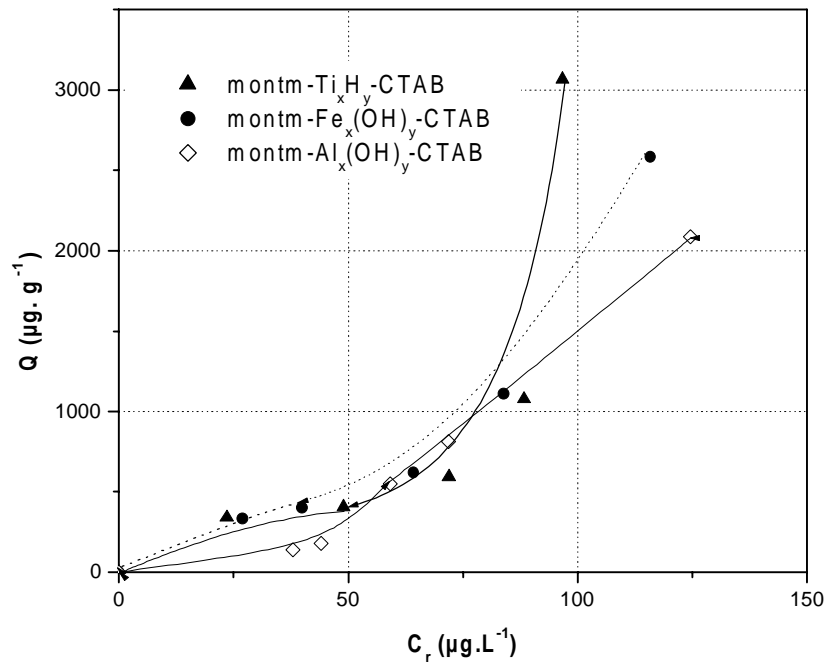
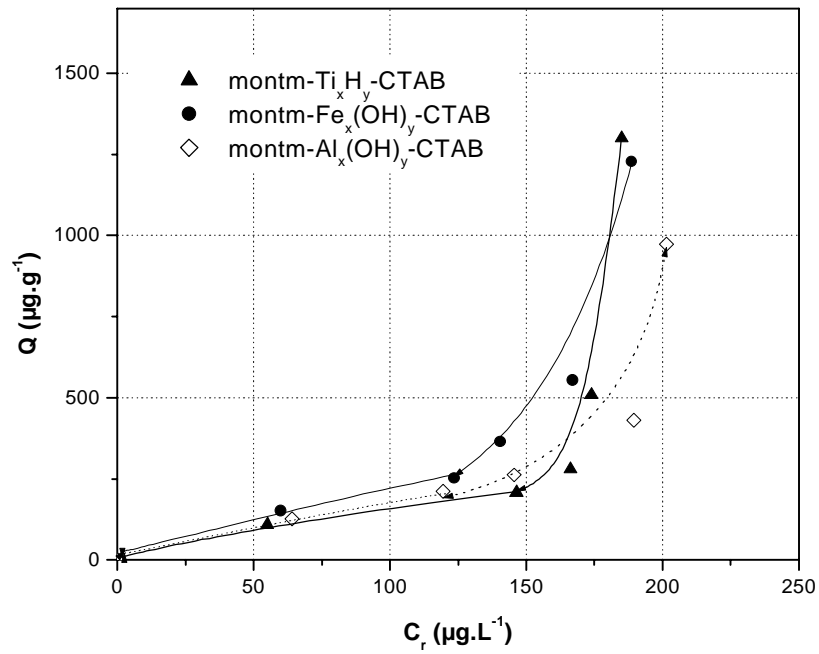


Figure 15: Isothermes d'adsorption du DCPMU sur COIM à différents pH.

(pH = 6,0)



(pH = 3,1)

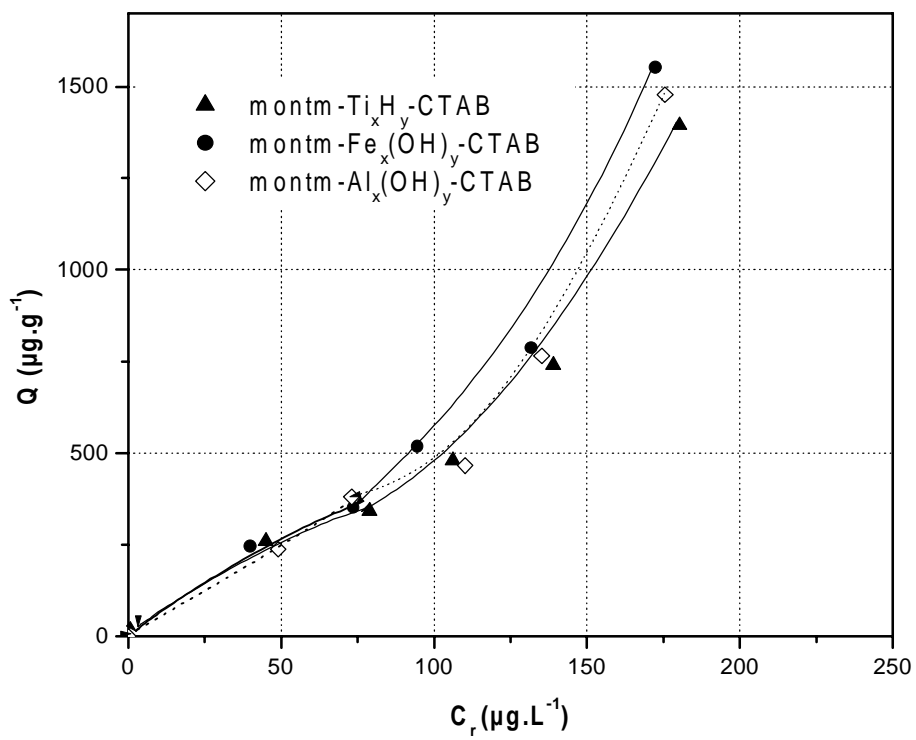
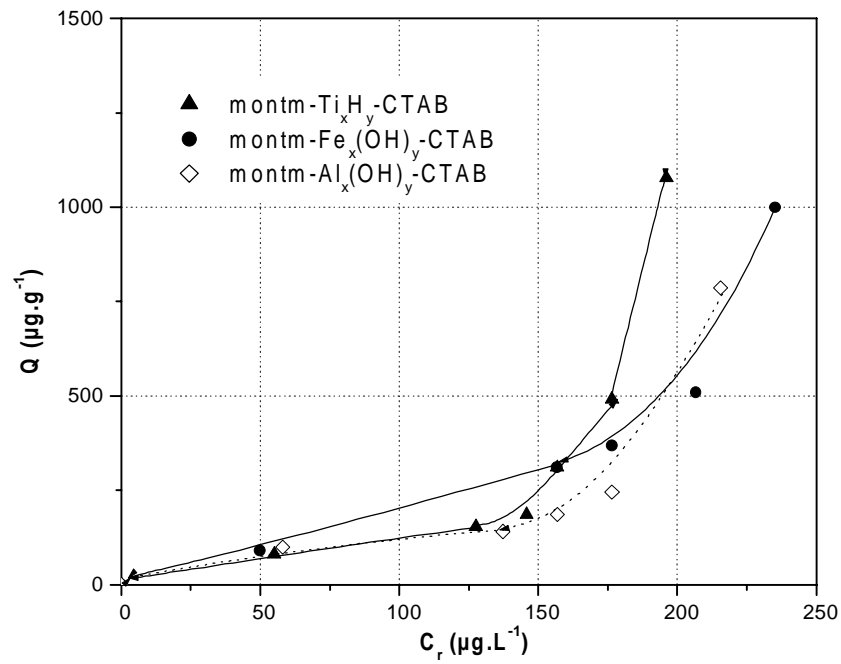


Figure 16: Isothermes d'adsorption du DCPU sur COIM à différents pH.



(pH = 6,0)



(pH = 3,1)

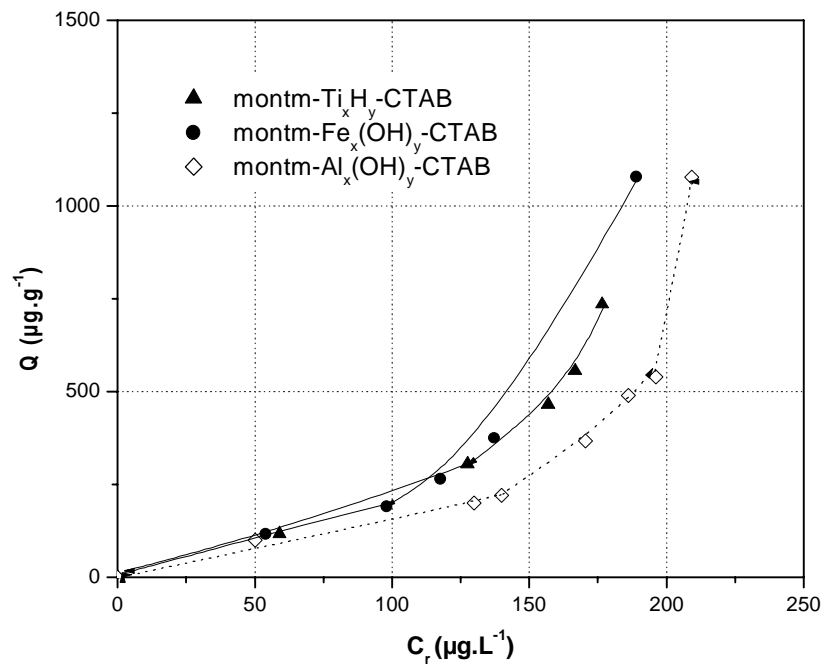


Figure 17: Isothermes d'adsorption de DCA sur COIM à différents pH.

En ce qui concerne la dichloroaniline de taille plus petite, les isothermes d'adsorption sont reportées sur la Figure 17. L'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q$  en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre, montre une bonne adsorbabilité de cet herbicide au-delà de la concentration  $C_r = 150 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les deux pH étudiés. On constate également que toutes les courbes isothermes sont de type S et l'ordre de réactivité adsorbant-adsorbat est similaire aux précédents.

### a) Etude comparative et discussion

Les comportements du diuron et de ses métabolites vis-à-vis des trois COIM préparés sont comparés ici. La Figure 18 représente les isothermes d'adsorption de ces quatre composés utilisés sur la seule matrice montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$ -CTA qui s'est avérée la plus efficace. Il est tout de même important de souligner que des phénomènes similaires sont observés avec les deux autres matrices.

Il apparaît clairement, dans tous les cas, que le diuron est le mieux adsorbé et ceci est vérifié quelle que soit la matrice adsorbante utilisée.

La première conclusion tirée est que les sous-produits de dégradation dont les poids moléculaires sont plus faibles et les tailles plus petites sont moins bien adsorbés que le diuron. Les résultats obtenus montrent que les dérivés diméthylés du diuron (DCPMU et DCPU) sont beaucoup moins fixés que le diuron dont les valeurs de la constante  $K_F$  sont élevées.

Les valeurs du paramètre de Freundlich  $1/n$  indiquent de façon générale que l'adsorption est beaucoup plus importante pour le diuron que pour ses métabolites, surtout en milieu acide ( $\text{pH} = 3,1$ ), où les valeurs du paramètre de Freundlich  $1/n$  sont inférieurs à un ( $1/n < 1$ ). Il apparaît, en effet, qu'un milieu acide modifie quelque peu la structure de ces nouveaux matériaux initialement hydrophobes. Ceci peut s'expliquer grâce à la création de nouveaux sites supplémentaires qui augmenteraient davantage les capacités d'adsorption des COIM comme le proposent Jiang *et al.* (2002). En ce qui concerne les sous produits de dégradation, aux deux pH étudiés, les valeurs du même coefficient ( $1/n > 1$ ) suggèrent que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques.

Tous ces herbicides sont des bases faibles qui possèdent des  $\text{pK}_a$  inférieurs aux pH des suspensions COIM. Ils existent donc en solution sous leur forme neutre. La diminution de la taille semble affaiblir l'adsorption puisque la taille est un facteur important et l'existence des groupements OH permet des liaisons H avec les matrices COIM.

Du point de vue efficacité de rétention, l'ordre de réactivité est toujours respecté quelle que soit la matrice et le pH utilisé, selon la séquence suivante: DCA < DCPU < DCPMU < Diuron.

La molécule de diuron peut donner des liaisons hydrogène par les doublets de l'azote terminal ou de l'oxygène du carboxyle.

Tableau XI: Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du diuron et ses sous produits de dégradation sur les trois matrices COIM préparées.

matrice		montm-Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> -CTA			montm-Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA			montm-Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA		
paramètres		1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.g <sup>-1</sup> )
Diuron	pH=3	0,12	0,93	0,99	0,33	0,98	0,99	0,33	0,99	0,99
	pH=6	2,26	0,90	0,07	2,87	0,95	0,02	1,16	0,98	4,27
DCPMU	pH=3	1,23	0,70	4,95	1,36	0,90	3,01	2,23	0,91	0,06
	pH=6	2,54	0,99	0,013	1,75	0,83	0,27	1,77	0,90	0,21
DCPU	pH=3	1,16	0,90	2,5	1,22	0,92	2,22	1,34	0,92	1,11
	pH=6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,47	0,84	0,25
DCA	pH=3	1,44	0,98	3,17	-	-	-	1,7	0,67	0,071
	pH=6	1,7	0,74	0,06	1,14	0,88	0,62	2,45	0,90	0,001

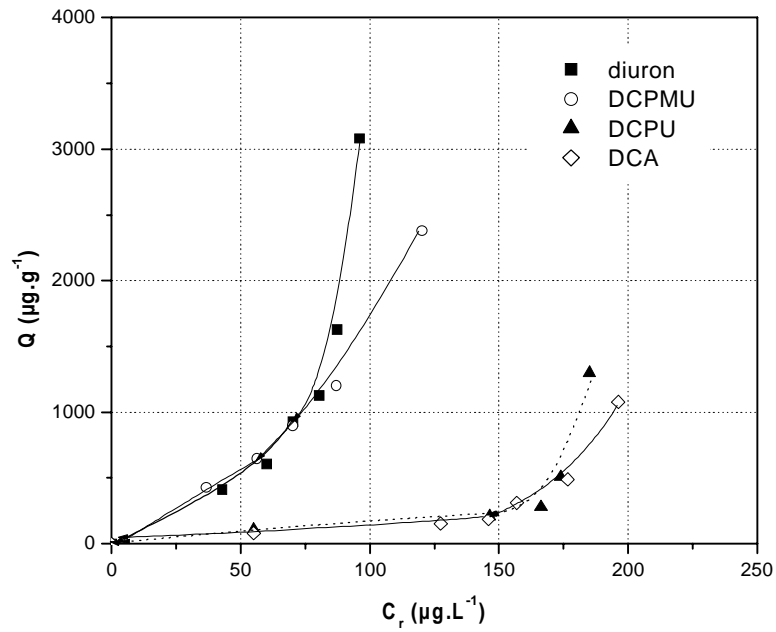
n.d.: non déterminé

La DCA, plus petite et de faible solubilité, est en revanche moins adsorbée quel que soit le pH étudié. Des capacités d'adsorption élevées sont du reste atteinte avec l'argile pontée au titane pour laquelle une capacité d'adsorption de l'ordre de 1000 µg.g<sup>-1</sup> est obtenue. La solubilité de ces composés en phase aqueuse peut contribuer à expliquer ce résultat.

En effet, la solubilité a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité risque d'être élevée.

De façon générale, les isothermes obtenues avec les quatre herbicides sont de type S et se divisent en deux étapes :

(pH = 6,0)



(pH = 3,1)

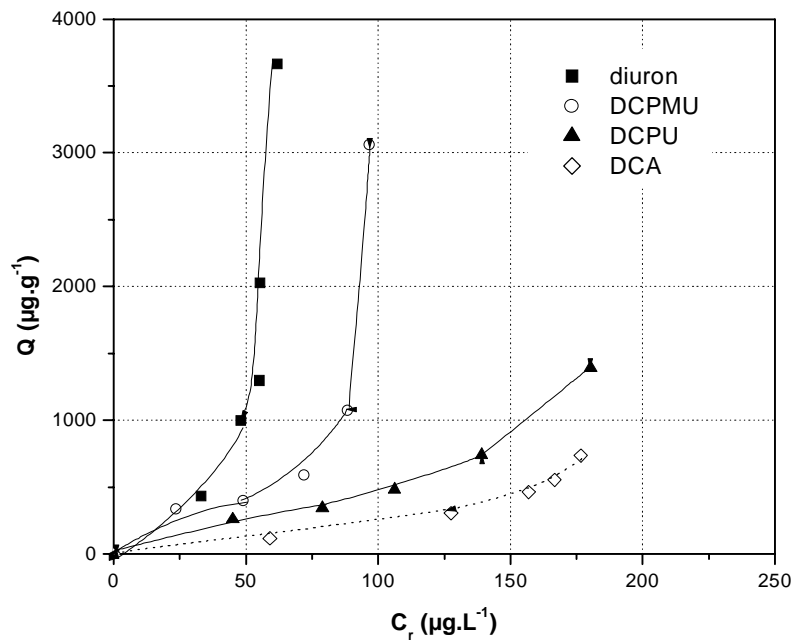


Figure 18: Isothermes d'adsorption du diuron et de ses sous-produits de dégradation sur la matrice montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$ -CTA à différents pH.

- la première étape est caractérisée par une adsorption faible où l'herbicide est retenu probablement par les forces électrostatiques

- la deuxième étape qui est caractérisée par une grande variation de l'adsorption montre que la matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions à la fois entre adsorbant-adsorbat et entre les molécules de l'herbicide elles-mêmes. Des phénomènes similaires sont observés sur chaque type de matrice et pour chaque herbicide.

Les isothermes de type S ( $1/n > 1$ ) indiquent généralement que les molécules de l'herbicide ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Ceci suggère aussi que les COIM deviennent encore plus hydrophobes lorsque les concentrations deviennent plus élevées. Weber *et al.* (1986) ont ainsi montré que l'adsorption de fluridone était correctement décrite par une isotherme S dans des sols contenant de fortes teneurs en montmorillonites.

Nous reviendrons avec plus de détail et d'explication, dans la partie discussion générale des résultats, sur les différentes interactions argile pontée-soluté où semble-t-il les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique,  $d_{(001)}$ ) et les caractéristiques de la molécule du soluté (solubilité, taille et structure de la molécule) ainsi que la nature du tensioactif co-adsorbé jouent un rôle considérable dans l'augmentation de l'adsorption.

### 3. Méthylparathion (MP)

Les isothermes d'adsorption du MP sur les trois COIM sont représentées sur la Figure 19. Les résultats de la linéarisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich sont donnés dans le Tableau XII.

L'observation de ces isothermes et de ces différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points. De façon générale, l'adsorption de ce soluté croît avec la concentration à l'équilibre et qu'un milieu acide ( $\text{pH} = 3,1$ ), contrairement aux autres solutés utilisés, semble ne pas affecter l'adsorption de ce composé organique.

Dans tous les cas, les trois matériaux COIM préparés n'adsorbent pas le MP avec les mêmes capacités puisque nous observons une grande différence au niveau des capacités maximales d'adsorption ( $Q_{\text{max}}$  de Langmuir) obtenues. L'argile pontée au titane avec une capacité maximale

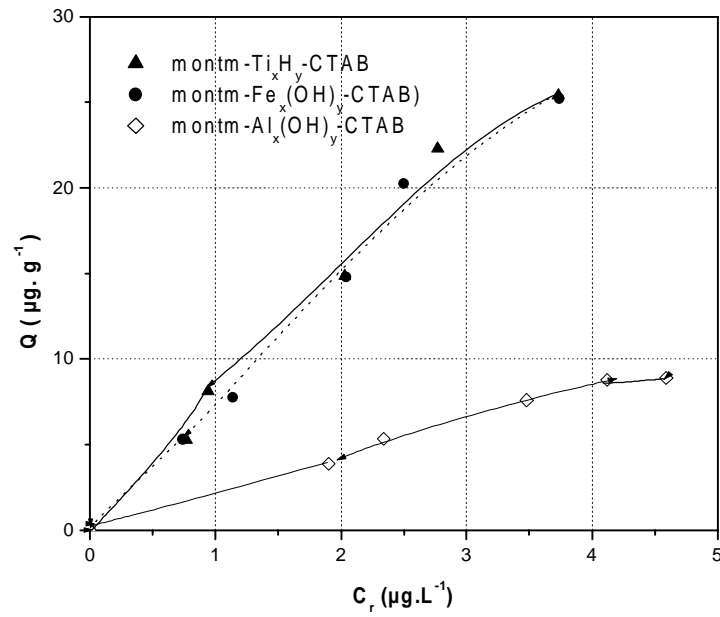
d'adsorption de  $95 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorbe le plus fortement ce micropolluant puis vient l'argile à piliers de fer avec  $62 \text{ mg.g}^{-1}$  et enfin celle pontée à l'aluminium avec  $39 \text{ mg.g}^{-1}$ . La même tendance est obtenue avec le paramètre  $K_F$  de Freundlich. Les valeurs de la constante  $1/n$ , pour les trois adsorbants COIM, sont toutes inférieures à l'unité ( $1/n < 1$ ) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. Dans une étude similaire, Shu *et al.* (1997) attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption est de type chimique.

D'une manière générale, les isothermes correspondantes semblent indiquer également que le même ordre de réactivité présenté est respecté puisque encore une fois les montmorillonites intercalées initialement aux complexes de Ti et ou de Fer apparaissent très efficaces dans la rétention du MP; ainsi par ordre de réactivité croissante, ces matrices se classent de la manière suivante:  $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTA} < \text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTA} < \text{montm-Ti}_x\text{H}_y\text{-CTA}$ .

Tableau XII : Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du MP sur les trois matrices COIM préparées.

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	$Q_{\max}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	K ( $\text{L.g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$ ( $\text{L.g}^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$
montm-Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> -CTA	95	0,10	0,99	7,62	0,97	0,98
montm-Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	62	0,13	0,96	7,04	0,98	0,99
montm-Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	39	0,07	0,99	2,24	0,95	0,97

(pH = 6,0)



(pH = 3,1)

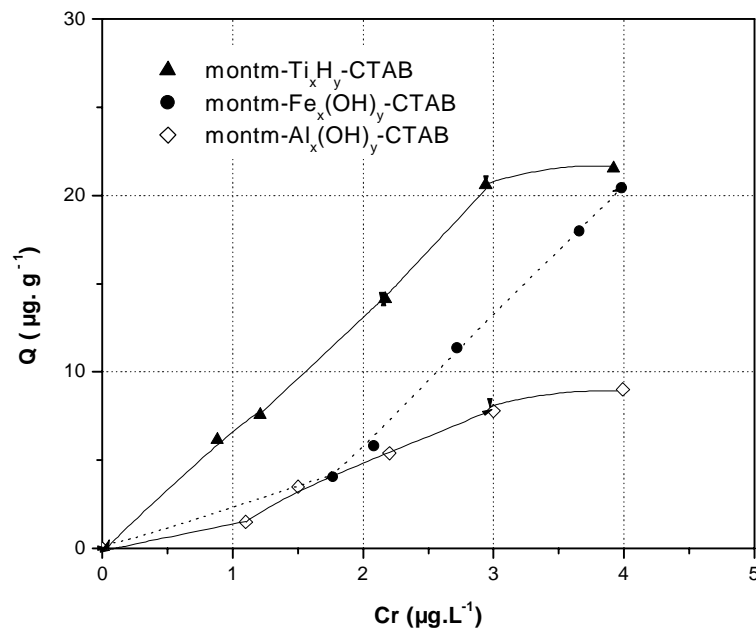


Figure 19: Isothermes d'adsorption du méthylparathion sur COIM à différents pH.

#### 4. Rose sulfacide (RSA)

Pour ce colorant anionique acide, nous avons jugé utile d'étudier certains paramètres qui peuvent gouverner et affecter la capacité d'adsorption. Afin d'alléger cette partie, une seule matrice (montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-CTA, la plus efficace) a été retenue pour ces essais d'adsorption. Nous précisons, néanmoins, que d'autres résultats obtenus sur les argiles à piliers d'aluminium et de fer ainsi que ceux menés sur d'autres types de colorants anioniques (violet cibacète et noir BTNU) sont publiés par ailleurs (Bouras *et al.*, 1999b, 2002).

Ces paramètres sont :

- la nature du tensioactif co-adsorbé
- le rapport tensioactif/argile pontée
- le pH du milieu

De plus, une étude comparative avec un charbon actif végétal de marque Merck est réalisée afin d'examiner les efficacités des matrices COIM préparées vis-à-vis de ce colorant.

Dans un premier temps, nous avons utilisé trois tensioactifs différents dans le but d'étudier l'influence de la nature du tensioactif co-adsorbé sur la rétention du rose sulfacide. Les tensioactifs utilisés sont :

- le chlorure de cétyltriméthylammonium ou CTAC (tensioactif cationique) de formule chimique  $[(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3] \text{Cl}^-$ ,
- le dodécyl benzène sulfonate de sodium ou SDBS (TA anionique) de formule chimique  $[(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3]^- \text{Na}^+$ ,
- le polyoxyéthylène7-butadécanol ou POE7-B (TA non ionique) de formule chimique  $[(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}]$ .

L'examen des résultats correspondants reportés sur la Figure 20 montre que la montmorillonite intercalée au titane se comporte différemment vis-à-vis de ces trois tensioactifs, surtout envers le CTAC pour lequel elle manifeste le maximum de sélectivité. Globalement, l'adsorption du rose sulfacide se fait selon la séquence suivante :





Dans ce qui suit, nous maintenons uniquement le CTAC comme agent tensioactif dans la co-adsorption de la montmorillonite intercalée.

Pour illustrer l'influence du rapport CTA/argile pontée variant de 0,5 à 10 mmol.g<sup>-1</sup> sur l'adsorption du RSA, des isothermes d'adsorption sont présentées sur la Figure 21. Dans cet intervalle nous n'observons pas de grandes différences significatives entre les différents rapports choisis (3, 5, 7 et 10 mmol.g<sup>-1</sup>). Toutefois, le maximum d'adsorption est réalisé pour un rapport  $r = 10$  mmol.g<sup>-1</sup> avec une adsorption d'environ 118 mg.g<sup>-1</sup> à la concentration résiduelle de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> et qui augmente considérablement jusqu'à 1064 mg.g<sup>-1</sup> à la concentration de 130 mg.L<sup>-1</sup>.

Au vu de ces résultats, le rapport  $r = 3$  mmol.g<sup>-1</sup> est choisi dans les tests d'adsorption ultérieurs.

L'examen de l'influence du pH (3,4 – 10) sur l'adsorption du RSA, dont les isothermes sont présentés sur la Figure 22, indiquent clairement de grandes rétentions de RSA lorsque le milieu est acide. Cette adsorption se traduit par une fixation de l'ordre de 1600 mg.g<sup>-1</sup>.

D'une manière générale, l'adsorption augmente avec la diminution du pH. Le RSA possède un pKa estimé à 6,9 et l'évolution de sa capacité d'adsorption en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre est influencée par le pH des solutions. Ainsi lorsque le pH est acide ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ), la quantité fixée de ce colorant est de l'ordre de 1600 mg.g<sup>-1</sup>. Pour des pH basiques, par contre, l'adsorption de ce composé est minorée (600 mg.g<sup>-1</sup>). Une augmentation du pH entraîne en effet, une augmentation de la forme ionisée anionique du RSA ainsi qu'une hydrophilie plus grande.

Dans un but purement comparatif, nous avons utilisé un charbon actif végétal CAV (Merck, Réf 102 183, S.S: 1797 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,  $V_{\text{pore}}$ : 0,649 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, taille des pores: 1.31 nm, Nevskaja *et al.*, 2001) comme référence et les trois matrices COIM synthétisées afin d'établir un classement selon leurs affinités envers ce micropolluant.

La Figure 23 présente deux catégories de courbes isothermes. Globalement, la supériorité des argiles pontées au titane et au fer est une fois de plus bien marquée ; elles s'avèrent à ces égards très efficaces en comparaison avec la montmorillonite pontée à l'aluminium et le charbon actif utilisé.

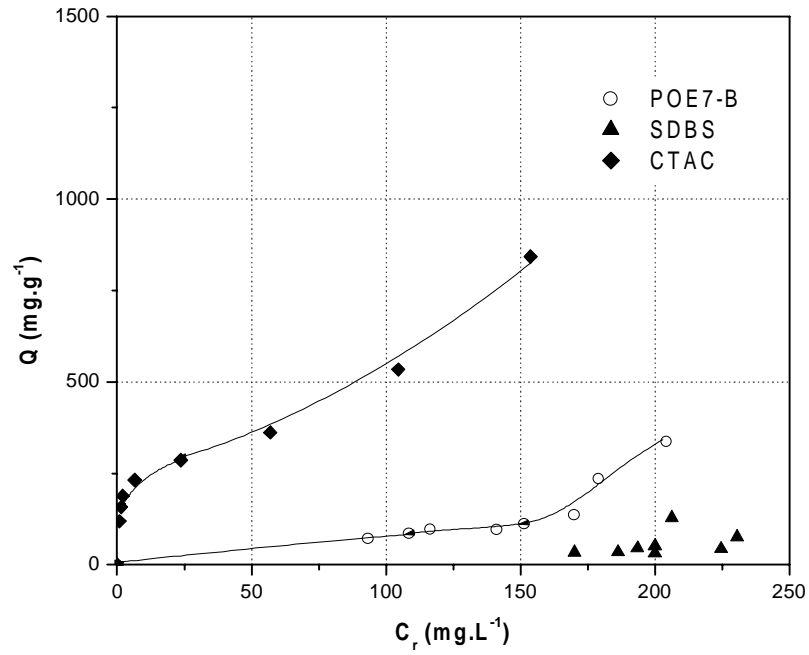


Figure 20: Influence de la nature du tensioactif sur l'adsorption du rose sulfacide.

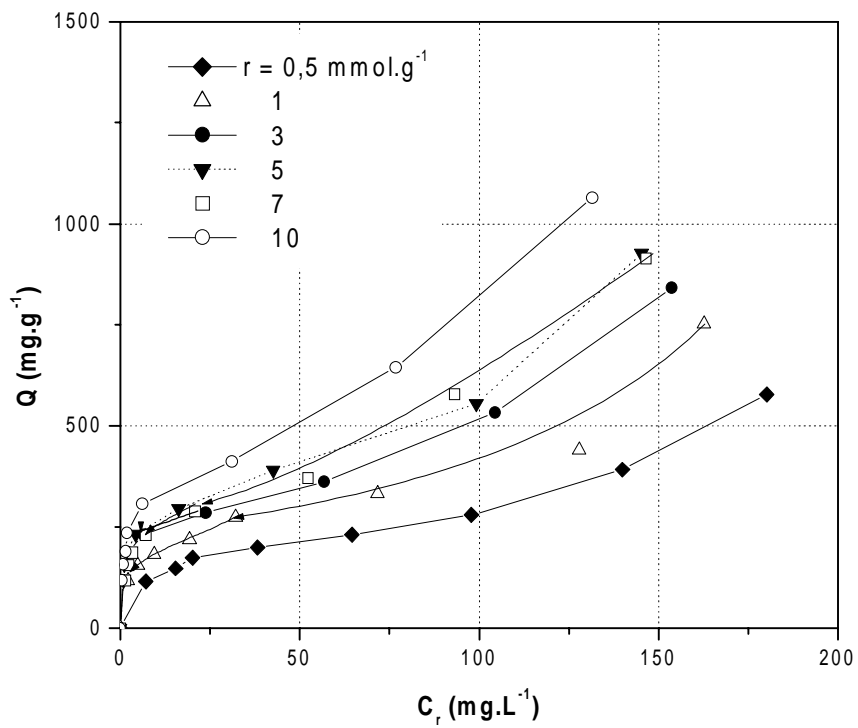


Figure 21 : Influence du rapport CTAC/montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sur l'adsorption du rose sulfacide.

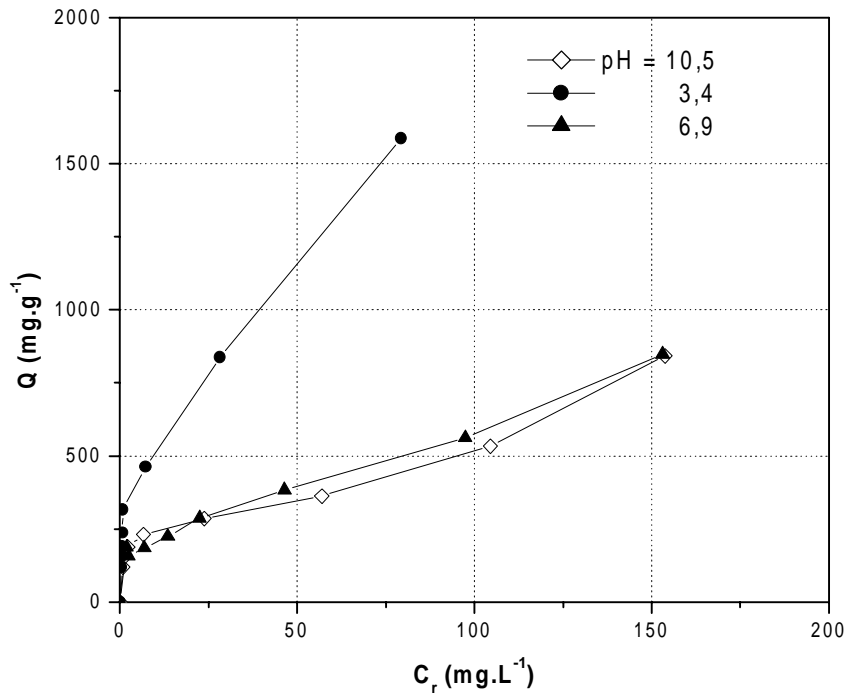


Figure 22 : Influence du pH sur l'adsorption du rose sulfacide (CTAC/montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> = 3).

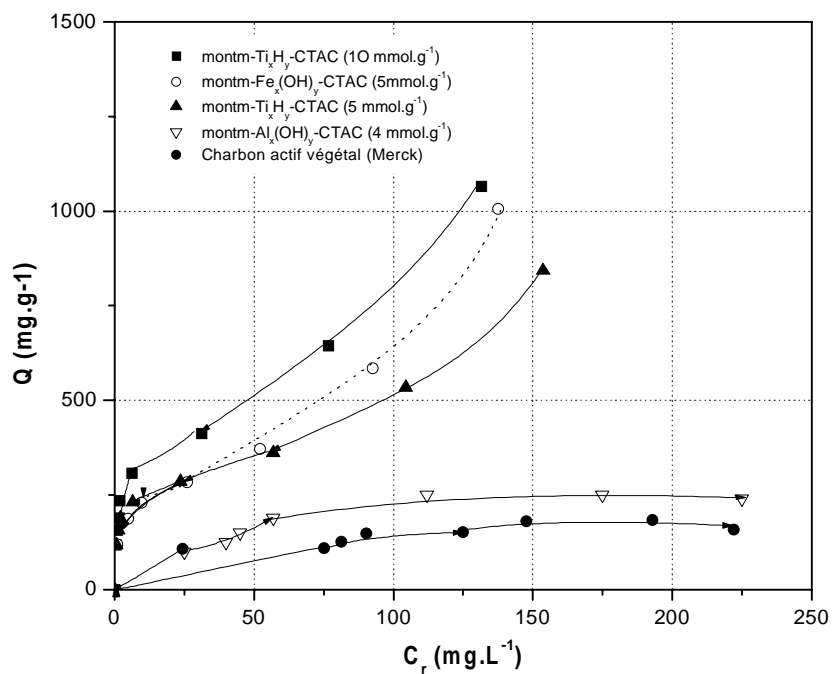


Figure 23 : Isothermes d'adsorption comparatives du rose sulfacide sur différentes matrices COIM (pH = 6).

## 5. Acides humiques

### a) Adsorption sur COIM

Afin de mieux cerner notre sujet, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'examen de l'adsorption des acides humiques seuls sur chacune des argiles pontées CIM et COIM que nous avons préparées. Ces expériences ont pour objectif principal de voir le comportement de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants envers les macromolécules où les phénomènes d'exclusion stériques peuvent jouer un rôle dans l'adsorption. Les résultats correspondants sont donnés sur la Figure 24 et ceux relatifs à la linéarisation, selon les modèles de Langmuir et Freundlich, sont regroupés dans le Tableau XIII.

A travers les isothermes obtenues, il n'y a pas de rétention notable des AH et les matrices CIM semblent n'avoir aucune affinité vis-à-vis des acides humiques. En revanche, les complexes COIM manifestent une grande adsorption envers ces macromolécules et s'avèrent très hydrophobes. Ces résultats sont très intéressants dans la mesure où ils confirment nos résultats précédents et montrent, encore une fois, le rôle joué par les molécules tensioactives cationiques insérées par co-adsorption sur ces complexes inorgano-argileux, en parfait accord avec les résultats obtenus avec les autres micropolluants organiques testés jusqu'ici.

Par ailleurs, l'examen de ces courbes isothermes montre un phénomène particulier. Les trois isothermes sont en forme de cloche et montrent une diminution de la quantité fixée des AH pour des concentrations résiduelles  $C_r$  élevées.

La comparaison des efficacités de rétention de ces macromolécules sur les différents adsorbants montre de façon générale une bonne adsorbabilité des AH par les COIM avec une supériorité remarquée pour la montmorillonite pontée initialement au fer.

La réactivité des matrices COIM vis-à-vis des AH est classée selon la séquence suivante :  $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTA} < \text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTA} \leq \text{montm-Ti}_x\text{H}_y\text{-CTA}$ .

On remarquera, au passage, que cette séquence est identique à celle déjà observée pour le PCP (Figure 13).

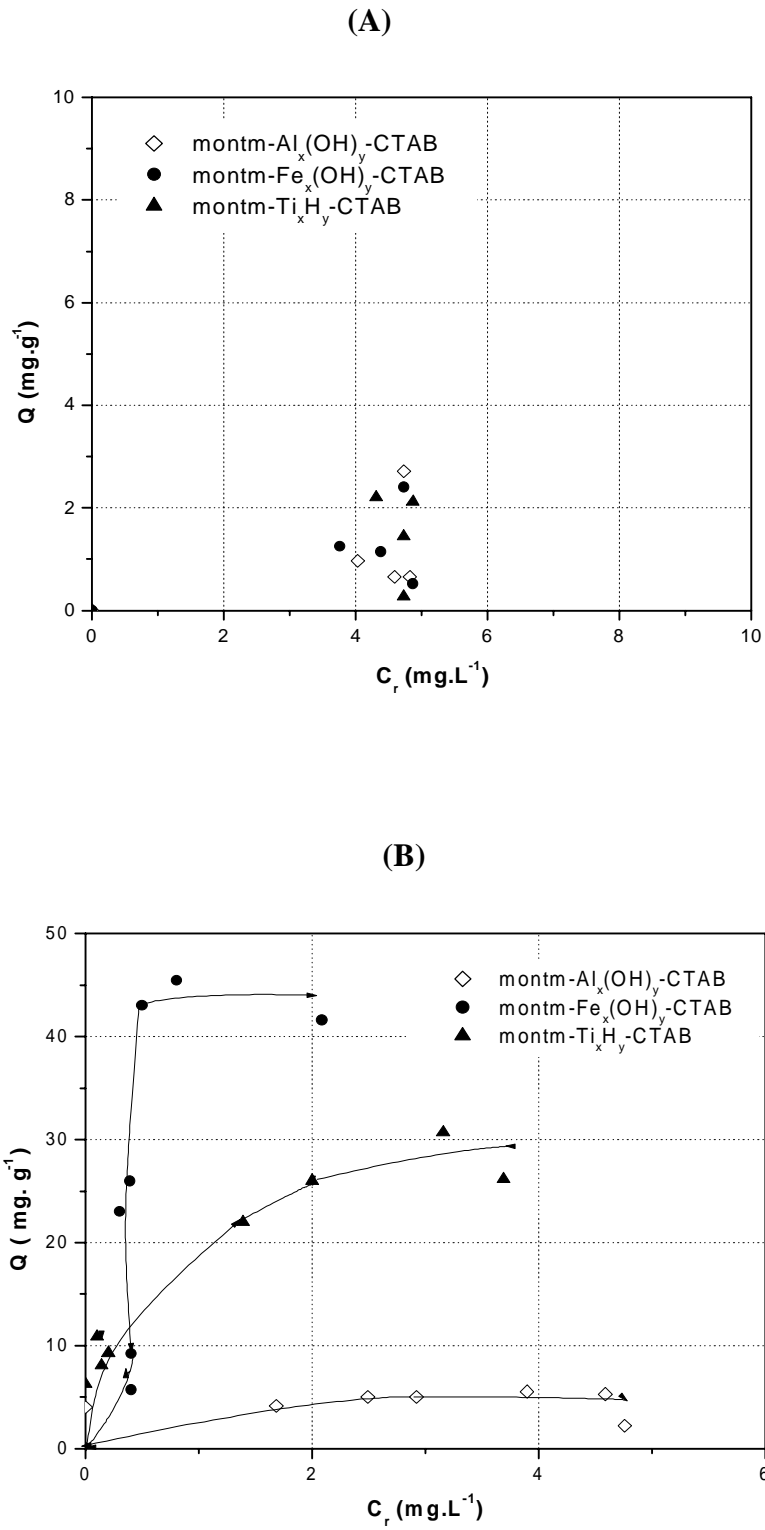


Figure 24 : Isothermes d'adsorption des acides humiques sur différentes montmorillonites pontées à pH = 6 ; (A) : CIM, (B) : COIM

Tableau XIII : Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des AH sur les trois matrices COIM préparées à pH = 6.

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	1/n (± 5 %)	R <sup>2</sup>
montm-Ti <sub>x</sub> H <sub>y</sub> -CTA	30	1,75	0,96	17,67	0,38	0,84
montm-Fe <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	63	2,34	0,81	37,8	0,31	0,74
montm-Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> -CTA	6,3	1,21	0,86	3,79	0,23	0,70

A noter que les capacités maximales d'adsorption  $Q_{\max}$  calculées selon le modèle de Langmuir sont de l'ordre de 63, 30 et 6,3 mg.g<sup>-1</sup> respectivement pour l'argile pontée au fer, au titane et à l'aluminium. La même tendance est observée pour le coefficient  $K_F$  de Freundlich alors que les valeurs du coefficient 1/n sont toutes inférieures à l'unité comme le montre le Tableau XIII. Il semble, en effet, que l'adsorption du couple (AH-COIM) se fait de manière plus énergique et modifie la structure de l'adsorbant par la création de nouveaux sites d'adsorption.

Dans la partie suivante, nous allons essayer d'étudier l'influence des acides humiques, comme co-adsorbats sur l'adsorption du PCP et observer la compétition pour différents rapports molaires  $r$  ( $r = \text{PCP}/\text{AH}$ ).

### b) Influence des Acides Humiques sur l'adsorption du PCP

L'introduction des acides humiques comme co-adsorbats dans un système simple constitué d'un soluté (PCP) en solution aqueuse mis en présence des COIM comme matériaux adsorbants, peut modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet survenir des interactions compétitives entre différents solutés qui vont modifier les performances du matériau adsorbant d'autant plus que les AH présentent des structures très riches en composés insaturés, groupements carboxyliques, noyaux aromatiques,...etc. Il nous paraît donc intéressant d'examiner le comportement des COIM vis-à-vis du couple (PCP, AH)

Des isothermes d'adsorption du PCP sur les matrices COIM en présence des AH commerciaux suivant un rapport molaire  $r = \text{PCP}/\text{AH}$  variant de 0 jusqu'à 10 sont comparées à celles obtenues lorsque le PCP est seul en solution. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 25.

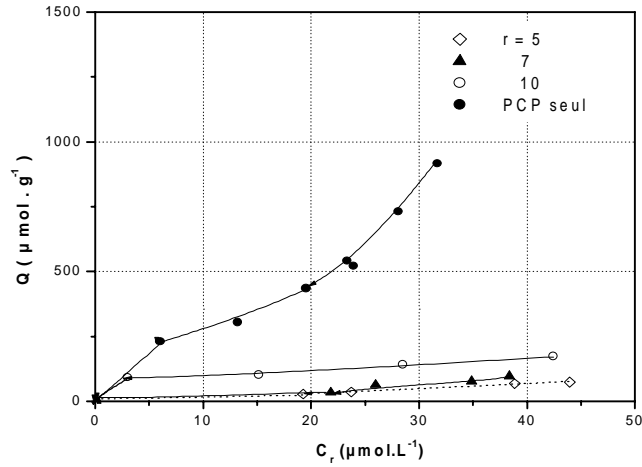
En présence des AH (Figure 25), l'adsorption du PCP sur les trois matrices est différente de celle obtenue lorsque le PCP est seul en solution. Nous constatons en général une diminution de la quantité adsorbée par masse de COIM pour les concentrations à l'équilibre les plus fortes (faibles masses de COIM). Ces premiers résultats indiquent que cette adsorption du PCP semble quelque peu gênée par la présence des macromolécules. La baisse d'adsorption du PCP est bien remarquée, quelque soit le rapport PCP/AH utilisé, surtout avec la matrice montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB où des taux de rétention inférieurs à  $200 \mu\text{moles.g}^{-1}$  sont obtenus. Avec les montmorillonites à piliers de fer ou de titane, l'adsorption de PCP reste toujours faible et n'excède pas  $500 \mu\text{moles.g}^{-1}$  même pour les rapports les plus élevés ( $r = 10$ ).

On constate également que l'adsorption du PCP augmente dans le même sens que le rapport PCP/AH. Dans ces conditions, il semblerait que la grande affinité que possèdent les AH très hydrophobes envers les solides COIM freine l'adsorption du PCP lorsqu'il est en faible quantité. Dans le détail, il est important de souligner que les AH présentent une structure plus riche en composés insaturés, noyaux aromatiques et oléfines et donc très hydrophobes. De plus, Martin-Mousset *et al.* (1997) montrent que les AH possèdent des propriétés tensioactives qui pourraient augmenter la capacité de solubilisation du PCP de la phase aqueuse et le rendre ainsi moins adsorbable.

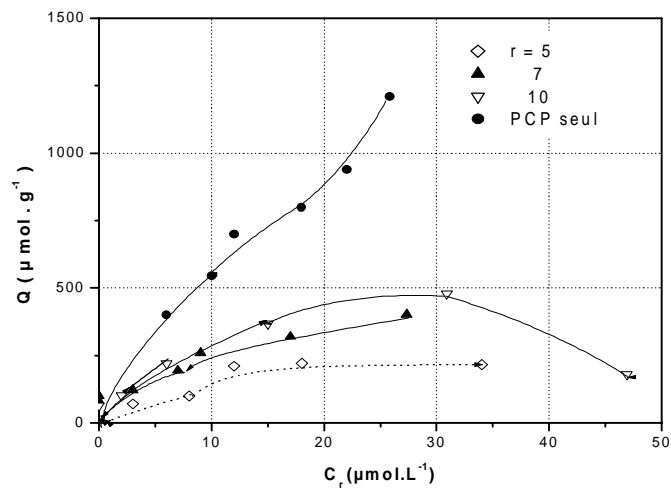
A noter que le même phénomène a été déjà soulevé dans certaines études relatives à l'adsorption de solutés en mélange sur des solides. Les études effectuées par Leclerc (1995) sur l'étude de l'adsorption en compétition du mélange (diuron et tensioactif DSS) ont montré le même phénomène. Les recherches de Fabre (1991) indiquent que la présence des substances humiques dissoutes gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine, le PCP et le Lindane sur charbon actif en poudre CAP. De leur côté, Sorial *et al.* (1994) ont montré que la présence des MO diminue la capacité maximale du charbon vis-à-vis du chloroforme, du chlorobenzène et du dibromochloropropane. Raveau (2000), pour sa part, a observé le même phénomène en étudiant l'adsorption en compétition de deux micropolluants organiques (diuron et atrazine) sur charbon actif.

Cette observation est très intéressante pour une adsorption sélective de micropolluant dans les mélanges complexes. Elle reste toutefois à vérifier sur les différents mélanges et avec d'autres types de macromolécules.

montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB



montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB



montm- $Ti_xH_y$ -CTAB

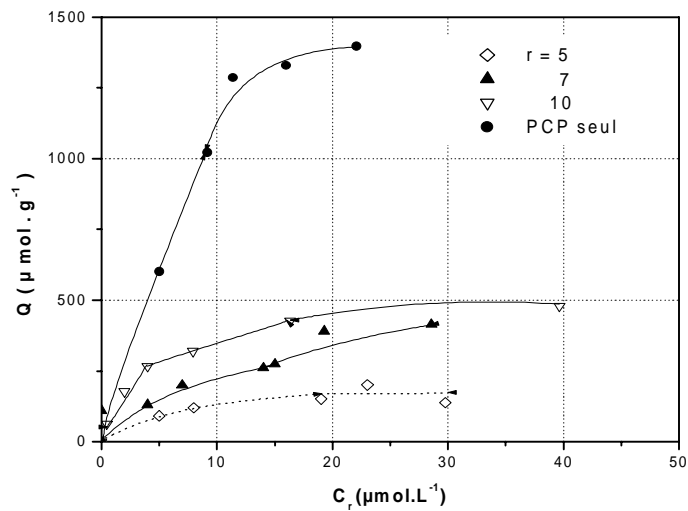


Figure 25 : Isothermes d'adsorption du PCP sur COIM à pH = 6 et pour différents rapports  $r = PCP/AH$ .



## 6. Discussion générale

Au terme de cette étude sur l'adsorption des différents micropolluants organiques utilisés, il apparaît de façon claire et évidente que les trois matrices COIM préparées se sont avérées très efficaces mais n'adsorbent pas les différents micropolluants organiques testés avec la même capacité. Globalement, la supériorité des montmorillonites pontées au titane et au fer est bien remarquée, dans plupart des cas, puisqu'elles adsorbent de grandes quantités les différents micropolluants testés jusqu'ici.

Afin de comprendre ces différences d'adsorption, selon le type d'argiles pontées, il faut reprendre la structure physico- chimique de celles-ci.

L'analyse des AP par la diffraction aux rayons X a montré que les matrices montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  et montm- $\text{Ti}_x\text{H}_y$  se caractérisent par de grands espacements basaux (22 à 27 Å) par rapport à la matrice montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ . Il semble en effet que les espèces polycationiques de titane et de fer, dont les structures et les tailles sont encore non identifiées, sont beaucoup plus volumineuses que le complexe  $\text{Al}_{13}$  (ou structure de Keggin).

Par ailleurs, cette étude a conduit aux mêmes conclusions et a permis de mettre en évidence l'importance du rôle joué par la co-adsorption des molécules tensioactives sur les piliers métalliques des argiles pontées. Il est connu maintenant et nous l'avons confirmé, une fois de plus dans cette étude, que l'adsorption d'un soluté organique sur une matrice COIM, contrairement aux adsorbants classiques comme les CA, est fonction, non seulement de l'espacement interfoliaire mais aussi et surtout de la nature et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée insérée par co-adsorption. Il est évident que l'intercalation de grandes espèces polycationiques dans les espaces interlamellaires des montmorillonites les transforme en argiles pontées avec des propriétés catalytiques et adsorbantes très intéressantes (réseau microporeux très développé, grande surface spécifique, stabilité thermique remarquable, grande acidité de surface,...).

Michot et Pinnavaia (1991) ainsi que Shu *et al.* (1997) ont montré dans leurs études que la co-adsorption de smectites par des tensioactifs non ioniques type Tergitol 155-S crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de la montmorillonite et augmente la capacité d'adsorption des argiles pontées mixtes COIM. En étudiant l'adsorption du phénol sur plusieurs types de matrices COIM, Jiang *et al.* (2002) arrivent à la même conclusion.

Pour notre part, nous avons montré, à plusieurs reprises (Khalaf *et al.*, 1997, Bouras *et al.*, 1998, 1999a et b, 2002), que la co-adsorption des montmorillonites par des molécules tensioactives

cationiques (CTAB ou CTAC), qui se produit essentiellement sur les piliers d'oxydes métalliques dans les espacements interlamellaires, transforme complètement le caractère initialement hydrophile de la matrice en un caractère hydrophobe et organophile.

Les spectres IRTF de ces COIM ainsi que ceux du CTAB seul et du précurseur montm-Na présentés sur la Figure 11 confirment la structure proposée. Ils montrent, à la fois, l'insertion des chaînes CTA dans le solide ainsi qu'une forte atténuation de la bande d'absorption des groupements OH responsables de l'hydrophilie du précurseur.

Il est bon de rappeler, à ce passage, que les complexes organo-argileux, eux aussi, se caractérisent par une grande lipophilie (matériaux adsorbants très étudiés par certains auteurs comme nous le montre la partie bibliographique correspondante). Dans ce cas précis, il se produit un échange cationique entre les cations interfoliaires facilement échangeables (généralement des ions  $\text{Na}^+$ ) et les ions  $\text{CTA}^+$  qui provoquent eux aussi un très fort espacement interfoliaire, selon la nature du tensio actif comme nous l'avons montré ainsi que d'autres auteurs (Bouras, 1992 ; Mortland *et al.*, 1986).

En ce qui concerne l'hydrophobie des matrices COIM, elle s'explique par les différentes orientations des ions CTA ainsi que les mécanismes de leur fixation. Ainsi, la majeure partie des ions CTA, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de type physique qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires qui assurent un grand espacement interlamellaire de la montmorillonite.

Il est également important de préciser que les caractéristiques des solutés, en terme de taille moléculaire ou de polarité, influent sur l'adsorption. Il est apparu, en effet, dans tous les cas, que l'adsorption des molécules étudiées est fonction non seulement des caractéristiques propres des COIM mais aussi et surtout de la nature même de la molécule organique (taille, structure, ...). De plus, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée.

Il a été montré, par ailleurs, que le pH influe considérablement sur la fixation des molécules organiques. Plus le pH est acide et plus l'adsorption est élevée. Globalement, pour un  $\text{pH} < \text{pKa}$ , les molécules existent sous forme neutre et l'adsorption est favorisée contrairement aux valeurs de pH élevés où l'adsorption est favorisée pour les espèces anioniques.

Les molécules organiques portant plusieurs substituants non polaires ou bien encore des substituants à longues chaînes ont tendance à être bien adsorbées sur les matrices, du fait de l'augmentation de leurs poids moléculaires et par conséquent de la diminution de leur caractère hydrophile. Des études antérieures effectuées sur les familles des chlorophénols et nitrophénols confirment cette observation (Michot et Pinnavaia, 1991; Shu *et al.*, 1997; Bouras *et al.*, 1999a ; Jiang *et al.*, 2002).

En ce qui concerne le PCP, au pH du milieu (pH = 6), il se trouve majoritairement sous forme anionique, ce qui implique une adsorption de la forme phénolate. De nombreuses études effectuées dans ce sens ont confirmé, en effet, ces résultats (Zielke et Pinnavaia, 1988; Srinivasan et Fogler, 1990 a et b ; Michot et Pinnavaia., 1991 ; Shu *et al.*, 1997 ; Bouras *et al.*, 1999 a et b, 2002; Jiang *et al.*, 2002).

Les herbicides utilisés (diuron et ses sous produits) ont des pKa inférieurs aux pH des suspensions COIM et existent tous sous forme de molécules non chargées. Toutes les isothermes obtenues sont de forme S et indiquent que l'adsorption augmente progressivement en fonction de la concentration  $C_r$ . De façon générale, les sous-produits de dégradation dont les tailles sont plus petites et les masses molaires plus faibles sont moins adsorbés par les COIM que le diuron lui même. Ce dernier reste tout de même un contaminant majeur des eaux de surface. Ces dernières sont généralement chargées par de nombreux micropolluants organiques tels que les pesticides. Il nous paraît donc intéressant d'étudier l'adsorption en mélange de ces quatre herbicides afin de mettre en évidence des compétitions qui pourraient exister entre eux.

Concernant les grosses molécules, la supériorité des argiles pontées au titane et au fer dans l'adsorption du colorant RSA est une fois de plus bien marquée et s'avèrent beaucoup plus efficaces en comparaison avec la montmorillonite pontée à l'aluminium et un charbon actif végétal commercial.

En présence de macromolécules (AH) comme co-adsorbats, les trois nouvelles matrices COIM se comportent de la même manière et présentent une propriété de sélectivité vis-à-vis du PCP choisi comme molécule-modèle. Nous avons constaté, en effet, une tendance globale à l'augmentation de l'adsorption du PCP dans le même sens que le rapport PCP/AH, quelle que soit la matrice utilisée. Plus ce rapport est élevé et plus la rétention du PCP augmente mais demeure néanmoins faible même pour le rapport le plus élevé ( $r = 10$ ). Il serait donc intéressant de suivre cette compétition sur une plus large gamme de rapport PCP/AH.

Si l'on compare les différentes isothermes correspondantes, il apparaît aussi que cette évolution dans l'adsorption est due à un effet compétiteur lié à ce rapport. Les AH très hydrophobes (structure riche en groupements carboxyliques, noyaux aromatiques,...) gênent l'adsorption du PCP ; ce qui justifie leur plus grande réactivité vis-à-vis des COIM observée dans cette étude (Figure 24). Les mêmes conclusions ont été proposées par certains auteurs qui confirment cette grande réactivité des AH (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Schellenberg *et al.*, 1984 ; Rebhun *et al.*, 1992).

On peut penser aussi que certains sites des AH peuvent, au contact des argiles, être plus ou moins associés avec des sites des complexes argileux COIM, diminuant ainsi la surface disponible pour l'adsorption du PCP.

Afin de compléter ce travail, une étude permettant de confirmer ces phénomènes et d'expliquer tous les mécanismes entrant en jeu lors des essais d'adsorption en mélange est envisagée dans la mesure où ces structures ont été très peu étudiées et totalement inexistantes dans le cas des complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM.

Il n'est pas dénué d'intérêt, à la fin de ce chapitre, d'envisager d'autres études d'adsorption en mélange du couple (PCP/AH) sur lit fixe et examiner le comportement de ces deux adsorbats vis-à-vis de l'une des matrices COIM. Il serait également intéressant de développer des méthodes permettant de s'affranchir des erreurs expérimentales et surtout analytiques. On pourrait ainsi analyser et quantifier de façon plus fine les AH en mélange et caractériser de façon plus sûre le phénomène d'adsorption de ces composés. L'idéal serait de pouvoir modéliser le comportement connaissant les caractéristiques du produit à utiliser et celle du milieu dans lequel il va évoluer.

A l'heure actuelle l'utilisation des matrices COIM comme technique de dépollution des eaux sur batch est bien maîtrisée à l'échelle du laboratoire. Néanmoins, cette méthode nécessite davantage d'investigations et d'études notamment au niveau de la granulation de ces solides avant de passer à l'adsorption dynamique sur lit fixe.

## *Conclusion*

---



## CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle, plusieurs classes de matrices adsorbantes : complexes inorgano-montmorillonites (CIM), complexes organo-montmorillonites (COM) et complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM). Ces derniers très hydrophobes et organophiles peuvent être utilisés au même titre que les charbons actifs commerciaux.

Dans la mise en œuvre du procédé de préparation de la solution pontante, il importe de citer les principaux facteurs prépondérants qui gouvernent la polymérisation des trois ions métalliques étudiés Al(III), Fe(III) et Ti(IV). Ces facteurs sont la concentration en ion métallique, le rapport molaire OH/Me (ou H<sup>+</sup>/Ti dans le cas du titane), le temps de maturation des solutions pontantes et la vitesse d'agitation.

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées aux différents polycations métalliques et présentant des surfaces spécifiques et des stabilités thermiques élevées peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation liées essentiellement au pH (OH/Me ou H<sup>+</sup>/Ti) et à la quantité de l'intercalaire dans la solution (Me/argile)

Nous avons réussi à préparer des argiles pontées avec de grands espacements basaux variant entre 20 à 27 Å selon la nature du complexe polycationique intercalé. L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce à l'intercalation de gros piliers métalliques.

La stabilité thermique est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique ATD/ATG même pour des températures très élevées allant jusqu'à 900 °C suggérant ainsi la possibilité de régénération à haute températures de ces nouveaux produits.

L'irréversibilité de l'échange cationique est montrée à travers les faibles résultats de CEC des différentes argiles pontées CIM (10 à 15 meq/100g).

L'étude du comportement de cette nouvelle génération de matériaux dans l'adsorption nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

Dans la partie application, nous avons vu les comportements des COIM vis-à-vis de certains composés organiques susceptibles de polluer les eaux (PCP, pesticides) et certaines macromolécules (acides humiques et colorants) testés à travers les différentes isothermes d'adsorption obtenues et l'importance du rapport.

Bien qu'elles présentent des surfaces spécifiques très faibles (10-15 m<sup>2</sup>/g), nous avons pu montrer, à travers les résultats de la spectroscopie IRTF et de l'adsorption, que les argiles COIM sont très hydrophobes et organophiles vis-à-vis des différents micropolluants utilisés. Il est apparu, une fois de plus, l'importance du rapport CTA/CIM dans l'adsorption de ces micropolluants organiques hydrosolubles. En définitive, nous pouvons tout de même conclure que l'adsorption sur les matrices COIM n'est pas fonction de la surface spécifique comme dans le cas du CA.

De même, il est bon de signaler que la solubilité dans l'eau de ces molécules organiques ainsi que leurs structures chimiques sont apparemment les principaux facteurs qui gouvernent la rétention de ces micropolluants.

Les capacités d'adsorption  $Q_{\max}$  et les constantes d'adsorption ( $K_F$ ,  $1/n$ ) pour les molécules étudiées ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques.

Nous avons tenté de faire un parallèle et examiner les comportements des COIM en ce qui concerne l'adsorption du PCP et des AH séparément et en mélange, en faisant varier le rapport PCP/AH. Les essais d'adsorption réalisés sur les trois COIM nous ont permis l'accès à quelques informations jugées intéressantes.

Si le traitement des AH sur CIM s'est avéré inefficace à tous les points de vue, le traitement par emploi de complexes COIM semble être plus prometteur. Il a été montré en particulier que la



présence des AH dissous en mélange influe sur l'adsorption du PCP pour l'ensemble des matrices préparées.

Il aurait été en effet intéressant mais trop long de suivre au cours de ce travail le devenir des co-adsorbats en contact avec les COIM, en étudiant d'autres paramètres notamment le pH et de définir de façon plus thermodynamiques les mécanismes d'adsorption des molécules organiques sur ces nouveaux adsorbants COIM.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur les argiles pontées. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

- Des essais d'adsorption supplémentaires (sur batch et colonne) sur des effluents résiduaux industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager quelques applications.
- Les essais d'adsorption ont été mis en œuvre sur bain discontinu dans ce travail, mais la granulation de ces matériaux permet d'envisager aussi des tests d'adsorption en dynamique sur colonne
- L'étude de la photodégradation sur argiles à piliers de  $\text{TiO}_2$  pourrait également être entamée dans la mesure où ces matériaux sont très peu utilisés dans ce domaine.
- Caractérisation des AP par d'autres méthodes notamment la spectroscopie Mössbauer pour le fer



## *Références bibliographiques*

---



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T. Z. & GAID A.** (1988), Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, *analusis*, **16**, 292-299.

**ACTA** (Agence de coordination technique agricole), 1995, *Index phytosanitaire*, 31<sup>e</sup> Edition Paris, 566 p.

**AKITT J. W.** (1989), Multinuclear studies of aluminum compounds, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **21**, 149 p.

**AKITT J. W. & FARTHING A.** (1978), New <sup>27</sup>Al-NMR studies of the hydrolysis of the aluminum III cation, *J. Magn. Reson.*, **32**, 345-352.

**AKITT J. W., GREENWOOD N. N., KHEDENVAL B. L. & LESTER G. R.** (1972), <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance studies of hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium III cation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **5**, 604-610.

**ANDREUX F., SHIAVON M., MUNIER-LAMY C., MANSOUR M. & SCHEUNEN I.** (1995), Factors affecting the movements, reactions and biotransformations of xenobiotics. *Environ. Impact Soil Compon. Interact.*, *Lewis publishers* **1**, 383-408.

**ARCAND Y., HAWARI J. & GUIOT S. R.** (1995), Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect, *Water Res.*, **29**, 131-136.

**BAES C. F. & MESMER R. E.** (1976), The hydrolysis of cations, *Wiley*, New York, 496 p.

**BAKHTI A., DERRICHE Z., IDDOU A. & LARID M.** (2001), A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites, *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 683-692.

**BARRAULT J., BOUCHOULE C., ECHACHOUI K., SRASRA N. F., TRABELSI M. & BERGAYA F.** (1998), Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 269-274.

- BELLALOU I. A., PLEE D. & MERIAUDEAU P.** (1990), Gallium containing pillared interlayered catalytic properties, *Appl. Catal.*, **63**, L7-L10.
- BERSILLON J. L., HSU P. A. & FIESSINGER F.** (1980), Characterization of hydroxyaluminum solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 630-634.
- BIEDERMANN G. & SILLEN L. G.** (1953), The hydrolysis of metal ions IV, *Arkiv Kemi*, **5**, 425-440.
- BOJEMUELLER A., NENNEMANN A. & LAGALY G.** (2001), Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 277-284.
- BOTTERO J. Y., BRUAT M., CASES J. M., CANET D. & FIESSINGER F.** (1988), Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, zeta potential, turbidity, enthalpie of adsorption data and carbon 13-NMR in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 515-527.
- BOTTERO J. Y., CASES J. M., FIESSINGER F. & POIRIER J. E.** (1980), Studies of the hydrolysed aluminum chloride solution: Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2933-2939.
- BOTTERO J. Y., KHATIB K., THOMAS F., JUCKER K., BERSILLON J. L. & MALLEVIALLE J.**, (1994), Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays in the presence of background organics, *Water Res.*, **28**, 483-490.
- BOUCHARD, D. C.**, (1998), Organic cosolvent effects on the sorption and transport of neutral organic chemicals, *Chemosphere*, **36**, 1883-1892.
- BOURAS O.** (1992), Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, *thèse de magister*, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).
- BOURAS O., CHAMI T., HOUARI M., KHALAF H., BOLLINGER J. C. & BAUDU M.** (2002), Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, **23**, 405-411.
- BOURAS O., HOUARI, M. & KHALAF H.** (2001), Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream, *Environ. Technol.*, **22**, 69-74.

- BOURAS O., KHALAF H., HOUARI M. & MOUSTIRI F.** (1999 b), The adsorption of the textile colorants thio acid pink and violet cibacete by algerian bentonite, *Jordan International Chemical Engineering Conference III, Amman (Jordan)*, 27-29 Sept. 1999, p. 225-241.
- BOURAS, O., HOUARI, M. & KHALAF H.** (1999 a), Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite, *Toxicol. Environ. Chem.*, **70**, 221-227.
- BOURAS, O., KHALAF H., BERREZEG A. & GHRIBI D.** (1998), Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, **8**, 57-66.
- BOYD S. A.** (1996), In situ clay modification for environmental remediation, *Book of abstracts, 211 th ACS National meeting, New orléans, March 24-28.*
- BOYD S. A., MIKESELL M. D. & LEE J. F.** (1989), Chlorophenols in soils, *Soil Sci. Soc. Amer..J., Special publication N°22 (React. Mov. Org. Chem. Soils)*, 209-228.
- BOYD S. A., SHAOBAI S., LEE J. F. & MORTLAND MAX. M.** (1988), Pentachlorophenol sorption by organoclays, *Clays Clay Miner.*, **36**, 125-130.
- BOYD S. A., SHENG G., TREPPEN B. J. & JOHNSTON C. T.** (2001), Mechanisms of the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectites clays, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4227-4234.
- BRASQUET C.** (1998), Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé-Application au traitement des eaux, *Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.*
- BRINDLEY G. W. & RAY S.** (1964), Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Mineral.*, **49**, 106-115.
- BRINDLEY G. W. & SEMPLES R. E.** (1977), Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite, *Clay. Miner.*, **12**, 229-237.
- BRINDLEY G. W. & YAMANAKA S.** (1979), A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, *Amer. Mineral.*, **64**, 830-835.
- BRIXIE J. M. & BOYD S.A.** (1994), Treatment of contaminated soils with organo-clays to reduce leachable pentachlorophenol, *J. Environ. Qual.*, **232**, 1283-1290.

**BROSSET C.** (1952), The reactions of aluminum ion with water, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 910-940.

**BROSSET L. G. S., BIEDERMANN G. & SILLEN L. G.** (1954), Hydrolysis of metal ions: the aluminum ion  $\text{Al}^{3+}$ , *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1917-1926.

**BROWN G. & NEWMAN A. C. D.** (1973), Reactions of soluble aluminum with montmorillonite, *J. Soil Sci.*, **24**, 339-354

**BROWN G.**, Editor (1961), The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, *Ed. Mineral. Soc.*, 544 p.

**BRYDON J. E. & KODAMA H.** (1966), The nature of aluminum hydroxide-montmorillonite complexes, *Amer. Mineral.*, **51**, 875-889.

**CARRIZOSA M. J., KOSKINEN W. C., HERMOSIN M. C. & CORNEJO J.** (2001), Dicamba adsorption-desorption on organoclays, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 223-231.

**CHIHIRO O., HISAO Y., MASAKASU H., KENZI S. & TADASHI H.** (2002), Adsorptive and photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity, *Appl. Catal. B: Environ.*, [Article in press](#)

**CHIN K. & BRINDLEY G. W.** (1980), Formation, composition and properties of hydroxy-Al and hydroxy-Mg montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **28**, 435-443.

**CHOI Y. S. & CHO J. H.** (1996), Color removal dyes from wastewater using vermiculite, *Environ. Technol.*, **17**, 1169-1180.

**CHOUDARY B. M., PRASSAD A. D., BHUMA V. & SWAPNA S.** (1992), Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxydative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure, *J. Org. Chem.*, **57**, 5841-5844.

**CHOUDARY B. M., SHOBHA RANI S. & NARENDER N.** (1993), Asymetric oxidation of sulfides to sulfoxides by chiral titanium pillared montmorillonite catalyst, *Catal. Lett.*, **19**, 299-307.

**COUNCIL DIRECTIVE 98/83/CE**, *Journal Officiel de la Commission Européenne*, L330 du 05/12/1998, p. 0032-0054.



- CULLINGTON J. E. & WALKER A.** (1999), Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium, *Soil Biology and Biochemistry*, **31**, 677-686.
- DAVRANCHE M., LACOUR S., BORDAS F. & BOLLINGER J. C.** (2003), An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids, *J. Chem. Educ.*, **80**, 76-78.
- DENTEL S. K., JAMRAH A. I. & SPARKS D. L.** (1998), Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays, *Water Res.*, **32**, 3689-3697.
- DOFF D. H., GANGAS H. J., ALLAN J. E. M. & COEY M. D.** (1988), Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite, *Clay Miner.*, **23**, 367-377.
- DUSART O., MAZET M., KHADIRIAN R.H. & ALLALI-HASSANI M.** (1985), Single and mixed adsorption of micromolar quantity of nonionic and anionic surfactants onto activated carbon, *J. Chim. Phys.*, **82**, 983-991.
- EINAGA H.** (1979) Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na,H)Cl solution, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1917-1919.
- EL DIB M. A, MOURSY A. S. & BADAWI M. I.,** (1978), Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, *Water Res.*, **12**, 1131-1137.
- EL GUENDI, M. S.** (1995), Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural clay, *Ads. Sci. Technol.*, **13**, 295-303.
- FABRE B.** (1991), Influence de la nature des sols et de la MO sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, N° d'ordre 381.
- FARMER V. C.** (1974), The Infrared Spectra of Minerals, *Mineralogical Society*, Monograph 4, London, 539 p.
- FRINI N., CRESPIN M., TRABELSI N., MESSAD D., VAN DAMME H. & BERGAYA F.** (1997), Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions, *Appl. Clay Sci.*, **12**, 281-292.
- FRIPIAT J. J.** (1977), Surface properties of clays, *Conf. Clay Mineral. Petrol. Proc.*, **7**, 87-97.

- FRIPIAT J. J., CHAUSSION J. & JELLI A.** (1971), Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates, *Ed Masson et Cie*.
- FRIPIAT J. J., SERVAIS A. & LEONARD A.** (1962), Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644.
- FU G., NAZAR L. F. & BAIN A. D.** (1991), Aging process of alumina sol-gels: characterization of new aluminum polyoxycations by aluminum 27 NMR spectroscopy, *Chem. Mater.*, **3**, 602-610.
- GRIM R. E.** (1968), Clay Mineralogy, *Mc Graw-Hill*, New York, 2<sup>nd</sup> Edition., 596 p.
- HERWIG U., KLUMPP E., NARES H. D. & SCHWUGER M. J.** (2001), Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 211-222.
- HSU P. H. & BATES, T. F.**, (1964), Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral. Mag.*, **33**, 749-768.
- HSU P.H.** (1968), Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxyaluminum interlayers, *Clays Clay Miner.*, **16**, 303-311.
- HSU Y. H., WANG, M. K., PAI C. W. & WANG Y. S.** (2000), Sorption of 2,4-dichlorophenoxy propionic acid by organo-clay complexes, *Appl. Clay Sci.* **16**, 147-159.
- ISSAADI R., GARIN F., CHITOUR C. E. & MAIRE G.** (2001), Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports, *Appl. Catal. A: general*, **207**, 323-332.
- JASMUND K. & LAGALY G.** (Edit.) (1992), «Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», *Steinkopff Verlag, Darmstadt*.
- JAYNES W. F. & BOYD S. A.** (1991), Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium exchanged clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **39**, 43-48.
- JIANG J. Q., COOPER C. & OUKI S.** (2002), Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, **47**, 711-716.

- JOHANSSON G., LUNDERGRUN G., SILLEN G. L. & SODERQUIST R.** (1960), The cristal structure of basic aluminum sulfate and the correponding selenate, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 769-771.
- JOLIVET J. P.** (1994), De la solution à l'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie des surfaces des solides, *InterEditions/CNRS Editions*, Paris, 387 p.
- KARICHOFF S. W., BROWN D. S. & SCOTT T. A.** (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, **13**, 241-250.
- KHALAF H., BOURAS O., & PERRICHON V.** (1997), Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *Microporous Mater.*, **8**, 141-150.
- KHALAFALLAH B. L., GHORBEL A., TICHIT D., CHICHE B., DUTARTRE R. & FIGUERAS F.** (1994), Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites, *Microporous Mater.*, **2**, 537-541.
- KHALFALLAH B. L., GHORBEL A., AMRI H. & FIGUERAS F.** (2001), Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol, *C. R. Acad. Sci. Chem.*, **4**, 67-72.
- KLOPROGGE J. T. & FROST R. L.** (1999), Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 431.
- KRAEPIEL A. M. L., KELLER K. & MOREL F. M. M.** (1998), On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2829-2838.
- KUMMERT R. & STUMM, W.** (1980), The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina , *J. Colloid Interface Sci.* , **75**, 373-385.
- LAGALY G.** (2001), Pesticide-clay interactions and formulations, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 205-209.
- LAHAV N., SHANI U. & SHABTAI J.** (1978), Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **26**, 107-115.
- LAHODNY S., KHALAF H.** (1994), Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, **8**, 405-415.

- LAWRENCE M. A. N., KUKKADAPU R.K. & BOYD S. A.** (1998), Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **13**, 13-20.
- LEBEK J. & WARDYSLAW W.** (1996), Adsorption of some textiles dyes on post vanillin-lignin during its precipitation, *Cell. Chem. Technol.*, **30**, 213-221.
- LECLERC V.** (1995), Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, N°d'ordre 28-1995.
- LEE C. K., LOW K.S. & GAN P. Y.** (1999), Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth, *Environ. Technol.*, **20**, 99-104.
- LEE S.H., SONG, D. I., JEON Y.W.** (2001), An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, *Environ. Technol.*, **22**, 247-254.
- LENOBLE V., BOURAS O., DELUCHAT V., SERPAUD B. & BOLLINGER J.C.** (2002), Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 52-58.
- LI J.W., YA Z., GOO M. & CAI X.** (1997), Trihalomethanes adsorption on activated carbon fiber and granular activated carbon, *Wat. Air Soil pollut.*, **97**, 367-378.
- LIU R. & TANG H. G.** (2000), Oxidative decolorization of Direct Light F3B dye at neutral manganese mineral surface, *Water Res.*, **34**, 4029-4035.
- MALCOLM R.L.** (1989), Factors to be considered in isolation and characterization of aquatic humic substances, U.S. Geological Survey, Denver Federal Center M.S 408, Denver Colorado 80225, pp. 1-26.
- MARTIN-MOUSSET B., CROUE J. P., LEFEBVRE E. & LEGUBE B.** (1997), Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface, *Water Res.*, **31**, 541-553.
- MATJEVIC E., MATAI K. J., OTTEWILL R. H. & KERKER M.** (1961), Detection of metal ion hydrolysis by coagulation, *J. Phys. Chem.*, **65**, 826-830.
- MATTSON J. S., MARK H. B., MALBIN M.D., WEBER W. J. & CRITTENDEN J. C.** (1969), Surface chemistry of active carbon : Specific adsorption of phenols, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 116-130.

- MAYURA K., SMITH E. E., CLEMENT B. A., PHILIPS T. D.** (1991), Evaluation of the developmental toxicity of chlorinated phenols utilizing *Hydra-attenuata* and post implantation rat embryo in culture, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **108**, 253-266.
- MCBRIDE M. B., PINNAVAIA J. J. & MORTLAND M. M.** (1977), Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **8**, 145-154.
- MCBRIDE M.B.** (1985), Surface reactions of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine on hectorite, *Clays Clay Miner.*, **33**, 510-516.
- MICHOT L. J. & PINNAVAIA, J. J.** (1991), Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays, *Clays Clay Miner.*, **39**, 634-641.
- MICHOT L. J. & PINNAVAIA, J. J.** (1992), Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification, *Chem. Mater.*, **4**, 1433-1437.
- MICHOT L. J., BARRES O., HEGG E. L. & PINNAVAIA, J. J.** (1993), Co-intercalation of  $Al_{13}$  polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, *Langmuir*, **9**, 1794-1800.
- MONTARGES E., MOREAU A. & MICHOT L. J.** (1998), Removing of organic toxicants from water by  $Al_{13}$ -pluronic modified clay, *Appl. Clay Sci.*, **13**, 165-185.
- MORAIS L. C., FREITAS O. M., GONCALEZ E. P., VASCONCELOS L. T. & BECA C. G. G.** (1999), Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark; variables that define the process, *Water Res.*, **33**, 979-988.
- MORTLAND Max M., SHAOBAI S. & BOYD S. A.**, (1986), Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols, *Clays Clay Miner.*, **34**, 581-585.
- NAHHAL J. Y., UNDABEYTIA T., POLUBESOVA T., MISHAEL Y.G., NIR S. & RUBIN B.** (2001), Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 309-326.
- NEVSKAIA D. M., ESCRIBANO A. S. & RUIZ A. G.** (2001), Surface properties of activated carbons in relation to their ability adsorb nonyl phenol aqueous contaminant, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 463-468.
- OCCELLI M. L. & TINDWA R. M.** (1983), Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *Clays Clay Miner.*, **31**, 22-28.

- PAL O. R. & VANJARA A. K.** (2001), Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, *Separ. Purif. Technol.*, **24**, 167-172.
- PIRBAZARI M. & WEBER W. J. Jr** (1984), Adsorption of paradichlorobenzene from water, *J. Am. Water Works Assoc.*, **76**, 82-84.
- PLEE D., BORG F., GATINEAU L. & FRIPIAT J. J.** (1985), High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2362-2369.
- PLEE D., GATINEAU L. & FRIPIAT J. J.** (1987), Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, *Clays Clay Miner.*, **35**, 81-88.
- PRADO A. G. S. & AIROLDI C.** (2001), The pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) immobilized on silica gel surface, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 161-165.
- RAUSCH W. V. & BALE H. D.** (1964), Small angle X-ray scattering hydrolyzed aluminum nitrate solutions, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3391-3394.
- RAVEAU D.** (2000), Prévission de l'adsorption sur charbon actif de micropolluants en solution dans une eau naturelle, *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, N°d'ordre 52/2000.
- REBHUN M., KALABO R., GROSSMAN L, MANKA J. & RAV-ACHA C.** (1992), Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simultaning aquifer process, *Water Res.*, **26**, 79-84.
- RICH C.I.** (1968), Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates, *Clays Clay Miner.*, **16**, 15-30.
- RODRIGUEZ SARMIENTO D.C. & PINZON BELLO J.A.** (2001), Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 173-181.
- RYTWO, G., TROPP D. & SERBAN C.** (2002), Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations, *Appl. Clay Sci.*, **20**, 273-282.
- SALERNO P., ASENJO M. B. & MENDIOROZ S.** (2001), Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, **379**, 101-109.
- SANG M. K. & DIXON J. B.** (2001), Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 111-122.

- SCHELLENBERG K., LEUENBERGER C. & SCHWARZENBACH R. P.** (1984), Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 652-657.
- SCHOONHEYDT R.A., PINNAVAIA T., LAGALY G. & GANGAS N.** (1999), Pillared Clays and pillared layered solids, *IUPAC, Pure Appl. Chem.*, **71**, 2367-2371.
- SEIDA Y. & NAKANO Y.** (2000), Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron, *Water Res.*, **34**, 1487-1494.
- SHEN M. J. & RICH C. I.** (1962), Aluminum fixation in montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**, 33-36.
- SHU H. T., LI D., SCALA A. A. & YI Y.M.** (1997), Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.*, **11**, 27-36.
- SIGG L. & STUMM W.** (1981), The interaction of anion and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface, *Colloids Surface*, **2**, 101-107.
- SILLEN L. G.** (1959), Quantitative studies of hydrolytic equilibria, *Quart. Revs.*, **13**, 146-148.
- SILLEN L. G.** (1954), Equilibria in systems with polynuclear complex formation: Methods of deducing the composition of the complexes from experimental data (core + links), *Acta Chem. Scand.*, **8**, 299-317.
- SILLEN L.G.** (1961), Polynuclear complexes, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1421-1422.
- SINGH S. S. & KODAMA H.** (1988), Reactions of polynuclear hydroxyaluminum cations with montmorillonite and the formation of a 28Å-pillared complex, *Clays Clay Miner.*, **36**, 397-402.
- SLAUGHTER M. & MILNE I. M.** (1960), Formation of chlorite-like structures from montmorillonite, in *Clays Clay Miner., Proc. Seventh National Conference-Washington, D. C.*, 1958, ed. Pergamon press, New York, 114-124.
- SORIAL G. A., CERMINARA P., SUIDAN M. T. & SPETH T.** (1994), Competitive adsorption of VOCs and BOM: The role of molecular oxygen, *J. Am. Water Works Assoc.*, 80-90.

**SRINIVASAN K. R. & FOGLER S. H.** (1990 a), Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects, *Clays Clay Miner.*, **38**, 277-286.

**SRINIVASAN K. R. & FOGLER S. H.** (1990 b), Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions, *Clays Clay Miner.*, **38**, 287-293.

**STERTE J.** (1986), Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, **34**, 658-664.

**STOCKMEYER M. R.**, (1991), Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites, *Appl. Clay Sci.*, **6**, 39-57.

**STUMM W. & SULZBERGER B.** (1992), The cycling of iron in neutral environments: considerations based on laboratory studies of heterogenous Redox processes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3233-3257.

**STUMM W.** (1992), Chemistry of solid-water interface, *Wiley*, New York.

**SUZUKI K., TOSHIKI M., KAWASE M. K., HIROSHI S. & SHOZO I** (1988), Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxy-Al cations and polyvinyl alcohol, *Clays Clay Miner.*, **36**, 397-402.

**SWAHNEY B. L.** (1985), Vapor phase sorption and polymerisation of phenols by smectites in air and nitrogen, *Clays Clay Miner.*, **33**, 123-127.

**THURMAN E.M. & MALCOLM R.L.** (1981), Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463-466.

**TZOU M. S. & PINNAVAIA T. J.** (1988), Chromia-pillared clays, *Catal. Tod.*, **2**, 243-259.

**TZOU M. S.** (1983), Clay catalysis pillared by metal hydroxy-polymers, Dissertation.

**VAUGHAN D. E. W. & LUSSIER R. J.** (1980), Preparation of molecular sieves based in pillared interlayered clays (PILC), *Proc. Intern. Conf. Zeolites 5<sup>th</sup>*, 94-101.

**VAUGHAN D. E. W., LUSSIER R. J. & MAGEE S. J.** (1979), Pillared interlayered clay materials usefull as catalysts and sorbents, *U.S.Patent*, N°4, 176 090.



**VENGRIS T., BINKIENE R. & SVEIKAUSKAITE A.** (2001), Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 183-190.

**WEBER J. B., SHEA P. H & WEED S. B.** (1986), Fluridone retention and release in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 582-588.

**WILLIAMS H. D. & FLEMING I.** (1966), Spectroscopic methods in organic chemistry, *McGraw-Hill*, 222 p.

**WOLFE T. W., DEMIREL T. & BAUMANN E. R.** (1985), Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants, *Clays Clay Miner.*, **33**, 301-311.

**WOLFE T. W., DEMIREL T. & BAUMANN E. R.** (1986), Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **58**, 68-76.

**XING B., MCGILL W. B., DUDAS M. J., MAHAM Y. & HEPLER L.** (1994), Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics and polarity, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 466-473.

**YACCOUBI A., MAZET M. & DUSART O.** (1991), Competitive effect in bi-solute adsorption onto activated carbon: DSS, alcohols and phenols as solutes, *Water Res.*, **25**, 929-935.

**YARIV S. & HELLER L.** (1970), Sorption of hexylamine by montmorillonite, *Isr. J. Chem.*, **8**, 935-945.

**YUAN H. M., ZHONGHUI L. & ENZE M.** (1988), Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay, *Catal. Today*, **2**, 321-338.

**ZIELKE R. C. & PINNAVAIA J. J.** (1988), Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite, *Clays Clay Miner.*, **36**, 403-408.



*Liste des figures*

---



# LISTE DES FIGURES

<a href="#"><u>Figure 1 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968)</u></a> .....	26
<a href="#"><u>Figure 2: Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement et de modification de la bentonite utilisée.</u></a> .....	44
<a href="#"><u>Figure 3: Spectres RMN <sup>27</sup>Al des solutions PCBA de différents rapports molaires OH/Al et âgées de 9 jours (Khalaf et al., 1997).</u></a> .....	71
<a href="#"><u>Figure 4: Structure du polycation (AlO<sub>4</sub>)Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup> (Bottero et al., 1980 ; Jolivet, 1994)</u></a> .....	71
<a href="#"><u>Figure 5: Diffractogrammes des échantillons précurseurs (A) : montm-Na, (B) : bentonite naturelle</u></a> .....	73
<a href="#"><u>Figure 6: Raies d<sub>(001)</sub> des diffractogrammes des différents argiles pontées à l'aluminium (Khalaf et al., 1997).</u></a> .....	74
<a href="#"><u>Figure 7: Raies d<sub>(001)</sub> montrant les différentes valeurs de la distance basale en fonction des conditions utilisées a: montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, b: montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.</u></a> .....	76
<a href="#"><u>Figures 8 : Courbes ATD des différentes montmorillonites pontées préparées</u></a> .....	79
<a href="#"><u>Figures 9: Courbes thermogravimétriques dérivées des montmorillonites pontées préparées</u></a> .....	80
<a href="#"><u>Figure 10 : Isothermes d'adsorption-désorption (A): (1) : montm-Na (2) : montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> calcinée à la température de 505 °C; (B): montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTAB</u></a> .....	82
<a href="#"><u>Figure 11: Spectres IRTF des différentes argiles modifiées préparées (A) : CIM, (B) : COIM.</u></a> .....	87
<a href="#"><u>Figure 12: Cinétiques d'adsorption du PCP sur les matrices COIM préparées.</u></a> .....	94
<a href="#"><u>Figure 13: Isothermes d'adsorption du PCP à différents pH, sur les trois matrices organo-inorgano-montmorillonites A: montm-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTAB, B: montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-CTAB, C : montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-CTAB.</u></a> .....	96
<a href="#"><u>Figure 14: Isothermes d'adsorption du diuron sur COIM à différentes concentrations et à différents pH.</u></a> .....	100
<a href="#"><u>Figure 15: Isothermes d'adsorption du DCPMU sur COIM à différents pH.</u></a> .....	101
<a href="#"><u>Figure 16: Isothermes d'adsorption du DCPU sur COIM à différents pH.</u></a> .....	102
<a href="#"><u>Figure 17: Isothermes d'adsorption de DCA sur COIM à différents pH.</u></a> .....	103
<a href="#"><u>Figure 18: Isothermes d'adsorption du diuron et de ses sous-produits de dégradation sur la matrice montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-CTA., à différents pH.</u></a> .....	106
<a href="#"><u>Figure 19: Isothermes d'adsorption du méthylparathion sur COIM à différents pH.</u></a> .....	109

---

<u>Figure 20: Influence de la nature du tensioactif sur l'adsorption du rose sulfacide.....</u>	112
<u>Figure 21 : Influence du rapport CTAC/montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sur l'adsorption du rose sulfacide.....</u>	112
<u>Figure 22 : Influence du pH sur l'adsorption du rose sulfacide (CTAC/montm-Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub> = 3).....</u>	113
<u>Figure 23 : Isothermes d'adsorption comparatives du rose sulfacide sur différentes matrices COIM (pH = 6).....</u>	113
<u>Figure 24 : Isothermes d'adsorption des acides humiques sur différentes montmorillonites pontées à pH = 6 ; (A) : CIM, (B) : COIM .....</u>	115
<u>Figure 25 : Isothermes d'adsorption du PCP sur COIM à pH = 6 et pour différents rapports <math>r = PCP/AH</math>.....</u>	118

*Liste des tableaux*

---





# LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).</i> .....	25
<i>Tableau II: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)</i> .....	41
<i>Tableau III: Caractéristiques des solutions pontantes préparées</i> .....	45
<i>Tableau IV : Conditions de préparation des argiles pontées</i> .....	47
<i>Tableau V: Caractéristiques des herbicides utilisés (Index phytosanitaire-ACTA, 1995 et informations fournisseurs)</i> .....	57
<i>Tableau VI: Caractéristiques du colorant rose sulfacide</i> .....	59
<i>Tableau VII: Caractéristiques de la solution pontante PCBF</i> .....	70
<i>Tableau VIII: Potentiel zêta (<math>\zeta \pm 5</math> à <math>8</math> mV) en fonction du pH des différentes argiles pontées étudiées.</i> .....	89
<i>Tableau IX: Résultats récapitulatifs de caractérisation des argiles pontées étudiées.</i> .....	91
<i>Tableau X : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du PCP (pH = 6) sur COIM.</i>	97
<i>Tableau XI: Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du diuron et ses sous produits de dégradation sur les trois matrices COIM préparées.</i> .....	105
<i>Tableau XII : Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du MP sur les trois matrices COIM préparées.</i> .....	108
<i>Tableau XIII : Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des AH sur les trois matrices COIM préparées à pH = 6.</i> .....	116



*Annexe*

---



# ANNEXE

## TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Cette thèse ainsi que nos recherches antérieures ont donné lieu à un certain nombre de travaux, de communications et de publications, listés ci-dessous:

### PUBLICATIONS

H.KHALAF, O.BOURAS and V.PERRICHON (1997), Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared algerian bentonite, *Microporous materials*, **8**, 141-150.

O.BOURAS, H.KHALAF, A.BERREZEG et D.GHRIBI (1998), Synthèse caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tensioactif, *J. Soc. Alg. Chim.* **8**, 57-66.

O.BOURAS, M.HOUARI and H.KHALAF (1999), Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared algerian bentonite, *Toxicol. Environ. Chem.*, **20**, 221-227.

O.BOURAS, M.HOUARI and H.KHALAF (2000), Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream, *Environ. Technol.* **22**, 69-74.

O.BOURAS, T.CHAMI, M.HOUARI, H.KHALAF, J.C.BOLLINGER and M.BAUDU (2002), Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.* **23**, 405-411.

LENOBLE V., BOURAS O., DELUCHAT V., SERPAUD B. and BOLLINGER J.C. (2002), Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 52-58.

**EN PREPARATION:**

O.BOURAS, J.C.BOLLINGER, M.BAUDU and H. KHALAF, Adsorption of diuron and its degradation products in aqueous solution by surfactant modified pillared clays.

**COMMUNICATIONS (avec comité de lecture et actes)**

O. BOURAS, H. KHALAF et M. HOUARI (1994), Elaboration de nouveaux adsorbants à base de bentonites algériennes : Application à l'adsorption du pentachlorophénol, *1<sup>ère</sup> Conférence maghrébine de Génie des Procédés, COMAGEP 1, MARRAKECH 4-6 Mai 1994*, Tome 2, p. 186-189.

O. BOURAS, H. KHALAF, K. BENKHEDDA et N. KEDDOUR, Sources de pollution des composés phénoliques sur les eaux de surface en Algérie : Application au traitement par des argiles modifiées, *Colloque International sur l'Ecologie et Stratégies de Développement des Villes Intérieures, FES, 27-29 Octobre 1994*.

O. BOURAS, H. KHALAF, et M. HOUARI, Elimination des micropolluants phénoliques par de nouveaux adsorbants à base de bentonites algériennes, *1<sup>er</sup> Colloque National Climat-Environnement (ARCE), ORAN (Canastel) Novembre 1994*.

O. BOURAS, H. KHALAF, M.SKOU DARLI et H. KHERCHAOUI, Pollution des eaux par les pesticides et leurs traitements par des bentonites algériennes pontées, *1<sup>er</sup> Colloque Maghrébin sur l'hydraulique COMHYD'95, ALGER (Sidi Fredj) 16-17 Mai 1995*, p. 372-379.

O. BOURAS et H. KHALAF, Les Pesticides et l'Environnement: Pollution et Méthodes de Traitement, *2<sup>ème</sup> Colloque National Climat-Environnement (ARCE), ORAN 24-25 Décembre 1995*.

H.ZOUGHIR, O.BOURAS, H.KHALAF, D.BENTIRECHE et Z. GHORFA, Impact des Colorants Anioniques (Noir BTNU, Violet Cibacète et Rose Sulfacide) du rejet de l'unité textile (Soitex BOUFARIK) sur l'Eau et l'Environnement et leurs traitements par des bentonites

algériennes Modifiées, 2<sup>ème</sup> Colloque National Climat-Environnement (ARCE), ORAN 24-25 Décembre 1995.

O.BOURAS, H.KHALAF, M.HOUARI, A.ARAREM et A.BDIRINA, Adsorption du pentachlorophénol sur lit fixe d'une bentonite algérienne modifiée, 1<sup>er</sup> Congrès Algérien de Génie des Procédés (C.A.Ge.P), Alger 25-27 Décembre 1996, p. 212-215.

O.BOURAS, A.BOUALAM, N.DELLECI et H.KHALAF, Adsorption du pentachlorophénol par des bentonites algériennes intercalées aux polycations hydroxyferriques et tensioactif, 2<sup>ème</sup> Conférence Maghrébine de Génie des Procédés COMAGEP 2, DJERBA (Tunisie), 22-25 Avril 1996, Tome 2, p. 510-513.

H.KHALAF, H.ZOUIGHIR, O.BOURAS et T.CHAMI, Application des bentonites pontées mixtes dans le prétraitement de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de Annaba, 2<sup>ème</sup> Conférence Maghrébine de Génie des Procédés COMAGEP 2, DJERBA (Tunisie), 22-25 Avril 1996, Tome 2, p. 487-491.

H.KHALAF and O.BOURAS, Use of clay based sorbent for removal of organics from aqueous phase, Proceedings, 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Protection is a Must, 20-22 May, 1997, Alexandria-Egypt, p. 551-556.

O.BOURAS, H.KHALAF, F.AOUDIA, N.BOUMAHDI et M.HOUARI, Traitement d'une eau chloroformée par adsorption sur kaolinite algérienne modifiée, Troisième Conférence Maghrébine de Génie des Procédés (COMAGEP3), Tamanrasset (Algérie), 10-13 Mai 1998, Tome III, p. 164-168.

H.ZOUIGHIR, H.KHALAF, O.BOURAS, N.CHENOUF et D.BELKAISS, Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de teinture (soitex) de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées, Tome III, p. 296-299.

O.BOURAS, H.KHALAF, M.HOUARI and F.MOUSTIRI, The adsorption of the textile colorants thio acid pink and violet cibacète by algerian bentonite, Jordan International Chemical Engineering Conference III, Amman (Jordan), 27-29 Sept. 1999, p 225-241.

O.BOURAS, M.HOUARI et H.KHALAF, Traitement par emploi de bentonites pontées organophiles des eaux polluées par certains pesticides, Mediterranean colloquium on Water and Environment CMEE'2000 (Algeria) 2-3 Apr. 2000, p. 307-314.

O.BOURAS, J.C.BOLLINGER, M.BAUDU et H.KHALAF, Elimination du pentachlorophénol et du diuron dans les eaux par emploi de montmorillonites pontées mixtes organophiles, 4<sup>ème</sup> Congrès International GRUTTEE, 22-23 Novembre 2001, (Limoges-France), p. 101-104

V.LENOBLE, O.BOURAS, V.DELUCHAT, B.SERPAUD et J.C.BOLLINGER, Elimination de l'arsenic des eaux à potabiliser par adsorption sur supports solides, 4<sup>ème</sup> Congrès International GRUTTEE, 22-23 Novembre 2001 (Limoges-France), p. 74-77.

## **POSTERS**

O.BOURAS, J.C.BOLLINGER, M.BAUDU, H.KHALAF, Use of organophilic pillared clays in adsorption of diuron and its degradation products, 2<sup>nd</sup> European Meeting on Environmental Chemistry, DIJON, 12-15 December 2001

O.BOURAS, H.KHALAF et M.HOUARI, Utilisation d'une nouvelle matrice bentonitique inorgano-organique dans l'adsorption de certains composés phénoliques en milieux aqueux, Third International Symposium « Environment, catalysis and process Engineering » Fès 13-14 nov.2000.

M.HOUARI , O.BOURAS et H.KHALAF, Adsorption des COVs par emploi de bentonites algériennes pontées hydrophobes, Third International Symposium « Environment, catalysis and process Engineering » Fès 13-14 nov.2000.

## **B/ COMMUNICATIONS (avec comité de lecture sans actes)**

O. BOURAS, M.SKOU DARLI, H. KHERCHAOUI et H.TWU, Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au fer : Application à la dismutation du toluène, IV<sup>èmes</sup> Journées Algériennes de Catalyse, ORAN 23-24 Avril 1994

O. BOURAS, H. KHALAF, K. BENKHEDDA et N. KEDDOURI, Synthèse des argiles pontées mixtes : Application à l'adsorption des chloro- et nitrophenols, IV<sup>èmes</sup> Journées Algériennes de Catalyse, ORAN 23-24 Avril 1994

O. BOURAS et H. KHALAF, Purification et valorisation des bentonites ouest algériennes, Séminaire sur l'industrie Minière, ANNABA 15-16 Mai 1994.



---

O. BOURAS, H. KHALAF, A. BERREZEG et D. GHRIBI, Synthèse caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycation de titane et tensioactif, 3<sup>ème</sup> Congrès de la Société Algérienne de Chimie (SAC), ANNABA 2-4 Mai 1995, (p. F 28)

O.BOURAS, H.KHALAF et V.PERRICHON, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux microporeux à base de bentonites algériennes, *Colloque National sur l'Elaboration et la Caractérisation des Minéraux (ELACAM 96)*, Mostaganem-Algérie, 1-3 Juin 1996, (p. PC12)

O. BOURAS, H.KHALAF, S.BENAI and D.FERRAH, Adsorption of some organophosphoric pesticides by organo-inorgano-pillared bentonites, International Thermal Energy and Environment Congress ITEEc 97, Marrakesh, Morocco 9-12 June 1997.

O.BOURAS, H.KHALAF, F.MOUSTIRI et M.HOUARI, Adsorption de certains colorants anioniques par emploi de bentonites pontées aux complexes de titane, 4<sup>ème</sup> Congrès de la Société Algérienne de Chimie (SAC), Tlemcen, Mai 1997, (p.Ca.P26).

V. LENOBLE, O. BOURAS, V.DELUCHAT, B.SERPAUD et J.C.BOLLINGER, Arsenic removal from drinking water: adsorption onto pillared clays, 2<sup>nd</sup> European Meeting on Environmental Chemistry, DIJON, 12-15 December 2001.

O.BOURAS, J.C.BOLLINGER, M.BAUDU et H.KHALAF, Utilisation des argiles pontées organophiles dans l'élimination de certains pesticides dans les eaux, *Journée Scientifique de la Section Centre Ouest – Société Française de Chimie*, Limoges, 18 janvier 2002.

