



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR - KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

N° de série.....

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER (LMD)

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

*Etude comparative de l'élimination du Fer
par la montmorillonite naturelle et /ou
intercalée par un surfactant anionique.*

Présenté par : ABDELLOUI Loubna

Dirigé par : Dr.HEZIL Naouel

OUANASSI Samia

Membres de jury :

Hammadi Fouzia

Falek Wahiba

Présenter le :29/06/2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés, mon père **Ibrahim** et ma mère **Fatma** que Allah les protège pour moi.*

*A mes chers frères : **Walid, Toufik, Cherif, Mouloud.***

*A mes chères sœurs : **Akila, Zohra, Dalel.***

*A ma belle-sœur : **Manel** et son fils **Achraf.***

A toute ma famille.


*A ma copine, mon amie, mon binôme : **Samia.***

*A tous mes chères amies : **Zineb, Souha, Selma, Laila, Sonia, Sara, Nawal, Aicha, Souhila, Assia, Samah, Aouatif.***

*A ma collègue et ma cousine : **Soumia.***

*A toute la Promotion de chimie analytique et environnement
2019.*

A tous ceux qui me sont chères.



Dédicace :

_ Avant tout je tiens à remercier ALLAH le tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

_ Je dédie ce travail a :

_ Mon cher père : «SLIMAN» qui est ma source d'espoir ; Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous « je te promets d'être à la hauteur de tes souhaits »

_ La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère mère «ROKAIA » ; que DIEU te garde pour moi

_ Mon exemple éternel, mon soutien moral et le secret de mon sourire, mon fiancé et ma vie « RAMZI ».

_ A mes chères sœurs : NABILA ; RAFIKA et ZAKIA ;

_ A mes chers frères : ABD ALWAHAB ; DJAMEL ; AHMED et YUOSSEF qui m'ont toujours encouragés et qui sont toujours présents à côté de moi.

_ A mes petits neveux : Abd Al Djalil, Chihab Adin, Latifa, Lina et Douaa Arahman.

_ Je dédie ce modeste travail à :

_ Toute ma famille, ma belle famille et mes chères cousines

_ à mes chères copines : Salma ; mira ; Loubna ; aicha ; Awatef ; Chahrazed ; Ahlam ; Nabila ; Nadjat ; Hadjar ;

_ A mon binôme « Loubna »

_ à ma deuxième famille : parents ; frères et sœurs de mon fiancé

_ A ma chère encadrante : HEZIL.N

_ Tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries».

Introduction générale

Introduction générale :

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des polluants rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...) ; Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Le fer étant présent dans la plupart des sols sous forme de minéraux, la solubilisation de ces derniers est responsable des concentrations élevées de fer dans les eaux. Le fer est l'un des éléments les plus abondants dans les sols; on le retrouve donc plus fréquemment et en concentration plus élevée. Les concentrations de fer sont rarement supérieures à 10 mg/l. Le fer n'est pas des éléments nuisibles pour la santé au contraire même, le fer est un élément nutritif essentiel. On doit cependant en contrôler la concentration, et ce pour des raisons d'esthétique. En effet, la présence d'une certaine quantité de ces métaux dans l'eau peut entraîner certains inconvénients.

La mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques dans le but de la dépollution, connaît un intérêt croissant. Cet intérêt est à l'origine de la grande motivation de plusieurs laboratoires de recherches à travers le monde, visant soit la dégradation de la matière polluante; toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination de ce polluant. L'avantage majeur de cette technique est sa possibilité d'employer plusieurs types d'adsorbants.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs; l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles 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'échange des cations interfoliaire; L'une des propriétés essentielles d'une argile très utilisée qui est la bentonite est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses.

C'est dans ce contexte générale que se propose cette étude ayant pour objectif principal l'étude de la possibilité d'utiliser la bentonite naturelle et activée avec de SDS comme adsorbant pour la rétention du fer à partir d'une solution aqueuse.

. Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

La partie bibliographique donne une vue générale sur les argiles, le phénomène d'adsorption sur les tensioactifs

Le deuxième chapitre est dédié aux matériels et les méthodes utilisées pour la réalisation des différentes expériences.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et les interprétations correspondantes.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

Chapitre I: Etude bibliographique.

Les argiles

Chapitre I

I. Les argiles

I.1. Généralités sur les argiles :

"Argile" vient du latin **argilla** (prononcer dur), emprunt probable au grec **argillos**, de même racine que **argentum** (**arguus** : éclat, blancheur) ; **argillos** est probablement apparenté à **argos** "d'une blancheur éclatante", et au latin **argentum** (argent); **arguus** vient du verbe **arguere**, "faire briller, éclairer", au figuré : démontrer, convaincre [1].

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre de micromètre (μm)).

Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico- chimiques d'intérêt commercial (surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, etc.) [2].

L'argile est une matière première [3], composée d'un mélange de minéraux argileux d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [4]. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllo silicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique [5]. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (**Figure I.1**). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace inter foliaire (**Figure I.2**) [6,7].

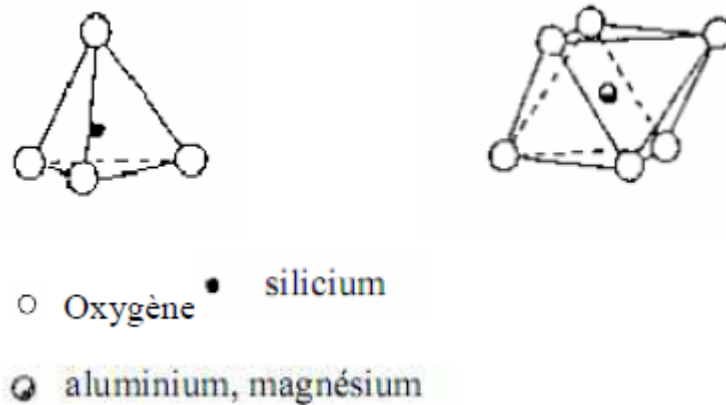


Figure I.1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.

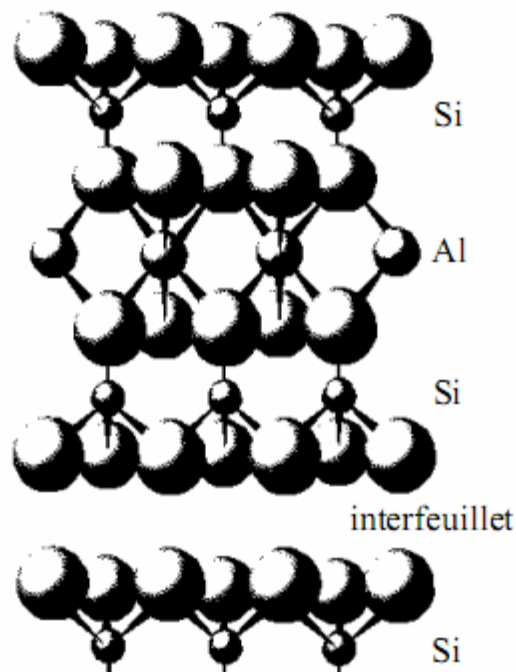


Figure I.2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets [7].

I.2. Classification des argiles :

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [8], deux grandes classes sont définies [9]:

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates: [10]

- Type 1/1(T-O) (Minéraux à 7 Å).
- Type 2/1(ou T-O-T) (Minéraux à 10-15Å).
- Type 2/1(ou T-O-T-O) (Minéraux à 14 Å).

I .2.1) les minéraux de type 1/1(ou T-O) :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Les tétraèdres et les octaèdres se développent selon les axes a et b, l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{-4} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (**Figure I.3**) [11].

La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques (Y et Z) encadrant un plan cationique. Ceci définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale (**Figure I.4**). L'un des trois, B ou C, reste inoccupé. Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés.

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène

interfeuillet. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm [12].

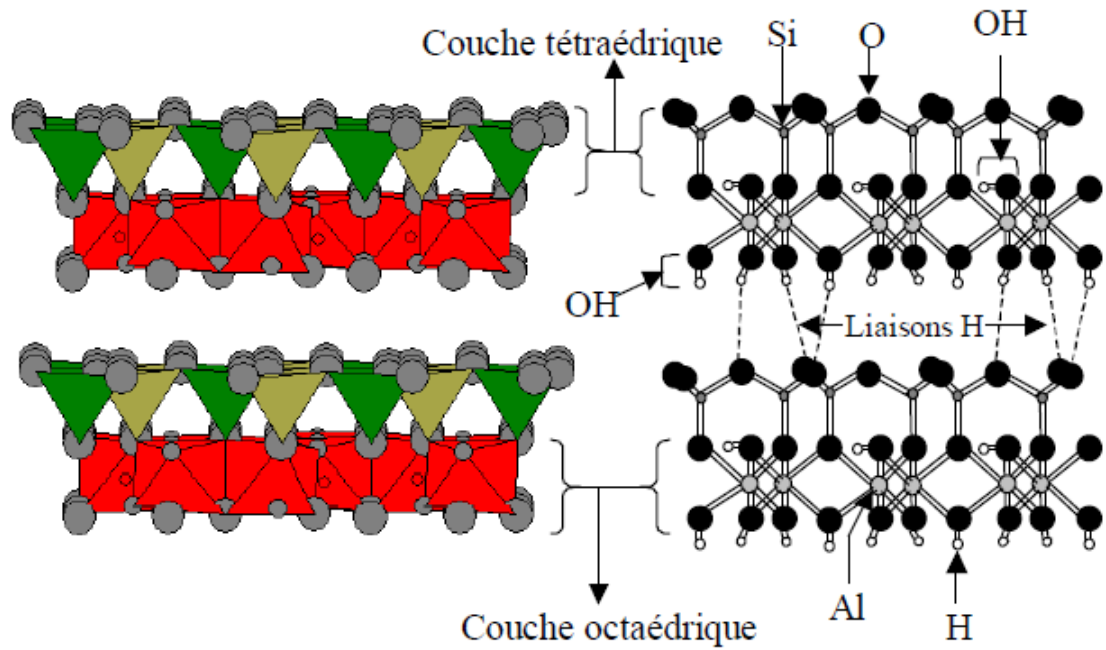


Figure I.3 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite).

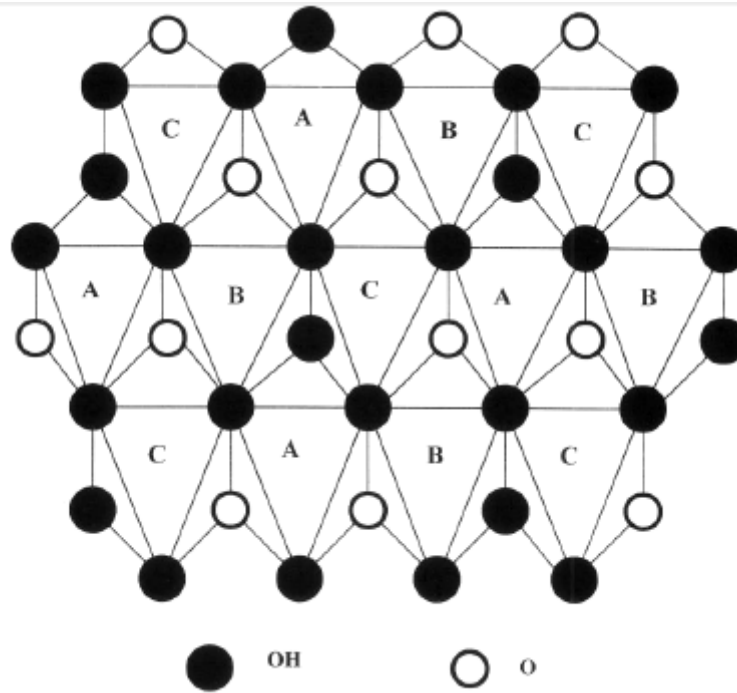


Figure I.4: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [13].

I.2.2) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène (**Figure I.5**). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, [14] ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : [14]

- Pas de substitution isomorphe.
- Des substitutions octaédriques.
- Des substitutions tétraédriques.

Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace

interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

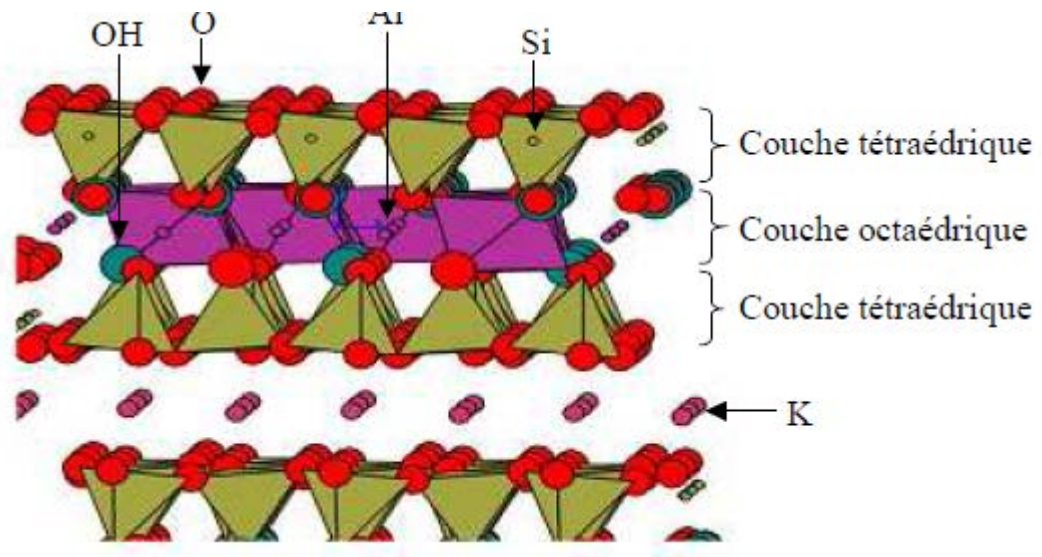


Figure I.5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [15].

I.2.3) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T (**Figure I.6**). L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [14].

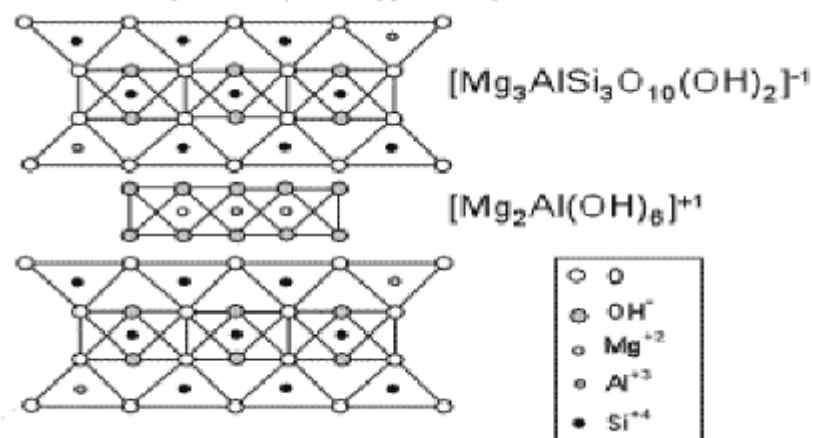


Figure I.6 : Structure des minéraux de T-O-T-O (cas de chlorite).

I.3. La montmorillonite :

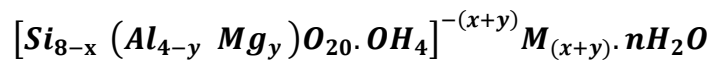
Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectites on trouve la Montmorillonite, c'est cette variété de smectites que nous avons utilisé pour réaliser l'étude expérimentale, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [16].

I.3.1) Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphique dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans les espaces interfoliaires (principalement Ca^{+2} , Mg^{+2} et Na^+). (Figure I.7) [17-20].

I.3.2) Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire: [22]



Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$\text{M}_{(x+y)}$: Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$: Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$: Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

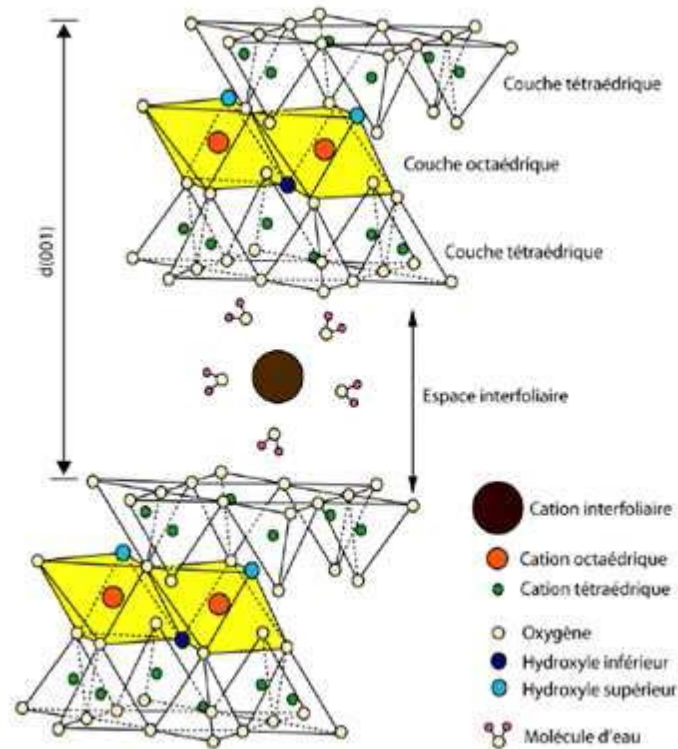


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [21].

I.3. 3) Propriétés caractéristiques des smectites :

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés :

I.3. 3.1) la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes. [23, 24].

Il y a, dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

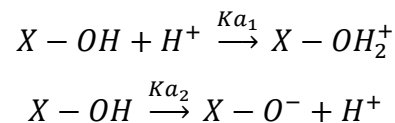
- La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles [25].

- Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH.

Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées selon deux cas :

1) l'acide-basicité au sens de Bronsted :

Lorsque les sites superficiels X-OH (avec X=Al ou Si) possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



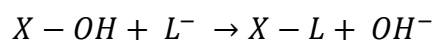
Ou :

K_{a1} et K_{a2} sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce $X - OH_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X - O^-$. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X - OH_2^+$ et $X - O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé selon l'équation suivante :

$$PH (P.C.N) = 0.5 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

2) l'acide-basicité au sens de Lewis :

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant : [23, 26]



I.3. 3.2) La surface spécifique :

Les surfaces des minéraux argileux dépendent de la taille et de la forme des cristaux et constituent l'endroit d'échange avec l'eau et les solutés du milieu. En ce qui concerne les minéraux argileux, les formes lamellaires des particules et leur taille favorisent le développement d'une très grande surface spécifique. La surface totale comprend la surface externe des cristaux et la surface interne, correspondant à la surface développée par les feuillets (**Figure I.8**). Le **Tableau I.1** montre les valeurs caractéristiques des surfaces des

principaux groupes d'argiles [27], dont les sméctites ont les surfaces totales maximales, suivies par les vermiculites, puis les illites et finalement les chlorites et kaolinites.

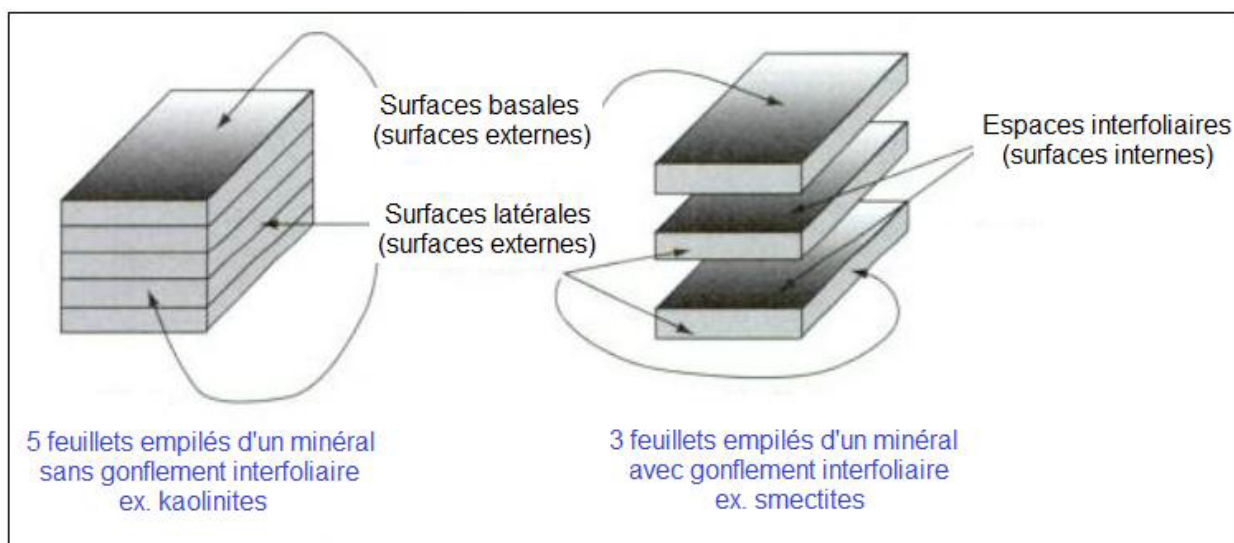


Figure. I.8: Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux [28].

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

Tableau I.1 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux [29].

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de la surface spécifique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. L'azote (N_2 à 77 K) est le gaz le plus couramment utilisé car aucune interaction spécifique n'intervient dans son mécanisme d'adsorption. Cependant, l'azote qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les feuillets des minéraux argileux expansibles (smectite, vermiculites). C'est la raison pour laquelle la valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe du matériau. En effet, pour estimer la surface totale des minéraux argileux gonflants, on utilise la rétention des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol et le bleu de méthylène.

Ces molécules sont capables de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral, ce qui permet leurs pénétrations dans la galerie interfoliaire et le recouvrement de la totalité des surfaces, internes et externes. Néanmoins, l'utilisation de cette méthode est un peu compliquée, car la valeur mesurée dépend de la préparation des échantillons, l'adsorbat utilisé et la nature des cations échangeables [30].

I.3. 3.3) Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$ [31,32].

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire :

- **Le gonflement interfoliaire (cristallin) :**

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins [33] (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

- **Le gonflement interparticulaire (osmotique) :**

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. [34,35] Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [36].

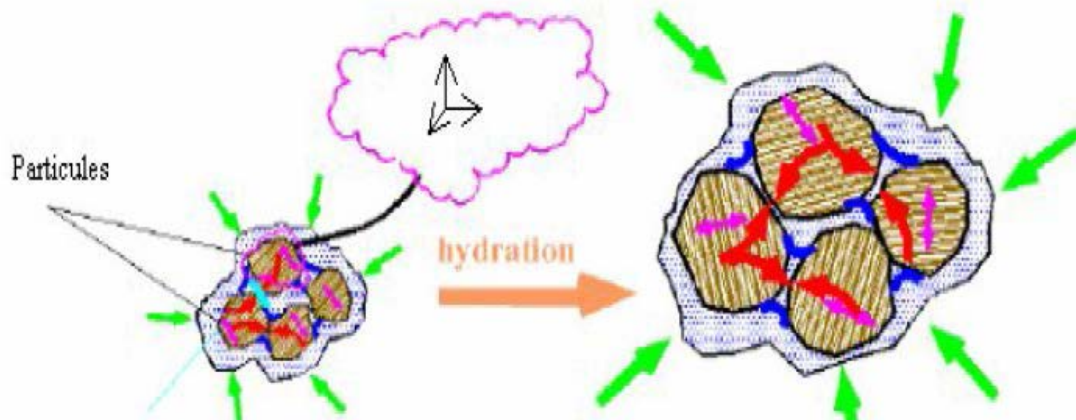


Figure I.9: Argile gonflante.

I.4. Les argiles modifiées :

A l'état naturel, les minéraux argileux ont des capacités d'adsorption limitées et leur utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, ces matériaux doivent subir des modifications afin d'améliorer leurs propriétés de surface et leur réactivité. Parmi les méthodes de modification les plus utilisées, citons l'activation acide, le traitement thermique et l'organophilisation.

I.4.1) Les argiles activées :

L'activation acide est le procédé de modification chimique le plus utilisé au niveau des laboratoires et à l'échelle industrielle. Elle consiste à mettre en contact les minéraux argileux avec des acides forts, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Le but est d'obtenir un matériau partiellement dissous avec une surface spécifique, une porosité et une surface acide plus importantes qu'initialement [37]. Au cours de ce traitement, les protons de l'acide pénètrent dans les couches du matériau argileux et attaquent les groupements structuraux OH. La déshydroxylation qui en résulte est liée à la libération successive des atomes centraux des octaèdres ainsi qu'à la libération des Al initialement présents dans les couches tétraédriques (**figure I.10**) [37]. Le départ des composés formant la structure du matériau argileux se traduit par une amélioration de sa porosité et de sa microporosité et par conséquent, l'amélioration de ses propriétés d'adsorption.

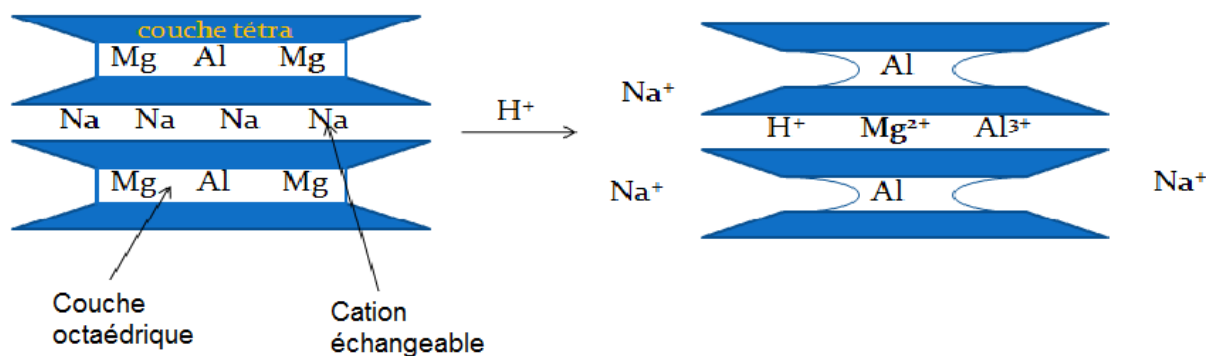


Figure I.10 : Représentation de l'effet de l'activation acide [38].

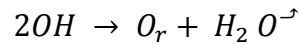
Du point de vue industriel, le terme « argiles activées » est principalement réservé aux bentonites calciques (contenant plus de 75 % de montmorillonite) partiellement dissoutes, qui sont des matériaux largement utilisées comme catalyseurs, supports catalytiques ou terres décolorantes.

I.4.2) Traitement thermique :

Le traitement thermique est un procédé de modification physique qui peut être défini comme étant une conjonction d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux matériaux, pour obtenir des conditions ou des propriétés souhaitées. Au cours de ce traitement, les minéraux argileux sont soumis à des élévations de températures qui entraînent des modifications dans leur composition chimique et/ou leur structure cristalline. Ces modifications sont essentiellement dues à l'élimination de la matière organique présente dans le matériau et aux trois phénomènes qui se produisent en fonction de la température : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation. Les températures au cours de lesquelles se produisent ces phénomènes varient considérablement d'un groupe de minéraux argileux à un autre [39]. Ces différentes températures peuvent être estimées à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG), qui se présentent sous forme de paliers attribuables aux différentes pertes de masse en fonction de la température.

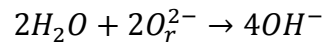
(i) **Déshydratation** : cette étape correspond au départ de l'eau libre à des températures inférieures à 100 °C et l'eau liée à des températures comprises entre 100 et 350 °C. Dans le cas des minéraux argileux gonflants (smectites et vermiculites), la déshydratation s'accompagne du départ de l'eau interfoliaire, à savoir l'eau de remplissage à $T < 100$ °C et l'eau liée aux cations échangeables à $100 < T < 450$ °C [40].

(ii) **Déshydroxylation** : cette étape correspond au départ de l'eau structurale résultante de l'élimination des hydroxyles structuraux suivant la réaction :



Avec O_r représentant l'oxygène résiduel restant dans la structure. Cette eau est en général libérée entre 350 et 1000 °C suivant le minéral considéré [41].

Les minéraux déshydroxylés sont susceptibles de se réhydroxyler au moins partiellement par immersion dans l'eau ou parfois grâce à l'humidité ambiante [40] suivant la réaction :



(iii) **Recristallisation** : cette étape correspond à la réorganisation de la phase déshydroxylée du réseau cristallin. Les températures au cours desquelles se produit la recristallisation sont fonction des espèces qui apparaissent ainsi que de leurs transformations [40].

Le tableau I.3 ci-dessous rassemble les températures d'hydroxylation et de recristallisation de quelques minéraux argileux.

Minéral	T (°C) déshydroxylation	T (°C) recristallisation
Kaolinite	450 à 550 °C	900 °C 1000 à 1100 °C
Pyrophyllite	650 °C	950 à 1000 °C
Montmorillonite	470 à 700 °C	1000 °C 1150 °C
Muscovite	750 °C	1050 °C 1250 °C
Serpentine	550 °C	600 °C 1100 °C
Talc	850 à 1000 °C	850 à 1000 °C 1200 à 1300 °C
Saponite	700 à 800 °C	750 °C
Vermiculite	500 à 800 °C	850 °C
Chlorite	450 à 600 °C 750 à 800 °C	800 à 850 °C

Tableau I.2 : Températures de transformation de quelques minéraux argileux à pression Atmosphérique [42].

Ces différentes transformations qui se produisent au cours du traitement thermique libère des sites et accroît la surface spécifique des minéraux argileux, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [43].

I.4.3) Les argiles organophiles :

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption [44].

I.4.4) Pontage des argiles :

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (**Figure I.11**). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [45].

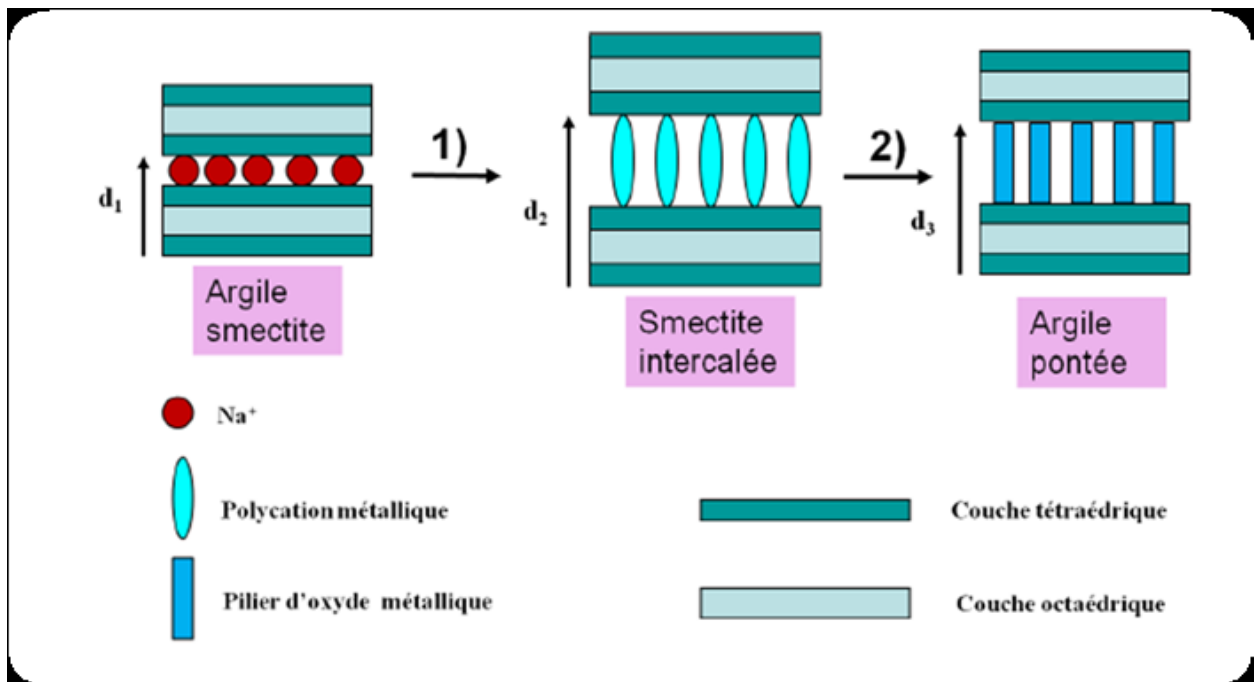


Figure I.11 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2** : calcination [45].

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

a) Famille des complexes organo-argileux :

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [46].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [47,48].

b) Famille des complexes inorgano-argileux :

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

c) Famille des complexes inorgano-organo-argileux :

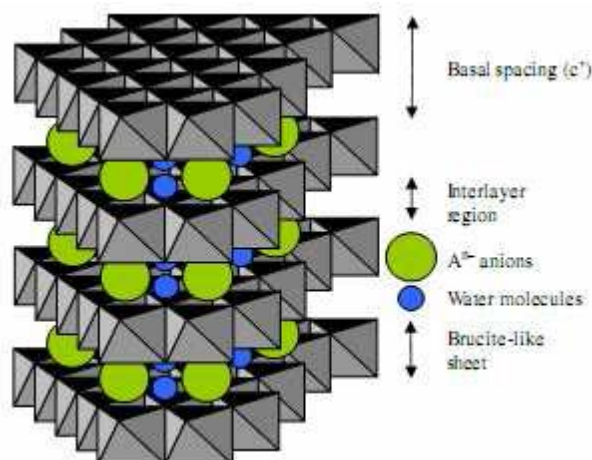
Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [49].

I.5. Les argiles anioniques :

Dans les dernières années, les LDHs ont l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines. C'est pourquoi les efforts de recherche ont élargi notre compréhension de la préparation et de la caractérisation des LDHs [50,51].

I.5.1) Description structurale :

Les LDHs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalent. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue a ceux de la bruite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu a l'apparition d'une charge positive. L'électroneutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille. La structure et l'unité octaédrique sont montrées sur **la figure I.12** [52,53].



Unité octaédrique :

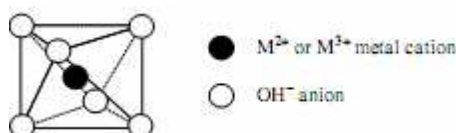
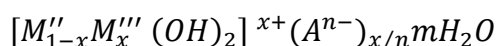


Figure I.12 : Représentation schématique d'une structure des LDHs [54].

La formule générale est représentée par : [55-57]

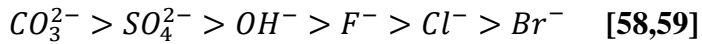


Où :

M'' : est le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,.....).

M''' : est le cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ,.....).

A^{n-} : est l'anion intercale de valence n, situe dans l'espace interfoliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} et les anions organiques), l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant :



Donc les anions carbonate sont les plus difficiles à échanger [58].

n : la charge de l'anion intercale.

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définit comme

$$x = \frac{M''}{M'' + M'''}$$

La valeur de x comprise entre ($0.2 \leq x \leq 0.33$) [58, 56, 59].

m : nombre des molécules d'eau avec :

$$m = 1 - 3/x$$

La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport $R = \frac{M''}{M'''}$ varie également entre 1 à 5. Pour Mg-Al-LDH ce rapport varie de (1.7 à 4) c'est à dire du taux de la distribution x :

$$x = \frac{M'''}{M'' + M'''} \quad \text{Soit } x = \frac{1}{1+R} \quad [60,61]$$

Références bibliographiques

[1] J.ALLEGRE, « des silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique ; une pratique cutumière ancienne relayée dans la médecine moderne ». Thèse de doctorat en médecine de l'université de Paris XIII, 19/12/2012.

[2] Ch. Abdellaoui., «Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges», mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie, (2007).

[3] F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich,

Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, *Applied Clay Science* (2007).

[4] S.I. Marras, A.Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 520-527.

[5] L. Lv, J. Hea, M. Weia, D.G. Evansa, X. Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.

[6] Qi Taoa, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuanb, H. Heb, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.

[7] R. Trujillano, M. J. Holgado, F. Pigazo, V. Rivesa, Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer, *Physica B* 373 (2006) 267-273

[8] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. 2003 « The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.* 69, 229–235 ».

[9] Koffi Léon Konan. 2006 « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges ».

[10] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124 ».

[11] Deng Y., White G. N. et Dixon J. B., "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.

[12] Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8-21, Paris, 1990.

[13] Drists V. A. et Tchoubar C., "X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin, 1990.

[14] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin. 2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684 ».

- [15] Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium.
- [16] Le Pluart L.2002 « Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ».
- [17] Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost , Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, *Spectrochimica Acta Part A* (2007).
- [18] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1397–1406.
- [19] J. Madejova, B. Arvaiova, P. Komadel, FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li- montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 2467-2476.
- [20] T. Grzybek, Layered clays as SCR deNO_x catalysts, *Catalysis Today* 119 (2007) 125-13.
- [21] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [22] Duaufour P.1977 « Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris ».
- [23] Koffi.Leon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, these doctorat, universite de Limoges (2006).
- [24] Nadjet Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de montmorillonite traitée et modifiée, these magister, universite FA Setif (2005).
- [25] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, these doctorat, universite de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).
- [26] Helene Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, these doctorat, universite de Bourgogne (2000).
- [27] E. Eslinger, D. R. Vandpeaver, « clay minerals for petroleum geologists and engineers». Short course notes n° 22, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA,(1988).
- [28] CALVET R., « Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes

aux interfaces », Editions France Agricole, Dunod, Paris (2003).

[29] MOREL R., « Les sols cultivés », 2ème Edition : Lavoisier Tec et Doc Paris (1996).

[30] MICHOT L. J., VILLIÉRAS F., « Surface Area and Porosity », Chapter 2.10 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5B (2013).

[31] Loic Le Pluart ; Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite role des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, thèse de doctorat, université de Lyon (2002).

[32] Jerome Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE, thèse doctorat, Ecole Polytechnique (2004).

[33] M. Borisover et al. 2011 « The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. Applied Clay Science ».

[34] Y. Zhou et al. 2011 « Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater. Chemical Engineering Journal 166, 176–183 ».

[35] H. He et al. 2010 « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67–72 ».

[36] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl. Clay Sci., 42, 8-24 ».

[37] KOMADEL P., MADEJOVA J., « Acid Activation of Clay Minerals », Chapter 10.1 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

[38] WYPYCH F., GUNDAPPA SATYANARAYANA K., « Clay Surfaces Fundamentals and Applications », Ed Elsevier (2004).

[39] HELLER-KALLAI L., « Thermally Modified Clay Minerals », Chapter 10.2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).

[40] VILLIERAS F., « Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1993).

[41] EMMERICH K., THULE MADSEN F., GUENTER KAHR G., « Dehydroxylation Behavior of Heat-Treated and Steam-Treated Homoionic Cis-Vacant Montmorillonite », Clays and Clay Minerals 47 (1999) 591 – 604.

[42] BRINDLEY G. W., LEMAITRE J., « Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals », In: Newman, A. C. D. (Ed.), Chemistry of clays and clay minerals,

Monograph N°6. Mineralogical Society, London (1987).

[43] SARIKAYA Y., ONAL M., BARAN B., ALEMDAROGLU T., « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557 – 562.

[44] M.F. Abou Taleb et al. 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate - organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers* 87, 2263– 2269 ».

[45] L. Bouna., «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (2012).

[46] B .Makhoukhi ., « Modification de la bentonite par divers sels organiques -application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles», Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen , Algérie, (2008).

[47] Ch .Gertz., Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet, proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague .PJ Barnes and associateds ,Bridgewater (UK)11-16, (1995).

[48] A.M. Nikanorov ,A.G. Stradomskaya .,Chronic pollution of freshwater bodies :Data on accumulation of pesticides, oil products ,and other toxic substances in bottom deposits .*JAOCS*,34,3,314-320, (2007).

[49] J.Q. Jiang ,C Cooper ,S Ouki., «Comparision of modified montmorillonite adsorbents ,part I: preparation, characterisation and phenol adsorption chemosphere», 47, 711-716, (2002).

[50]Y. You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.

[51] Christophe Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercales, these de doctorat, universite de BORDEAUX I, (2001).

[52] M. J. Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *J. Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487-492.

[53] Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Coll and Interface Sci.* 301 (2006) 19-26.

- [54] K. Goha, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water res.* (2007).
- [55] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [56] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhub, Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 913-918.
- [57] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, C. Shivakumara, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1028-1039.
- [58] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll and Interface Sci.* 308 (2007) 191-199.
- [59] Sh-L Wang, P-Ch Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* (2006).
- [60] Loubna Arab, Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation, these magister, université FA Setif (2005).
- [61] Samra Amamra, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôte d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules, these magister, université FA Setif (2009).

Chapitre II :

L'adsorption.

I.1. Théorie de l'adsorption :

I.2.Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

Nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

I.3.Définition :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [2]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de concentrations et à la force de diffusion dans les pores. Dans le cas des mélanges, la compétition entre les polluants peut favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbât, c'est l'un des aspects le moins connu de la théorie de l'adsorption [3].

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant [4,5].

I.4.Principe de l'adsorption :

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [6]. Ce processus se déroule en trois étapes [7] :

- 1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement
- 2- d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.
- 3- Diffusion interne: les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
- 4- Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [6,7].

De manière générale Lorsque un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer [8,9].

I.5.Types de l'adsorption :

I.5.1. Adsorption chimique ou Chimisorption : L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [10,11].

I.5.2. Adsorption physique ou physisorption : L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisée par un abaissement de la température [10].

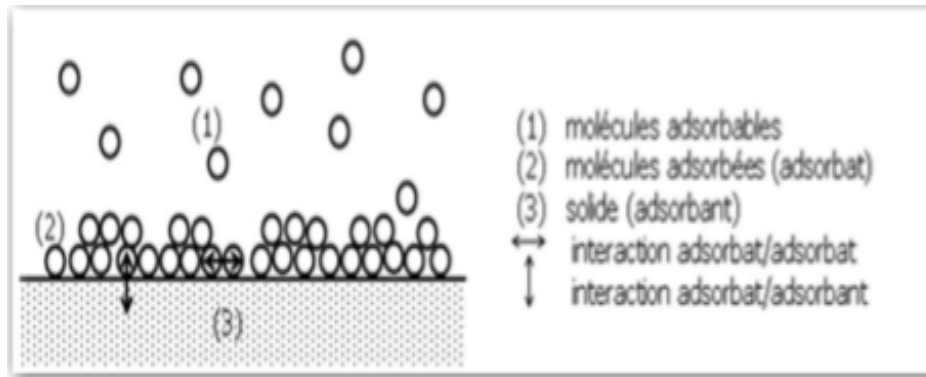


Figure II.1 : schéma d'adsorption physique [12].

II.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

II.1.1. Dérivation du modèle du pseudo-premier ordre :

-Modèle pseudo-premier ordre : Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t [13], soit:

$$\frac{dq_t}{q_t} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min).

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (2)$$

III .1.2 Dérivation du Modèle du pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [14,15], peut être exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Avec k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/min. mol), q_e : la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g). La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t [16].

II.2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [17].

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (5)$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L).

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [18].

II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide :

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié.

Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par GILLE et COLL en quatre principales classes (**Figure II -2**). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation.

_ Les isothermes de type C « partition constante »: Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine.

_ Les isothermes de type L « Langmuir » : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

_ Les isothermes de type H « haute affinité »: C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour

le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

_ Les isothermes de type S « sigmoïdale » : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [19].

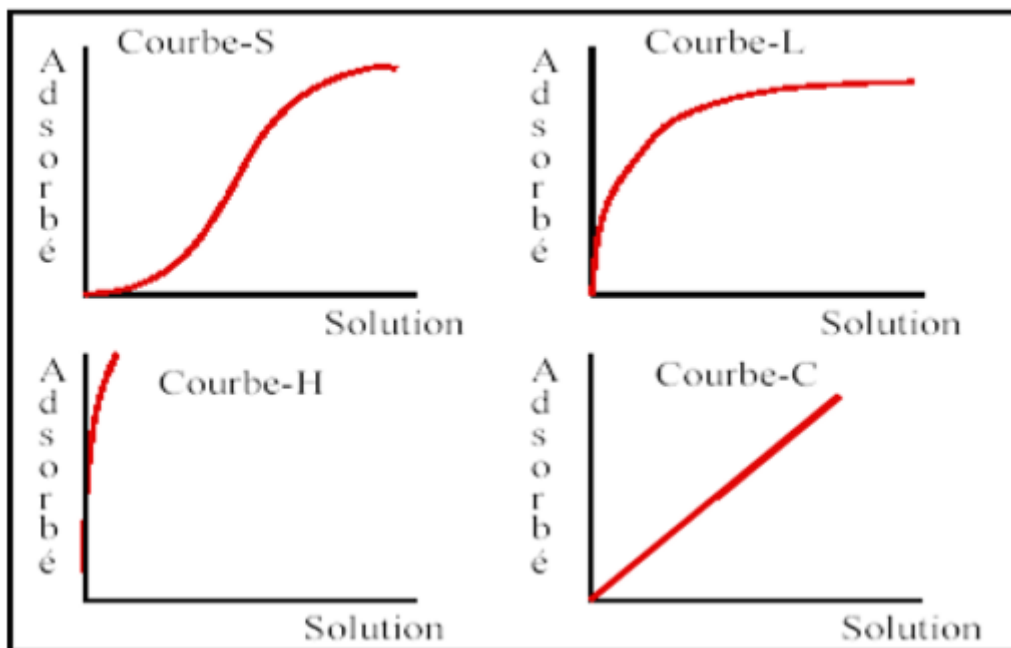


Figure II.2 : classification des isothermes d'adsorption selon GILLES et AL [19].

II.2.2. Modélisation des isothermes

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption.

Les modèles les plus souvent utilisés sont :

II.2.2.1) Modèle de Freundlich : l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :

$$q_e = k_f \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Tel que:

K_f et n : constantes caractéristiques.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;

- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte;
- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (7)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K_f)$ et la pente ($1/n$)

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- _ $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- _ $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- _ $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L) [20].

III.2.2.2) Modèle de Langmuir : Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- _ La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- _ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- _ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules).

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m b c_e}{(1 + b c_e)} \quad (8)$$

Où

q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

X : masse de l'adsorbat adsorbés (mg)

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

b : constante de Langmuir (l/mg).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) [21,22].

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (9)$$

II.2.2.3) Modèle de BET : pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (**Figure II-3**) [23].

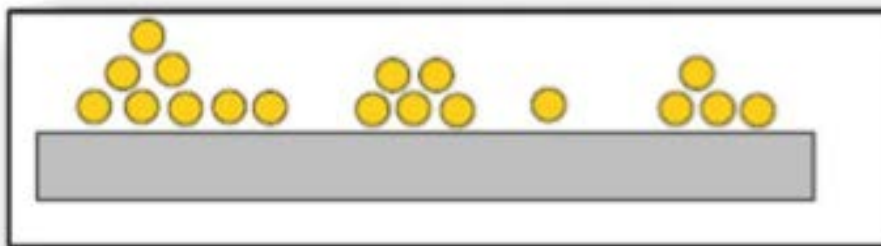


Figure II -3 : modèle d'adsorption en multicouches [23].

II.3. Facteurs influençant d'adsorption :

II.3.1. La surface spécifique : la surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [23].

II.3.2. La température : Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [24,25].

III.3.3. Le pH : Est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des

contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [26].

III.3.4. La polarité : l'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

III.3.5. La nature de l'adsorbat : d'après la règle de Lund-luis: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [25].

III.3.6. La solubilité de l'adsorbat : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique [27].

III.3.7. La nature de l'adsorbant : Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [28], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants [29].

Références bibliographiques chapitre 2

- [1] N. Sedira., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [2] I. Gaballah, G. Kilbertus., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochemisry Exploration. V 62 ,241-286, (1998).
- [3] M .Abbas., «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P.(205), (2015)
- [4] G. Sposito, (1989) The chemistry of soils, Oxford University Press, New York.
- [5] W. Kast, W. Otten, (1987) The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. Intern. Chem. Eng., 29 (2), 197, 1987.
- [6] C.Cordot, 1999 «le traitement des eaux», Edition Ellipse
- [7] N.Yahiaoui, 2012 « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines
- [8] C. E. Chitour, (1992) Physicochimie des surfaces. Vol 1, édition OPU
- [9] J. Déchaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, (1980) Problèmes de cinétique
- [10] S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [11] S.BENDOU, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009, p 32.
- [12] N. Sedira., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [13] S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances| Handlinger», Vol. 24, 1-39, (1898).
- [14] Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat| Adsorp». Sci. Technol., 16, 1-39, (1998).
- [15] Y.S. Ho.,« —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». Water. Res.40, 119-125, (2006).

- [16] H. Moulessehoul., «fonctionnalisation de la bentonite traitement et application des colorants et colorants pour mordants », Thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015)
- [17] A. AARFANE , A. Salhi , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade , E.K. Lhadi , M. Bensitel Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants, (2014).
- [18] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990)
- [19] N.BOUGDAH, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Mémoire de doctorat, université du 20 AOUT 1955-SKIKDA, P29-30-31 (2015).
- [20] N.NAIT MERZOUG, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras
- [21] A.BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14
- [22] L.AMIROUCHE, OUTIOUA, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2011, p 20
- [23] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
- [24] A. Abid, B. Guirida. « Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium) ». Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9
- [25] S. Bendou. « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture ». Mémoire de Magister, 2009, P 33.
- [26] Ho, Y.S, and G. McKay. « Pseudo-second order model for sorption processes ». Process Biochemistry vol 34 (5), 1999, P 451-465
- [27] L. BACHA, L. AICHIOU. « Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse ». Mémoire de Master, Université A. MIRA - Bejaïa (Algérie), 2017, P 16-17.
- [28] L. BACHA, L. AICHIOU. « Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse ». Mémoire de Master, Université A. MIRA - Bejaïa (Algérie), 2017.
- [29] F. Edline. « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ». Édition CEBEDOC Editeur 2éme édition, LIEGE, 1992, P 251- 271.

Les tensioactifs

I. Généralités :

I.1. Définition des tensioactifs :

Les mots surfactant ou agent de surface ou encore amphiphile, désignent tous la même substance: une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux comme schématisé sur la (figure III.1) [1].

Les molécules tensioactives tendent à se localiser aux interfaces entre deux liquides ou bien à la surface libre d'un liquide, et leur présence a un effet important : les énergies interfaciales sont abaissées. La dénomination « amphiphile » ou « tensioactif » recouvre la même réalité physique, c'est-à-dire la molécule est capable de s'absorber aux interfaces entre les liquides pour lesquels elle a de fortes affinités [2].

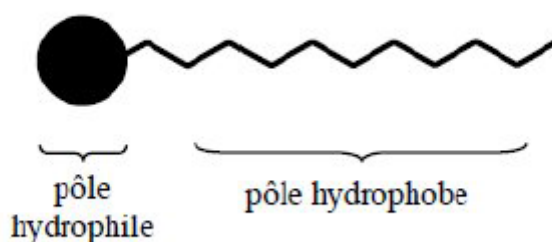


Figure III.1 : Schéma simplifié d'un tensioactif.

I.2. Classification des agents tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les Zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques, non chargés.

I.2.a. Anioniques : Les tensioactifs anioniques se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium et se dissocient en milieu aqueux en libérant des ions chargés négativement tels que les sulfates $R_HSO_3^- Na^+$ (Figure III.2), dont le plus connu est le dodecylsulfate de sodium (SDS), les ions carboxylates $R_HCO_2^- Na^+$ dont le plus connu est le dodecylcarboxylate de sodium, avec RH étant un radical alkyl dont la longueur est supérieure à 8. Ils sont représentés surtout par les savons traditionnels et représentent

actuellement le plus grand volume de production mondiale, en particulier dans les formulations détergentes [3].



Figure III.2 : Exemple de tensioactif anionique: le dodecylsulfate de sodium (SDS).

I.2.b. Cationiques : les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires tri méthyles ou des sels d'yridinium [4] (**Figure III.3**).

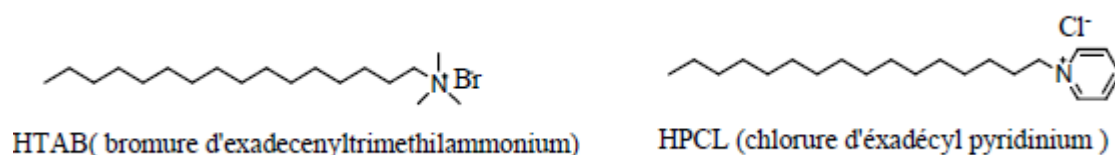


Figure III 3. Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCl.

I.2.c. Zwitterioniques : Les tensioactifs Zwitterioniques ou plus exactement les surfactants ampholytes sont des molécules possédant une tête polaire ayant deux groupements fonctionnels chargés différemment et qui présentent suivant le PH un caractère anionique ou cationique. Au voisinage de leur point isoélectrique, ce sont des entités porteuses à la fois d'une charge positive et d'une charge négative, c'est le cas de nombreuses substances naturelles d'origine végétale ou animale, l'exemple le plus connue est celui des carboxybétaïnes, utilisées dans beaucoup d'applications dans le domaine des produits à usage personnel notamment pour leur propriétés adoucissantes de formule:[3].

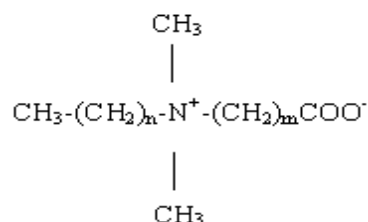


Figure III.4 : Formule des carboxybétaïnes.

I.2.d. Non-ioniques : En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces tensioactifs est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyl ou l'alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable [5].

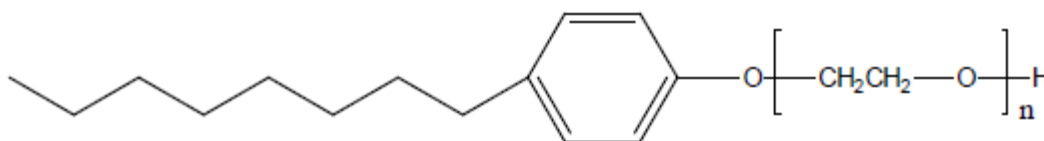


Figure III.5: Structure de l'octyle phénol polyéthoxylé.

II. Propriétés physico chimiques et micellaires des tensioactifs :

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

II.1. Comportement des tensioactifs dans l'eau :

Constitué de deux parties de nature différentes, le tensioactif possède un comportement particulier dans un solvant polaire: les parties hydrophobes tendent à s'arranger aussi près que possible les unes des autres afin de minimiser le contact avec l'eau; alors que pour leur part, les parties hydrophiles solubles dans l'eau se repoussent le plus possible. Cet antagonisme de structure va être à l'origine de l'agencement préférentiel de ces molécules suractivés aux différentes interfaces (eau/huile; eau/air)[6].

En particulier en milieu aqueux, ces composés engendrent une diminution de la tension superficielle, d'où leurs appellation « tensioactif ».L'abaissement de cette grandeur est du à la formation d'un film mono moléculaire entre les deux phases (eau /air) et constitué de molécule amphiphiles. A partir d'une certaine concentration au seuil de solubilité, les molécules de surfactants s'associent un agrégat appelé « micelles » **Figure III.6.**

Ce phénomène, étant un processus spontané, permet de minimiser le contact entre les chaînes hydrophobes et l'eau [7-9].

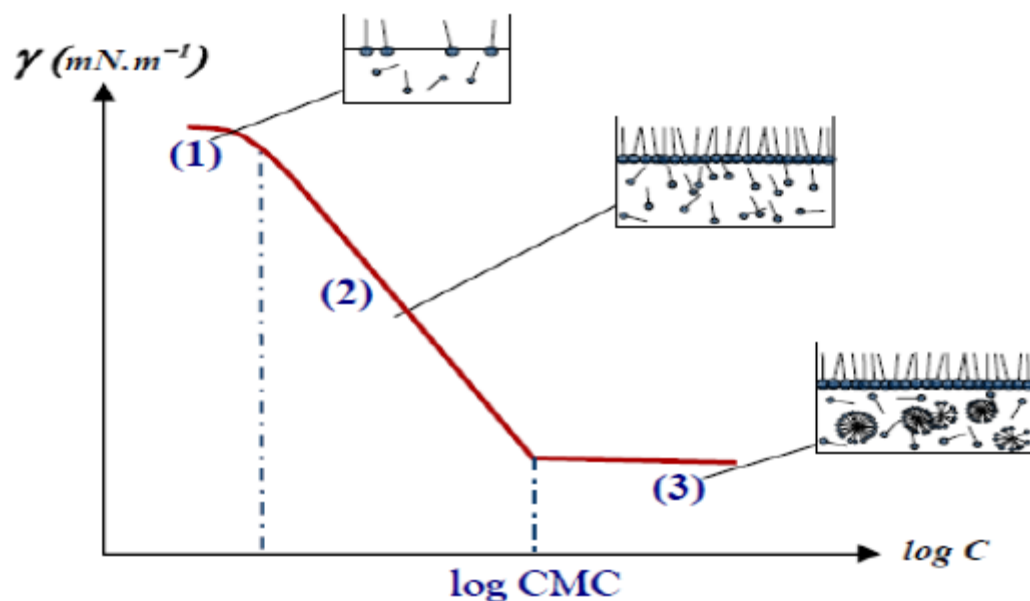


Figure III.6: Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau et leurs Comportement à différentes concentrations [10] : (1): $C < C_{\text{Saturation}}$, (2): $C = C_{\text{Saturation}}$, (3): $C > \text{CMC}$.

II.2. Concentration micellaire critique (CMC) :

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions [11].

le phénomène de micellisation résulte principalement d'un équilibre entre les forces de répulsion existant entre les têtes polaires et les forces d'attraction entre les parties apolaires. la valeur de la CMC dépend donc de plusieurs paramètres en particulier de la nature chimique des tensioactifs, c'est à dire des différents composants de la molécule (queue hydrophobe, tête polaire et contre-ion éventuellement) et également de facteurs externes tels que la concentration en sel pour les surfactants ioniques, et la température [12, 13].

II.2.a) Effet de la longueur de chaîne :

La variation de la longueur de la chaîne alkyle est un facteur déterminant qui influence directement la CMC. En effet, plus la longueur de chaîne augmente, plus l'effet hydrophobe est important et donc plus la valeur de la CMC diminue [14]. Cette variation toujours linéaire est plus prononcée pour un surfactant non-ionique par rapport à son homologue ionique. Pour les surfactants ioniques le nombre d'atomes de carbone n de la chaîne hydrocarbonée est lié à la CMC par l'équation empirique de Klevens qui traduit l'observation expérimentale que la CMC baisse d'autant plus que la chaîne s'allonge :

$$\log cmc = A - n \cdot \log 2$$

A : est une constante qui caractérise une famille de surfactants [15].

II.2.b) Effet de la tête polaire :

La nature de la tête polaire d'un surfactant influe considérablement sur le processus de micellisation. Par exemple, les tensioactifs ioniques possèdent habituellement des CMC élevées alors que les surfactants non ioniques possèdent des CMC faibles. En effet, l'existence d'interactions électrostatiques répulsives fortes entre les têtes polaires des surfactants ioniques défavorisent la micellisation. Par contre, dans le cas des surfactants non ioniques les interactions répulsives sont plus faibles, ce qui favorise non seulement l'agrégation à faible concentration mais aussi la croissance micellaire. En plus, la CMC est influencée par des effets stériques de la tête polaire [16].

II.2.c) Effet de contre ion :

La valeur de la CMC d'un tensioactif reflète le degré d'association entre la micelle et ses contre-ions. Ce paramètre est d'autant plus renforcé que la charge du contre-ion est élevée et que sa polarisabilité est faible. Ainsi, augmenter cette association entraîne une diminution de la CMC car une grande proximité du contre-ion diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des tensioactifs et assure l'électro neutralité tout en renforçant la stabilité des micelles. Par exemple, pour un tensioactif anionique donné, l'effet des cations sur la CMC est classé selon un degré d'association croissant comme suit : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ < \text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_4^+ < \text{Ca}^{2+}$ [17].

II.2.d) Effet de sel :

L'augmentation de la concentration en sel influe légèrement sur l'agrégation des tensioactifs non-ioniques et Zwitterioniques, par contre elle diminue fortement la CMC des tensioactifs ioniques [18]. En fait, l'addition d'un sel à une solution micellaire d'un tensioactif chargé diminue la répulsion coulombienne par effet d'écrantage, ce qui permet la formation des micelles à des concentrations plus basses [19].

II.2.e) Effet de température :

Selon Rosen[20], l'effet de la température sur la CMC est complexe. Du fait de l'augmentation de la température, il s'en suit une déshydratation du groupement hydrophile qui favorise la micellisation [21]. Néanmoins, une élévation de la température cause également une déstructuration de l'eau entourant la partie hydrophobe, un effet qui inhibe l'agrégation, L'importance relative de ces deux effets opposés détermine donc si la CMC augmente ou diminue à une température particulière [22].

II.2.f) Effet hydrophobe :

L'interaction entre l'eau et une substance hydrophobe, molécule généralement apolaire ou très peu polaire, est appelée interaction hydrophobe. L'interaction hydrophobe décrit la très forte répulsion entre les molécules non polaires et l'eau. Dans une molécule amphiphile, c'est la chaîne hydrocarbonée insoluble en milieu aqueux qui est hydrophobe. Les molécules d'eau sont tellement cohérentes entre elles, grâce la liaison hydrogène qu'elles repoussent cette chaîne qui viennent s'interpénétrer entre elles et pour laquelle elles n'ont aucune affinité [23].

References bibliographies

- [1] J.H.Clint, Surfactant Aggregation, Blackie Chapman and Hall, New York, 1992.
- [2] Tanford C., «The hydrophobic effect :formation of micelles and biological membranes» Wiley-Interscience : New York,1973.
- [3] D.Sirieix, A. Nicolas-Robin, J. Baron, Revue du Sang Thrombose Vaisseaux, 8, 8, 511, 1996.
- [4] Jungerman E. (1970) dans « *Cationic Surfactants* », M. Dekker Eds., New York.
- [5] G. Hartely, Micellisation Solubilisation and Microemulsion 2, 23 (1977).
- [6] B. Lindman, M-C. Puyal , N. Kamenka , R.Rymden , P.Stilbs, J. Phys. Chem., 88, 21, 5048, 1984.
- [7] A. Orecchioni, F . Puisieux, M. Seiller, Agents de surface et émulsions (les systèmes dispersés), Tech, Doc. Lav. 153.1983.
- [8] O. Gorius, «Synthèse, analyse et caractérisation de polyglycosides d'alkyle. Application au développement et l'industrialisation de bases autoémulsifiantes d'origine végétale», Thèse de doctorat, Univ. Reims Champagne-Ardenne, Reims, 2000.
- [9] C. Landréat, «Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles», Thèse de doctorat, Univ. Reims Champagne-rdenne, 1996.
- [10] M. Gradzieski, A.Rauscher , H. Hoffmann, J. Phys. IV,3,65,1993.
- [11] G. Hartely, Micellisation Solubilisation and Microemulsion 2, 23 (1977).
- [12] De Gennes P.G., Taupin C., J.Phys.Chem., 86, 2294,1982.
- [13] M. Nakagaki, T. handa, ACS symposium series, 253, 73, **1984**.
- [14] Klevens H., J.Am. Oil.Chem.Soc, 4, 30, 1953.
- [15] Mennas N., Thèse de Magistère, « Caractérisation physico-chimique d'un mélange de tensioactifs cationiques dans l'eau », Université d'Oran, 2006.

[16] X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico-lattes, A. Lattes, Langmuir, 8, **1992**.

[17] K. G. Furton, A. Norelus, J. Chem, Ed, 70, **1993**.

[18] Lange H.R., «Handbook of detergents, part A: Properties », Marcel Dekker: New York,1999.

[19] Rosen M., J. Surfactant and Interfacial Phenomena, Wiley – Interscience, Hoboken, New Jersey, 2004.

[20] Crook E. H., Fordyce D. B. and Trebbi G. F., J. Phys. Chem, 67 (1963)198.

[21] Flockhart B. D., J. Colloid Sci., 16(1961)484.

[22] D.F. Evans, Langmuir, 4, 3, 1988.

[23] N. A. Mazer, M. C. Carey, G. B. Benedek, J. Phys. Chem. 80, 1075, **1976**.

L'adsorption

Partie expérimentale

I. Introduction :

La modification des propriétés surfaciques des argiles peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange ionique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange ionique. C'est avec cette technique que notre argile modifiée a été réalisée. De fait, les ions compensateurs situés dans l'espace entre les feuillets sont remplacés par des agents de surface ou des tensioactifs.[Larpent, 1995]. Le tensioactif utilisé pour modifier la surface de notre échantillon est un tensioactif anionique ; le sulfate dodécyle de sodium (le SDS), caractérisé par une tête polaire chargée négativement en solution aqueuse.

Dans ce travail nous réalisons l'adsorption de fer sur une argile modifiée par insertion de tensioactif anionique le SDS et aussi sur la même argile mais à l'état naturelle.

I.2. Origine de l'argile :

L'échantillon d'argile utilisé dans notre étude provient de la région d'Oum El Bouaghi. Ce matériau est brun, beaucoup moins plastique que la plupart des argiles sédimentaires, très réfractaire et de faible plasticité.

I.3. Mode opératoire :

Le mode opératoire consiste, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délaminiée. Puis, on l'introduit dans une solution d'ions SDS, afin de réaliser l'échange anionique. Les anions organiques ainsi libérés, s'échangent avec les anions minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface. Une fois la réaction terminée, l'argile organophile est rincée à l'eau bidistillée, séchée à 100°C pendant 3 heures et broyée pour l'obtenir sous forme de poudre.

Après le processus d'échange anionique, les anions compensateurs ont été remplacés par les molécules de tensioactifs. La tête polaire des tensioactifs s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire.



Figure IV.1 : Argile a) broyée b) Tamisé.



Figure IV.2 : Préparation de l'argile intercalée.



Figure IV.3: Filtration de l'argile intercalée.



Figure IV.4 : séchage de l'argile à 100 °C pendant 3 heures.



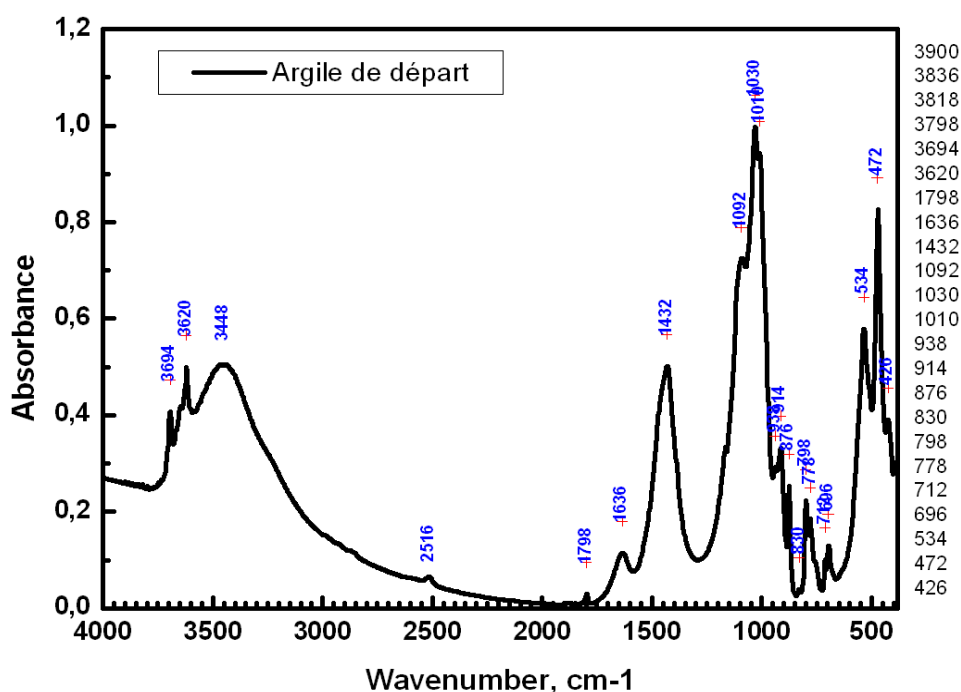
Figure IV.5 : argile intercalée séchée.

I.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge :

Le spectre FTIR a été réalisé à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . L'échantillon a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

Le spectre IR de l'argile est illustré sur la figure (), les attributions des bandes de vibrations principales sont les suivantes :

- La bande centrée vers 3622 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH situé à l'interface des couches octaédrique et tétraédrique
- La bande située à 3649 cm^{-1} correspond aux groupements OH, qui produisent les liaisons les plus fortes avec l'oxygène de la couche tétraédrique.
- Les vibrations des groupements OH, produisant des liaisons hydrogènes faibles sont caractérisées par la bande 3670 cm^{-1} .
- La bande intense à 3699 cm^{-1} , caractérise les vibrations des OH en position interfeuillet.
- Les vibrations de déformation des OH sont caractérisées par les bandes situées à 910 cm^{-1} et 988 cm^{-1} .



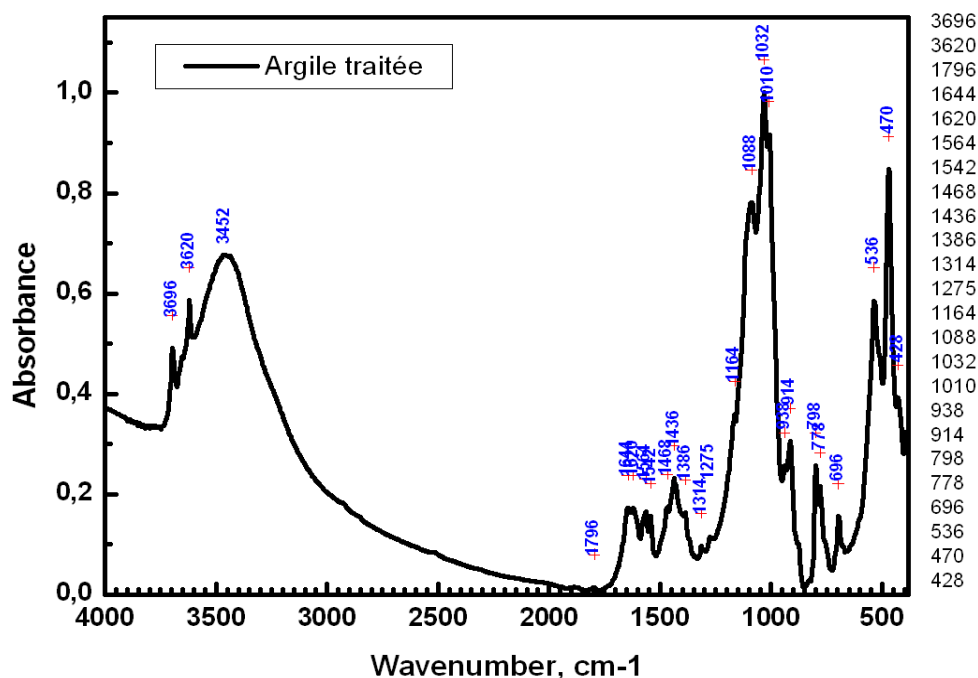


Figure IV.6 : Spectre infrarouge de a) Argile naturelle b) argile intercalée.

I.5. Dosage du Fer III :

On prépare différentes solutions filles de volumes total égal à 10 ml (à partir de la solution mère de FeCl_3 de concentration 1g.L^{-1}) contenant des ions Ferriques $[\text{Fe}^{3+}]$ (mol/l) et des ions thiocyanate $[\text{SCN}^-]$ (mol/l), pour former un complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}]$.

I.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

A partir de la solution étalon de complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}]$, nous avons préparé des solutions standards de concentrations **massiques**. Puis nous avons mesuré l'absorbance à la longueur d'onde λ égale à 470 nm.

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage

(Figure IV.7).

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient R^2 est très proche de l'unité (0.999) ce qui indique une bonne corrélation.

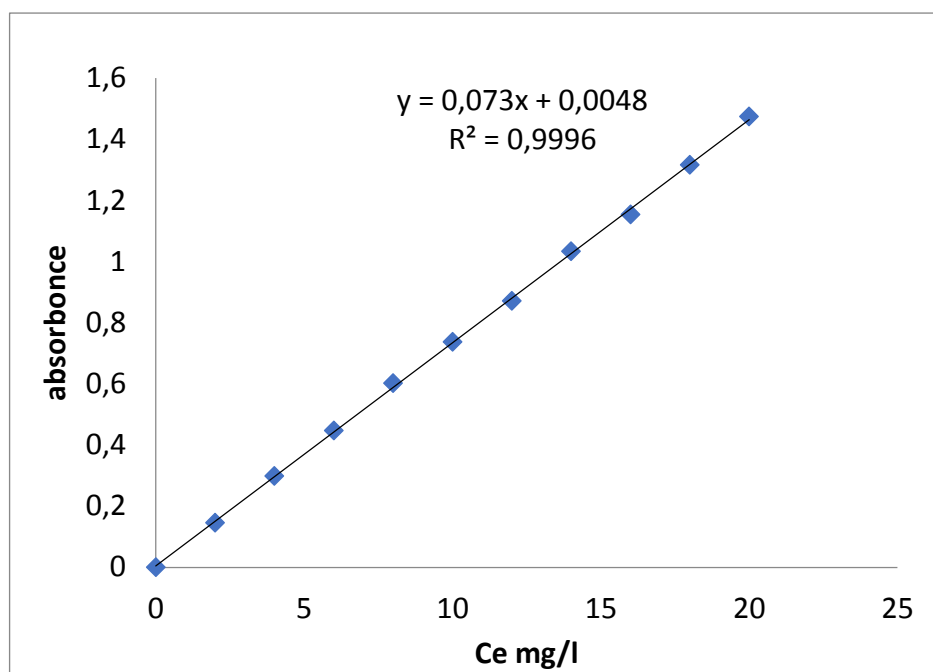


Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage de Fe^{+3} .

II.1. Etude de la 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'adsorbat 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. Ce temps de contact est obtenu par la cinétique d'adsorption. Les cinétiques sont généralement fonction de la température.

Discussions des résultats :

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $Q=f(t)$, (la quantité de fer adsorbée en fonction du temps), montrent (figure) que l'équilibre est rapidement atteint au bout d'une heure de contact.

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption de Fer III sur l'argile intercalée et argile naturelle permet de mettre en évidence deux zones :

- la première partie révèle une adsorption rapide pour les deux échantillons.
- la deuxième se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption de 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.

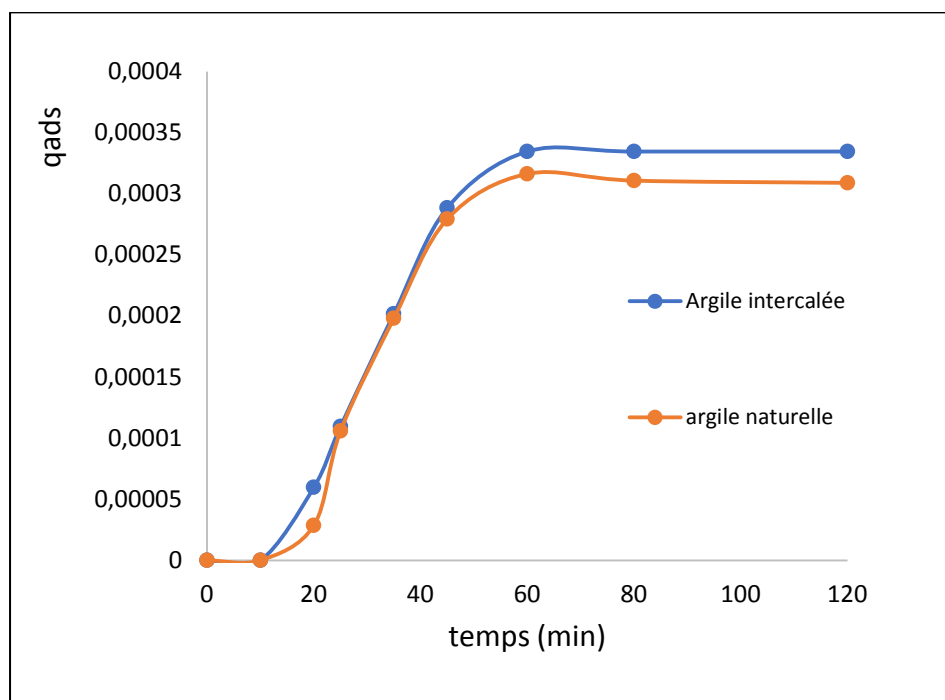


Figure IV.8 : La cinétique d'adsorption de Fe^{+3} sur l'argile naturelle et/ ou intercalée.

II.2. Optimisation de la masse d'argile :

Nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses d'argile (intercalée et / ou naturelle) de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 et 1g(**Figure IV.9**), dans des volumes de 50 ml de la solution de FeCl_3 (**Figure IV.10**).L'agitation est maintenue pendant 30 minute à température ambiante ($\cong 25$ °C), dans un bain agitateur thermostaté (bain marie à agitation 14/22 litre avec support-portoirs-plateforme à Erlenmeyers) (**Figure IV.11**).



Figure IV.9: Pesé des différentes masses d'argile.



Figure IV.10 : 50 ml de solution FeCl_3 avec différentes masses d'argile intercalée.

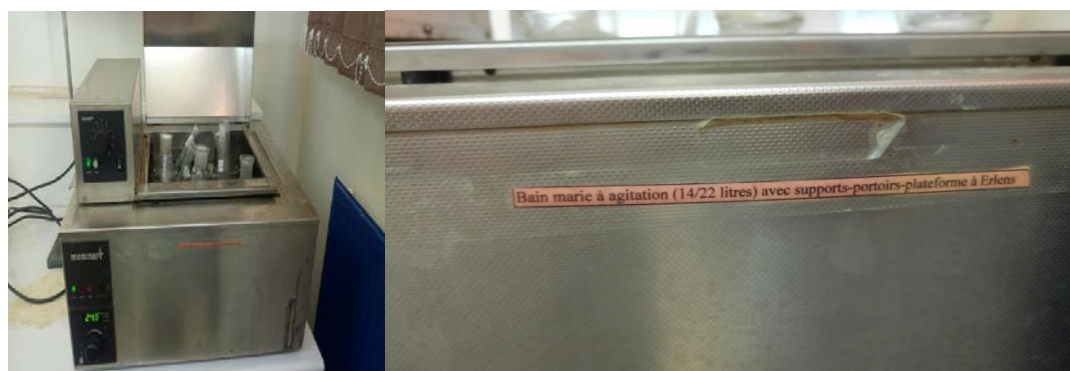


Figure IV.11 : dispositif expérimental d'agitation.



Figure IV.12 : L'argile avant et après l'adsorption.

Résultats et discussions:

Les résultats montrent que l'argile intercalée est plus efficace que l'argile naturelle, La différence entre la capacité d'adsorption des deux adsorbants est due essentiellement à la surface spécifique de l'argile intercalée par le SDS qui est importante par rapport à celle de l'argile naturelle . Ceci facilite l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

On peut donc en déduire par ces résultats qu'il est recommandé de travailler avec 0,3 g d'argile intercalée et 0,4 g d'argile naturelle dans les essais d'adsorption de fer III.

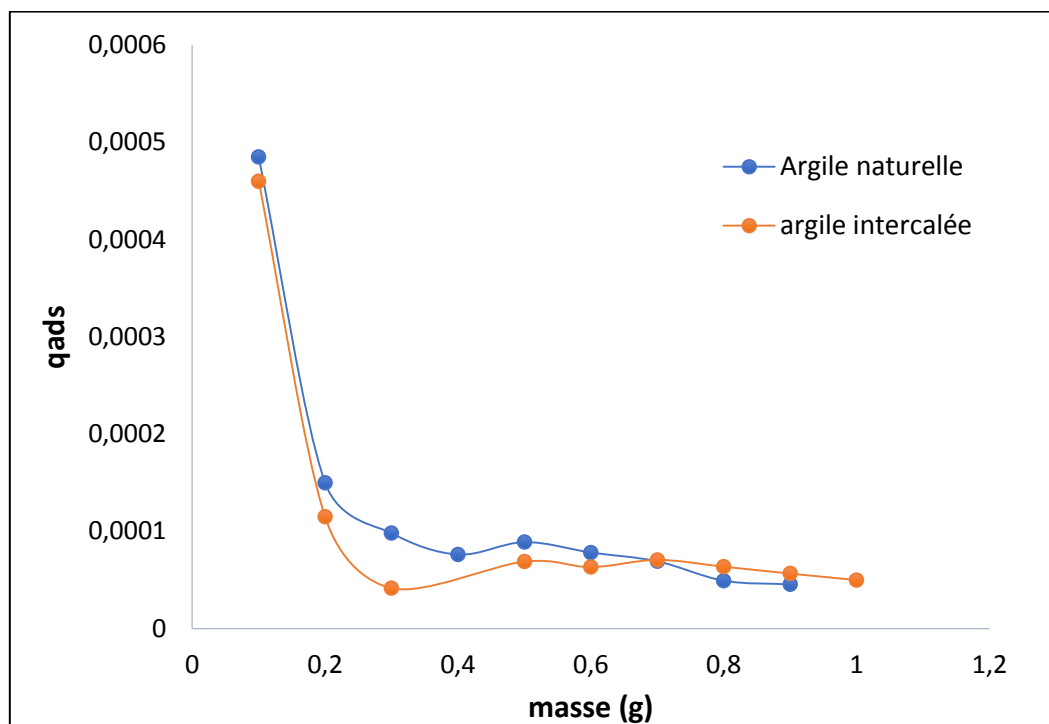


Figure IV.13 : optimisation de masse de fer III.

On s'intéresse à l'adsorption de fer par argile naturelle et /ou argile intercalée. Une série de solution de différentes concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère de FeCl_3 par dissolution d'une masse (1 g/L) de FeCl_3 .

Un volume de 50ml de solution de différentes concentrations variant (0.05mg/l à 100 mg/l) est mis en contact avec 0,4g de solide pour les essais d'adsorption sur argile naturelle et 0,3g pour l'argile intercalée. L'agitation est maintenue pendant 30minutes à température ambiante ($\cong 25^\circ\text{C}$). La solution est ensuite filtrée. Le surnageant est dosé par spectrophotométrie à 470 nm .

Les quantités adsorbées ont été par la suite calculées par la méthode de restes :

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

C_0, C_e : concentration initiale et d'équilibre de fer en [mg/L].

q_{ads} : quantité adsorbée en [mg/g].

V : volume de la solution de fer en [L].

m : masse de solide en [g].

Le tracé de $q_{\text{ads}} = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

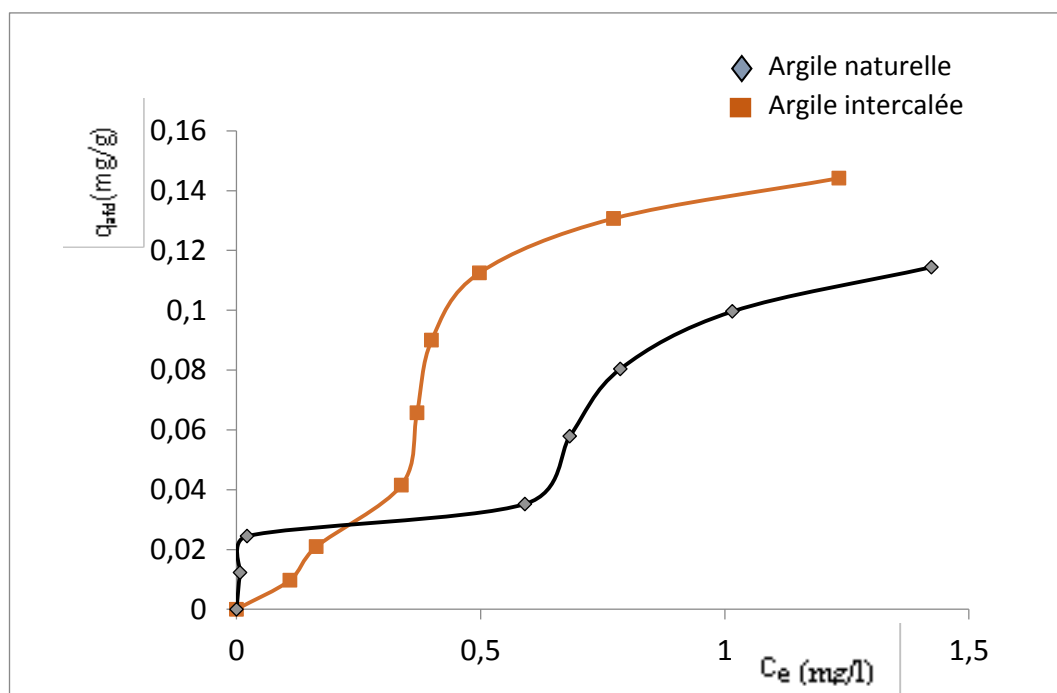


Figure IV.14 : Les isothermes d'adsorption de Fe^{3+} à 25°C sur l'argile intercalée et /ou naturelle.

Résultats et discussions :

Les isothermes d'adsorption de Fe^{+3} à 25°C sur l'argile intercalée et /ou naturelle (**Figure IV.15**) révèlent le même mécanisme d'adsorption sur les deux échantillon et la présence de deux plateaux d'adsorption, cette dernière est faible dans le premier plateau, la quantité adsorbée ne dépasse pas les $0,02\text{mg/g}$, ensuite la quantité adsorbée augmente rapidement et fortement pour atteindre une valeur maximale égale à $0,15\text{mg/g}$ (dans le deuxième plateau) pour le cas de l'argile intercalée .et pour l'argile naturelle $0,03 \text{ mg/g}$ à 25°C dans le premier plateau pour atteindre $0,11\text{mg/g}$ donc une nette augmentation de la quantité adsorbée sur l'argile intercalée, ceci est due à l'augmentation de la surface spécifique de l'argile après insertion de tensioactif SDS et par conséquent l'augmentation de son pouvoir adsorbant.

III.1. Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique :

Nous avons adopté pour les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, de Langmuir et Freundlich; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , K_L , $1/n$, K_F), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

III.1.1. Modélisation de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

Q_{ads} : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir

Les isothermes de Langmuir tracées (figures), ont permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes K_L , et Q_m (tableau).

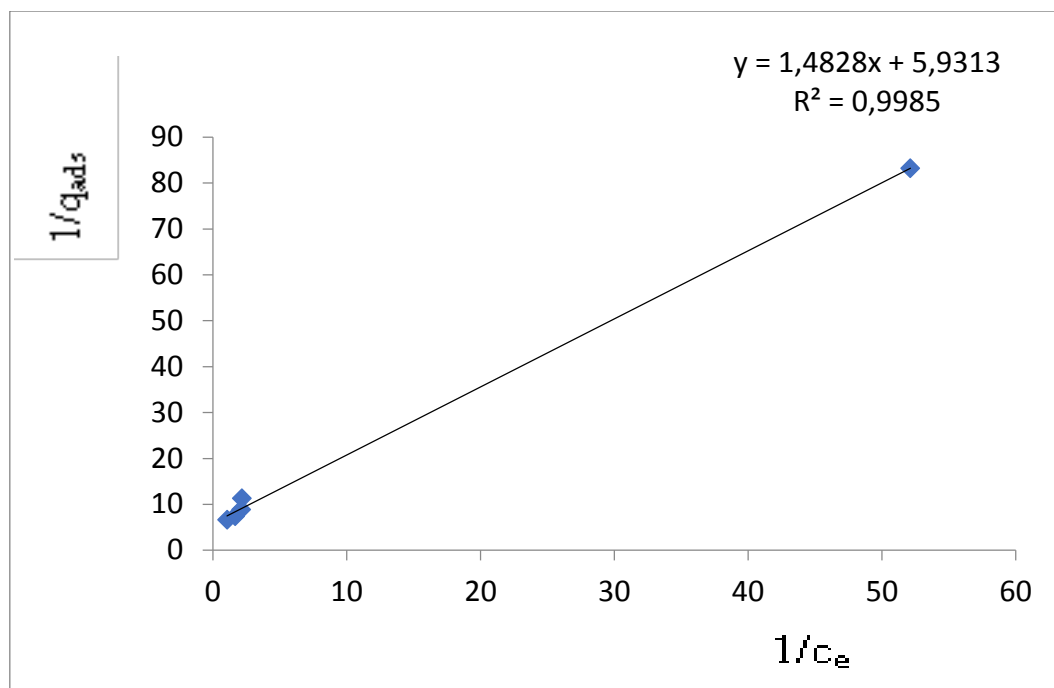


Figure IV.16: isotherme de Langmuir à 25°C de l'adsorption de Fe^{+3} sur argile intercalée.

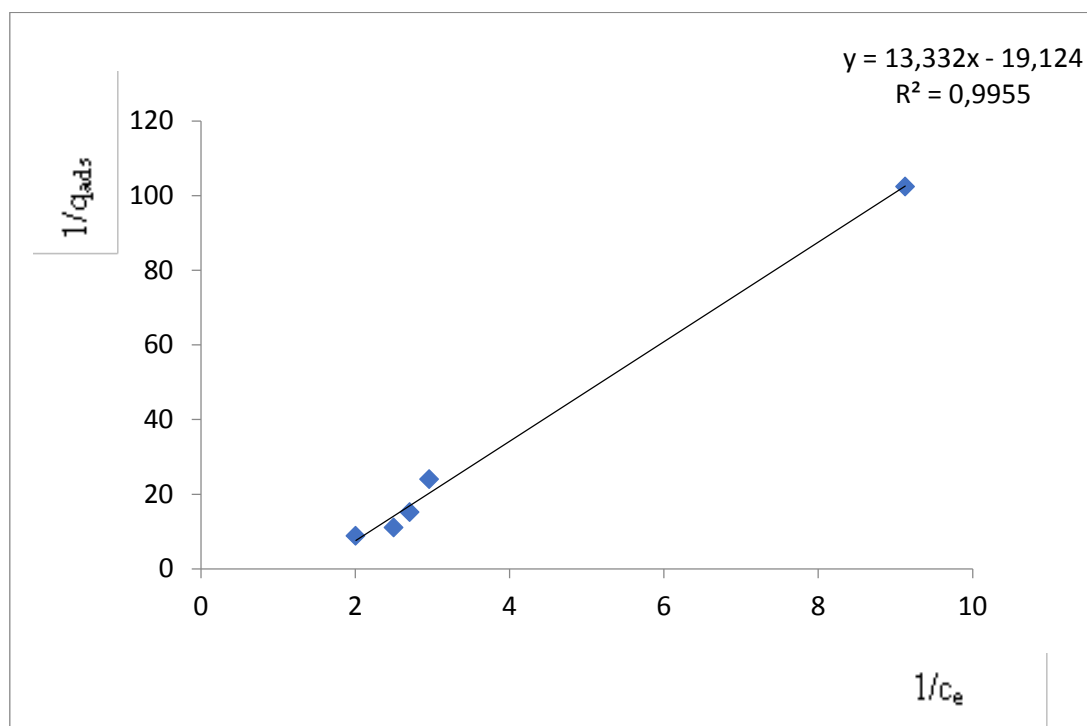


Figure IV.17: isotherme de Langmuir à 25°C de l'adsorption de Fe^{+3} sur l'argile naturelle.

Conditions	Paramètres de Langmuir	
	q_m	R^2
Argile intercalée	0.062	0.998
Argile naturelle	0.058	0.995

Tableau IV.1: Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de Fe^{+3} .

Résultats et discussions :

Les résultats des quantités adsorbées maximales déterminées par la modélisation selon Langmuir sont dans l'ensemble différents des résultats expérimentaux trouvés, ce qui nous mène à induire que les isothermes n'obéissent pas à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche).

III.1.2. Modélisation de Freundlich :

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

Résultats et discussion :

Les isothermes de Freundlich représentées sur la **Figure IV.17** et la **Figure IV.18**, ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes K_F , et $1/n$, regroupées dans le **tableau IV.2**.

Conditions	Paramètres de Freundlich	
	1/n	R ²
Argile intercalée	0.315	0.91
Argile naturelle	0.624	0.99

TableauIV.2 : Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de Fe^{+3} .

L'examen de **TableauIV.2** montre que les valeurs 1/n sont conformes aux résultats trouvés. $0.1 < 1/n < 1.0$ ceci indique que l'adsorption de Fe^{+3} est plutôt favorable et qu'il y'a une affinité entre adsorbant et adsorbat, et que cette adsorption est plus importante aux faibles concentrations.

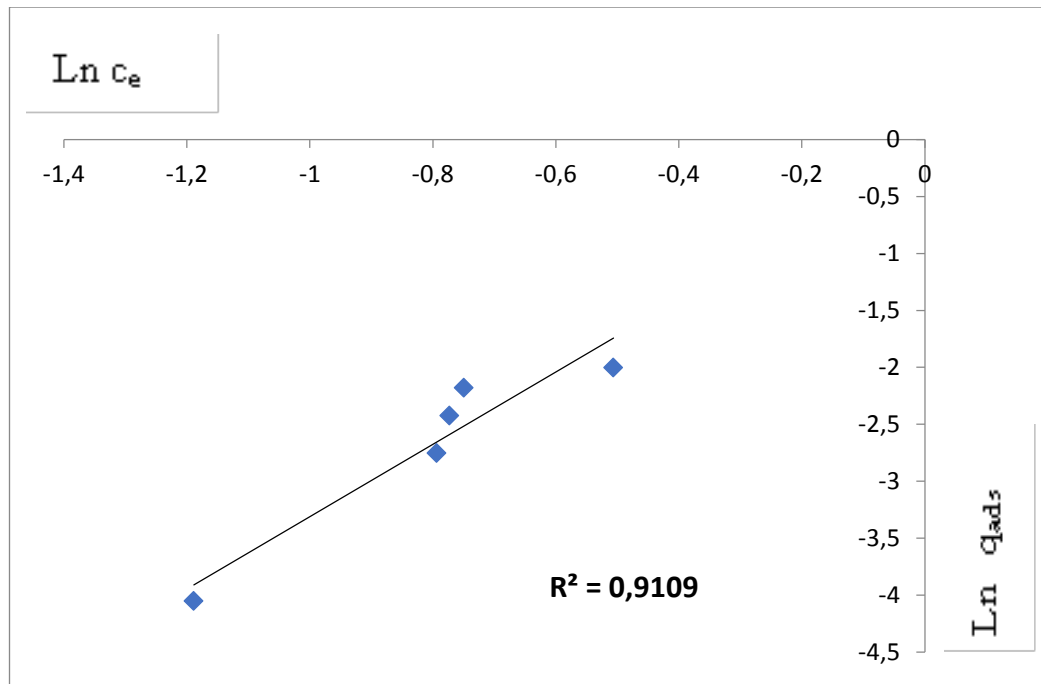


Figure IV.18 : isotherme de Freundlich à 25°C de l'adsorption de Fe^{+3} sur argile intercalée.

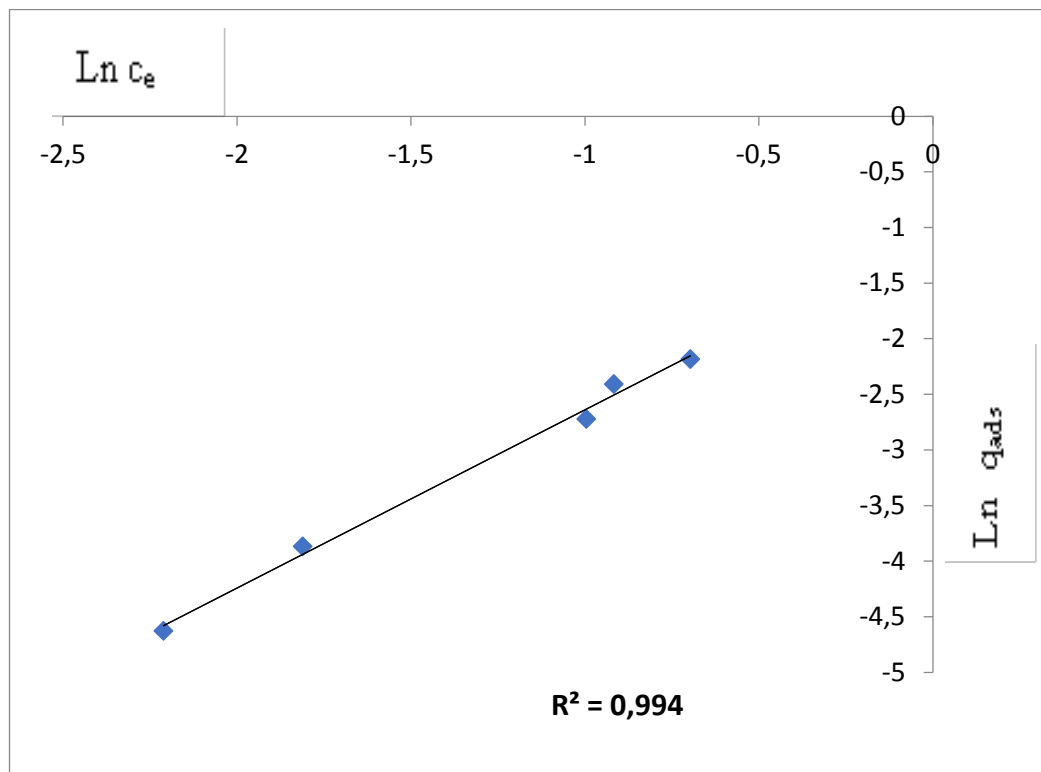


Figure IV.19 : isotherme de Freundlich à 25°C de l'adsorption de Fe^{+3} sur argile naturelle.

Conclusion générale

Références de chapitre I

Références de chapitre II

Références de chapitre III