

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université du 20 Août 1955-Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté des Sciences

كلية العلوم

Département : Sciences de la matière

قسم: علوم المادة

Réf :



Soutenance de thèse en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie
Option : Pollution Chimique et Environnement

**Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur
des adsorbants naturels**

Présentée par :
Nabil Bougdah

Jury:

Président	Pr : Medjram Mohamed Salah	Université du 20 Août 1955- Skikda
Examineur	Pr : Meghezzi Ahmed	Université Mohamed Khider - Biskra
Examineur	Pr : Zaghdoudi Rachida	Université du 20 Août 1955- Skikda
Examineur	Dr : Seridi Achour	Université du 08 Mai 1945- Guelma
Co-encadreur	Pr : Rogalski Marek	Université de Lorraine - France
Rapporteur	Pr : Djazi Fayçal	Université du 20 Août 1955- Skikda

Année universitaire 2015/2016

Remerciements

J'exprime ma gratitude à Mr Le professeur DJAZI Fayçal, directeur du laboratoire de recherche sur la physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI) à l'université du 20 Août 1955- Skikda, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse de doctorat et pour toute l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués tout le long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Le Professeur ROGALSKI Marek, qui m'a accueilli dans son laboratoire de chimie et physique-Approche multi-Echelle des milieux complexes à l'Université de Lorraine- France, et qui a accepté de co-diriger ce travail avec beaucoup d'intérêts.

Je tiens à remercier Monsieur MEDJRAM Mohamed Salah Professeur à l'université du 20 Août 1955-Skikda de m'avoir honoré en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame ZAGHDOUDI Rachida, Professeur à l'université du 20 Août 1955-Skikda, à Messieurs MEGHEZZI Ahmed, Professeur à l'université Mohamed-Khider – Biskra et SERIDI Achour, Maître de conférences à l'université du 8 Mai 1945 – Université de Guelma, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse de Monsieur MAGRI Pierre Docteur chercheur au laboratoire de chimie et physique-Approche multi-Echelle des milieux complexes à l'Université de Lorraine- France, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa compétence.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mes collègues du département pétrochimie et génie des procédés de l'université de Skikda.

Avant de conclure, je ne pourrai passer sous silence le soutien de toute ma famille pour l'achèvement de cette thèse.

Enfin, j'adresse un grand merci pour tous ceux qui ont contribué de loin ou de près pour que ce travail soit réalisé.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude de l'adsorption du chlorobenzène, du toluène et du nitrotoluène sur différents matériaux argileux notamment la bentonite modifiée.

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord procédé à la préparation de la bentonite modifiée, ensuite nous avons réalisé des tests d'adsorption afin d'évaluer la capacité et l'efficacité des différentes bentonites modifiées pour l'élimination de composés aromatiques peu solubles dans les solutions aqueuses.

Les résultats obtenus nous ont permis d'une part, d'affiner notre compréhension sur le mécanisme d'adsorption dans ces argiles, et d'autre part de vérifier via l'étude comparative des bentonites modifiées, l'influence des paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant et les concentrations initiales sur les propriétés d'adsorption.

Mots clés :

Adsorption, Bentonite modifiée, intercalation, polarité, polluants organiques.

Summary

This thesis is devoted to the study of the adsorption of chlorobenzene, toluene and nitrotoluene on different organoclays such as modified bentonite.

During this work, we first made the preparation of the modified bentonite, and then we realized adsorption tests to assess the ability and efficiency of different bentonites for the removal of aromatic compounds slightly soluble in aqueous solutions.

The results obtained allowed us to refine our investigation of the sorption mechanism in these clays and to check via a comparative study of modified bentonites, the influence of the physicochemical parameters such the contact time, the mass of absorbent and initial concentrations on adsorption properties.

Keywords :

Adsorption, modified Bentonite, intercalation, polarity, organic pollutants.

ملخص

ملخص هذه الأطروحة مخصصة لدراسة خاصة إمتزاز الكلوروبنزين و التوليبان و النيتروتوليبان على مواد طينية مختلفة خاصة البنتونيت المعدلة .

خلال هذا البحث قمنا بتحضير البنتونيت المعدلة ثم أجرينا اختبارات الإمتزاز لتقييم سعة و نجاعة البنتونيت على إزالة المركبات العضوية قليلة الذوبانية في المحاليل المائية .

النتائج التي تم الحصول عليها سمحت لنا من جهة تحسين فهمنا لآلية الإمتزاز في هذه المواد الطينية ومن جهة أخرى دراسة تأثير الخصائص الفيزيائية و الكيميائية مثل زمن التلامس و كتلة المواد الطينية و التركيز الأولي للمركبات العضوية على خصائص الإمتزاز .

الكلمات المفتاحية :

الإمتزاز, البنتونيت المعدلة, إدخال, القطبية, المركبات العضوية

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

I.1. Généralités sur la pollution.....	7
I.1.1. Définition de la pollution.....	7
I.1.2. Classification.....	7
I.2. Les pesticides.....	9
I.2.1. Introduction.....	9
I.2.2. Définition des pesticides.....	9
I.2.3. Classification des pesticides.....	10
I.2.4 Comportement et devenir des pesticides dans l'environnement.....	11
I.3. Pollution par les pesticides.....	12
I.3.1. Pollution aérienne.....	12
I.3.2. Pollution des eaux.....	13
I.3.3. Pollution des sols.....	14
I.4. Effet des pesticides sur la santé.....	14
I.4.1. Toxicité aiguë.....	15
I.4.2. Toxicité chronique.....	15
I.4.3. Propriétés cancérogènes des pesticides.....	16
I.5. Effets sur l'environnement.....	17
I.6. Technique d'élimination des pesticides.....	18

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Phénomène d'adsorption.....	23
II.2. Types d'adsorption.....	23
II.2.1. Adsorption physique.....	23
II.2.2. Adsorption chimique.....	23

II.3. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique.....	24
II.3.1. Micropores, mésopores et macropores.....	24
II.3.2. La surface spécifique des adsorbants.....	25
II.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	26
II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	27
II.5.1 Transfert de masse externe (diffusion externe).....	27
II.5.2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne).....	27
II.5.3. Diffusion de surface.....	28
II.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	29
II.6.1. La surface spécifique.....	29
II.6.2. Le pH.....	29
II.6.3. La nature de l'adsorbat.....	29
II.6.4. La température.....	29
II.6.5. Polarité.....	29
II.6.6. Porosité.....	29
II.7. Adsorption en système Batch.....	29
II.7.1 Isothermes d'adsorption.....	30
II.7.2. classification d'isothermes d'adsorption.....	30
II.7.3. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	33
II.8. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	35
II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	35
II.8.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	36
II.8.3 Modèle de la diffusion intra particule.....	36
II.8.4. Modèle d'Elkovich.....	36

Chapitre III : Généralités sur les argiles

III.1. Introduction.....	40
III.2. Origine et composition des argiles.....	40
III.3. Structure des argiles.....	41
III.4. Classification des argiles.....	43
III.5. Principaux types d'argile.....	44
III.6. Les principales caractéristiques des minéraux argileux.....	45
III.6.1 capacité d'échange cationique.....	45
III.6.2 Surface spécifique.....	46
III.6.3 Degré d'hydratation.....	46
III.6.4 Charge des surfaces argileuses.....	46
III.7. La Bentonite.....	47
III.7.1 Définition et origine de la bentonite.....	47
III.7.2. Argiles modifiées.....	48

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre IV : Préparation et caractérisation de la bentonite intercalée

IV.1. Introduction.....	55
IV.2. Préparation de la bentonite intercalée.....	55
IV.2.1. Purification de la bentonite.....	55
IV.2.2. Intercalation de la bentonite sodique.....	55
IV.3. Résultats des intercalations.....	56
IV.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
IV.3.2. Analyse FT-IR.....	60
IV.3.3. Analyse XRD.....	64

Chapitre V : Adsorption de polluants organiques sur la bentonite et bentonite modifié	
V.1 Introduction.....	68
V.2 Adsorption de polluants organique sur bentonite et bentonite modifié.....	68
V.2.1 Expériences de type « batch ».....	68
V.2.2 Influence de temps d'agitation sur l'adsorption des composés organiques.....	69
V.2.3 Influence de la masse de l'adsorbant.....	71
V.2.4 Influence de la concentration Initiale.....	74
V.3 Etude des isothermes d'adsorption.....	75
V.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	78
Conclusion générale.....	86

Liste des figures

Liste des figures

Figure I-1 : devenir des pesticides dans l'environnement.....	12
Figure II.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant...	25
Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	26
Figure II.3 : Les quatre types d'isothermes.....	31
Figure III.1: Structure générale des phyllosilicates.....	41
Figure III.2: Structure de l'argile.....	43
Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de bentonite (a).....	57
Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de Na-bentonite (b).....	58
Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de HDTMA-bentonite (c).....	58
Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de DMSO-bentonite (d).....	59
Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de DMF-bentonite (e).....	59
Fig IV.2: spectre FTIR de bentonite (a).....	61
Fig IV.2: spectre FTIR de Na-bentonite (b).....	61
Fig IV.2: spectre FTIR de HDTMA-bentonite (c).....	62
Fig IV.2: spectre FTIR de DMSO-bentonite (d).....	62
Fig IV.2: spectre FTIR de DMF-bentonite (e).....	63
Fig IV.3: Spectre DRX de bentonite (a), Na-bentonite (b), HDTMA-bentonite (e), DMSO-bentonite (d) et DMF-bentonite (c).....	65
Fig V.1 : influence de temps sur la quantité adsorbée de chlorobenzène.....	70
Fig V.2: influence de temps sur la quantité adsorbée de toluène.....	70
Fig V.3 : influence de temps sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.....	71
Fig V.4 : influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de chlorobenzène...	72

Liste des figures

Fig V.5 : influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de toluène.....	72
Fig V.6 : influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.....	73
Fig V.7 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de chlorobenzène....	74
Fig V.8 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de toluène.....	74
Fig V.9 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.....	75
Fig V.10 : Isotherme d'adsorption de chlorobenzène sur différents bentonite modifié.....	76
Fig V.11 : Isotherme d'adsorption de toluène sur différents bentonite modifié.....	76
Fig V.12 : Isotherme d'adsorption de nitrotoluène sur différents bentonite modifié.....	77
Fig V.13: les caractéristiques d'adsorption par IDM de chlorobenzene (a).....	82
Fig V.13: les caractéristiques d'adsorption par IDM de toluene (b).....	82
Fig V.13: les caractéristiques d'adsorption par IDM de nitrotoluene (c).....	83

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1. Répartition des pores d'un adsorbant.....	25
Tableau III.1 : Caractéristiques des argiles.....	47
Tableau V.1: l'adsorption initial et la cinétique par IDM.....	78
Tableau V.2: les paramètres de modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour chlorobenzène.....	80
Tableau V.3: les paramètres de modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour toluène.....	80
Tableau V.4: les paramètres de modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour nitrotoluène.....	81

Abréviations

HDTMA	Hexadecyltrimethyl ammonium.
DMF	Diméthylformamide.
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
CEC	Capacité d'échange cationique.
q_t	quantité de composé organique par gramme d'adsorbant (mmol.g^{-1}).
C_0	Concentration initiale du composé organique (mmol.l^{-1}).
C_r	Concentration résiduelle à l'équilibre (mmol.l^{-1}) ;
V	Volume de la solution (l).
C_e	Concentration à l'équilibre (mmol/L).
m	masse de l'adsorbant (g).
k_1	Constante de vitesse d'adsorption pour le modèle cinétique du premier ordre (min^{-1}).
k_2	Constante de vitesse d'adsorption pour le modèle cinétique du pseudo second ordre ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
R^2	Coefficient de corrélation.
C_t	Concentration seuil critique.
k	Coefficient de partage entre la solution globale et le solvant remplissant l'espace intercalaire (L/g).
IPD	Modèle de diffusion intraparticulaire.

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'utilisation des argiles naturelles et modifiées pour l'élimination des composés organiques non ioniques des eaux contaminées est devenue indispensable en raison de leur haute efficacité et leur faible coût.

Les argiles obtenues sous forme de bentonites modifiées ont attiré notre attention à cause de leurs propriétés intéressantes de sorption, elles peuvent être intercalées pour adsorber des composés organiques.

La modification des bentonites [1-3] consiste à enlever les couches d'hydratation de l'eau et les remplacer par les cations (par exemple Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) dans la surface interne de la bentonite. L'eau retirée peut être remplacée par un solvant organique en intercalation dans l'espace inter-couche.

Il est communément admis que la sorption à la surface interne de la bentonite dépend du type de cation adsorbé [4,5]. L'adsorption est améliorée en présence de cations faiblement hydratés (Cs^+ , Rb^+ , K^+ ou NH_4^+), mais elle diminue avec des cations fortement hydratés (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) [4, 6-8].

On a observé que des cations organiques de certains agents tensio-actifs tel que le hexadécyltriméthylammonium, HDTMA^+ [9,10] abaisse le caractère hydrophobe inter-couche et améliore la sorption de composés organiques dans l'eau [1-2, 11-15].

Lorsque l'espace inter-couche est occupé par un solvant organique, les mécanismes de sorption correspondent à la séparation de solutés entre le volume, la phase aqueuse et la phase organique microscopique confinée dans l'espace intercouche. Néanmoins, la rétention de soluté peut également se produire par adsorption sur les surfaces.

Des études récentes [8, 20-22] indiquent que les groupes « NO_2 » peuvent former des complexes avec les cations échangeables faiblement hydratés. Dans le cas de composés nitro-aromatiques, le cycle aromatique interagit avec la partie hydrophobe des surfaces d'argile améliorant ainsi la stabilité du complexe [8, 23,15]. Par conséquent, une analyse minutieuse de la sorption de bentonite devrait prendre en compte divers mécanismes [16-19]. Plusieurs travaux sur l'adsorption des organobentonites ont été publiés dans la littérature et les divers aspects du mécanisme d'adsorption ont été analysés. Il est largement admis que la bentonite

Introduction Générale

intercalée avec le cation HDTMA⁺ est l'adsorbant optimal des composés organiques non polaires [24]. Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à la sélection des organo-bentonites appropriées pour l'élimination des composés aromatiques peu solubles dans les solutions aqueuses.

Notre étude concerne trois benzènes substitués de polarités différentes: le toluène, le chlorobenzène et le nitrotoluène. Le nitrotoluène est fortement polaire et peut former des complexes, le toluène et le chlorobenzène sont faiblement polaire, les trois composés sont assez soluble dans l'eau. Les expériences de sorption ont été effectuées avec une bentonite naturelle Algérienne, la Na-bentonite et trois organo-bentonites à savoir la HDTMA-bentonite, le DMSO-bentonite DMSO et la DMF-bentonite. En dépit du fait que la HDTMA-bentonite est considérée comme adsorbant optimal, nous avons décidé de comparer les propriétés de sorption des trois argiles. DMSO-bentonite et DMF-bentonite sont moins connues, cependant une comparaison des différentes argiles permet d'avoir une connaissance plus approfondie du mécanisme de sorption. La comparaison de la bentonite naturelle et Na-bentonite permet de vérifier l'influence de l'électroneutralité et l'hydratation de l'argile sur les propriétés de sorption. La couche interne de la bentonite est composée d'un feuillet d'alumine octaédrique placé entre deux feuillets tétraédriques de silice. La surface de la bentonite est chargée négativement à cause des substitutions isomorphes de Al³⁺ et Si⁴⁺ par Mg²⁺ et Al³⁺. Ce déséquilibre des charges peut être compensé par un échange d'ions. Lorsque la neutralité électrique est assurée avec Na⁺, qui est facilement hydratée en présence d'eau, la surface des couches est hydrophilique et la bentonite a une faible affinité envers les composés non polaires. Les résultats de sorption présentés dans cette thèse permettent de vérifier ce modèle avec la bentonite algérienne étudiée.

Cette thèse est divisée en deux parties :

La première partie théorique comporte trois chapitres, dans le premier chapitre nous avons énoncé des généralités sur la pollution par les pesticides, le deuxième chapitre concerne des généralités sur l'adsorption, le troisième chapitre est consacré à la description des argiles notamment la bentonite et les bentonites modifiées.

La deuxième partie de ce manuscrit regroupe la partie expérimentale qui comporte deux chapitres résumant tout le travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse, le premier chapitre traite de la préparation et la caractérisation des bentonites modifiées, par les méthodes d'investigation telles que : l'infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse

Introduction Générale

thermogravimétrie et la diffraction des rayons X. Le second chapitre est dédié à l'analyse, la caractérisation et l'interprétation des résultats obtenus sur les essais d'adsorption du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène sur différents matériaux argileux. Tous les paramètres d'adsorption sont discutés en détail.

Nous terminons cette thèse par une conclusion générale.

Référence Bibliographiques

[1] S. Xu, G. Sheng, S. A. Boyd, Use of organoclays in pollutants abatement. *Adv. Agron.* 59, (1997), 25.

[2] J. Ma, L. Zhu, Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water, *J. Hazard. Mater.* B136, (2006), 982.

[3] J. Wagner, H. Chen, B. J. Brownawell, J. C. Westall, Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and migration of hydrophobic organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 28, (1994), 231.

[4] S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 27, (1993), 316.

[5] H. Li, T. R. Pereira, B. J. Teppen, D. A. Laird, C. T. Johnston, S. A. Boyd, Ionic strength-induced formation of smectite quasicrystals enhances nitroaromatic compounds sorption, *Environ. Sci. Technol.* 41, (2007), 1251.

[6] A. El Messabeb-Ouali, M. Benna-Zayani, M. Ayadi-Trabelsi, S. Sauvé, *international journal of chemistry*, 5(2), (2013), 12–28.

[7] S. Charles, B. J. Teppen, H. Li, D. A. Laird, S. A. Boyd, Exchangeable cation hydration properties strongly influence soil sorption of nitroaromatic compounds, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, (2006), 1470.

[8] S. A. Boyd, G. Sheng, B. J. Teppen, C. T. Johnston, Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environ. Sci. Technol.* 35, (2001), 4227.

[9] G. Lagaly, Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.* 16, (1981), 1.

[10] S. A. Boyd, J. F. Lee, M. M. Mortland, Attenuating organic contaminant mobility by soil modification, *Nature*, 333, (1988), 345.

[11] L. Zhu, B. Chen, X. Shen, Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water, *Environ. Sci. Technol.* 34, (2000), 468.

Introduction Générale

[12] L. Zhu, B. Chen, Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water, *Environ. Sci. Technol*, 34, (2000), 2997.

[13] G. Sheng, X. Wang, S. Wu, S. A. Boyd, Enhanced sorption of organic contaminants by smectitic soils modified with a cationic surfactant, *J. Environ. Qual*, 27, (1998), 806.

[14] B. Chen, L. Zhu, Partition of polycyclic aromatic hydrocarbons on organobentonites from water, *J. Environ. Sci*, 13, (2001), 129.

[15] L. Zhu, X. Ren, S. Yu, Use of cetyltrimethylammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water, *Environ. Sci. Technol*, 32, (2001), 3374.

[16] E. R. Kinkead, R. E. Wolfe, C. D. Flemming, D. J. Caldwell, C. R. Miller, G. B. Marit, Reproductive toxicity screen of 1,3,5- trinitrobenzene administered in the diet of sprague-dawley rats, *Toxicol. Industrial Health*, 11, (1995), 309.

[17] J. A. Smith, P. R. Jaffe, C. T. Chiou, Effect of 10 quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ. Sci. Technol*, 24, (1990), 1167.

[18] G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd, Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Water Res*, 30, (1996), 1483.

[19] G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd, Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter, *Environ. Sci. Technol*, 30, (1996), 1553.

[20] S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol*, 27, (1993), 316.

[21] G. Sheng, C. T. Johnston, B. J. Teppen, S. A. Boyd, Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites, *Clays Clay Miner*, 50, (2002), 25.

[22] S. B. Haderlein, K. W. Weissmahr, R. P. Schwarzenbath, Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, *Environ. Sci. Technol*, 30, (1996), 612.

Introduction Générale

[23] C. T. Johnston, G. Sheng, B. J. Teppen, S. A. Boyd, M. F. De Oliveira, Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite, *Environ. Sci. Technol.*, 36, (2002), 5067.

[24] B. Erdem, A. S. Ozca, A. Ozcan, Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran, *Surf. Interface Anal.*, 42, (2010), 1351.

Partie Théorique

Chapitre I: Généralités sur la pollution par les pesticides

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

I.1. Généralités sur la pollution par les pesticides

I.1.1. Définition de la pollution

La pollution est l'introduction directe ou indirecte, suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier. Mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, ...etc.).

I.1.2. Classification

I.1.2.1. Type de polluants

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluants on peut classer la pollution en trois catégories :

Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).

I.1.2.2. Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle.

Pollution domestique

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.).

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînant la pollution urbaine de l'eau. Les polluants sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

Le «tout à l'égout» est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

Pollution agricole

L'agriculture utilise des engrais chimiques azotés et phosphorés, des produits phytosanitaires destinés à protéger les cultures et faciliter le travail des agriculteurs. Ces produits parfois toxiques lorsqu'ils sont utilisés en excès vont contaminer en période de pluie, les eaux de surfaces par lessivage et ruissellement, et les nappes par infiltration.

Il est admis qu'une fertilisation minérale se solde par un accroissement des rendements mais les doses élevées appliquées, généralement supérieures aux besoins réels des cultures, génèrent des excès d'azote qui peuvent entraver la production agricole par plusieurs mécanismes et polluer l'environnement.

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces pesticides utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques, leur présence dans les milieux aquatiques dérive exclusivement de la pollution diffuse.

Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie physique, Industrie chimique, Industrie pétrochimique).

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.).

L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

organiques et inorganiques. Dans le meilleur des cas, une première étape d'épuration se fait sur le site même de production, le reste des eaux usées étant ensuite dirigé vers les systèmes de traitement municipaux. Malheureusement, pour de nombreuses unités de production, les eaux usées retournent dans un cours d'eau sans traitement préalable, ou insuffisamment assainies.

I.2. Les pesticides

I.2.1. Introduction

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une réalité manifeste et une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines et la qualité de l'air. En effet, la pollution environnementale causée par les pesticides est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées.

La présence de pesticides dans le milieu aquatique peut être ponctuelle (suite à un lessivage des cuves, un accident industriel...) ou permanent (pollution due à l'infiltration, une décharge...).

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [1, 2].

I.2.2. Définition des pesticides

Les pesticides sont définis comme étant des substances destinées à lutter contre les parasites des cultures au sens large, c'est-à-dire contre des organismes «indésirables».

Un pesticide est un terme générique utilisé pour désigner toutes les substances ou produits chimiques capables de contrôler, d'attirer, de repousser ou de détruire des organismes vivants (microorganismes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles ou de s'opposer à leur développement.

Un pesticide est toute substance ou mélange de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisée pour lutter contre les ravageurs qui portent atteinte aux ressources végétales ou animales, nécessaires à l'alimentation humaine. Ces produits, sont également appelés agropharmaceutiques ou phytosanitaires.

Les pesticides très utilisés pour la protection des végétaux, (agriculture, jardins, espaces verts, plantes d'intérieur) ils servent également pour le traitement des routes, des voiries, des voies ferroviaires, des boiseries, des denrées, et des animaux domestiques.

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

La formulation des pesticides associe la substance active, substance ou microorganisme qui détruit ou empêche l'ennemi de s'installer, à un certain nombre de formulants (mouillants, solvants, anti-mousses...) qui constituent la phase inerte et qui rendent le produit utilisable par l'agriculteur.

I.2.3. Classification des pesticides

Les pesticides sont classés en fonction de leur domaine d'utilisation, on distingue plusieurs groupes: les herbicides, les insecticides, les fongicides, les molluscides (contre les limaces), les nématocides (contre les nématodes), les rotenticides (contre les taupes et les rongeurs) et les corvicides (pour lutter contre les oiseaux nuisibles).

Les trois types de produits phytosanitaires les plus importants sont les herbicides, les insecticides et les fongicides.

I.2.3.1. Les herbicides

Les plus utilisés des pesticides en tonnage et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ce sont des substances destinées à détruire les végétaux ou à limiter leur croissance qu'ils soient ligneux ou herbacés. Ces produits sont assemblés en familles chimiques selon la fonction moléculaire qui participe à l'activité herbicide. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les composés phénoliques, les carbamates, les urées substitués, les triazines, les amides, les organophosphorés, les imidazolines et les sulfonilurées.

On distingue deux types d'herbicides : les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

I.2.3.2. Les insecticides

Sont des substances actives destinées à protéger les cultures et le bétail contre les insectes. On distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui représente le plus de risques pour l'homme.

Ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Autres que les organochlorés qui sont bannis actuellement dans la plupart des pays du nord, les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés, les carbamates et les pyréthrinoides de synthèse.

I.2.3.3. Les fongicides

Ce sont des produits destinés à lutter contre les maladies dues aux champignons parasites des cultures.

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante: carbamates, triazoles, dérivés du benzène, dicarboximides.

I.2.4 Comportement et devenir des pesticides dans l'environnement

L'utilisation des pesticides est d'un intérêt considérable. En effet, ils ont participé à la progression des rendements agricoles, ils ont aussi contribué à:

- Limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires.
- Lutter contre la faim et protéger les récoltes et les réserves alimentaires.
- Lutter contre les vecteurs de maladies (l'anophèle propagateur de la malaria) et les parasites toxigènes.
- Assainir les locaux, le matériel, les véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

L'emploi des pesticides dans l'agriculture ne comporte pas uniquement des effets bénéfiques, mais également des conséquences néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine. En effet, suite à leur épandage sur les sols agricoles, une partie des pesticides rejoint soit l'atmosphère par volatilisation, soit les eaux de surfaces par ruissellement superficiel, soit les eaux souterraines par entraînement en profondeur (Figure I-1). Mais pour la plus grande partie d'entre eux, ces produits vont séjourner au sein des sols, restant en solution dans l'eau où ils pourront être dégradés par les micro-organismes, ou retenus de façon plus ou moins forte par certains éléments solides présents dans le sol [3].

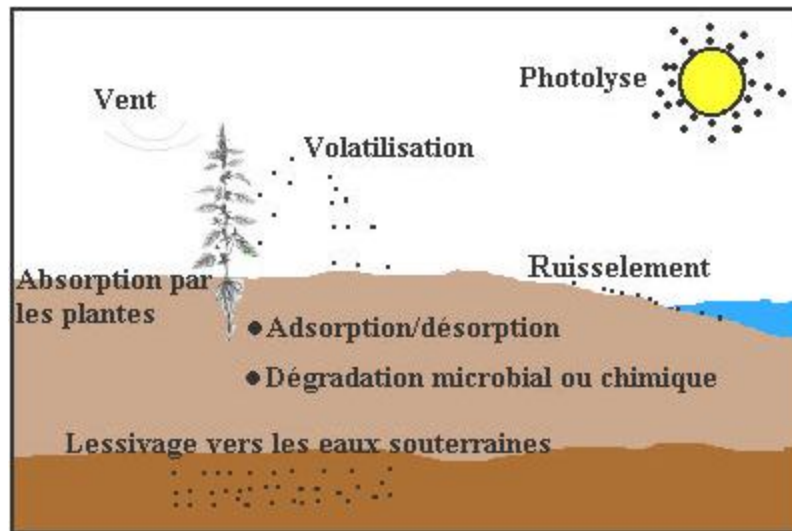


Figure I-1: Devenir des pesticides dans l'environnement.

I.3. Pollution par les pesticides

Pendant et après l'application du produit phytosanitaire, une bonne fraction se dissémine dans l'environnement. Parvenus dans ces écosystèmes, ces produits réagissent avec leurs composantes que sont l'air, l'eau, le sol et les organismes vivants s'y trouvant. Par ailleurs, l'application locale d'un produit phytosanitaire peut permettre une extension dans les compartiments environnementaux grâce aux phénomènes naturels (ruissellement, vent, évaporation...) augmentant par conséquent le champ de pollution.

I.3.1. Pollution aérienne

Deux phénomènes sont à l'origine de la pollution aérienne par les pesticides. Dès le début des traitements ces derniers, la contamination aérienne existe : on parle de dérive (spray-drift). Elle se fait soit par la suspension des gouttelettes les plus légères qui peuvent voyager sur de longues distances soit par l'érosion éolienne des sols traités. Enfin, la volatilisation, deuxième mode de contamination aérienne plus complexe, consiste au transfert des pesticides sous forme gazeuse à partir des plantes ou des sols traités.

La présence de produits phytosanitaires dans l'atmosphère résulte des pertes entraînées par le vent au moment de l'application (dérive), ou de leur volatilisation dans l'air après avoir atteint leur cible (sol ou végétaux), ou encore de l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles ils sont adsorbés [4, 5].

Les phytosanitaires dans l'air sont sous plusieurs états [5]:

- sous forme de vapeur, comme l'eau en particulier ;

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

- associés à des aérosols (particules de 0,3 à 1 pm) ;
- dissous dans des gouttelettes de brouillard (1 à 100 pm) ;
- dissous dans les gouttelettes de pluie des nuages.

Les relations entre ces états sont complexes, dépendantes des conditions atmosphériques, des propriétés physico-chimiques (solubilité, tension de vapeur, poids moléculaire, etc.) et des quantités de chaque produit, des propriétés d'adsorption du sol. Elles sont évolutives dans le temps [4, 5, 6].

Les premières recherches effectuées sur la pollution atmosphérique montrent que l'on peut mettre en évidence [5]:

- une pollution chronique, ayant un niveau faible, liée à la présence de pesticides à longue durée de vie, tels que les organochlorés, qui circulent sur de longues distances dans l'atmosphère ;
- une pollution locale ou régionale, liée à l'utilisation saisonnière des pesticides. Après des pics de courte durée (quelques jours), la concentration diminue du fait de la dilution et de l'entraînement dans les masses d'air, la dégradation jouant aussi un rôle à moyen terme (quelques semaines).

I.3.2. Pollution des eaux

Au niveau mondial, on s'intéresse à la présence de pesticides dans les eaux superficielles depuis les années 1960, depuis qu'on s'est aperçu de la toxicité directe d'insecticides organochlorés pour des animaux aquatiques. Durant les deux décennies suivantes, on a trouvé de plus en plus de pesticides dans les eaux souterraines, provoquant une inquiétude légitime puisque l'eau de boisson est dans bien des cas puisée dans les nappes. On a commencé à se soucier du passage de pesticides dans l'atmosphère durant les années 1970 et 1980, constatant que les substances peuvent se répandre très loin comme l'atteste leur découverte dans les embruns océaniques et dans la neige de l'Arctique [7]. La migration des produits phytosanitaires dans l'environnement est contrôlée par de nombreux processus : l'eau est le principal vecteur de migration et à ce transport par l'eau se greffe des processus d'adsorption/désorption et des processus de dégradation qui peuvent freiner, ou parfois accélérer, la migration.

Les processus de base contrôlant la contamination des eaux sont :

- la volatilisation dans l'atmosphère et les retombées sur les sols par les pluies ;
- l'adsorption/désorption sur les composés organiques et minéraux du sol ;
- la dégradation physico-chimique et biologique ;

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

- le transport par l'eau par ruissellement et infiltration.

En France, 75% des eaux de surface et 57% des eaux souterraines présentaient au moins un pesticide en 2002 [8]. Deux phénomènes sont à l'origine de la pollution des eaux par les pesticides :

- La pollution ponctuelle, qui peut apparaître lors de la manipulation des produits, du remplissage ou du rinçage des pulvérisateurs.
- La pollution, dite diffuse, qui apparaît après l'application des produits, soit par ruissellement vers les eaux de surface, soit par infiltration vers les eaux souterraines.

I.3.3. Pollution des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle ou agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part.

Lors d'un traitement, 90% des quantités utilisées en pesticides n'atteignent pas le ravageur ciblé. La majorité des pesticides aboutit dans le sol où ils subissent des phénomènes de dispersion.

Le sol est composé de minéraux, de molécules organiques ainsi que des organismes vivants. Les pesticides sont soumis à l'action simultanée des phénomènes de transferts, d'immobilisation et de dégradation.

I.4. Effet des pesticides sur la santé

L'usage des pesticides a permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que la connaissance des effets à court terme (toxicité aiguë) soit en progression, les risques à long terme (toxicité chronique) restent difficiles à apprécier. L'essentiel des travaux sur le sujet concerne les populations professionnellement exposées tels que les agriculteurs. Seules des études approfondies concernant généralement des enfants ont été réalisées sur l'exposition domestique [9].

Par ailleurs, les experts spécifient d'emblée que les résultats des études réalisées auprès des populations à exposition professionnelle ne pourraient être extrapolés à la population générale du fait de l'importance et de la périodicité de ces expositions.

Les hydrocarbures aromatiques présentent des propriétés toxiques communes, notamment sur le système nerveux central. Ils provoquent des états de somnolence, des altérations de la mémoire et de certaines capacités psychiques (syndrome psycho-organique).

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

I.4.1. Toxicité aiguë

La toxicité aiguë est induite par une exposition ponctuelle à une dose importante de pesticide susceptible d'entraîner des effets immédiats ou rapprochés tels que la manipulation des produits non dilués [10]. La toxicité aiguë des substances chimiques est évaluée à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire. La notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL50) correspondant à la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités. Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observations rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison [10]. L'exposition professionnelle se fait essentiellement par voie cutanée et respiratoire tandis que la voie orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides. D'après le réseau de toxicovigilance agricole, les produits les plus souvent incriminés sont par ordre décroissant les insecticides, les fongicides et les herbicides. Les troubles observés concernent les muqueuses et la peau dans 40% des cas. Enfin, les intoxications massives entraînant l'hospitalisation ou les décès qui peuvent être facilement repérées alors que les manifestations biochimiques sont plus difficilement identifiables.

Selon la Mutualité Sociale Agricole (MSA) et le laboratoire GRECAN [11], des études MSA ont conclues en France qu'environ 100 à 200 intoxications aiguës (irritations cutanées, troubles digestifs, céphalées) par an sont imputées aux pesticides.

Des effets aigus ont été observés à la suite de l'inhalation ou l'ingestion de chlorobenzène, toluène et nitrotoluène soit des troubles digestifs (douleurs abdominales, nausées et vomissements), des troubles neurologiques (troubles de conscience, ivresse puis somnolence pouvant aller jusqu'au coma et convulsions à très hautes doses) et une pneumopathie d'inhalation (due à l'inondation des voies respiratoires par le produit et aggravée par les vomissements éventuels).

Les troubles du système nerveux central peuvent s'accompagner de convulsions et la mort résulte d'une dépression respiratoire [24].

I.4.2. Toxicité chronique

La toxicité chronique est induite par une exposition prolongée à de petites quantités des substances incriminées et à leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

concentration toxique [10]. L'étude de la toxicité chronique est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer. Bien souvent, le décalage entre l'exposition et la découverte d'une anomalie rend délicat l'établissement de la causalité. Cette toxicité est évaluée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire. L'ensemble des tests réalisés permettent de fixer la dose journalière admissible (DJA). Les maladies potentiellement liées aux expositions à long terme aux pesticides sont essentiellement étudiées dans les populations professionnellement exposées.

Tous ces tests permettent la détermination d'une Dose Journalière Acceptable (DJA ou ADI en anglais) qui indique la quantité de substance qu'un humain peut ingérer chaque jour, durant toute sa vie, sans danger pour sa santé.

Les formes légères d'intoxication et les effets chroniques résultant de l'inhalation du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène se manifestent par des maux de tête, vertiges, nausées, fatigue extrême, l'anorexie et troubles de vision.

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication en milieu professionnel. L'inhalation prolongée de vapeurs peut être à l'origine de signes neurologiques (tels des céphalées, une somnolence, des vertiges, des paresthésies, des myoclonies des extrémités et parfois des troubles de la sensibilité tactile), de signes d'irritation des voies aérodigestives supérieures, de lésions hépatiques, rénales et pulmonaires [25].

I.4.3. Propriétés cancérigènes des pesticides

Plusieurs pesticides ont été identifiés comme cancérigènes reconnus ou probables pour l'homme par différents organismes internationaux d'après des études épidémiologiques ou expérimentales [12]. Pour la population professionnellement exposée, il semblerait que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers soient augmentées [13]. Il s'agirait en général de cancers peu fréquents tels que les cancers des lèvres, des ovaires, du cerveau et de la peau. Plusieurs pathologies sont suspectées chez l'enfant dont les leucémies et les tumeurs cérébrales. Celles-ci semblent associées à l'exposition de la mère au moment de la grossesse. En revanche, concernant la population générale, les données demeurent controversées chez l'adulte à l'exception des lymphomes. En résumé, les connaissances demeurent insuffisantes et les études doivent être approfondies notamment sur la détermination des expositions aux pesticides et sur les mécanismes biologiques d'action des substances. Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de certains cancers, notamment en milieu agricole [14].

I.5. Effets sur l'environnement

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les milieux : dans les eaux des rivières et des nappes phréatiques, dans l'air, dans les eaux de pluie et dans les sols. Les pesticides peuvent avoir des effets directs sur les écosystèmes des zones d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être ébranlée à travers la diminution voir la disparition de certaines populations comme celles des lombrics [15]. Par ailleurs, les insecticides sont particulièrement nocifs pour les antagonistes des ravageurs cibles. Or, les arthropodes comme les coccinelles permettent souvent de limiter le recours aux insecticides et il a été clairement montré que les pyréthroïdes affectent ces insectes [16]. Le cas des populations d'oiseaux illustre la possibilité d'impacts indirects des pesticides, notamment via la raréfaction de la ressource alimentaire [17]. Une récente étude a montré que les pesticides peuvent altérer les écosystèmes aquatiques et ce, à des niveaux de contamination parfois inférieurs aux seuils de risque déterminés dans des systèmes artificiels [18]. Les impacts négatifs peuvent se répercuter tout au long d'une chaîne alimentaire. Ainsi, les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent entraîner la destruction du phytoplancton et briser la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité du milieu [19]. Toutefois, il est parfois délicat d'associer la présence de pesticides dans les milieux aquatiques avec des effets car d'autres facteurs peuvent aussi intervenir dans le déclin de certaines populations comme la modification des caractéristiques physiques des habitats [17]. L'atmosphère est un important vecteur de dissémination des produits phytosanitaires. L'exposition via l'air concerne en principe les résidus secs et humides, ces derniers représentant probablement une voie majeure comparativement aux résidus secs [20]. Il convient de rappeler ici que les concentrations en pesticides mesurées dans les eaux de pluie peuvent être de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. En considérant une précipitation de 20 mm d'une pluie à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, la quantité redéposée à l'hectare est de 0,2 g de substance. A cette dose, des effets directs de ces résidus peuvent se manifester pour les substances les plus toxiques. Par ailleurs, certains pesticides, particulièrement résistants comme les Polluants Organiques Persistants (POPs), se concentrent dans les régions froides du monde après avoir subi un transport atmosphérique. Ces composés s'accumulent dans l'épaisse couche de graisse indispensable à la survie de la faune autochtone [21]. C'est ainsi que l'on trouve parmi les populations de l'Arctique, les niveaux les plus élevés des POPs enregistrés. Pourtant, elles se trouvent à des milliers de kilomètres des endroits où ces pesticides ont été émis [21]. Van Straalen et Van Gestel (1999) relèvent un manque d'étude sur l'impact des pesticides sur ce type

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

d'écosystèmes dont la vulnérabilité peut être différente de celle des régions proches des zones de traitements habituellement prises en compte dans les procédures d'évaluation du risque. Généralement, il est difficile d'identifier le ou les produits responsables d'effets néfastes et d'en expliquer le mécanisme. La difficulté réside également dans le fait qu'il faille prendre en compte des milliers d'espèces d'êtres vivants réagissant tous différemment à l'exposition au polluant [23]. De plus, les effets d'interaction entre les différents composants d'une formulation ou la synergie possible résultant, par exemple, de traitements successifs effectués sur une même parcelle, ne sont pas pris en compte lors de l'homologation des substances actives [22]. Quant aux études réalisées, elles visent majoritairement à parer aux effets à court terme, en priorité sur les mammifères, en occultant les effets à plus long terme sur la dynamique des populations environnementales.

Finalement, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des pesticides, cependant, les avis divergent quant à l'importance de leurs effets sur la santé et l'environnement.

I.6. Technique d'élimination des pesticides

La production de pesticides a débuté vers 1940 et les premières études visant à l'élimination des pesticides dans l'eau ont commencé en 1945 [26]. Différents procédés peuvent être utilisés pour éliminer ou dégrader les pesticides dans l'eau.

Les procédés les plus conventionnels sont le traitement physico-chimique par coagulation-floculation décantation ou l'adoucissement à la chaux. L'oxydation par ozone est aussi largement utilisée dans la production d'eau potable. Cependant, il a été montré dans de nombreuses études que les pesticides réagissent de façons très différentes durant les procédés d'oxydation: ainsi la bentazone s'oxyde complètement alors que l'atrazine ne sera que partiellement dégradée dans les mêmes conditions.

Ainsi l'oxydation par ozone seule n'est pas suffisante pour l'élimination de tous les pesticides couramment présents dans les eaux de surface. Les procédés d'osmose inverse sont utilisés pour l'élimination des pesticides depuis 1970. Ces procédés sont maintenant largement présents sur les filières de production d'eau potable. Les techniques d'adsorption aussi largement utilisées sont également très répandues et de nombreux substrats solides ont été étudiés pour des applications d'élimination de pesticides.

Etant donné que l'adsorption ne génère pas de sous-produits, l'adsorption de micropolluants organiques dans des solutions aqueuses est préférable à l'ozone. Les adsorbants utilisés pour ce procédé incluent: sédiments et adsorbants organiques, gel de silice, carbone organique

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

dissous, micromycètes, polymères, surfactants, charbon actif en poudre, charbon actif en grain, zéolites, différents types de résines polymériques et résines macro réticulés, et les argiles [27].

Références Bibliographiques

- [1] A. Meyer, J. Chrisman, J. C. Moreira, S. Koifman, Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res*, 93, (2003), 264-271.
- [2] J. F. Viel, B. Challier, A. Pitard, D. Pobel, Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health*, 53, (1998), 65–70.
- [3] J. E. Barbash, E. A. Resek, pesticides in ground water: distribution, trends, and governing factors, in Gilliom, R.J, ed, pesticides in hydrologic system (v. 2), Chelsea, Mich, Ann Arbor Press, 1996, p 588.
- [4] J. B. Narcy, Le point sur ... les triazines, Document de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, Direction de l'Environnement, des Études et de la Recherche, septembre 1996.
- [5] F. Roche, Transferts des produits phytosanitaires vers l'atmosphère. In : Mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, Document provisoire de la Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), Pays de Loire, 1998.
- [6] M. G. Van der Werf Hayo, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, Courrier de l'Environnement de l'INRA no 31, 1997. Paru auparavant en anglais, sous le titre original "Assessing the impact of pesticides on the environment", dans *Agriculture, Ecosystems and Environment* no 60 (1996), p 81-96.
- [7] A. Mayer, J. Chrisman, J. C. Moriera, S. Koifman, Cancer mortality among agricultural workers, from serrana region. Stat of rio de janeiro brazil, *Environmental Research*, vol 93, (2003), 264- 274.
- [8] J. N. Aubertot, J. M. Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, et al., Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France), 2005.
- [9] Observation Régional de Santé de Bretagne, Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances (2001), <http://www.observatoirepesticides.gouv.fr/index.php?pageid=244>
- [10] P. Sohoni, P. A. Lefevre, J. Ashby, J. P. Sumpter, Possible androgenic/antiandrogenic activity of the insecticide fenitrothion, *Journal of applied toxicology*, May-Jun (2001).
- [11] Estimation des risques environnementaux des pesticides, par Enrique Barriuso, Institut national de la recherche agronomique. <http://books.google.fr> .
- [12] IARC, International Agency for Research on Cancer, World cancer report, (2003). <http://www.iarc.fr/en/Publications/PDFs-online/World-Cancer-Report>

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

[12] I. M. Stoppelli, S. A. de Brito, S. Crestana, Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, 31, (2005) 731.

[13] J. R. Kelley and J. M. Duggan, Gastric cancer epidemiology and risk factors. *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, (2003), 9.

[15] Comité de la Prévention et de la Précaution, Risques sanitaires liés à l'utilisation de produits phytosanitaires, (2002),

<http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapportspublics/024000113/index.shtml>

[16] E. E. Grafton-Cardwell and P. Gu, Conserving vedalia beetle, *Rodolia cardinalis* (Mulsant) (Coleoptera: Coccinellidae), in citrus: a continuing challenge as new insecticides gain registration. *J. Econ. Entomol.* 96, (2003), 1388.

[17] J. N. Aubertot, J. M. Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini M. Voltz (éditeurs), Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France). (2005).

[18] R. B. Schäfer, T. Caquet, K. Siimes, R. Mueller, L. Lagadic, M. Liess, Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.*, 382, (2007), 272.

[19] A. L. Downing, K. M. De Vanna., C. N. Rubeck-Schurtz., L. Tuhela, H. Grunkemeyer, Community and ecosystem responses to a pulsed pesticide disturbance in freshwater ecosystems, *Ecotoxicology*, 17, (2008), 539-548.

[20] J. B. Unsworth, R. D. Wauchope, A. W. Klein, E. Dorn, E. Zeeh, S. M. Yeh, M. Akerblom, K. D. Racke, B. Rubin, Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.*, 71, (1999), 1359.

[21] Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Débarrasser le monde des pop : visite guidée de la convention de stockholm sur les polluants organiques persistants (2005). <http://chm.pops.int/>.

[22] H. M. G. Van Der Werf, Assessing the impact of pesticides on the environment, *Agriculture Ecosystems and Environment*, 60, (1996), 81.

[23] Comité de la Prévention et de la Précaution, Risques sanitaires liés à l'utilisation de produits phytosanitaires, (2002), 22.

<http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapportspublics/024000113/index.shtml>

[24] N. D. Rozenbaum, R. S. Blekh, S. N. Kremneva, Use of chlorobenzene as a solvent from the standpoint of industrial hygiene, *Gig Sanit*, 12, (1947), 21-24.

[25] Z. H. Zong, A. Ma, Statistical analysis of 1951 cases of occupational dermatosis in Shanghai chemical plants, *Zhonghua Yufanguixue Zazhi*, 19, (1985), 90-92.

[26] G. Baldauf, Removal of pesticides in drinking water treatment. *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 21, n°4, (1993), pp. 203-208.

Chapitre I : Généralités sur la pollution par les pesticides

[27] G. Kyriakopoulos, A. Houdakis, D. Doulia, Adsorption of pesticides on resins, *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, vol. B38, n°2, (2003), pp. 157- 168.

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [1].

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique.

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés [2].

II.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

II.2.1. Adsorption physique

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (coulombiennes), dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces forces sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Elles sont attractives et répulsives. Les forces dispersives, caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. Ces forces dépendent donc de la taille du nuage électronique et du nombre d'atomes présents dans la particule. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Des auteurs [3] affirment qu'elle est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol⁻¹ [4]. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques.

II.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Gisèle Fingueneisel [5] définit la formation d'une liaison chimique de surface comme une adsorption accompagnée d'un

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. Le processus est identique à une réaction stœchiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. D'autre part, les modifications du taux de couverture et la coadsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. Augmenter le taux de couverture en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons mais aussi à l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbant-adsorbé. Cet effet influence le temps de séjour de l'espèce sur la surface, son comportement durant la chimisorption et les réactions chimiques de surface. Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kJ.mol^{-1} [4].

II.3. L'adsorbant : Structure poreuse et surface spécifique

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

II.3.1. Micropores, mésopores et macropores

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau II.1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Tableau II.1. Répartition des pores d'un adsorbant [6].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2- 0,6	400- 900
Mésopores	2- 50	0,02- 0,1	20- 70
Macropores	> 50	0,2- 0,8	0,5- 2

II.3.2. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique d'un matériau ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II.1).

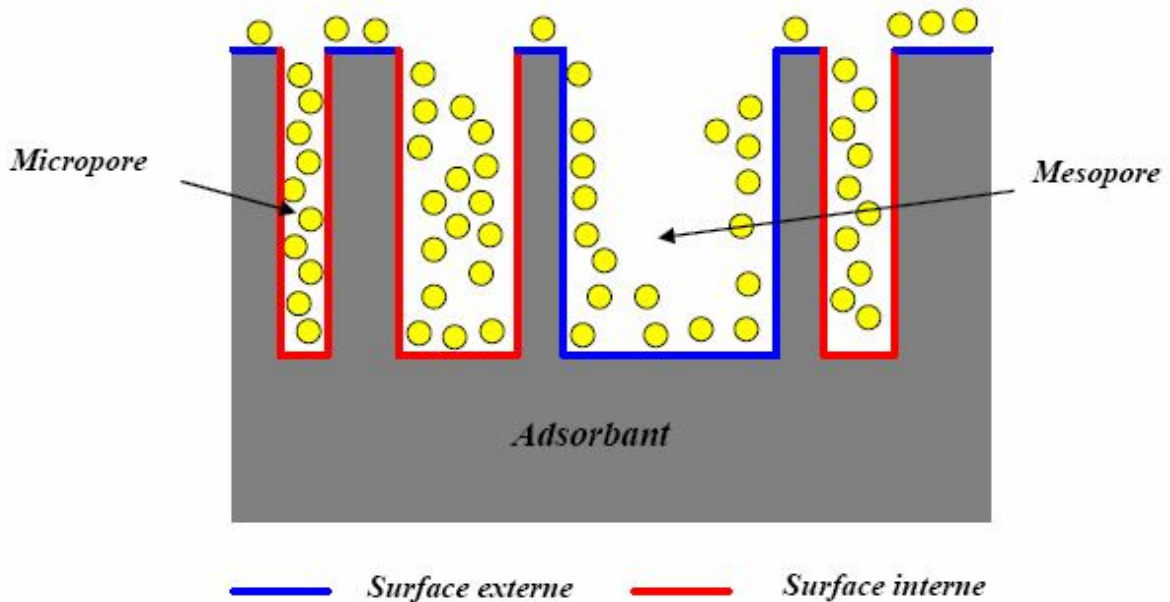


Figure II.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux

parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. (Gregg et Sing, 1982) [7].

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

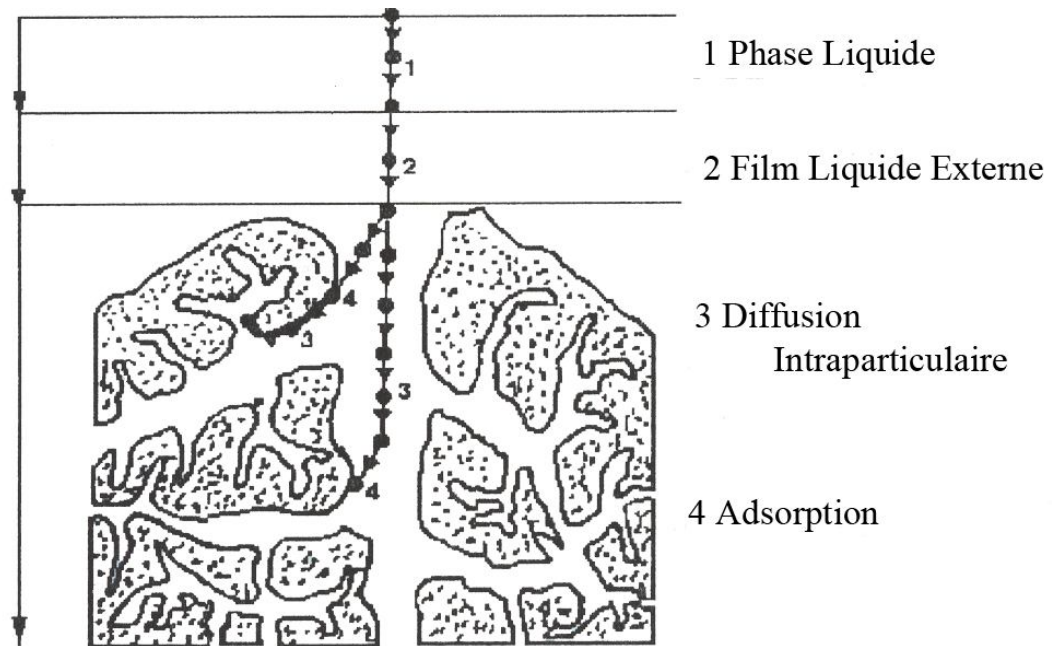


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [8].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I-2).

II.5.1 Transfert de masse externe (diffusion externe)

Qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) au sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant k_{fs} peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de corrélations est celle de Ranz et Levenspiel [9], valable pour les systèmes gazeux et liquides :

$$S_b = 2 + 1,8 \times R_e^{0,5} \times S_c^{\frac{1}{3}} \quad (10 < R_e < 10^3) \quad (II.1)$$

Où

$$S_b \text{ est le nombre de Sherwood : } S_b = \frac{K_{fs} \times d_p}{D_m}$$

$$R_e \text{ est le nombre de Reynolds : } R_e = \frac{\rho_f \times v_{sf} \times d_p}{\mu_f}$$

$$S_c \text{ est le nombre de Schmidt : } S_c = \frac{\mu_f}{\rho_f \times D_m}$$

Avec :

K_{fs} : coefficient de transfert à la surface des grains ($m.s^{-1}$) ;

d_p : diamètre des grains d'adsorbant (m) ;

D_m : coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$) ;

v_{sf} : vitesse superficielle d'écoulement ($m.s^{-1}$) ;

μ_f : viscosité de la phase fluide (Pa.s) ;

ρ_f : masse volumique de la phase fluide ($kg.m^{-3}$).

II.5.2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

- diffusion moléculaire ;
- diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{m,i} = \frac{\epsilon_p \times D_{m,i}}{\tau_p} \quad (\text{II.2})$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_{m,i} = \frac{k \times T}{3\pi \times \mu_j \times \sigma_i} \quad (\text{II.3})$$

Où

k est la constante de Boltzmann ;

μ_j est la viscosité du solvant j (Pa.s) ;

σ_i est le diamètre des molécules du constituant i (à défaut nous pouvons utiliser le diamètre de van der Waals pour σ_i).

II.5.3. Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale résultante $D_{t,i}$ obéissant à la relation :

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p \times D_{s,i} \times \frac{\partial q_i}{\partial C_{p,i}} \quad (\text{II.4})$$

Où

$D_{s,i}$: le coefficient de diffusion décrivant la diffusion de surface en phase adsorbée pour le constituant i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

q_i : la quantité adsorbée de composé i ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;

$C_{p,i}$: la concentration du constituant i en phase fluide dans les pores ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

II.6.1. La surface spécifique [10]

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption.

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

II.6.2. Le pH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée.

II.6.3. La nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDELIUS : «Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant.

II.6.4. La température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius.

II.6.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [11].

II.6.6. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [12].

II.7. Adsorption en système Batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et de conditions opératoires du procédé. Il fait appel au

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores.

II.7.1 Isothermes d'adsorption

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

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant et calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale de du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_t est donnée par l'équation suivante [13]:

$$q_t = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée (mg.g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

II.7.2. Classification d'isothermes d'adsorption

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 (fig II.3). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation.

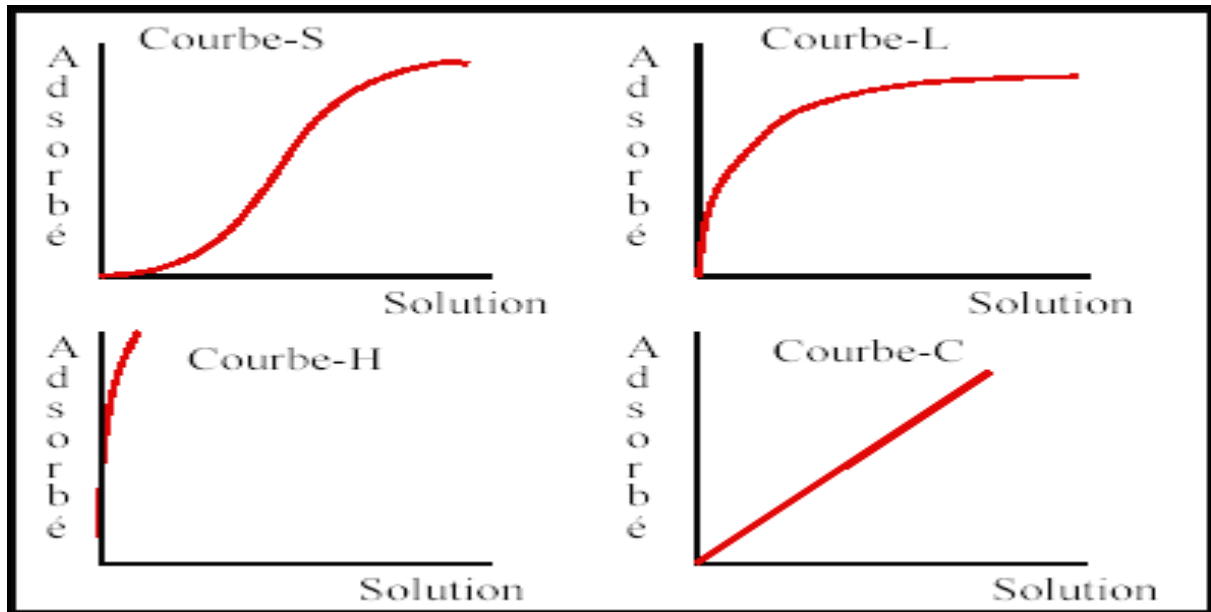


Figure II.3 : Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974, extrait de LIMOUSIN et al., 2007) [14,13].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèse [15] :

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

Plusieurs auteurs, dont GILES *et al.* (1974) [14], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de HINZ (2001) [16] et, plus récemment, de LIMOUSIN *et al.* (2007) [13] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Fig II-3) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

II.7.2.1. Isotherme d'adsorption de type L

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

II.7.2.2. Isotherme d'adsorption de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [17].

II.7.2.3. Isotherme d'adsorption de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [17].

II.7.2.4. Isotherme d'adsorption de type C

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

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

II.7.3. Les modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition de l'adsorbant. Ces modèles d'estimation s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule et les propriétés et composition de l'adsorbant ou bien les propriétés du polluant considéré.

II.7.3.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K \times C_e}{1 + (K \times C_e)} \quad (\text{II.6})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [18]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \times Q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.7})$$

En portant $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K \times Q_m}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m

et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [19]:

- l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte,
- l'adsorption se fait sur des sites localisés,
- elle se limite à une monocouche.

II.7.3.2. Modèle empirique de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [20]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.8})$$

Où

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007) [21] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

La constante de Freundlich K_f est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus K_f est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La constante n est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant. On note dans la littérature que ce paramètre est très souvent situé entre 0,75 et 0,95 [22, 23].

Le modèle de Freundlich ne repose sur aucune base théorique pour l'adsorption des polluants dans les sols. Il est toutefois utilisé car il permet une description mathématique correcte de l'adsorption des polluants organiques dans les sols et leurs constituants [23] .

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [25]:

$$\text{Ln}(Q) = \text{Ln}(K_f) + \frac{1}{n} \times \text{Ln}(C_e) \quad (\text{II.9})$$

En traçant $\text{Ln}(Q)$ en fonction de $\text{Ln}(C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(K_f)$.

II.7.3.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Le modèle BET est basé sur l'hypothèse que les molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'adsorbant en plusieurs couches. Ce modèle est utilisé par de nombreux auteurs pour décrire l'adsorption à l'équilibre de composés organiques volatils dans les sols et leurs constituants [24]. L'allure de l'isotherme est très différente de celle des isothermes de Langmuir ou de Freundlich. On observe en effet un premier palier correspondant à la saturation de la 1^{ère} couche, puis une reprise de l'adsorption correspondant à la formation de multicouches moléculaires (phénomène non traduit par les modèles de Langmuir et Freundlich).

II.8. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{II.10})$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation II.6 donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (\text{II.11})$$

II.8.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.12})$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation II.8 donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \times t \quad (\text{II.13})$$

II.8.3 Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} \times t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.14})$$

Où :

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en $(\text{mg/g min}^{1/2})$

La courbe de ce modèle présente une multilinéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes.

La première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). Le deuxième linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticule (adsorption graduelle). La troisième un plateau qui correspond à l'équilibre.

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.8.4. Modèle d'Elkovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t) \quad (\text{II.15})$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention. Mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Référence Bibliographiques

- [1] Julien Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, **2007**.
- [2] N.Ghalmi et A. Sifer, Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives. Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, **2006**.
- [3] K. E. Noll, V. Gouranis, W. Hou, Adsorption Technology for Air and water Pollution Control, LEWIS publishers Ed., INC, USA, (**1992**).
- [4] Drissa BAMBA, Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la cote d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco, Thèse de doctorat de l'Université de Metz, **2007**.
- [5] G. FINQUENEISEL, Préparation et caractérisation d'adsorbants carbonés ex lignites pour la dépollution des eaux et des fumées ; Thèse de doctorat de l'Université de Metz, **1989**.
- [6] M.M. Dubinin, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim, (**1979**), 1961.
- [7] S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London, (**1982**), 303
- [8] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 55, (**1998**), 80-115.
- [9] D. Kunii, O. Levenspiel, Effect of particles in bubbles on fluidized bed mass and heat transfer kinetics, j. chem. Eng. Jpn, 24(2), (**1991**), 183.
- [10] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique des eaux". (Théorie et technologie, 4ème Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège, **1998**.
- [11] Naima Naib, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience; mémoire de magister de l'université m'hamed bougara Boumerdes, **2006**.
- [12] R. Ubago-Petrez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen-Jimenez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic carbons from KOH-activation of olive stones, Microporous and Mesoporous Materials, 92, (**2006**), 64-70.
- [13] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry, 22, (**2007**), 249-275.
- [14] Gilles C.H., Smith D., Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, (**1974**), 755-765.
- [15] Julien REUNGOAT, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse doctorat de l'université Toulouse, **2007**.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

- [16] C Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, (2001), 225- 243.
- [17] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.
- [18] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, 2003.
- [19] Fadi Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [20] Carmen Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat de l'université Toulouse, 2007.
- [21] O Hamdaoui, E Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147, (2007a), 381-394.
- [22] J. W. Hamaker, J. M. Thompson, "Adsorption". In: *Organic Chemicals in the Soil Environment*. Marcel Dekker Ed, 1, (1972), 49-143.
- [23] R. E. Green, S. W. Karickhoff, Sorption Estimate for Modeling. In : *Pesticides in the Soil Environment : Processes, Impacts & Modeling*. Ed: H.H. Cheng. Soil Sci. Soc. Am. Book Series USA, (1990), 79-101.
- [24] K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, Equilibrium Adsorption of Chemical Vapors on Surface Soils, Landfills & Landfarms, A Review, *J. Hazardous Materials*, 19, (1988), 79-99.
- [25] O Obid, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses, thèse institut national polytechnique de Toulouse, 1997.

Chapitre III:
Généralités
sur
les argiles

III. Les argiles

III.1. Introduction

La disponibilité des argiles et leurs abondances dans la nature ainsi que l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires leur ont donné un grand intérêt.

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

III.2. Origine et composition des argiles

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit restées sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite.

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans les domaines pharmaceutiques. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géomembranes) et aussi dans rétentions des radios éléments.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions et la thixotropie.

III.3. Structure des argiles [1]

L'arrangement des atomes au sein du réseau cristallin des argiles est déterminé selon une géométrie planaire constituée par deux unités de base, la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

La couche tétraédrique est formée par deux plans d'atomes d'oxygène et contient un atome de silicium en coordination IV. Dans le tétraèdre, chaque atome de silicium est entouré par 4 oxygènes. Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène. Ceux-ci sont appelés oxygènes basaux ou de la surface basale. L'arrangement de ces oxygènes basaux conduit à la formation de cavités hexagonales. A l'opposé de la surface basale, on trouve les oxygènes apicaux. Ceux-ci sont partagés entre le silicium tétraédrique et un cation en position octaédrique. Ils établissent une liaison forte entre les octaèdres et les tétraèdres.

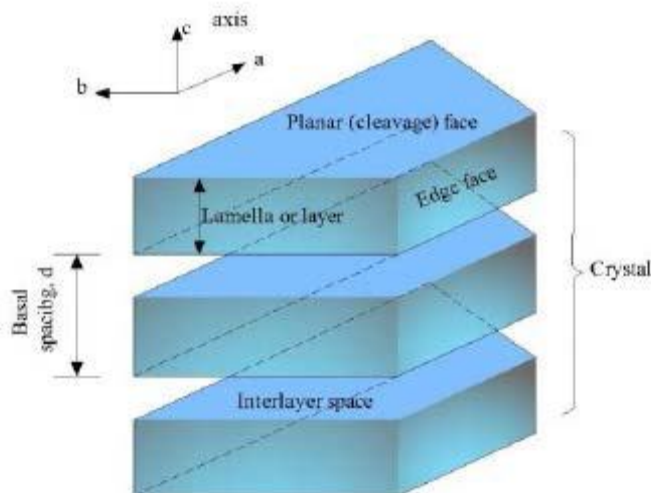


Figure III.1: Structure générale des phyllosilicates.

La couche octaédrique est quant à elle formée par deux plans d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyle entre lesquels l'aluminium ou le fer ou le magnésium sont liés en coordination VI. Dans cette couche, les cations sont coordonnés avec six oxygènes ou groupements hydroxyle et sont liés entre eux par le partage d'oxygènes dans une structure à deux dimensions.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

Les minéraux argileux peuvent être représentés globalement à partir de trois motifs de base feuillet à $7A^\circ$ ou motif TO, feuillet à $10A^\circ$ ou motif TOT et feuillet à $14A^\circ$ ou motif TOT O'. Où T symbolise une couche tétraédrique, O une couche octaédrique et O' une couche octaédrique de type brucitique $MgOH_2$, séparée du reste du feuillet TOT par un espace interfoliaire.

Dans la couche octaédrique, trois sites sont disponibles par cavité hexagonale. Selon le taux de remplissage de ces sites on distingue les feuillets trioctaédriques où trois sites sur trois sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}) et les feuillets dioctaédriques où deux sites (cis) sont occupés par des ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Les formes intermédiaires di-trioctaédriques sont telles que par exemple 6 Mg^{2+} sont remplacés par 3 Mg^{2+} + 2 Al^{3+} où seulement cinq sites sur six seront occupés par un cation.

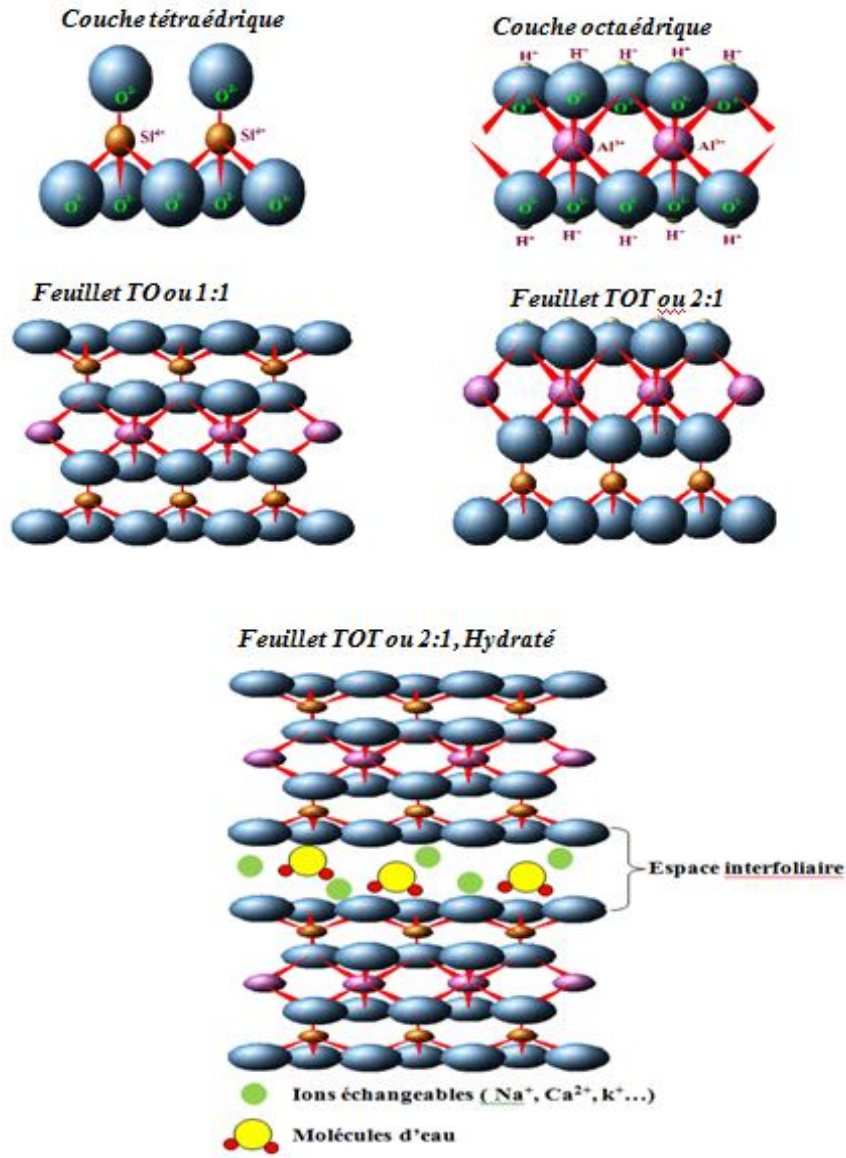


Figure III.2: Structure de l'argile

III.4. Classification des argiles

Ils existent différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2 μ m [2].

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

- **Groupe minéraux à 7 Å°**

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y'a la kaolinite.

- **Groupe minéraux à 10 Å°**

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y'a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

- **Groupe minéraux à 14 Å°**

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites [8].

III.5. Principaux types d'argile

Parmi l'ensemble des argiles, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

- **Kaolinite** : dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [3]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [4].
- **Smectites** : Ce type de phyllosilicate est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite (ou bentonite), la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes". L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å° [6]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme "argiles gonflantes".
- **Illite** : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeable : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [4-5].

III.6. Les principales caractéristiques des minéraux argileux [7]

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

III.6.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La propriété essentielle des phyllosilicates est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate [2].

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

- 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. D'après Caillere et al., (1982) [9] 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,
- Les phénomènes de bordure (CEC externe) : aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

III.6.2 Surface spécifique

La taille fine des particules d'argiles leur confère une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [10].

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Selon Elsinger et al., 1988 [10] les smectites ont les surfaces totales maximales supérieures aux illites, kaolinites.

III.6.3 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau [11]. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, illites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

Les minéraux gonflants ont une structure en feuillet à 1nm. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0,25 ou 0,52 nm d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement. Dans un climat à saisons contrastées, la présence de smectites conduit à une déstructuration du sol (les vertisols).

III.6.4 Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge:

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif ;
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

D'après Caillière et al. (1982) [9], la charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-O le long des surfaces (en bordure de feuillet) (équation III.1). A faible valeur de pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique car une charge positive se

Chapitre III : Généralités sur les argiles

développe. A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe car une charge négative apparaît. A l'équilibre ou au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange.

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.



Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Caractéristiques des argiles [13]

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique en m ² /g	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1 : 1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 : 1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	2 : 1	1	0.1	0.001	700-840	80-150
Chlorite	2 : 1 : 1	1	0.1	0.005	800	10-40

III.7. La Bentonite

III.7.1 Définition et origine de la bentonite

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États-Unis [14]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [15]. Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de

la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de montmorillon, dans le département de la vienne (France) [16].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaghanem (M'zila) avec les réserves de deux millions de tonnes [17].

III.7.2. Argiles modifiées:

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

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

III.7.2.1. Complexes organo-argileux

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minéraux hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles [18].

Parmi les méthodes de modification organophile, l'échange cationique est celle la plus couramment mise en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillet, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire [12, 19-20].

Le type d'ion alkylammoniums joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée,

on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss (1963) [21]. Les résultats des travaux de Mc Atee (1959) [22] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

D'autre part, Choi et al. (2004) [23] ont montré que l'argile traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant une fonction hydroxy éthyle permet d'avoir une bonne dispersion dans des polymères polaires. Chavaria et al. (2006) [24] ont supposé que les polyuréthanes thermoplastiques ont une affinité vers la fonction hydroxyde de l'argile organophile comportant des fonctions hydroxy éthyle. En effet, une telle affinité est favorisée par une liaison hydrogène entre l'hydroxyde de l'argile organophile et la matrice polymère ce qui permet d'avoir un système exfolié.

Les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent donc également sur la qualité de l'échange ionique. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque le cation ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les hydroxydes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène [25].

III.7.2.2. Complexes inorgano-argileux

De nombreuses études [26-28] ont mentionné qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

- ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;
- ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau :

Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Norrish (1954) [29] a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$

Ce classement rend bien compte des comportements de Li^+ et Na^+ qui permettent un gonflement du matériau, de Ca^{2+} et Cs^+ pour lesquelles une hydratation limitée est observée. En revanche, il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^+ qui se comporte comme Na^+ ou Ca^{2+} . En ce qui concerne le potassium, Faisandier (1997) [30] a montré que son effet

principal est de provoquer la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 1 nm).

III.7.2.2. Complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke *et al.* ; Michot *et al.* ; Montarges *et al.* [31-33] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénols sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques [34-36]. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

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

Pour leur part, Jiang *et al.* ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorganomontmorillonites préparées [37].

Les argiles modifiées sont alors des matériaux en plein développement, puisque nous assistons à plusieurs travaux récents dans ce domaine, ainsi, en 2008 Angela de Mello *et al.* ont greffé une smectite par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane [38]. En juin 2009, Tao Xu *et al.* ont intercalé une métakaolinite par l'acétate de potassium par broyage [39] et Miguel de Araújo Medeiros *et al.* ont imprégné la vermiculite par le glycérol pour éliminer les huiles déversées dans l'eau: le diesel et l'huile à moteur [40].

En juillet 2009 Hikaru Uno *et al.* ont modifié le mica avec un sel dodécylammonium (DDA) par échange d'ions [41].

Dans le même contexte, d'autres recherches ont montré les argiles modifiées qu'on peut éliminé des polluants comme le phénol [42], toluène [43], 2-mercaptobenzothiazole [44] et chlorobenzène [45].

Référence Bibliographiques

- [1] Jean Aimé Mbey, Films composites amidon de manioc-kaolinite: Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, **2013**.
- [2] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles; synthèse et caractérisation, thèse de doctorat de l'Université de Limoges, **2003**.
- [3] G. Pédro, "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2-Constituants et propriétés du sol)", Edition Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 47-64 (**1994**).
- [4] N. Jozja, "étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité", Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (**2003**).
- [5] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan", J. Colloid Interface Sci, 273, (**2004**), 675-684.
- [6] H. Viallis-Terrisse, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, (**2000**).
- [7] N.S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet, Journal of American Ceramic Society., 86, (**2003**), 129-134.
- [8] G. M. Hernandez, Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, (**2002**).
- [9] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles", Edition Masson, Tomes 1 et 2, (**1982**), 182-189.
- [10] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (**1988**).
- [11] B. Velde, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, (**1995**), 334.
- [12] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, Solid State Ionics, 1, (**1986**), 43-51.
- [13] T. Pham, Erosion et dispersion des sols argileux par un fluide, thèse doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, **2008**.
- [14] E. Assaad, mémoire présentée comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université Du Québec A Montréal, **2006**.
- [15] I. Lipatov, Colloid chemistry of polymers, Amsterdam, Elsevier, (**1988**) 450.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

- [16] M. Dumont, Les argiles, Ressources naturelles Canada, (En ligne) http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf.
- [17] N. BOUGDAH, Etude d'adsorption de composés organiques sur la bentonite, thèse de magister, Université 20Aout 1955 Skikda, **2007**.
- [18] F. Bergaya, G. Lagaly, Surface modification of clay minerals, applied clay science, 1-6, **(2001)**, 1-3.
- [19] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, Mechanism of clay tactoid Exfoliation in Epoxy- clay Nanocomposites, Chemical Mater, 7 (11), **(1995)**, 2144-2150.
- [20] J. J. Wang, Z. M. Zhao, L. S. Li, Induced tolerance of the psocid, *Liposcelis bostrychophila* Badonnel (Psocoptera: Liposcelididae), to controlled atmosphere. International Journal of Pest Management, 45, **(1999)**, 75-79.
- [21] R. A. Rowland, I. J. Weiss, Bentonite methylamine complexes, Clay Mineral, **(1963)**, 460
- [22] J. L. Mac Atee, Inorganic-organic cation exchange on monmorillonite, American Mineralogist, 44, **(1959)**, 1230-1236
- [23] S. Choi S, K. M. Lee, C. D. Han, Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites, Macromolecules, 37 (20), **(2004)**, 7649.
- [24] F. Chavaria, D. R. Paul, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: effect of organoclay structure, Polymer, 47 (22), **(2006)**, 7760-7773.
- [25] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane composites incorporating hydrophobic layered silicates, Journal of Applied Polymer Sciences, 97 (1), **(2005)**, 300-309.
- [26] R. Glaeser, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI, France, **(1953)**.
- [27] T. Kozaki, H. Sato, S. Sato, H. Ohashi, Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, Engineering Geology, 54, **(1999)**, 223.
- [28] M. K. Krishna, G. R. Marion, F. H. Scott, Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines, Colloids & surfaces, 154, **(1999)**, 249.
- [29] K. Faisandier, Analyse multi échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X, Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, **(1997)**.
- [30] K. Norrish, The swelling of montmorillonite, Discussions of the Faraday Society, 18, **(1954)**, 120.

- [31] R. C. Zileke, J. J. Pinnavala, Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite, *Clays Clay Miner.*, 36, (1988), 403-408.
- [32] L. J. Michot, J. J. Pinnavala, Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification, *Chem. Mater.*, 4, (1992), 1433-1437.
- [33] E. Montarges, A. Moreau, L. J. Michot, Removing of organic toxicants from water by Al₁₃-pluronic modified clay, *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
- [34] T. Alemdaroglu, G. Akkus, M. Onal, Y. Sarikaya, Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment, *Turk. J. Chem.*, 27, (2003), 675–681.
- [35] A. Corma, A. Misfud, E. Sanz, Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Miner.*, 22, (1987), 225–232.
- [36] M. Vikas, V.P. Sharma, Rheological study of a water based oil well drilling fluid, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45, (2004), 123–128.
- [37] A. Benchabane, K. Bekkour, Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions, *Rheol. Acta*, 45, (2006), 425–434.
- [38] Angela de Mello Ferreira Guimaraes, Virginia Sampaio, T. Ciminelli and Wander Luiz Vasconcelos, Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, (2008),
- [39] Tao Xu, Wei Han, Jing-Zhong Chen, Zhen Li and Tao Zou, Preparation of potassium acetate intercalated metakaolinite, (2009)
- [40] Miguel de Araujo Medeiros, Maria T.C. Sansiviero, Maria Helena Araújo and Rochel Montero Lago, Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal, (2009),
- [41] Hikaru Uno, Kenji Tamura, Hirohisa Yamada, Kiyoshi Umeyama, Tamao Hatta and Yusuke Moriyoshi, Preparation and mechanical properties of exfoliated mica-polyamide 6 nanocomposites using sericite mica, (2009).
- [42] Safoora Mirmohamadsadeghi, Tahereh Kaghazchi, Mansooreh Soleimani, Neda Asasian, An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater, *Applied Clay Science*, 59–60 (2012) 8–12.
- [43] F. Sekrane, Z. Bouberka, A. K. Benabbou, M. Rabiller-Baudry, Z. Derriche, Adsorption of toluene on bentonites modified by dodecyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Communications*, 198:9, (2011), 1093-1110.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

[44] Ping Jing, Meifang Hou , Ping Zhao, Xiaoyan Tang, Hongfu Wan, Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite, *Journal of environmental sciences*, 24, (2012).

[45] Yuehong Shu, Laisheng Li, Qiuyun Zhang, Honghai Wu, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for sorption of chlorobenzenes on CTMAB modified bentonite and kaolinite, *Journal of Hazardous Materials*, 173, (2010), 47–53.

Partie Expérimentale

Chapitre IV:
Préparation et caractérisation de
la bentonite intercalée

IV.1. Introduction

De nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine de l'intercalation des argiles par des molécules organiques, polymères ou des surfactants.

Les organo-argiles forment un type important de matériaux d'argile modifiée. Leurs utilisations sont nombreuses, y compris certaines applications environnementales. Organo-argiles sont particulièrement utiles dans le domaine de la purification de l'eau, par exemple, par l'adsorption des composés organiques et des produits chimiques toxiques dans l'eau.

Ces types de matériaux sont synthétisés par l'introduction de composés organiques ou tensio-actifs dans l'espace interfoliaire par l'échange d'ions.

Dans cette thèse, nous avons étudié la possibilité d'intercaler la bentonite par des molécules organiques et par un surfactant. Nous avons utilisé trois composés pour l'intercalation de la bentonite, les deux premiers des composés organiques (diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF)) et un surfactant qui est l'hexadecyltriméthyl ammonium (HDTMA).

Le but de ce chapitre est de présenter les argiles modifiées ainsi que les techniques de caractérisations telles que la diffraction aux rayons X, l'analyse FT-IR et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

IV.2. Préparation de la bentonite intercalée

IV.2.1. Purification de la bentonite

La purification de la bentonite consiste à éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na^+ et à avoir des fractions granulométriques bien définies. Le traitement suivant est appliqué :

Tout d'abord on commence par homogénéisation sodique, La bentonite sodique a été préparée en agitant une solution de NaCl contenant un échantillon de la bentonite pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, élimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et la pâte a été lavée avec de l'eau distillée pour éliminer NaCl et d'autres cations échangeables de l'argile. Le rinçage a été répété jusqu'à ce que la réaction négative sur les ions Cl^- dans le filtrat a été obtenue (test avec 0.1 AgNO_3) puis séché à 70°C [2].

IV.2.2. Intercalation de la bentonite sodique

Elle est réalisée par ajout goutte à goutte des trois solutions diméthylsulfoxyde, diméthylformamide et hexadecyltriméthyl ammonium bromide (notées respectivement DMSO, DMF et HDTMA) sont préparées pour intercaler la bentonite.

IV.2.2.1. Intercalation de la bentonite sodique par le DMSO et le DMF

L'intercalation de Na-bentonite par des molécules organiques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales $d_{(001)}$, mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral. Dans le cas de l'intercalation par le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF), a été réalisée selon la version légèrement modifiée du procédé décrit en littérature [1] et qui fait appel à une série d'opérations.

Dans ce travail, nous avons préparé deux échantillons DMSO-bentonite et DMF-bentonite à partir de bentonite sodique.

L'intercalation de la Na-bentonite par le DMSO ou la DMF a été faite de la manière suivante : 20 g de Na-bentonite a été agitée avec 200 ml de DMSO ou la DMF pendant 9 jours à 70 °C, puis l'argile filtrée a été lavée avec 25 ml de dioxanne et 25 ml d'éthanol, puis séchée à 90°C [2,3].

Les solides obtenus ont été broyés et tamisés puis stockés dans des flacons en verre pour une utilisation ultérieure et caractérisation par ATG, DRX et FT- IR.

IV.2.2.2. Intercalation de la bentonite sodique par HDTMA

Des tensio-actifs tels que des cations alkyl ammonium peuvent modifier les propriétés d'interface. L'adsorption des cations alkyl ammonium adsorbés sur plusieurs minéraux argileux a été largement étudiée [4, 5].

La bentonite sodique a été préparée en agitant une solution de NaCl contenant un échantillon L'intercalation de la Na-bentonite par la HDTMA a été réalisée comme suit : 200 ml de 4% d'une solution aqueuse de HDTMA a été agitée avec 20 g de Na-bentonite pendant 48 heures. La bentonite séparée par filtration a été lavée avec de l'eau distillée afin d'éliminer complètement le bromure (test avec 0.1 M de AgNO_3) puis séchée à 70 °C [6,7].

Les solides obtenus ont été broyés et tamisés puis stockés dans des flacons en verre pour une utilisation ultérieure et caractérisation par ATG, DRX et FT- IR.

IV.3. Résultats des intercalations

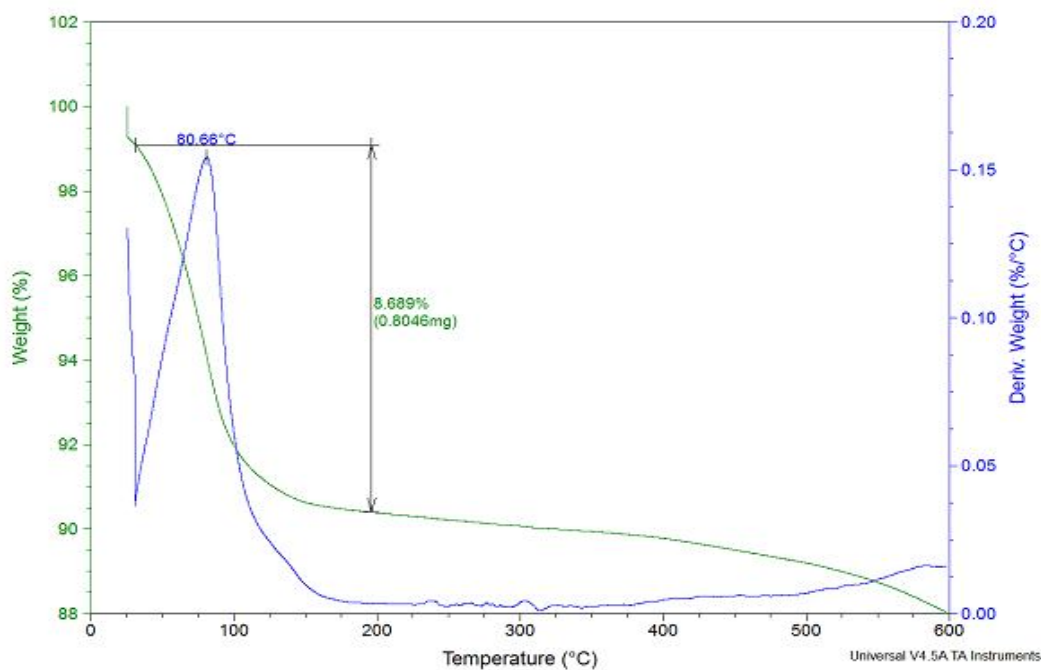
Les différentes méthodes de caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude ont été effectuées par l'utilisation de plusieurs techniques : l'analyse thermogravimétrique ATD/ATG, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier, la diffraction des rayons X.

IV.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

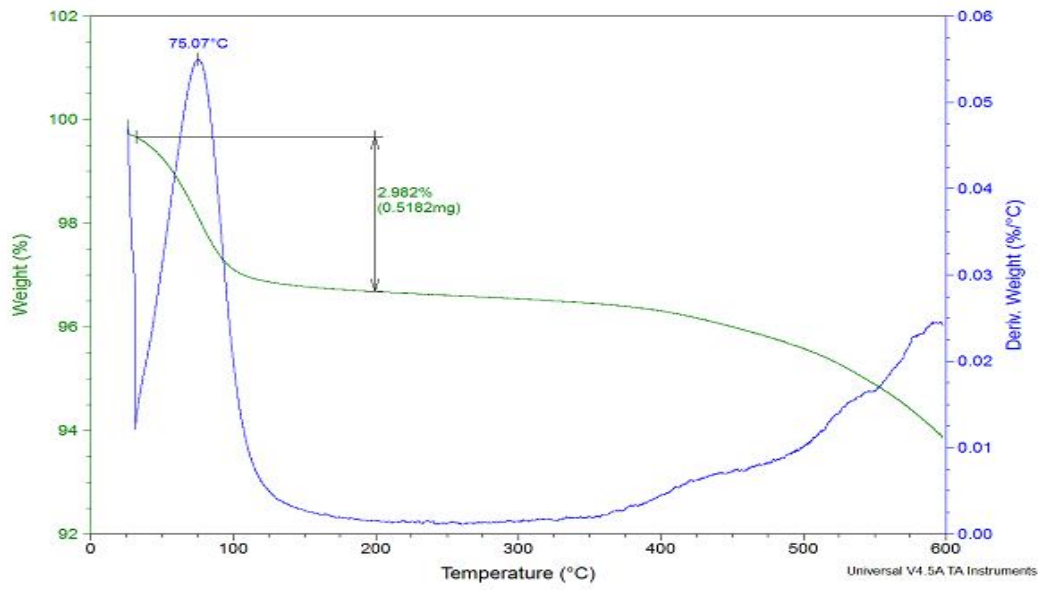
L'analyse thermogravimétrique est basée sur la détermination des pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage, ces pertes de poids sont enregistrées en fonction d'une élévation de la température.

Les analyses thermogravimétrique ont été réalisées sur un appareil modèle TGA 2050 V5.4A thermogravimetric analyser TA instruments. Les analyses ont été utilisées pour étudier la décomposition thermique des argiles. La caractéristique de cet appareil est que la vitesse de chauffage a été couplée avec la perte de masse. Les analyses ont été effectuées au dessus de la température ambiante jusqu'à 600°C. La masse moyenne de l'échantillon utilisé était d'environ 20 mg.

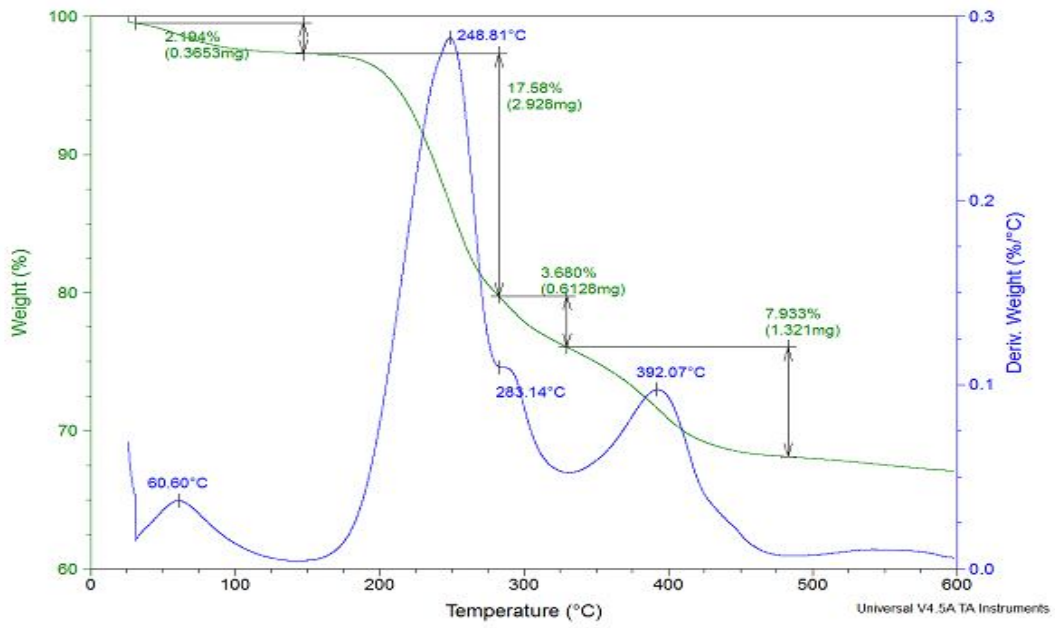
Modification thermique de bentonite, Na-bentonite, HDTMA-bentonite, DMSO-bentonite et DMF-bentonite sont illustrés par des courbes données dans la figure IV.1



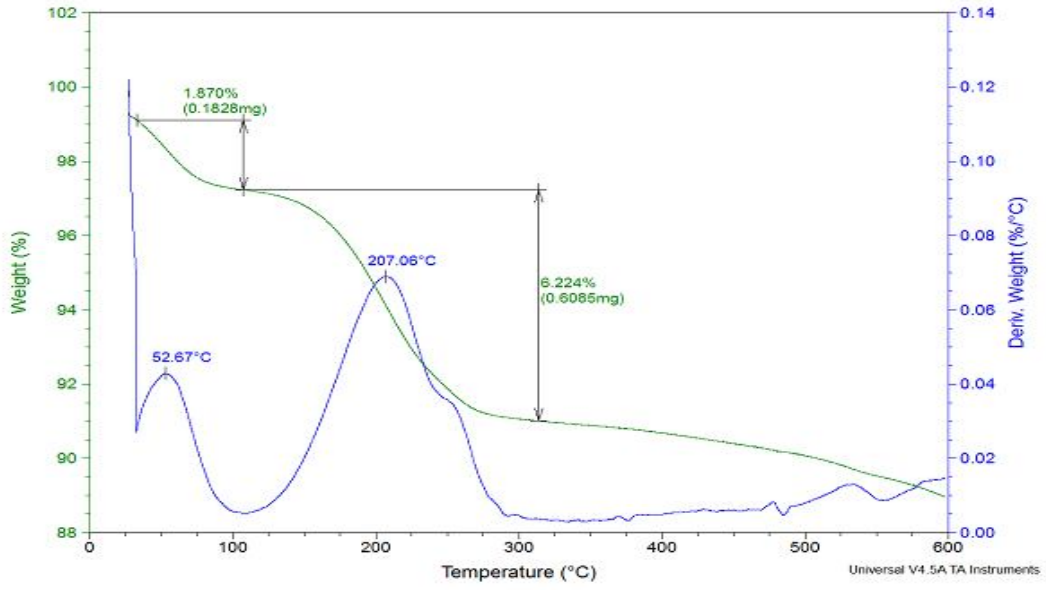
(a)



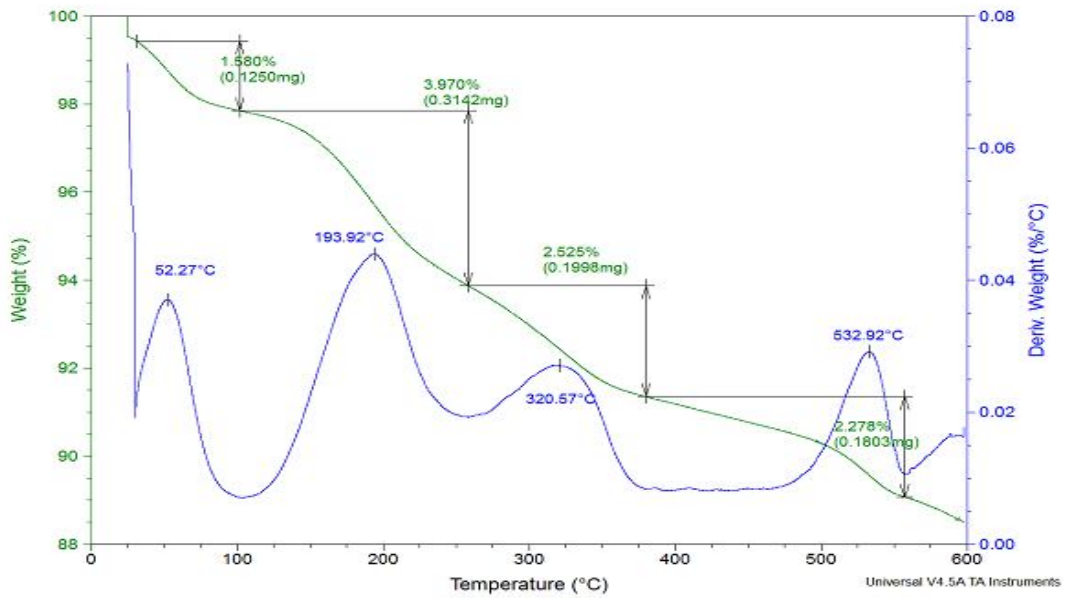
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig IV.1: les analyses TGA/DTG de bentonite (a), Na-bentonite (b), HDTMA-bentonite (c), DMSO-bentonite (d) et DMF-bentonite (e).

Les résultats des analyses TGA de la bentonite et Na-bentonite sont présentés sur les figures IV.1 (a) et (b). Des pertes de masses de 8.7% et 3% dues à la déshydratation de ces argiles ont été observées respectivement à 80,7°C et 75,1 °C, la courbe thermique TGA correspondant à la HDTMA-bentonite représentée sur la figure 1.c consiste en un processus de perte de masse en quatre étapes, la perte d'eau à 60,6 °C est de l'ordre de 2.2% avec la vitesse de désorption maximale. Les trois étapes correspondant à la décomposition de l'agent tensio-actif ont été observées à 248.8°C, 283.1°C et 392.1°C avec des pertes de masse respectives de 17.7%, 3.7% et 7.9%. On peut conclure que l'agent tensio-actif constitue environ 30% de la masse de cette argile.

Dans le cas du DMSO-bentonite (fig IV.1.d) une réaction à deux phases est observée. La première perte de masse (1.9% à 57.7°C) correspondant à la sortie de l'eau adsorbée a été suivie d'une deuxième perte (6.2% à 207.06°C) correspondant à l'évaporation du DMSO. Notre argile contient donc environ 6.2% de DMSO.

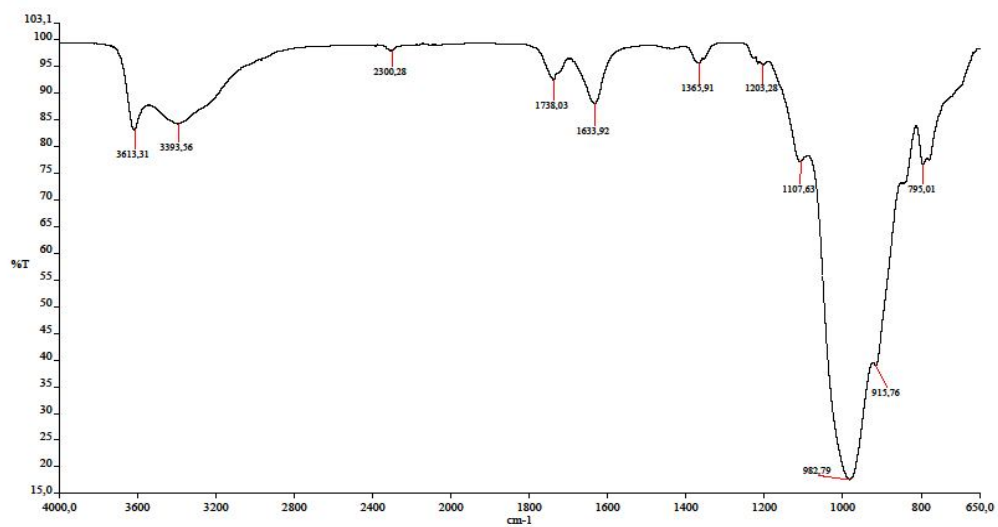
Dans le cas du DMF-bentonite (fig IV.1.e) l'analyse thermique s'est révélée plus compliquée car on observe quatre étapes de perte de masse dans ce cas. La perte d'eau était de l'ordre de 1,6 % et observée à 52,3°C, elle est suivie par l'évaporation du DMF (4.0% à 193.9°C) et deux décompositions en phase de chimisorption du DMF (1 : 2.5% à 320.6°C ; 2 : 2.3% à 532.9°C), par conséquent la DMF constitue 8.8% de la masse de cette argile.

Il convient de noter que le teneur en eau dans les organo-argiles est de 1.6% à 2.1%. Ce pourcentage atteint 3% pour la Na-bentonite et 8.7% pour la bentonite naturelle. L'échange de cations Na^+ diminue le taux d'hydratation de l'argile.

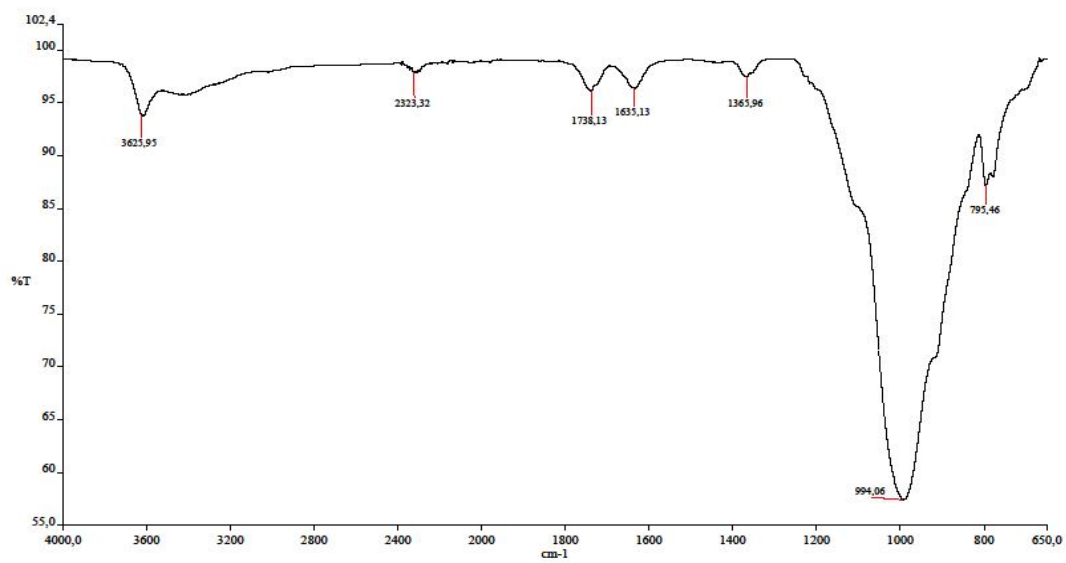
IV.3.2. Analyse FT-IR

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile et argile modifiée.

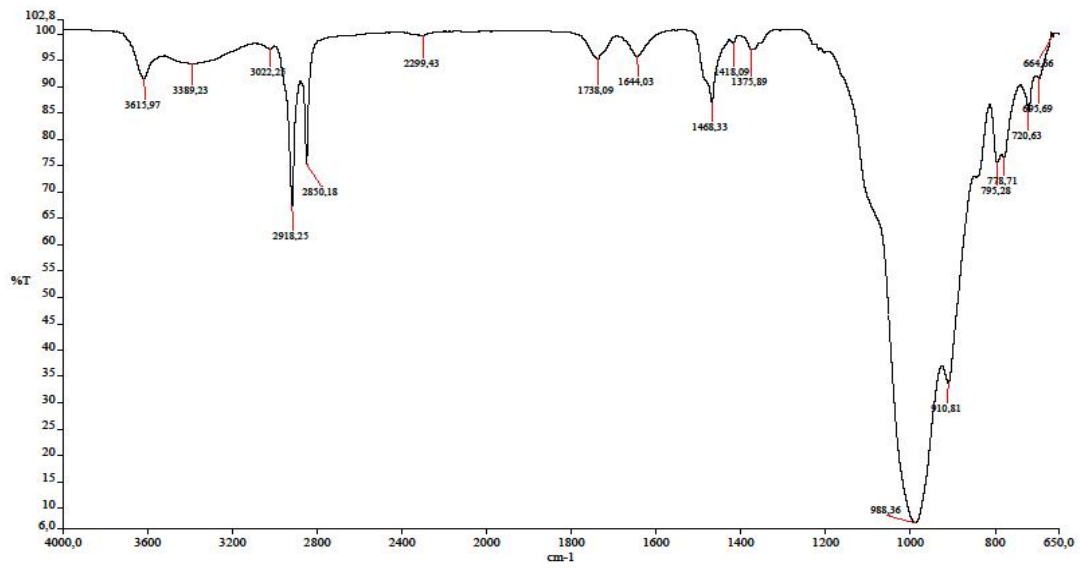
Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage. Elle permet aussi de différencier un matériau dioctaédrique d'un autre trioctaédrique. Les analyses FT-IR ont été obtenues en utilisant un Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) pour vérifier l'existence et la nature des molécules intercalées. La figure IV.2 présente les spectres des échantillons : bentonite, Na-bentonite, HDTMA-bentonite, DMSO-bentonite et DMF-bentonite.



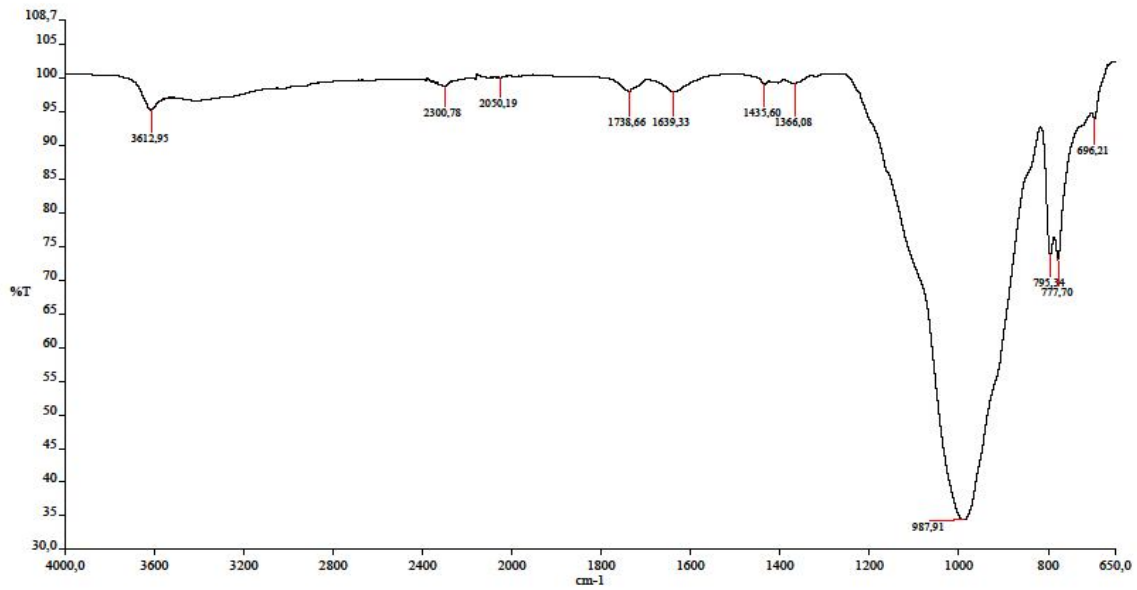
(a)



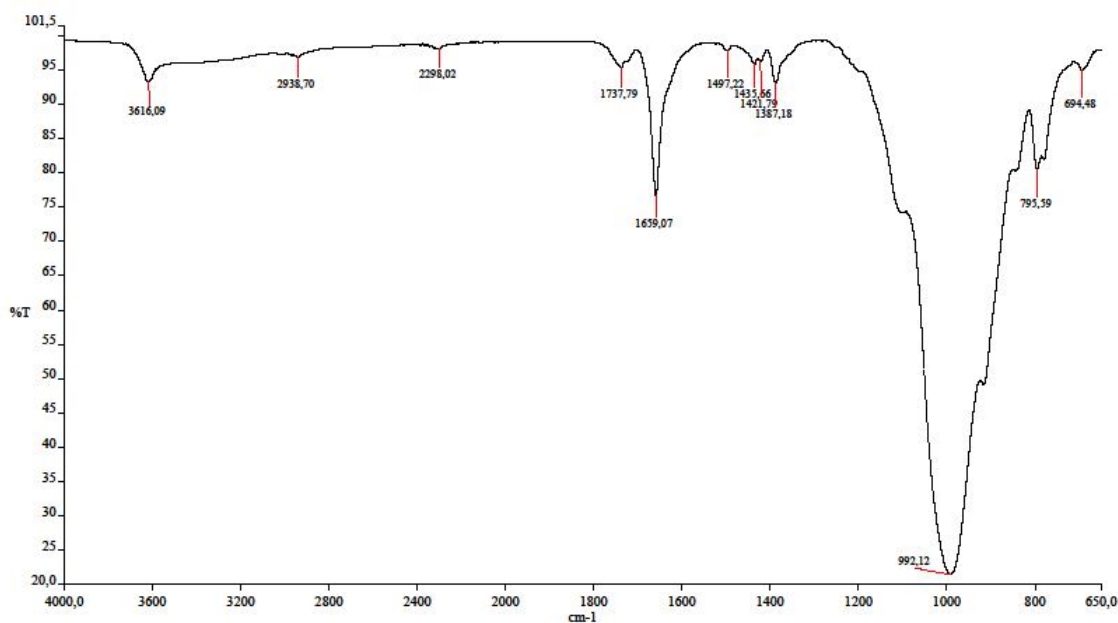
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig IV.2: spectre FTIR de bentonite (a), Na-bentonite (b), HDTMA-bentonite (c), DMSO-bentonite (d) et DMF-bentonite (e).

Sur la figure IV.2a, nous avons montré un spectre typique de la bentonite, on constate la présence d'une bande intense à 982cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Si-O, les autres bandes correspondant à l'eau adsorbé par l'argile sont : la vibration de flexion ν_2 HOH dans la gamme spectrale $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$; ν_1 liaison H à Si-O-Al située entre 3370 et 3480 cm^{-1} et la liaison hydrogène à liaison Si-O-Si localisée à 3613 cm^{-1} . Sur la figure IV.2b, la présence de la HDTMA est confirmée par une bande significative à 720 cm^{-1} correspondant à un mode de basculement CH_2 issu de la présence de l'agent tensioactif. L'intensité de la diminution de l'eau sorbée avec l'introduction de HDTMA ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ et $3300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) de la bande, de sorte qu'il est de l'eau sorbée moins dans la bentonite modifiée. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par TGA. L'introduction de HDTMA augmente la vibration de valence du groupe Si-O-Si de 982 à 988 cm^{-1} , et abaisse la vibration de la bande Al-O-Al caractéristique de la smectite dioctaédrique de 916 à 910 cm^{-1} , ces résultats sont en accord avec la littérature [8]. Concernant la HDTMA, la bande de flexion CH est attribuée à un seul pic fort et étroit à 1472 cm^{-1} qui est associé à un montage en parallèle des chaînes de méthylène à 1468 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation, asymétrique CH_2 ν_{as} à 2918 cm^{-1} et symétrique ν_{s} à 2850 cm^{-1} peuvent être attribuées à la conformation trans

gauche du tensioactif. Pour la DMF-bentonite, la bande correspondant à la vibration ν_{OH} est considérablement diminuée, confirmant l'insertion de la DMF dans la structure de la bentonite. La fonction chimique de la DMF est caractérisée par la bande à 1660cm^{-1} ($\nu_{C=O} + \nu_{C-N}$), la bande à 1387cm^{-1} correspond aux vibrations $\nu_{C-N} + \delta_{CH_3}$ et celles comprises entre 1400 et 1500cm^{-1} sont attribuée aux groupements δ_{CH_3} .

IV.3.3. Analyse XRD

Les diagrammes de DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

De nombreux travaux antérieurs (Brown et Brindley, 1980; Moore et Reynolds; 1989; Drits et Tchoubar, 1990) ont montré toute la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position des réflexions présentes sur un diagramme de diffraction X.

Les analyses ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker, modèle D8 Advance, équipé par une source CuK α et un détecteur rapide Lynxeye (système θ - θ) et travaillant à la longueur d'onde rayonnement monochromatique K α_1 de cuivre ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$), le champ angulaire variant de $2\theta = 4-15^\circ$.

Les diffractogrammes des rayons X représentés sur la Figure IV.3.

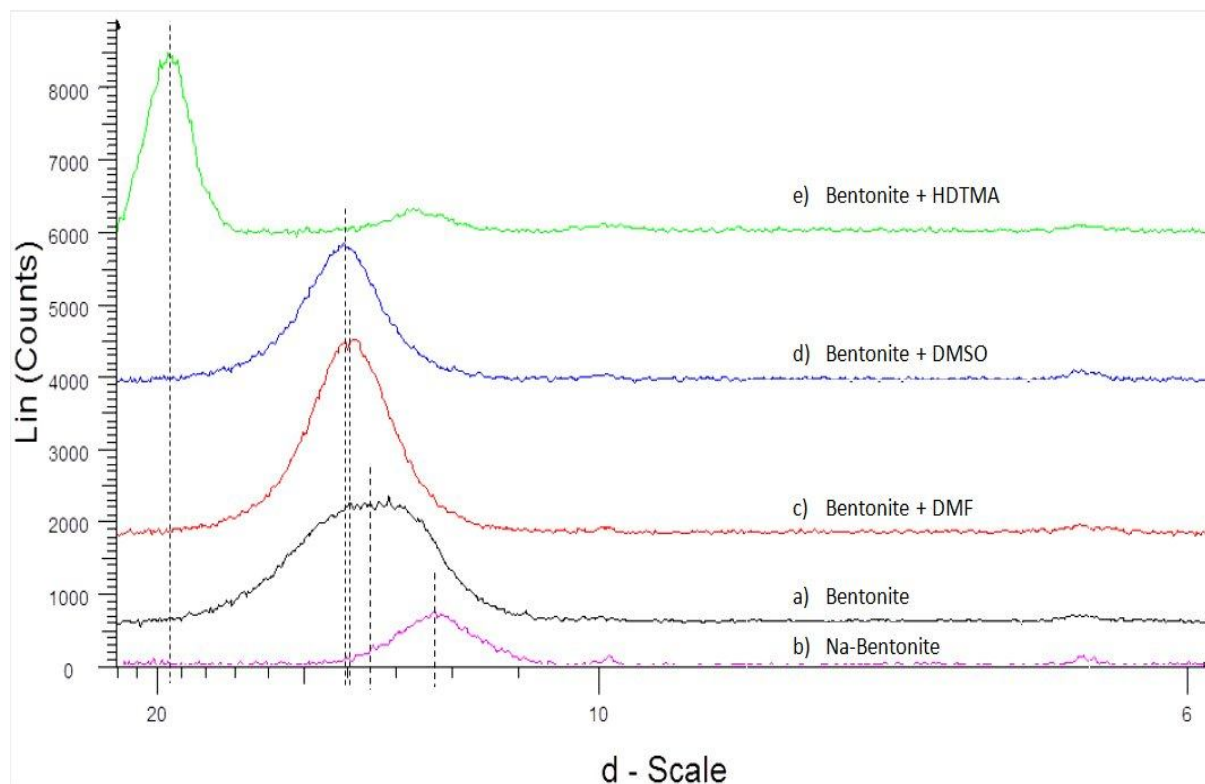


Fig IV.3: Spectre DRX de bentonite (a), Na-bentonite (b), HDTMA-bentonite (e), DMSO-bentonite (d) et DMF-bentonite (c).

Les spectres de diffraction des rayons X de la bentonite, la Na-bentonite, la bentonite, HDTMA-bentonite, DMSO-bentonite et DMF-bentonite sont présentés sur la figure IV.3 (a), (b), (c), (d) et (e), respectivement. La réflexion d_{001} se produit à $2\theta = 6.6$ pour la bentonite, 7.2 pour Na-bentonite, 6.3 pour DMF-bentonite, 6.3 pour le DMSO-bentonite et 4.5 pour HDTMA-bentonite. Cela indique la modification de la géométrie de l'espace entre couches. La distance entre les couches dépend de la charge électrique de la surface et la disposition et la nature des molécules de remplissage de l'espace intercalaire. La distance inter-couche observée dans le cas de la bentonite et la Na-bentonite est de 13.5 et 12.2 nm respectivement. La surface de la bentonite naturelle est chargée négativement en raison des substitutions isomorphes au sein des couches de Al^{3+} et Si^{4+} dans la couche tétraédrique et Mg^{2+} et Al^{3+} dans la couche octaédrique. Lorsque les ions sur la surface de la couche sont échangés par Na^+ la surface n'est plus chargée et on constate un abaissement de la distance intercalaire. Pour la bentonite modifiée, le pic observé en Rayons X qui est déplacé aux angles inférieurs indique une augmentation de l'espacement basal. Dans le cas de la bentonite HDTMA la distance entre les couches est de 19.5 nm. L'arrangement des molécules HDTMA dans

l'espace interfoliaire dépend de la concentration de l'agent tensio-actif [9, 10, 11] allant d'une monocouche, d'une bicouche, ensuite une couche de pseudo-trimoléculaire, puis à un arrangement cristallin quasi paraffinique. La distance intercouches de 19.5 nm correspond à la couverture bicouche appelée domaine osmotique. Un arrangement désordonné de chaînes tensioactives facilite le gonflement des molécules organiques, pour cette raison, nous avons choisi ce matériau pour les expériences d'adsorption. La distance intercouche observée dans le cas de DMSO et la DMF, la bentonite, la bentonite est de 14.1 nm et 13.9 nm respectivement. Ces solvants polaires intercalent la bentonite et la forme probablement structure bicouche dans l'espace intercalaire. La distance entre les couches est légèrement plus comparable à la structure bicouche de l'eau.

Référence Bibliographiques

- [1] S. Xu, G. Sheng, S. A. Boyd, Use of organoclays in pollutants abatement. *Adv. Agron*; 59, (1997), 25.
- [2] R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J. T. Klopogge, deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites- a DTA/TGA and Raman spectroscopic study, *Thermochimica Acta*. 327, (1999), 155.
- [3] J. J. Tunney, C. C. Detellier, Preparation and characterization of an 8,4A[°] hydrate of kaolinite, *J. Clay Minerals*, 42, (1994), 473.
- [4] W. F. Jaynes, S. A. Boyd, Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 55, (1991), 43-48.
- [5] S. Xu, S. A. Boyd, Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 58, (1994), 1382-1391.
- [6] B. Erdem, A. S. Ozca, A. Ozcan, Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran, *Surf. Interface Anal*, 42, (2010), 1351.
- [7] A. Safa Ozcan, Bilge Erdem, Adnan Ozcan, Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *J colloide and interface science*, 280, (2004), 44.
- [8] W. Xue, H. He, J. Zhu, P. Yuan, *Spectrochimica Acta Part A : molecular and biomolecular spectroscopy* 67, (2007), 1030.
- [9] S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol*, 27, (1993), 316.
- [10] V. Ponnusami, R. Aravindhan, N. Karthik Raj, G. Ramadoss, S. N. Srivastava, Adsorption of methylene blue onto gulmohar plant leaf powder: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis, *J. Environ. Prot. Sci*, 3, (2009), 1.
- [11] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian, Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents, *J. Hazard. Mater*, 174, (2010), 756.

Chapitre V :
Adsorption de polluants
organiques sur la bentonite
et bentonite modifiée

V.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène d'interface ; notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat et étudier l'efficacité de l'adsorption pour éliminer les composés organiques. Nous avons choisi pour ce but, le chlorobenzène, toluène et nitrotoluène les trois composés organiques peu solubles dans l'eau comme adsorbat et la bentonite et bentonite modifiée comme des adsorbants.

V.2. Adsorption de polluants organiques sur la bentonite et bentonite modifiée

Avant l'étude de l'interaction argile-polluant organique, un travail a été mené afin d'étudier les performances de l'argile et l'argile modifiée comme traitement dépolluant des composés organiques.

Dans le chapitre qui suit nous nous sommes proposés d'utiliser la bentonite, la bentonite sodique, HDTMA-bentonite, DMSO-bentonite et DMF-bentonite pour analyser leurs comportements vis-à-vis des composés organiques chlorobenzène, toluène et nitrotoluène en solution en fonction des différents paramètres : concentration initiale en composé organique, le temps d'agitation et la masse de l'adsorbant, dans le but d'évaluer leurs capacités d'adsorption respectives et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale. L'étude de l'adsorption des composés organiques, le chlorobenzène, toluène et nitrotoluène, par des argiles modifiées a été menée en mode statique en isotherme à température 20 °C et sous pression atmosphérique.

V.2.1. Expériences de type « batch »

Pour chaque expérience, le solide est mis au contact d'une solution d'eau distillée dans laquelle le polluant organique (chlorobenzène, toluène et nitrotoluène), nous avons traité des volumes de solution identiques (100ml) et de concentrations en polluant organique égale à 0,25 mmol/l pour le chlorobenzène, toluène et 0,1458 mmol/l pour le nitrotoluène. Le mélange est agité pendant 120 à 180 min à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale 400 rpm. Les échantillons sont collectés à intervalles de temps prédéterminés, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse. La concentration résiduelle du polluant organique a été mesurée par la spectrophotométrie UV-visible.

La quantité (q_t) de polluant organique adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad V.1$$

avec :

q_t : quantité de composé organique par gramme d'adsorbant ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_0 : concentration initiale du composé organique ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

V : volume de la solution (l) ; m : masse de l'adsorbant (g).

V.2.2. Influence de temps d'agitation sur l'adsorption des composés organiques

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités de composés organiques fixées, depuis leur mise en contact jusqu'à atteinte de l'équilibre thermodynamique.

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de composés organiques adsorbées en fonction du temps pour une concentration initiale donnée. La détermination du temps d'équilibre a été réalisée dans les mêmes conditions.

L'expérience a été réalisée en système batch ; nous avons mélangé 0,08 g d'adsorbant avec 100 ml des solutions de polluant organique (chlorobenzène, toluène et nitrotoluène) de concentrations égales à 0,25 mmol/l pour le chlorobenzène, toluène et 0,1458 mmol/l pour le nitrotoluène et nous agitions à l'aide d'un agitateur mécanique avec une vitesse égale 400 rpm à température ambiante.

Les allures des cinétiques d'adsorption sur différentes bentonites modifiées sont présentées dans les figures ci-dessous :

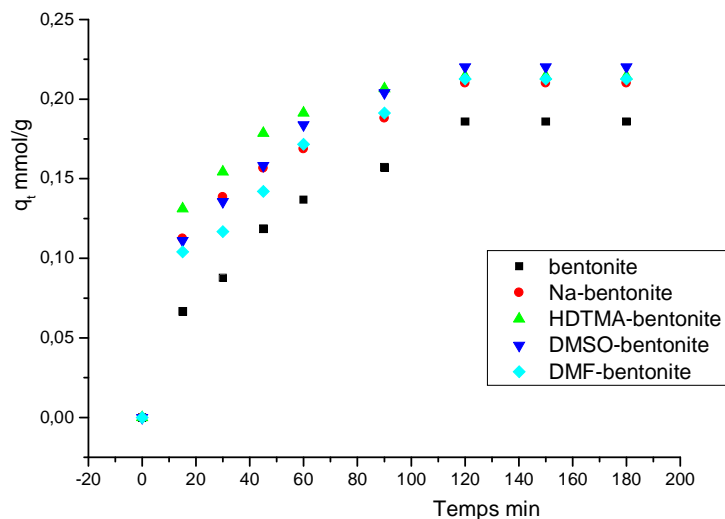


Fig V.1 : Influence du temps sur la quantité adsorbée de chlorobenzène.

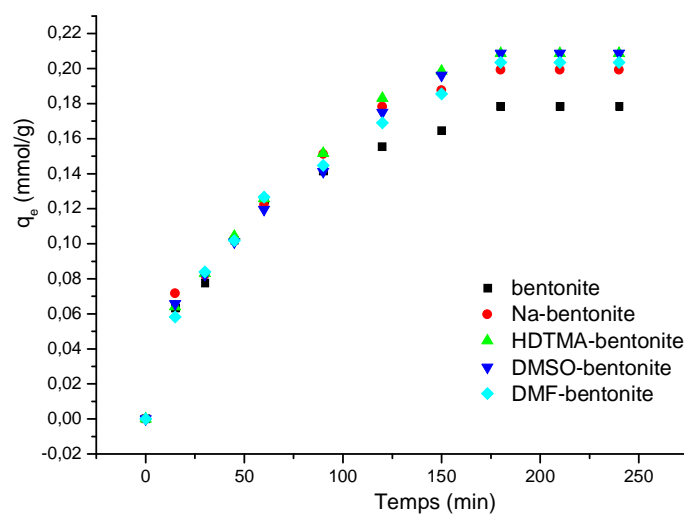
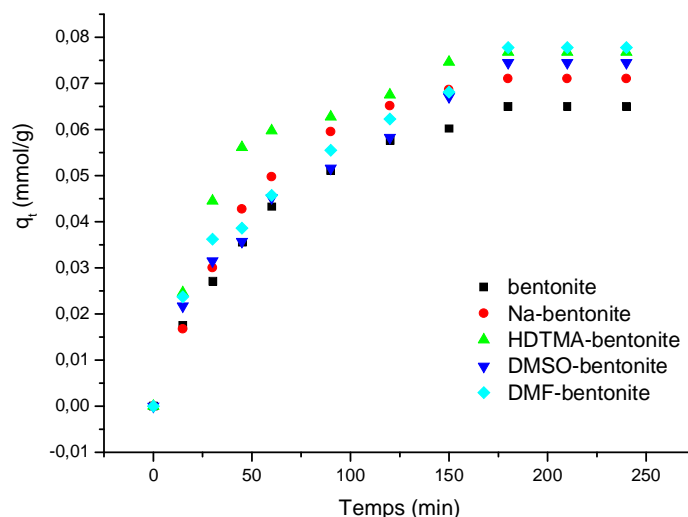


Fig V.2: Influence du temps sur la quantité adsorbée de toluène.



FigV.3 : Influence du temps sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.

Il est évident, au regard de la figure V.1, 2 et 3 que la quantité d'adsorption augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier ; celui-ci indique que l'équilibre est atteint. Le palier ou l'équilibre est atteint pour les trois composés organiques respectivement au bout de 120 min pour le chlorobenzène, 180 min pour le toluène et nitrotoluène. La cinétique d'adsorption obtenue montre que la bentonite modifiée est un bon adsorbant pour les trois composés organiques chlorobenzène, toluène et nitrotoluène avec une quantité adsorbée environ 0.22 mg/g pour chlorobenzène, 0.20 mg/g pour toluène et 0.07 mg/g pour nitrotoluène plus importante que celle avec la bentonite naturelle 0.18 mg/g pour le chlorobenzène, 0.17 mg/g pour le toluène et 0.06 mg/g pour le nitrotoluène

V.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant

Les différentes masses des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène sur les différents matériaux argileux utilisés.

L'effet de la masse initiale de la bentonite ou bentonite modifiée a été étudié avec le pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse d'agitation égale 400 rpm et à une concentration initiale égale à 0,25 mmol/l pour le chlorobenzène, toluène et 0,1458 mmol/l pour le nitrotoluène. Les masses de bentonite ou bentonite modifiée utilisées sont 20, 40, 60, 80, 100 et 200 mg.

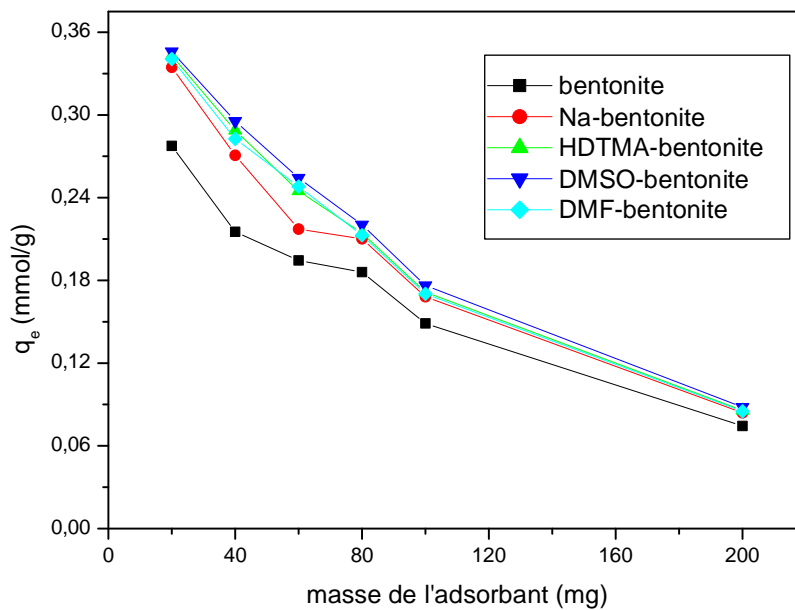


Fig V.4 : Influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de chlorobenzène.

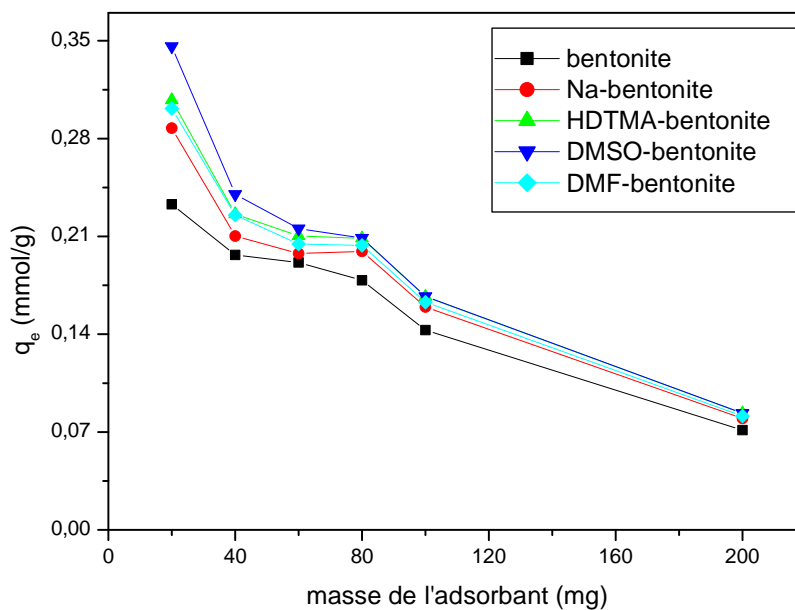


Fig V.5 : Influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de toluène.

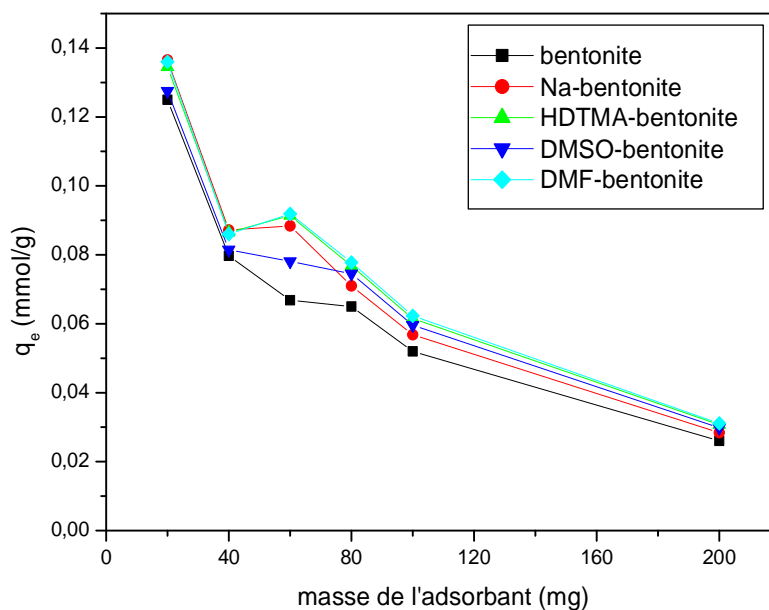


Fig V.6 : Influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.

Il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des polluants organiques, il apparait à travers les résultats, que pour une concentration de 0.25 mmol/l du chlorobenzène, toluène et 0.1458mmol/l du nitrotoluène pendant un temps de contact de 120 min pour le chlorobenzène et 180 min pour le toluène et nitrotoluène, une augmentation de la masse de bentonite et bentonite modifiée de 20 a 200 mg entraîne une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque composé organique.

Nous remarquons aussi que le pourcentage d'élimination du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Pour une masse de 80 mg, le rendement maximal du chlorobenzène atteint est de 59.52% pour masse de bentonite, 67.24% pour masse de Na-bentonite, 68.6% pour masse de HDTMA-bentonite, 70.52% pour masse de DMSO-bentonite et 68.08% pour masse de DMF-bentonite. Le rendement maximal du toluène atteint est de 57.16% pour masse de bentonite, 63.8% pour masse de Na-bentonite, 66.76% pour masse de HDTMA-bentonite, 66.84% pour masse de DMSO-bentonite et 65.16% pour masse de DMF-bentonite et le rendement maximal du nitrotoluène atteint est de 35.66% pour masse de bentonite, 38.95% pour masse de Na-bentonite, 42.18% pour masse de HDTMA-bentonite, 40.87% pour masse de DMSO-bentonite et 42.72% pour masse de DMF-bentonite

V.2.4. Influence de la concentration Initiale

L'effet de la concentration initiale en composés organiques a été étudié en agitant à une vitesse égale 400 rpm, 100ml de solutions de polluant organique, au pH de la solution, mélangée avec 80mg d'argile modifiée et à température ambiante. Les concentrations choisies pour le chlorobenzène, toluène : 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.65, 0.8 et 1 mmol/l et les concentrations choisies pour le nitrotoluène 0.0145, 0.0364, 0.0729, 0.1093, 0.1458, 0.2187 et 0.3446 mmol/l.

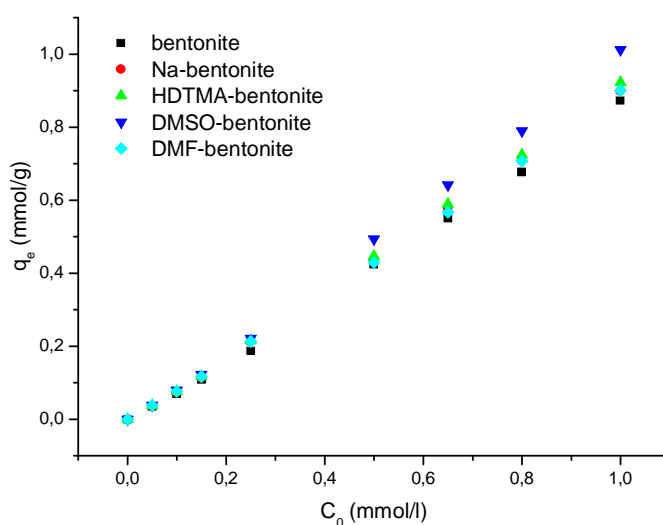


Fig V.7 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de chlorobenzène.

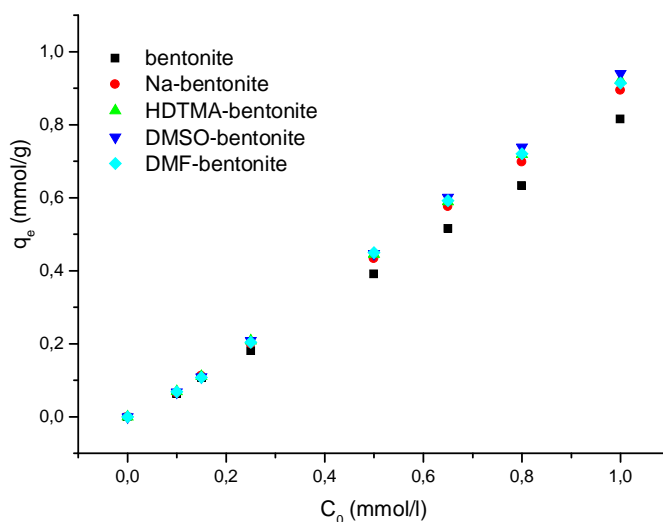


Fig V.8 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de toluène.

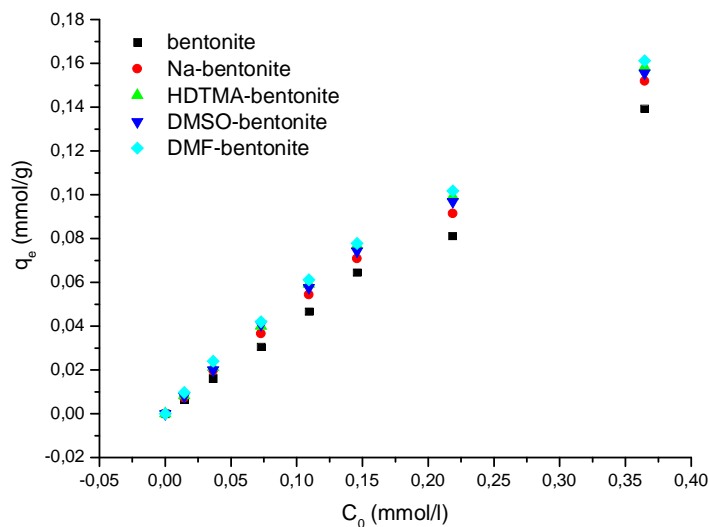


Fig V.9 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée de nitrotoluène.

Les figures V.7, 8 et 9 représentent l'effet de la concentration initiale en chlorobenzène, toluène et nitrotoluène sur la cinétique de l'adsorption de chacun de composés organiques par les divers adsorbants utilisés. Pour un adsorbant donné, quel que soit le composé étudié, la concentration initiale en polluant organique a un effet certain sur sa cinétique de l'adsorption. Plus la concentration initiale en polluant organique augmente, plus la quantité de polluant organique adsorbé à l'équilibre augmente.

V.3. Etude des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbé et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interactions latérales entre molécules ou non. Les isothermes d'adsorption du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène à l'équilibre sur les différents matériaux argileux en utilisant le même dispositif expérimental, les résultats sont représentés sur les figures suivantes :

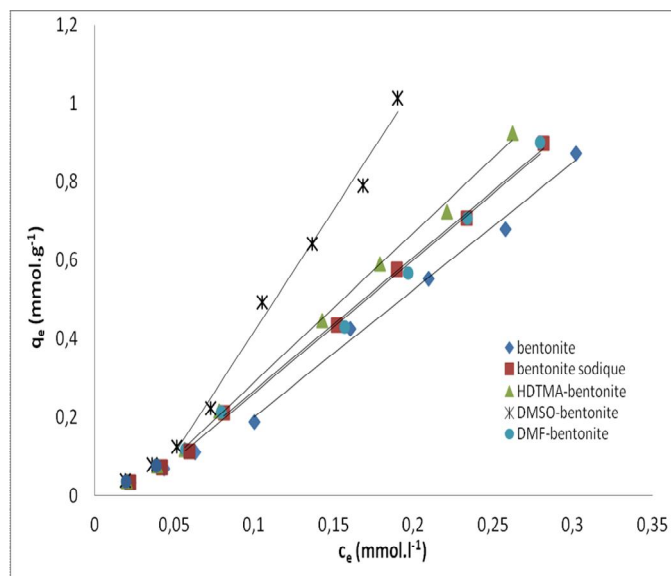


Fig V.10 : Isotherme d'adsorption du chlorobenzène sur différentes bentonites modifiées.

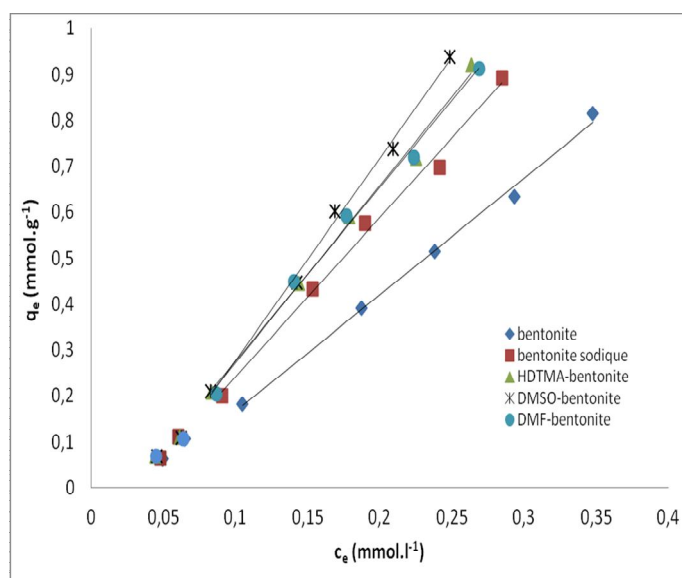


Fig V.11 : Isotherme d'adsorption du toluène sur différentes bentonites modifiées.

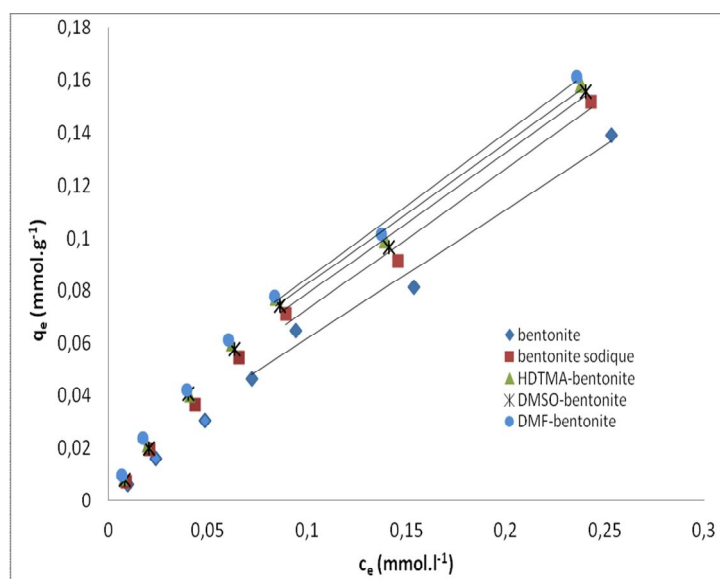


Fig V.12 : Isotherme d'adsorption du nitrotoluène sur différentes bentonites modifiées.

D'après les résultats obtenus, la comparaison de l'adsorption des composés organiques sur différentes bentonites modifiées pour une concentration à l'équilibre du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène de 0.15 mmol/l, on a remarqué que la quantité adsorbée du nitrotoluène est 0.086, 0.099, 0.105, 0.109 et 0.112 mmol/g pour bentonite, Na-bentonite, DMSO-bentonite, HDTMA-bentonite et DMF-bentonite respectivement, La quantité adsorbée du toluène est 0.293, 0.414, 0.465, 0.465 et 0.497 mmol/g pour bentonite, Na-bentonite, DMF-bentonite, HDTMA-bentonite et DMSO-bentonite respectivement et la quantité adsorbée du chlorobenzène est 0.361, 0.43, 0.437, 0.477 et 0.728 mmol/g pour bentonite, DMF-bentonite, Na-bentonite, HDTMA-bentonite et DMSO-bentonite respectivement.

DMSO-bentonite est le matériau le plus efficace pour éliminer le toluène et le chlorobenzène (particulièrement chlorobenzène) et DMF-bentonite est le meilleur adsorbant pour éliminer nitrotoluène. HDTMA-bentonite est un meilleur adsorbant que la bentonite naturelle.

La forme des isothermes d'adsorption donne quelques indications concernant le mécanisme d'adsorption. Dans le cas du toluène et le chlorobenzène l'adsorption est négligeable pour la concentration de la solution inférieure à un seuil critique étant de 0.05 mmol/l pour le chlorobenzène et 0.07 mmol/l pour le toluène, cela confirme le caractère coopératif de l'adsorption et le mécanisme diffusionnel. Les isothermes d'adsorption sont linéaires à des concentrations plus élevées, ceci indique que le mécanisme d'adsorption est principalement partition thermodynamique de soluté entre solution globale et le solvant remplissant l'espace intercalaire.

La rétention des polluants organiques peut être exprimée par :

$$q_e = q_t + K(C_e - C_t) \quad V.2$$

Où :

q_t et C_t correspondent à la quantité adsorbée et la concentration seuil critique.

K (l/g) est le coefficient de partage entre la solution globale et le solvant remplissant l'espace intercalaire.

Les paramètres de l'équation V.2 sont représentés dans le tableau V.1

Tableau V.1: L'adsorption initial et la cinétique par IDM.

	Chlorobenzene			Toluene			Nitrotoluene		
	q_t	c_t mmol/l	k	q_t mmol/g	c_t mmol/l	k	q_t mmol/g	c_t mmol/l	k
Bentonite	0.127	0.078	3.243	0.175	0.104	2.549	0.047	0.072	0.492
Na-bentonite	0.124	0.058	3.397	0.206	0.09	3.472	0.057	0.071	0.536
HDTMA-bentonite	0.08	0.046	3.811	0.207	0.083	3.855	0.065	0.068	0.537
DMSO-bentonite	0.112	0.051	6.222	0.198	0.082	3.396	0.064	0.072	0.536
DMF-bentonite	0.097	0.052	3.399	0.222	0.086	3.787	0.069	0.072	0.555

V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo premier et pseudo second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène sur la bentonite et la bentonite modifiée pour le pseudo premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les deux modèles à partir des droites obtenues.

Le mécanisme de la cinétique d'adsorption a été étudié en utilisant deux modèles cinétiques, le premier était le pseudo premier ordre [1-5] exprimé par la relation suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad \text{V.3}$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Le modèle du pseudo deuxième ordre [6-10] est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{V.4}$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \times t \quad \text{V.5}$$

Les tableaux V.1-3 représentent les paramètres des modèles cinétiques avec le R^2 :

Tableau V.2: les paramètres des modèles pseudo deuxième ordre et premier ordre pour le chlorobenzène

Adsorbant	pseudo premier ordre, eqV.2			Pseudo deuxième ordre, eqV. 4		
	k_1 (min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2	k_2 (gmmol^{-1} min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2
Bentonite	0.0195	0.4572	0.9971	0.0961	0.2376	0.9951
Na-bentonite	0.0196	0.4132	0.9995	0.2040	0.2368	0.9984
HDTMA-bentonite	0.0319	0.4351	0.9970	0.3401	0.2320	0.9995
DMSO-bentonite	0.0260	0.4722	0.9939	0.1759	0.2522	0.9983
DMF-bentonite	0.0229	0.4679	0.9867	0.1402	0.2510	0.9961

Tableau V.3: les paramètres des modèles pseudo deuxième ordre et premier ordre pour le toluène

Adsorbant	pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	k_1 (min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2	k_2 (gmmol^{-1} min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2
Bentonite	0.0158	0.4402	0.9978	0.1017	0.2159	0.9976
Na-bentonite	0.0183	0.5030	0.9882	0.0728	0.2507	0.9937
HDTMA-bentonite	0.0192	0.5355	0.9788	0.0588	0.2707	0.9940
DMSO-bentonite	0.0170	0.5242	0.9675	0.0525	0.2753	0.9894
DMF-bentonite	0.0149	0.4896	0.9921	0.0597	0.2626	0.9959

Tableau V.4: les paramètres des modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour le nitrotoluène

Adsorbent	pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	k_1 (min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2	k_2 (gmmol^{-1} min^{-1})	q_e calc mmol/g	R^2
Bentonite	0.0172	0.3006	0.9990	0.2146	0.0825	0.9982
Na-bentonite	0.0225	0.3349	0.9975	0.2093	0.0895	0.9955
HDTMA-bentonite	0.0196	0.3010	0.9567	0.3554	0.0883	0.9981
DMSO-bentonite	0.0134	0.3115	0.9823	0.1563	0.0963	0.9925
DMF-bentonite	0.0123	0.3057	0.9964	0.1676	0.0982	0.9928

D'après les résultats le modèle pseudo deuxième ordre donne un meilleur ajustement. En outre, la valeur de q_e obtenue à partir de l'ajustement est proche de la valeur expérimentale par contre la valeur de q_e obtenue à partir de l'ajustement du modèle pseudo premier ordre est plus élevé.

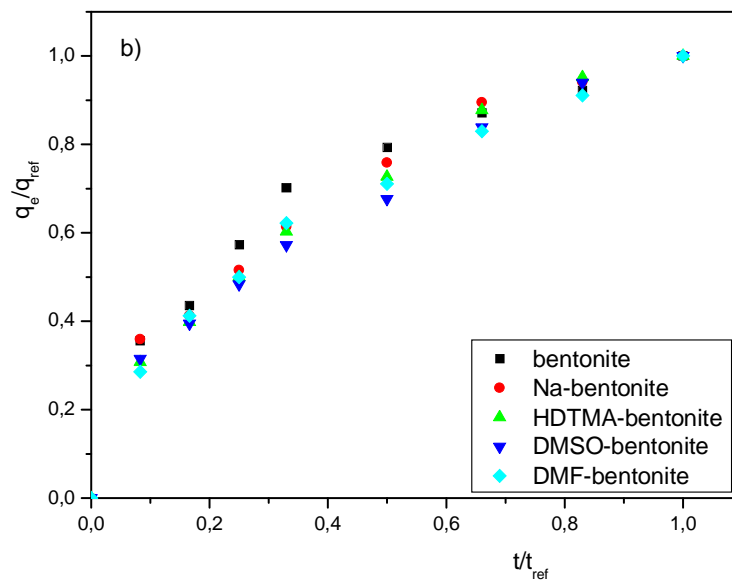
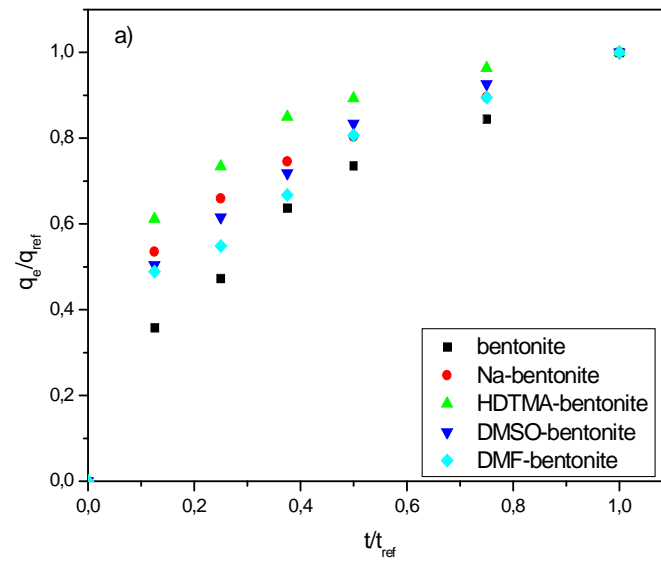
L'adsorption suit le modèle pseudo deuxième ordre indique que la quantité adsorbée migre dans la structure poreuse de l'argile. Ces résultats sont en accord avec toutes les études de recherche concernant l'adsorption sur la bentonite ou organo-bentonite.

Pour avoir une idée plus précise de la cinétique d'adsorption, nous avons étudié le modèle de diffusion intraparticulaire (IDM), ce modèle proposé par Weber et Moriss [11, 12] est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} \times t^{\frac{1}{2}} \quad \text{V.6}$$

Où :

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mmol/g min}^{1/2}$)



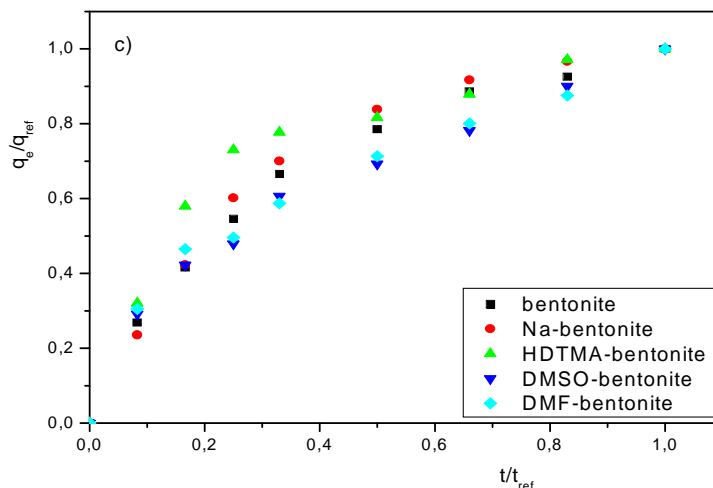


Fig V.13: Les caractéristiques d'adsorption par IDM de a)- chlorobenzène, b)- toluène, c) – nitrotoluène.

Wu et al [13] ont proposé une équation pour calculer la vitesse initiale de la diffusion intraparticulaire par linéarisation de cette équation :

$$\frac{q_t}{q_{ref}} = 1 - R_i \left[1 - \left(\frac{t}{t_{ref}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad V.7$$

Où :

$$R_i = \frac{K_p \times t_{ref}^{\frac{1}{2}}}{q_{ref}}$$

est défini comme facteur de la diffusion initiale.

D'après les résultats obtenus dans la figure V.13, la plus haute adsorption initiale a été observée avec le chlorobenzène, R_i était environ 0.5 pour HDTMA-bentonite et de 0.2 pour la bentonite naturelle. Pour le toluène les valeurs les plus faibles de R_i observé était de 0.8 pour HDTMA-bentonite et de 0.9 pour la bentonite naturelle. Dans le cas du nitrotoluène la valeur de R_i est égale à 0.8 pour toutes les bentonites et les organobentonites.

Référence Bibliographiques

- [1] L. Zhu, X. Ren, S. Yu, Use of cetyltrimethylammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water, *Environ. Sci. Technol*, 32, (2001), 3374.
- [2] E. R. Kinkead, R. E. Wolfe, C. D. Flemming, D. J. Caldwell, C. R. Miller, G. B. Marit, Reproductive toxicity screen of 1,3,5- trinitrobenzene administered in the diet of sprague-dawley rats, *Toxicol. Industrial Health*, 11, (1995), 309.
- [3] J. A. Smith, P. R. Jaffe, C. T. Chiou, Effect of 10 quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ. Sci. Technol*, 24, (1990), 1167.
- [4] G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd, Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Water Res*, 30, (1996), 1483.
- [5] G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd, Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter, *Environ. Sci. Technol*, 30, (1996), 1553.
- [6] S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol*, 27, (1993), 316.
- [7] G. Sheng, C. T. Johnston, B. J. Teppen, S. A. Boyd, Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites, *Clays Clay Miner*, 50, (2002), 25.
- [8] S. B. Haderlein, K. W. Weismahr, R. P. Schwarzenbach, Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, *Environ. Sci. Technol*, 30, (1996), 612.
- [9] S. A. Boyd, G. Sheng, B. J. Teppen, C. T. Johnston, Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environ. Sci. Technol*, 35, (2001), 4227.
- [10] C. T. Johnston, G. Sheng, B. J. Teppen, S. A. Boyd, M. F. De Oliveira, Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite, *Environ. Sci. Technol*, 36, (2002), 5067.

[11] W. J. Weber, J. C. Morris, Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption, in: proceedings of 1st International Conference on Water Pollution Symposium, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, (1962), 231.

[12] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, 89, (1963), 31.

[13] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, Chemical Engineering journal, 153, (2009), 1.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne l'adsorption de chlorobenzène, toluène et nitrotoluène sur différents matériaux argileux.

Dans cette optique, nous avons élaboré des argiles modifiées afin d'améliorer leurs propriétés d'adsorption.

Les résultats obtenus lors de cette thèse confirment l'utilité des bentonites modifiées pour éliminer les matières organiques peu solubles dans des solutions aqueuses. Il a été démontré que le mécanisme d'adsorption dépend de la polarité du soluté. Dans le cas du toluène ayant un moment dipolaire de 0,34 D, l'adsorption est principalement due à la diffusion, elle est négligeable à de très faibles concentrations. Dans le cas du nitrotoluène $\mu = 4,44$ D, la contribution de l'adsorption externe qui suit le modèle de Langmuir est importante.

La rétention la plus élevée a été obtenue avec les bentonites modifiées en utilisant des solvants polaires; DMSO-bentonite est le meilleur solvant pour le chlorobenzène et le toluène et le DMF-bentonite pour nitrotoluène. Les résultats obtenus avec HDTMA-bentonite sont légèrement inférieurs avec le toluène et le nitrotoluène, mais la différence est significative avec le chlorobenzène. Il est important de noter que la Na-bentonite, économique et produite facilement, présente avec le toluène, le chlorobenzène et le nitrotoluène une très bonne capacité d'adsorption. Ces résultats indiquent que la capacité d'adsorption envers un soluté donné dépend du solvant utilisé pour la modification de la bentonite. La capacité d'adsorption dépend aussi de l'origine de la bentonite utilisée. Nous avons démontré que la bentonite algérienne est un bon adsorbant.

Annexes

Annexes

Tableau-1 : Influence du temps sur l'adsorption du chlorobenzène sur la bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
C_e mmol/l	0,1966	0,1797	0,1551	0,1405	0,1242	0,1012	0,1012	0,1012
q_t mmol/g	0,0667	0,0878	0,1186	0,1368	0,1572	0,186	0,186	0,186

Tableau-2 : Influence du temps sur l'adsorption du chlorobenzène sur la bentonite sodique.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
C_e mmol/l	0,1600	0,1392	0,1246	0,1149	0,0995	0,0819	0,0819	0,0819
q_t mmol/g	0,1125	0,1385	0,1567	0,1688	0,1881	0,2101	0,2101	0,2101

Tableau-3 : Influence du temps sur l'adsorption du chlorobenzène sur HDTMA-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
C_e mmol/l	0,1451	0,1266	0,1072	0,0969	0,0848	0,0785	0,0785	0,0785
q_t mmol/g	0,1311	0,1542	0,1785	0,1913	0,2065	0,2143	0,2143	0,2143

Tableau-4 : Influence du temps sur l'adsorption du chlorobenzène sur DMSO-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
C_e mmol/l	0,1611	0,1415	0,1233	0,1029	0,0868	0,0737	0,0737	0,0737
q_t mmol/g	0,1111	0,1356	0,1583	0,1838	0,204	0,2203	0,2203	0,2203

Annexes

Tableau-5 : Influence du temps sur l'adsorption du chlorobenzène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
C _e mmol/l	0,1668	0,1566	0,1363	0,1126	0,0969	0,0798	0,0798	0,0798
q _t mmol/g	0,104	0,1167	0,1421	0,1717	0,1913	0,2127	0,2127	0,2127

Tableau-6 : Influence du temps sur l'adsorption du toluène sur la bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1992	0,1878	0,1682	0,1498	0,1367	0,1255	0,1183	0,1071	0,1071	0,1071
q _t mmol/g	0,0635	0,0777	0,1022	0,1252	0,1416	0,1556	0,1646	0,1786	0,1786	0,1786

Tableau-7 : Influence du temps sur l'adsorption du toluène sur la bentonite sodique

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1927	0,1842	0,1678	0,1521	0,1290	0,1073	0,0999	0,0905	0,0905	0,0905
q _t mmol/g	0,0716	0,0822	0,1027	0,1223	0,1512	0,1783	0,1876	0,1993	0,1993	0,1993

Tableau-8: Influence du temps sur l'adsorption du toluène sur HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1987	0,1835	0,1665	0,1493	0,1286	0,1036	0,0911	0,0831	0,0831	0,0831
q _t mmol/g	0,0641	0,0831	0,1043	0,1258	0,1517	0,183	0,1986	0,2086	0,2086	0,2086

Annexes

Tableau-9 : Influence du temps sur l'adsorption du toluène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1973	0,1840	0,1692	0,1543	0,1369	0,1099	0,0930	0,0829	0,0829	0,0829
q _t mmol/g	0,0658	0,0825	0,101	0,1196	0,1413	0,1751	0,1962	0,2088	0,2088	0,2088

Tableau-10 : Influence du temps sur l'adsorption du toluène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,2034	0,1828	0,1685	0,1486	0,1341	0,1148	0,1016	0,0871	0,0871	0,0871
q _t mmol/g	0,0582	0,084	0,1018	0,1267	0,1448	0,169	0,1855	0,2036	0,2036	0,2036

Tableau-11 : Influence du temps sur l'adsorption du nitrotoluène sur la bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1318	0,1241	0,1174	0,1111	0,1049	0,0997	0,0976	0,0938	0,0938	0,0938
q _t mmol/g	0,0175	0,0271	0,0355	0,0433	0,0511	0,0576	0,0602	0,065	0,065	0,065

Tableau-12 : Influence du temps sur l'adsorption du nitrotoluène sur la bentonite sodique.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1324	0,1218	0,1116	0,1060	0,0982	0,0937	0,0909	0,0890	0,0890	0,0890
q _t mmol/g	0,0167	0,0300	0,0427	0,0497	0,0595	0,0651	0,0686	0,071	0,071	0,071

Annexes

Tableau-13: Influence du temps sur l'adsorption du nitrotoluène sur HDTMA-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1261	0,1102	0,1009	0,0980	0,0956	0,0918	0,0861	0,0843	0,0843	0,0843
q _t mmol/g	0,0246	0,0445	0,0561	0,0597	0,0627	0,0675	0,0746	0,0768	0,0768	0,0768

Tableau-14 : Influence du temps sur l'adsorption du nitrotoluène sur DMSO-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1284	0,1206	0,1172	0,1096	0,1045	0,0991	0,0921	0,0862	0,0862	0,0862
q _t mmol/g	0,0217	0,0315	0,0357	0,0452	0,0516	0,0583	0,0671	0,0745	0,0745	0,0745

Tableau-15: Influence du temps sur l'adsorption du nitrotoluène sur DMF-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
C _e mmol/l	0,1268	0,1168	0,1149	0,1092	0,1014	0,0959	0,0913	0,0835	0,0835	0,0835
q _t mmol/g	0,0237	0,0362	0,0386	0,0457	0,0555	0,0623	0,0681	0,0778	0,0778	0,0778

Tableau-16 : Influence de la masse de la bentonite sur l'adsorption du chlorobenzène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1945	0.1639	0.1328	0,1012	0,1012	0,1012
q _t (mmol/g)	0.2775	0.2152	0.1945	0,186	0,1488	0,0744

Tableau-17 : Influence de la masse de la Na-bentonite sur l'adsorption du chlorobenzène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1831	0.1417	0.1191	0,0819	0,0819	0,0819
q _t (mmol/g)	0.3345	0.2707	0.2172	0,2101	0,1681	0,0840

Annexes

Tableau-18 : Influence de la masse de la HDTMA-bentonite sur l'adsorption du chlorobenzène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1814	0.1345	0.1025	0,0785	0,0785	0,0785
q _t (mmol/g)	0.343	0.2887	0.2448	0,2143	0,1715	0,0857

Tableau-19 : Influence de la masse de la DMSO-bentonite sur l'adsorption du chlorobenzène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1808	0.1318	0.0968	0,0737	0,0737	0,0737
q _t (mmol/g)	0.346	0.2955	0.2543	0,2203	0,1763	0,0881

Tableau-20 : Influence de la masse de la DMF-bentonite sur l'adsorption du chlorobenzène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1819	0.1369	0.1005	0,0798	0,0798	0,0798
q _t (mmol/g)	0.3405	0.2827	0.2481	0,2127	0,1702	0,0851

Tableau-21 : Influence de la masse de la bentonite sur l'adsorption du toluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.2034	0.1713	0.1347	0,1071	0,1071	0,1071
q _t (mmol/g)	0.233	0.1967	0.1913	0,1786	0,1429	0,0714

Tableau-22 : Influence de la masse de la Na-bentonite sur l'adsorption du toluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1925	0.1659	0.1308	0,0905	0,0905	0,0905
q _t (mmol/g)	0.2875	0.2102	0.1978	0,1993	0,1595	0,0797

Annexes

Tableau-23 : Influence de la masse de la HDTMA-bentonite sur l'adsorption du toluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1885	0.1596	0.1233	0,0831	0,0831	0,0831
q _t (mmol/g)	0.3075	0.226	0.2103	0,2086	0,1669	0,0834

Tableau-24 : Influence de la masse de la DMSO-bentonite sur l'adsorption du toluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1808	0.1539	0.1201	0,0829	0,0829	0,0829
q _t (mmol/g)	0.346	0.2402	0.2156	0,2088	0,1671	0,0835

Tableau-25 : Influence de la masse de la DMF-bentonite sur l'adsorption du toluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1897	0.1599	0.1268	0,0871	0,0871	0,0871
q _t (mmol/g)	0.3015	0.2252	0.2045	0,2036	0,1629	0,0814

Tableau-26 : Influence de la masse de la bentonite sur l'adsorption du nitrotoluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1208	0.1139	0.1055	0,0938	0,0938	0,0938
q _t (mmol/g)	0.125	0.0797	0.0668	0,065	0,052	0,026

Tableau-27 : Influence de la masse de la Na-bentonite sur l'adsorption du nitrotoluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1185	0.1109	0.0925	0,0890	0,0890	0,0890
q _t (mmol/g)	0.1365	0.0872	0.0884	0,071	0,0568	0,0284

Annexes

Tableau-28 : Influence de la masse de la HDTMA-bentonite sur l'adsorption du nitrotoluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1189	0.1112	0.0907	0,0843	0,0843	0,0843
q _t (mmol/g)	0.1345	0.0865	0.0914	0,0768	0,0615	0,0307

Tableau-29 : Influence de la masse de la DMSO-bentonite sur l'adsorption du nitrotoluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1203	0.1132	0.0987	0,0862	0,0862	0,0862
q _t (mmol/g)	0.1275	0.0815	0.0781	0,0745	0,0596	0,0298

Tableau-30 : Influence de la masse de la DMF-bentonite sur l'adsorption du nitrotoluène.

m (mg)	20	40	60	80	100	200
C _e (mmol/l)	0.1186	0.1114	0.0904	0,0835	0,0835	0,0835
q _t (mmol/g)	0.136	0.086	0.0919	0,0778	0,0623	0,0311

Tableau-31 : Influence de la concentration initiale du chlorobenzène sur l'adsorption par la bentonite.

C ₀ mmol/l	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C _e mmol/l	0,0224	0,0436	0,0632	0,1001	0,1605	0,2094	0,2577	0,3020
q _e mmol/g	0,0345	0,0705	0,1085	0,1873	0,4243	0,5507	0,6778	0,8725

Tableau-32 : Influence de la concentration initiale du chlorobenzène sur l'adsorption par la bentonite sodique.

C ₀ mmol/l	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C _e mmol/l	0,0225	0,0422	0,0598	0,0811	0,1520	0,1899	0,2337	0,2819
q _e mmol/g	0,0343	0,0722	0,1127	0,2111	0,435	0,5751	0,7078	0,8976

Annexes

Tableau-33 : Influence de la concentration initiale du chlorobenzène sur l'adsorption par la HDTMA-bentonite.

C_0 mmol/l	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0201	0,0391	0,0567	0,0781	0,1426	0,1789	0,2209	0,2621
q_e mmol/g	0,0373	0,0761	0,1166	0,2148	0,4467	0,5888	0,7238	0,9223

Tableau-34 : Influence de la concentration initiale du chlorobenzène sur l'adsorption par la DMSO-bentonite.

C_0 mmol/l	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0194	0,0361	0,0517	0,0730	0,1052	0,1368	0,1683	0,1902
q_e mmol/g	0,0382	0,0798	0,1228	0,2212	0,4935	0,6415	0,7896	1,0122

Tableau-35 : Influence de la concentration initiale du chlorobenzène sur l'adsorption par la DMF-bentonite.

C_0 mmol/l	0,05	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,02	0,039	0,0568	0,0794	0,1568	0,1968	0,2341	0,2795
q_e mmol/g	0,0375	0,0762	0,1165	0,2132	0,429	0,5665	0,7073	0,9006

Tableau-36 : Influence de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption par la bentonite.

C_0 mmol/l	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0495	0,0648	0,1047	0,1870	0,2379	0,2932	0,3475
q_t mmol/g	0,0631	0,1065	0,1816	0,3912	0,5151	0,6335	0,8156

Annexes

Tableau-37 : Influence de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption par la bentonite sodique

C_0 mmol/l	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0480	0,0604	0,0905	0,1534	0,1895	0,2415	0,2846
q_t mmol/g	0,065	0,112	0,1993	0,4332	0,5756	0,6981	0,8942

Tableau-38 : Influence de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption par la HDTMA-bentonite.

C_0 mmol/l	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0447	0,0616	0,0834	0,1440	0,1786	0,2248	0,2631
q_t mmol/g	0,0691	0,1105	0,2082	0,445	0,5892	0,719	0,9211

Tableau-39 : Influence de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption par la DMSO-bentonite.

C_0 mmol/l	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0456	0,0626	0,0828	0,1426	0,1689	0,2089	0,2482
q_t mmol/g	0,068	0,1092	0,209	0,4467	0,6013	0,7388	0,9397

Tableau-40: Influence de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption par la DMF-bentonite.

C_0 mmol/l	0,1	0,15	0,25	0,5	0,65	0,8	1
C_e mmol/l	0,0450	0,0639	0,0868	0,1403	0,1766	0,2237	0,2687
q_t mmol/g	0,0687	0,1076	0,204	0,4496	0,5917	0,7203	0,9141

Annexes

Tableau-41 : Influence de la concentration initiale du nitrotoluène sur l'adsorption par la bentonite

C_0 mmol/l	0,0145	0,0364	0,0729	0,1093	0,1458	0,2187	0,3646
C_e mmol/l	0,0095	0,0236	0,0485	0,0721	0,0942	0,1538	0,2531
q_e mmol/g	0,0062	0,016	0,0305	0,0465	0,0645	0,0811	0,1393

Tableau-42 : Influence de la concentration initiale du nitrotoluène sur l'adsorption par la bentonite sodique

C_0 mmol/l	0,0145	0,0364	0,0729	0,1093	0,1458	0,2187	0,3646
C_e mmol/l	0,0087	0,0208	0,0437	0,0658	0,0891	0,1456	0,2431
q_e mmol/g	0,0072	0,0195	0,0365	0,0543	0,0708	0,0913	0,1518

Tableau-43 : Influence de la concentration initiale du nitrotoluène sur l'adsorption par la HDTMA-bentonite

C_0 mmol/l	0,0145	0,0364	0,0729	0,1093	0,1458	0,2187	0,3646
C_e mmol/l	0,0078	0,0194	0,0409	0,0619	0,0843	0,1393	0,2380
q_e mmol/g	0,0083	0,0212	0,04	0,0592	0,0768	0,0992	0,1582

Tableau-44 : Influence de la concentration initiale du nitrotoluène sur l'adsorption par la DMSO-bentonite

C_0 mmol/l	0,0145	0,0364	0,0729	0,1093	0,1458	0,2187	0,3646
C_e mmol/l	0,0080	0,0204	0,0402	0,0632	0,0863	0,1412	0,2401
q_e mmol/g	0,0081	0,02	0,0408	0,0576	0,0743	0,0968	0,1556

Annexes

Tableau-45 : Influence de la concentration initiale du nitrotoluène sur l'adsorption par la DMF-bentonite

C_0 mmol/l	0,0145	0,0364	0,0729	0,1093	0,1458	0,2187	0,3646
C_e mmol/l	0,0067	0,0172	0,0393	0,0603	0,0835	0,1373	0,2356
q_e mmol/g	0,0097	0,024	0,042	0,0612	0,0778	0,1017	0,1612

Tableau-46 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du chlorobenzène sur la bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0667	0,0878	0,1186	0,1368	0,1572	0,186	0,186	0,186
t/q_t	224,887	341,685	379,426	438,596	572,519	645,161	806,451	967,741

Tableau-47 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du chlorobenzène sur Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1125	0,1385	0,1567	0,1688	0,1881	0,2101	0,2101	0,2101
t/q_t	133,333	216,606	287,172	355,450	478,468	571,156	713,945	856,734

Tableau-48 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du chlorobenzène sur

HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1311	0,1542	0,1785	0,1913	0,2065	0,2143	0,2143	0,2143
t/q_t	114,416	194,552	252,100	313,643	435,835	559,962	699,953	839,944

Tableau-49 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du chlorobenzène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1111	0,1356	0,1583	0,1838	0,204	0,2203	0,2203	0,2203
t/q_t	135,013	221,238	284,270	326,441	441,176	544,711	680,889	817,067

Annexes

Tableau-50 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du chlorobenzène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,104	0,1167	0,1421	0,1717	0,1913	0,2127	0,2127	0,2127
t/q_t	144,230	257,069	316,678	349,446	470,465	564,174	705,218	846,262

Tableau-51 : Les paramètres pseudo premier ordre du chlorobenzène sur bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0667	0,0878	0,1186	0,1368	0,1572	0,186	0,186	0,186
Log ($q_e - q_t$)	-0,9233	-1,0078	-1,1713	-1,3080	-1,5406	-	-	-

Tableau-52 : Les paramètres pseudo premier ordre du chlorobenzène sur Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1125	0,1385	0,1567	0,1688	0,1881	0,2101	0,2101	0,2101
Log ($q_e - q_t$)	-1,0105	-1,1450	-1,2724	-1,3840	-1,6575	-	-	-

Tableau-53 : Les paramètres pseudo premier ordre du chlorobenzène sur HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1311	0,1542	0,1785	0,1913	0,2065	0,2143	0,2143	0,2143
Log ($q_e - q_t$)	-1,0798	-1,2211	-1,4461	-1,6382	-2,1079	-	-	-

Tableau-54 : Les paramètres pseudo premier ordre du chlorobenzène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,1111	0,1356	0,1583	0,1838	0,204	0,2203	0,2203	0,2203
Log ($q_e - q_t$)	-0,9617	-1,0721	-1,2076	-1,4377	-1,7878	-	-	-

Annexes

Tableau-55 : Les paramètres pseudo premier ordre du chlorobenzène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,104	0,1167	0,1421	0,1717	0,1913	0,2127	0,2127	0,2127
Log ($q_e - q_t$)	-0,9637	-1,0177	-1,1511	-1,3872	-1,6695	-	-	-

Tableau-56 : Les paramètres pseudo premier ordre du toluène sur la bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0635	0,0777	0,1022	0,1252	0,1416	0,1556	0,1646	0,1786
Log ($q_e - q_t$)	-0,9389	-0,9961	-1,1169	-1,2724	-1,4317	-1,6382	-1,8538	-

Tableau-57 : Les paramètres pseudo premier ordre du toluène sur la Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0716	0,0822	0,1027	0,1223	0,1512	0,1783	0,1876	0,1993
Log ($q_e - q_t$)	-0,8938	-0,9314	-1,0150	-1,1135	-1,3178	-1,6777	-1,9318	-

Tableau-58 : Les paramètres pseudo premier ordre du toluène sur HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0641	0,0831	0,1043	0,1258	0,1517	0,183	0,1986	0,2086
Log ($q_e - q_t$)	-0,8401	-0,9013	-0,9817	-1,0819	-1,2448	-1,5917	-2	-

Annexes

Tableau-59 : Les paramètres pseudo premier ordre du toluène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0658	0,0825	0,101	0,1196	0,1413	0,1751	0,1962	0,2088
Log ($q_e - q_t$)	-0,8446	-0,8985	-0,9673	-1,0496	-1,1706	-1,4723	-1,8996	-

Tableau-60 : Les paramètres pseudo premier ordre du toluène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0582	0,084	0,1018	0,1267	0,1448	0,169	0,1855	0,2036
Log ($q_e - q_t$)	-0,8374	-0,9222	-0,9922	-1,114	-1,2306	-1,4609	-1,7423	-

Tableau-61 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du toluène sur bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0635	0,0777	0,1022	0,1252	0,1416	0,1556	0,1646	0,1786
t/q_t	236,220	386,100	440,313	479,233	635,593	771,208	911,300	1007,838

Tableau-62 : Les paramètres pseudo deuxième ordre de toluène sur Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0716	0,0822	0,1027	0,1223	0,1512	0,1783	0,1876	0,1993
t/q_t	209,497	364,963	438,169	490,596	595,238	673,022	799,573	903,161

Tableau-63 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du toluène sur HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0641	0,0831	0,1043	0,1258	0,1517	0,183	0,1986	0,2086
t/q_t	234,009	361,010	431,447	476,947	593,276	655,737	755,287	862,895

Annexes

Tableau-64 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du toluène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0658	0,0825	0,101	0,1196	0,1413	0,1751	0,1962	0,2088
t/q_t	227,963	363,636	455,544	501,672	636,942	685,322	764,52	862,068

Tableau-65 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du toluène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180
q_t	0,0582	0,084	0,1018	0,1267	0,1448	0,169	0,1855	0,2036
t/q_t	257,731	357,142	442,043	473,559	621,546	710,059	808,625	884,086

Tableau-66 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du nitrotoluène sur bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q_t mmol/g	0,0175	0,0271	0,0355	0,0433	0,0511	0,0576	0,0602	0,065	0,065	0,065
t/q_t	857,14	1117,01	1267,6	1385,68	1761,25	2083,33	2491,69	2769,23	3230,76	3692,3

Tableau-67 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du nitrotoluène sur Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q_t mmol/g	0,0167	0,0300	0,0427	0,0497	0,0595	0,0651	0,0686	0,071	0,071	0,071
t/q_t	898,20	1000	1053,86	1207,24	1512,6	1843,31	2304,14	2535,21	2957,74	3380,28

Annexes

Tableau-68 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du nitrotoluène sur HDTMA-bentonite.

min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mol/g	0,0246	0,0445	0,0561	0,0597	0,0627	0,0675	0,0746	0,0768	0,0768	0,0768
t/q _t	609,75	674,15	802,13	1005,02	1435,4	1777,77	2010,72	2343,75	2734,37	3125

Tableau-69 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du nitrotoluène sur DMSO-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mmol/g	0,0217	0,0315	0,0357	0,0452	0,0516	0,0583	0,0671	0,0745	0,0745	0,0745
t/q _t	691,24	952,38	1260,5	1327,43	1744,18	2058,31	2235,46	2416,1	2818,79	3221,47

Tableau-70 : Les paramètres pseudo deuxième ordre du nitrotoluène sur DMF-bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mmol/g	0,0237	0,0362	0,0386	0,0457	0,0555	0,0623	0,0681	0,0778	0,0778	0,0778
t/q _t	632,91	828,72	1165,8	1312,91	1621,62	1926,16	2202,64	2313,62	2699,22	3084,83

Annexes

Tableau-71 : Les paramètres pseudo premier ordre du nitrotoluène sur bentonite.

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mmol/g	0,0175	0,0271	0,0355	0,0433	0,0511	0,0576	0,0602	0,065	0,065	0,065
Log (q _e -q _t)	-1,3233	-1,4213	-1,5301	-1,6635	-1,8569	-2,1307	-2,3187	-	-	-

Tableau-72 : Les paramètres pseudo premier ordre du nitrotoluène sur Na-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mmol/g	0,0167	0,0300	0,0427	0,0497	0,0595	0,0651	0,0686	0,071	0,071	0,071
Log (q _e -q _t)	-1,2652	-1,3872	-1,5482	-1,6716	-1,9393	-2,2291	-2,6197	-	-	-

Tableau-73 : Les paramètres pseudo premier ordre du nitrotoluène sur HDTMA-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q _t mmol/g	0,02460	0,0445	0,0561	0,0597	0,0627	0,0675	0,0746	0,0768	0,0768	0,0768
Log (q _e -q _t)	-1,2823	-1,4907	-1,684	-1,767	-1,8507	-2,0315	-2,6575	-	-	-

Annexes

Tableau-74 : Les paramètres pseudo premier ordre du nitrotoluène sur DMSO-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q_t mmol/g	0,0217	0,0315	0,0357	0,0452	0,0516	0,0583	0,0671	0,0745	0,0745	0,0745
Log ($q_e - q_t$)	-1,2773	-1,3665	-1,4111	-1,5331	-1,6401	-1,7904	-2,1307	-	-	-

Tableau-75 : Les paramètres pseudo premier ordre du nitrotoluène sur DMF-bentonite

T min	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
q_t mmol/g	0,0237	0,0362	0,0386	0,0457	0,0555	0,0623	0,0681	0,0778	0,0778	0,0778
Log ($q_e - q_t$)	-1,2668	-1,3809	-1,4067	-1,4934	-1,6516	-1,8096	-2,0132			