

Université Mustapha STAMBOULI
Mascara



جامعة مصطفى اسطبولي
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement

THESE de DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Chimie des Matériaux

Intitulée

APPLICATION DES ARGILES MODIFIEES A LA DEPOLLUTION

Présentée par : M^{elle} BOUDOUARA Nadia Le 09/03/2021

Devant le jury :

Présidente	HACHEMAOUI Aicha	Professeur	Université de Mascara
Examineur	AZIZ Zoubir	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	KACHA Smail	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur	BELLIFA Abderrahim	MCA	Université de Mascara
Rapporteur	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mascara

Année Universitaire : 2020/2021

Abstract

In this work, we used two different clays in order to improve their physicochemical properties for chlorothalonil (fungicide) removal in aqueous medium. The first clay is Mostaganembentonite, the second is that of Zahana (Mascara).

According to the analyses, the raw bentonite contains montmorillonite as the main mineral as well as quartz, calcite and dolomite. On the other hand, Zahana clay (type 2: 1) contains illite as the main mineral. After purification, the clays were chemically activated by reacting it with hydrochloric acid HCl and sulfuric acid separately at concentrations of 0.1; 1; 3 and 6N. The chemical modification caused destruction of the clay layers beyond the once normal concentration. This structural change increases the specific surface area and cation exchange capacity. A second modification was made by mixing the clays with 1N sulfuric acid followed by calcination at 100 and 200 ° C.

Chlorothalonil (Chl) which is a fungicide inhibitor of fungi was chosen as the adsorbate for the adsorption experiments. Chl adsorption data showed that activated bentonite has a great potential of retention of this type of organic molecules. The isotherms are well described by the Freundlich model showing that the adsorption of Chl is in multilayers which takes place on a heterogeneous surface. The kinetic study reveals that the phenomenon follows the pseudo second order model. The thermodynamic study asserts that the adsorption of Chl by activated bentonite is physical in nature depending on the magnitude of the enthalpy change. Free energy is negative sign proof of spontaneity of reaction.

The maximum amount adsorbed by bentonite was greater than that of Zahana clay. The adsorption capacity of Chl by clays which have undergone a double treatment indicates a slight decrease compared to that obtained by bentonite activated with sulfuric acid. So the heat treatment of the two materials after chemical attack is not beneficial.

Keywords: bentonite, Zahana clay, chemical and thermal activation, chlorothalonil, adsorption.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisés deux argiles différentes dans le but d'améliorer leurs propriétés physicochimiques en vue de la récupération du chlorothalonil (fongicide) en milieu aqueux. La première argile est la bentonite de Mostaganem, la seconde est celle de Zahana(Mascara).

Selon les analyses la bentonite à l'état brute contient de la montmorillonite comme minérale principale ainsi que le quartz, la calcite et la dolomie. Par contre l'argile de Zahana (type 2 :1) renferme de l'illite comme minérale principale.

Après purification,les argiles ont été soumis à une activation chimique en la réagissant avec l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique séparément à des concentrations de 0,1 ; 1; 3 et 6N. La modification chimique a provoqué la destruction des feuillets argileux au-delà de la concentration d'une fois normale. Ce changement structural a servi à augmenter la surface spécifique et la capacité d'échange cationique. Une seconde modification a été faite par la réaction des deux argiles avec l'acide sulfurique à 1N suivie d'une calcination à 100 et 200 °C.

Le chlorothalonil (Chl) qui est un fongicide inhibiteur des champignons a été choisicomme adsorbat pour les expériences d'adsorption. Les données de l'adsorption du Chl ont montré que la bentonite activée a un grand potentiel de rétention de ce type de molécules organiques. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Freundlich montrant que l'adsorption de Chl est en multicouches qui se déroule sur une surface hétérogène. L'étude cinétique révèle que le phénomène suit le modèle de pseudo second ordre. L'étude thermodynamique affirme que l'adsorption de Chl par la bentonite activée est de nature physique selon les grandeurs de la variation d'enthalpie. L'énergie libre est de signe négatif preuve de la spontanéité de la réaction.

La quantité adsorbée maximale par la bentonite était supérieure à celle l'argile de Zahana.

La capacité d'adsorption de Chl par les argiles qui ont subi un double traitement indique une légère diminution par rapport à celle obtenue par la bentonite activée à l'acide sulfurique.Donc le traitement thermique des deux matériaux après attaque chimique n'est pas bénéfique.

Mots clés : bentonite, argile Zahana, activation chimique et thermique, chlorothalonil, adsorption.

ملخص

يعد تلوث المياه والترربة عن قصد او غير قصد بسبب بعض المواد الكيميائية الصناعية أو بالأصل زراعية المصدر سبباً للتدهور البيئي مما يتطلب اهتماماً دولياً خاصاً كما أن معالجة المياه الملوثة عن طريق المبيدات أمر ضروري لحماية البيئة، لذا استخدمت عدة طرق، إلا أن العديد من هذه التكنولوجيات مكلفة، وعليه فإن تقنية الادمصاص تعد مناسبة تماماً بسبب فعاليتها وأيضاً لاعتبارها اقتصادية، لهذا الغرض اهتمنا بتحضير ممتص طبيعي هو الطين والذي عالجناه كيميائياً بحمضي الكلوريدريك و السلفريك و كما قمنا بمعالجته حرارياً ولأجل تحديد مميزاته استعملنا تقنيات مختلفة و المتمثلة في :

IFTR, MEB, BET, DRX

ان نتائج تقنية الادمصاص كلور تانولين نتجت بعد تأثرها بعدة عوامل الا و هي : التركيز وعامل الحموضة والحركية والتي تنص على ان هذه المصصات لها القدرة على معالجة المياه الملوثة

ان عملية الادمصاص على المصصات المستعملة موصوفة جيداً بعلاقة فرندلش وكما أظهرت الدراسة الحرارية ان عملية الاحتفاظ هي تلقائية و ماصة للحرارة و إن حركية التفاعل من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: المعالجة الحمضية، البنتونيت، الادمصاص، المعالجة الحرارية.

REMERCIEMENT

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement (LMAE) de l'Université de Mascara (Algérie).

En premier lieu, je remercie **DIEU** le tout Puissant qui m'a donnée la force de bien mener à terme ce travail.

Ma gratitude à mon enseignant, directeur de Thèse le Professeur **MAROUF Réda** de l'Université Mustapha Stambouli Mascara, et le directeur de Laboratoire LMAE, département de Chimie, pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, ainsi que le grand souci dont il a montré pour la réalisation de ce travail. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la réalisation de cette thèse. Sans ses encouragements je ne serais jamais arrivé à ce stade de ma formation.

Je tiens à remercier M^{me} **HACHEMAOUI Aicha** Professeur à l'Université de Mascara, département de chimie d'avoir accepté de présider ce jury et d'examiner ce travail.

J'exprime également ma grande gratitude à Mr **GHELAMALLAH Madani** Professeur à l'Université de Mostaganem, pour son intérêt et le temps qu'il me consacre pour l'évaluation scientifique de mon travail ;

Je remercie également Mr **KACHA Smail** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse ;

Je remercie aussi Mr **AZIZ Zoubir** Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail;

Je remercie vivement Mr **BELLIFA Abderrahim** Maître de conférences A à l'Université de Mascara d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette de doctorat ;

Enfin, je remercie encore une fois tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont fait part de leurs remarques constructives.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	Les argiles	4
I.1.1	Définition	4
I.1.2	Structure	4
I.1.3	Classification	5
I.1.4	Propriétés des Minéraux Argileux	7
I.1.5	Minéralogie de la bentonite	9
I.2	Généralités sur l'adsorption	10
I.2.3	L'adsorption physique (physisorption)	10
I.2.4	L'adsorption chimique (chimisorption)	10
I.2.5	Description du mécanisme d'adsorption	11
I.2.6	Classification et description des isothermes d'adsorption	12
I.2.6.1	Classification selon BET	12
I.2.6.2	Classification selon Gilles et al	14
I.2.8	Modèles d'isothermes	16
I.2.8.1	Isotherme de Langmuir	16
I.2.8.2	Isotherme de Freundlich	17
I.2.8.3	Isotherme de Temkin	17
I.2.9	Facteurs influençant la capacité d'adsorption	18
I.2.10	Cinétique d'adsorption	19
I.3	Les pesticides	20
I.3.6	Chlorothalonil	24
I.3.6.1	Généralité	24
I.3.6.2	Définition	24
I.3.6.3	Les caractéristiques physico-chimiques	25
I.4	Conclusion	27

CHAPITRE II CARACTERISATION DES ADSORBANTS

II.1	Introduction	28
II.2	La bentonite brute	28
II.2.1	Composition chimique	28
II.2.2	Diffraction des rayons X	29
II.2.3	Spectroscopie infrarouge FTIR	31
II.3	Purification d'argile	32
II.3.1	Composition chimique	33
II.3.2	Diffraction des Rayons X (DRX)	33
II.3.3	Spectroscopie infrarouge pour la bentonite purifiée	35

II.3.4	Caractérisation morphologique (MEB)	35
II.3.5	Mesure du pH	36
II.3.6	Surface Spécifique (BET)	36
II.3.7	Détermination du point de charge nulle (PCN)	37
II.3.8	Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)	38
II.4	Activation d'argile	39
II.4.1	Activation d'argile par HCl	39
4.1.1	Diffraction des Rayons X (DRX)	40
4.1.2	Spectroscopie IR de la bentonite activée par HCl	43
4.1.3	Caractérisation morphologique (MEB)	43
4.1.4	Mesure du pH	43
4.1.5	Surface spécifique	44
4.1.6	Détermination du PCN	44
4.1.7	Capacité d'échange cationique	45
II.4.2	Activation de la bentonite par H ₂ SO ₄	46
4.2.1	Composition chimique	46
4.2.2	Diffraction des rayons X	47
4.2.3	Spectroscopie infrarouge	48
4.2.4	Calcul de la surface spécifique	50
4.2.5	Détermination du PCN	51
4.2.6	Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	53
II.4.3	Combinaison de deux traitements	54
4.3.1	Diffraction des rayons X	55
4.3.2	Spectroscopie infrarouge des argiles	57
4.3.3	La surface spécifique (BET)	58
4.3.4	Détermination du PCN	58
II.5	Conclusion	60

CHAPITRE III ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL PAR LA BENTONITE ACTIVEE PAR HCl

III.1	Introduction	61
III.2	Mode Opérateur	61
III.2.1	La courbe d'étalonnage	62
III.2.2	L'effet du pH	63
III.2.3	Les isothermes d'adsorptions	64
III.2.4	Etude cinétique de l'adsorption	66
2.4.1	Modèle du pseudo premier ordre	67
2.4.2	Modèle du pseudo second ordre	67
2.4.3	Les isothermes d'adsorption à différentes températures	69
III.2.5	Description des isothermes	70
III.2.6	Etude thermodynamique	74
2.6.1	Introduction	74
2.6.2	Mode opératoire	75
2.6.3	Paramètres thermodynamiques de la bentonite activée (0,1N)	76

2.6.4	Paramètres thermodynamiques de la bentonite activée (1N)	77
2.6.5	Discussion	79
III.3	Conclusion	80

CHAPITRE IV ADSORPTION DE CHLOROTHALONIL PAR LA BENTONITE ET L'ARGILE DE ZAHANA ACTIVEES PAR H₂SO₄

IV.1	Introduction	82
IV.2	Paramètres d'adsorption	82
IV.2.1	L'effet du pH	82
IV.2.2	Les isothermes d'adsorptions	84
IV.2.3	Modélisation des isothermes d'adsorption	86
IV.2.4	Cinétique d'adsorption	89
IV.2.5	Etude thermodynamique de l'adsorption	93
IV.3	Conclusion	98

CHAPITRE V ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL SUR LES ARGILES ACTIVEES

V.1	Introduction	100
V.2	Le protocole d'activation	100
V.2.1	L'adsorption de chlorothalonil	101
V.2.1.1	Influence du pH	101
V.2.1.2	Les isothermes d'adsorption	102
V.2.1.3	Les isothermes d'adsorption à différentes températures	104
V.2.1.4	Description des isothermes	106
V.2.1.5	Cinétique d'adsorption	108
V.2.1.6	Etude Thermodynamique	112
V.3	Conclusion	114

CONCLUSION GENERALE	116
----------------------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES PUBLICATION

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Structure d'un phyllosilicatedioctaédrique.....	5
Figure I.2 Structure d'un phllosilicate 2/1	6
Figure I.3 Schéma des deux types d'adsorption (physique & chimique).....	11
Figure I.4 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau	12
Figure I.5 Classification des isothermes d'adsorption	13
Figure I.6 Classes des isothermes d'après Gilles et al	15
Figure I.7 Devenir et répartition des pesticides dans l'environnement.....	23
Figure II.1 Spectre DRX de la bentonite brute.....	30
Figure II.2 Spectre IR de la Bentonite Brute.....	31
Figure II.3 Spectres DRX de la bentonite brute et purifiée.....	34
Figure II.4 Spectre infrarouge pour la bentonite brute et purifiée.....	35
Figure II.5 Images MEB de la bentonite purifiée.....	36
Figure II.6 Détermination de PZC de la bentonite purifiée.....	37
Figure II.7 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de la bentonite purifiée.....	39
Figure II.8 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.....	41
Figure II.9 Spectre infrarouge de la bentonite purifiée et activée	42
Figure II.10 Images MEB de la bentonite activée 1N.....	43
Figure II.11 Images MEB de la bentonite activée 6N.....	43
Figure II.12 Détermination de PCN de la bentonite activée	45
Figure II.13 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.....	47
Figure II.14 Spectres DRX d'argile de Zahana purifiée et activée	48
Figure II.15 Spectre infrarouge pour la bentonite purifiée et activée	49
Figure II.16 Spectre infrarouge pour l'argile de zahana purifiée et activée.....	49
Figure II.17 Détermination de PCN de la bentonite activée	52
Figure II.18 Détermination de PCN d'argile de Zahana purifiée.....	52

Figure II.19 Détermination de PCN d'argile de Zahana activée	53
Figure II.20 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de la bentonite activée.....	53
Figure II.21 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium l'argile de Zahana purifiée et activée	54
Figure II.22 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.....	55
Figure II.23 Spectres DRX d'argile de Zahana purifiée et activée	56
Figure II.24 Spectres infrarouge pour la bentonite purifiée et activée.....	57
Figure II.25 Spectre infrarouge pour l'argile de zahana purifiée et activée.....	57
Figure II.26 Détermination de PCN de la bentonite (BA100 et BA200).....	59
Figure II.27 Détermination de PCN d'argile de zahana (AZ100 et AZ200).....	59
Figure III.1 Détermination de la longueur d'onde max de chlorothalonil	62
Figure III.2 Courbe d'étalonnage de Chl.....	63
Figure III.3 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par la bentonite purifiée et activée	63
Figure III.4 Isotherme d'adsorption de Chl par les bentonites activées pendant 4h	65
Figure III.5 Isothermes d'adsorption de Chl par les bentonites activées pendant 24h.....	65
Figure III.6 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par la bentonite activée .	66
Figure III.7 Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de Chl sur BA 0,1N et 1N.....	68
Figure III.8 Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption de Chl sur BA 0,1N et 1N	68
Figure III.9 Isothermes d'adsorption de Chl par BA0,1N à différentes températures	69
Figure III.10 Isothermes d'adsorption de Chl par BA1N à différentes températures	70
Figure III.11 Représentations linéaires du modèle de Freundlich(BA 0,1N)	72
Figure III.12 Représentations linéaires du modèle de Langmuir(BA 0,1N).....	73
Figure III.13 Représentations linéaires du modèle de Freundlich (AZA0,1N).....	73
Figure III.14 Représentations linéaires du modèle de Langmuir (AZA 1N)	74
Figure III.15 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour BA0,1N.....	77
Figure III.16 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour BA0,1N.....	77

Figure III.17 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour BA1N.....	79
Figure III.18 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour BA1N.....	79
Figure IV.1 Influence de pH de l'adsorption de pesticide (Chl) sur BA activée par H ₂ SO ₄ ..	83
Figure IV.2 Influence de pH de l'adsorption de pesticide (Chl) sur AZ activée par H ₂ SO ₄ ..	83
Figure IV.3 Isothermes d'adsorption de Chl à Tpt ambiante par B1N, B3N et B6N	85
Figure IV.4 Isothermes d'adsorption de Chl à Tpt ambiante par AZ1N, AZ3N et AZ6N	85
Figure IV.5 Modèle de Langmuir pour les deux adsorbants	87
Figure IV.6 Modèle de Freundlich pour les deux adsorbants	87
Figure IV.7 Modèle de Temkin pour les deux adsorbants	88
Figure IV.8 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par la bentonite activée	90
Figure IV.9 Influence du temps contact sur l'adsorption Chl par ZA activée	90
Figure IV.10 Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre.....	91
Figure IV.11 Isotherme d'adsorption de Chl à différentes températures	93
Figure IV.12 Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich (c) et Langmuir (d) pour BA1N.....	94
Figure IV.13 Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich (e) et Langmuir (f) pour AZ1N.....	94
Figure IV.14 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour B1N.....	96
Figure IV.15 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour AZ1N.....	96
Figure V.1 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par BA100 et BA200.....	101
Figure V.2 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par ZA100 et ZA200	101
Figure V.3 Isotherme d'adsorption de Chl par BA100 et BA200.....	103
Figure V.4 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA100 et ZA200.....	103
Figure V.5 Isothermes d'adsorption de Chl par BA100 à différentes températures	104
Figure V.6 Isothermes d'adsorption de Chl par BA200 à différentes températures	104
Figure V.7 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA100 à différentes températures	105
Figure V.8 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA200 à différentes températures	105

Figure V.9 Représentation linéaire de l'adsorption de Chl par (a) BA100 et (b) BA200 selon le modèle de Freundlich	107
Figure V.10 Représentation linéaire de l'adsorption de Chl par (a) ZA100 et (b) ZA200 selon le modèle de Freundlich	108
Figure V.11 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par BA100 et BA200...	109
Figure V.12 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par ZA100 et ZA200 ...	109
Figure V.13 Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de Chl sur les adsorbants.....	110
FigureV.14 Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption de Chl sur les adsorbants.....	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Classification simplifiée des phyllosilicates, d'après Meunier	6
Tableau I.2 Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.....	8
Tableau I.3 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	11
Tableau I.4 Caractéristiques de chlorothalonil.....	25
Tableau I.5 Propriétés physico-chimiques de chlorothalonil	26
Tableau II.1 Le rapport molaire silice sur alumine dans les argiles naturelles	29
Tableau II.2 Composition chimique des échantillons (% en poids).....	33
Tableau II.3 Activation chimique de la bentonite purifiée.....	40
Tableau II.4 Les résultats de la surface spécifique (BET) dans la littérature.....	44
Tableau II.5 Les valeurs de la Capacité d'Echange Cationique.....	45
Tableau II.6 Analyse chimique d'argile de Zahana purifiée et activée par H ₂ SO ₄ à 1N.....	46
Tableau II.7 Les valeurs de surface spécifique par deux méthodes	51
Tableau III.1 Paramètres de linearisation des deux modèles cinétiques	68
Tableau III.2 Les constantes des isothermes d'adsorption de Chl par la BA.....	71
Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl par la BA _{0,1N}	76
Tableau III.4 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl par la BA _{0,1N}	78
Tableau III.5 Paramètres thermodynamique de l'adsorption de pesticides par les argiles	80
Tableau IV.1 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de Chl sur BA	88
Tableau IV.2 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de Chl sur ZA	89
Tableau IV.3 Constantes des modèles cinétiques d'adsorption par BA.....	92
Tableau IV.4 Constantes des modèles cinétiques d'adsorption par ZA.....	92
Tableau IV.5 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de Chl sur BA...95	
Tableau IV.6 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de Chl sur ZA...95	
Tableau IV.7 Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de Chl sur BA _{1N}	97
Tableau IV.8 Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de Chl sur ZA 1N.....	97

Tableau IV.9 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl sur BA1N	97
Tableau IV.10 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl sur AZ1N.....	98
Tableau V.1 Les constantes des isothermes d'adsorption de Chl	107
Tableau V.2 Paramètres des modèles cinétiques étudiés	111
Tableau V.3 Les chaleurs d'adsorption de Chl par BA100.....	113
Tableau V.4 Les chaleurs d'adsorption de Chl par BA200.....	113
Tableau V.5 Les chaleurs d'adsorption de Chl par AZ100.....	113
Tableau V.6 Les chaleurs d'adsorption de Chl par AZ 200.....	114

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une ressource vitale pour tous les êtres vivants. Malheureusement, elle est aujourd'hui devenue rare et précieuse. Elle est menacée par une pollution qui prend des dimensions de plus en plus importantes, liée notamment aux activités humaines, à l'industrialisation et l'urbanisation des milieux naturels dans de nombreux pays. La pollution provoque aussi une dégradation de la qualité de l'eau[1].

La pollution des eaux et des sols existe par injection de certains produits chimiques d'origine industriel ou agricole dans les eaux de surfaces et sous terraines. La pollution constitue donc un sujet majeur de santé publique et de l'environnement.

Les principaux polluants de l'eau sont les pesticides et les produits phytosanitaires, employés de manière intensive dans l'agriculture. Les pesticides sont devenus un besoin pour les agriculteurs, car ils permettent l'intensification de l'agriculture afin de couvrir la demande exprimée dans les marchés sur les produits agricoles. En vérité les pesticides ont un avantage concernant la protection des cultures et l'augmentation de la production, mais malheureusement leurs risques ont dépassés l'utilité de ces derniers, parce qu'ils endommagent l'environnement[2]. Ils pénètrent dans le sol et atteignent les eaux souterraines ou se déversent dans les cours d'eau par drainage. Une fois que les eaux souterraines sont polluées par des produits chimiques toxiques, la contamination peut prendre plusieurs années pour se dissiper ou être nettoyée[3]. Le nettoyage peut également être très coûteux et complexe.

Afin de résoudre ce problème, il existe plusieurs méthodes et techniques de traitement, parmi elles, on a l'extraction par membrane [4], la coagulation-floculation [5], l'électrolyse [6], l'extraction par solvant [7], l'osmose inverse [8] et l'adsorption [9]. Dans ce contexte, l'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant[10]. Ceci a donc encouragé des travaux de recherches en s'orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et abondants. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

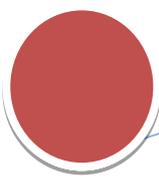
Cela a motivé les scientifiques à utiliser de nouveaux matériaux tels que: les déchets celluloses, le bois, les coques de fruits, les noyaux de fruits, les charbons minéraux et les argiles[11]. Ces derniers lorsqu'elles subissent des modifications structurales ont une efficacité comparable à celle des charbons actifs et plus attrayants sur le plan économique dans le traitement des eaux contaminées[12]. Leurs qualités se résument en une surface spécifique importante, un pouvoir de gonflement, une énorme capacité d'échange cationique et surtout pour leur disponibilité dans la nature.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif de mettre en évidence deux argiles locales naturelles et abondantes. La première est la bentonite issue du gisement de M'Zila dans la wilaya de Mostaganem, elle est appliquée comme boue de forage. La seconde argile est celle de Zahana de la wilaya de Mascara, elle est de type illitique de couleur rouge, utilisée surtout par la cimenterie de Zahana comme source de silice. Ces matériaux vont faire l'objet de modification structurale par un traitement chimique dans le but d'améliorer leurs propriétés intrinsèques à fin d'être utilisés comme adsorbants pour l'élimination en milieu aqueux d'un pesticide type fongicide, le chlorothalonil, très utilisé par nos agriculteurs pour préserver leurs cultures.

Ces deux argiles ont été appliquées à l'état purifié, ensuite elles ont subi une attaque chimique par deux acides forts, celui de chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H₂SO₄ à fin de comparer l'effet d'un mono acide avec un diacide. La combinaison du traitement chimique avec le traitement thermique de nos matériaux a été aussi étudiée, dans le but d'améliorer leur capacité d'adsorption et leur surface spécifique.

Pour mieux cerner la problématique, et afin de mieux répondre aux objectifs qu'on s'est fixé, cette présente étude va s'articuler autour de cinq chapitres. Le premier chapitre comprend des notions sur les argiles en général et sur la bentonite en particulier. Dans cette partie, nous avons discuté le mécanisme d'adsorption, la toxicité des polluants tels que les pesticides et leurs effets sur l'environnement.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation et à la caractérisation des différents adsorbants préparés au laboratoire LMAE avant et après traitement. Plusieurs analyses ont été testées parmi elles, la composition chimique, la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge FTIR, la mesure de la surface spécifique, la caractérisation morphologique (MEB), la capacité d'échange cationique (CEC), et le point de charge nulle (PCN). Le troisième chapitre a été consacré à l'élimination de chlorothalonil par la bentonite



INTRODUCTION GENERALE

activée par acide chlorhydrique à différentes concentrations 0,1, 1 et 6N, et plusieurs facteurs ont été étudiés, notamment l'effet de pH, le temps de contact et la température. Le quatrième chapitre détaille aussi les données d'adsorption du chlorothalonil par les argiles modifiées. Cette fois-ci la bentonite et l'argile de Zahana ont été traitées chimiquement par l'acide sulfurique à différentes concentrations 1, 3 et 6N.

Le dernier chapitre discute l'élimination du chlorothalonil par les deux argiles en phase aqueuse. Dans cette partie la bentonite et l'argile de Zahana ont subi une activation chimique par acide sulfurique à la concentration une fois normale, suivi d'un échauffement à deux températures différentes 100 et 200. Les isothermes d'adsorption ont été décrites par des modèles mathématiques. L'étude cinétique et thermodynamique d'adsorption ont été aussi examinées.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale dans laquelle les principaux données et résultats issus de la grande partie expérimentale sont résumés.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les argiles**I.1.1 Définition**

Le mot argile peut avoir plusieurs significations, mais désigne en principe les matériaux naturels qui sont composés essentiellement de minéraux finement divisés, plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson [13].

Cette définition correspond en pratique à des sols ou des roches d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates (ou silicates en feuillets), des silices (silice colloïdale, quartz) et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium.

Un critère souvent évoqué pour définir les minéraux argileux est celui de la taille : ils correspondent aux minéraux de taille inférieure à 2µm. Une définition proposée par Bailey [14] d'identifier les minéraux argileux et la famille des phyllosilicates. Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. La nature des produits argileux formés dépendra de la nature de la roche mère et des conditions climatiques et du drainage [13].

Les argiles seront d'autant plus réfractaires, qu'elles seront plus pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures. Parmi les impuretés présentes dans les argiles on trouve le fer, qui se rencontre sous forme de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), d'oxydes de fer (hématite Fe_2O_3). On trouve aussi les sels de magnésium, les alcalis (soude Na_2O et potasse K_2O), le titane TiO_2 , les matières organiques....etc. Ces sels contenus dans les argiles donneront en grande partie la coloration des argiles après cuisson.

I.1.2 Structure

Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium), comme le sont également les zéolithes, et sont classés en fonction de leur structure microscopique, obtenue par diffraction de rayons X [15]. Nous présentons d'abord

cette classification pour situer en particulier la famille des smectites, dont fait partie la montmorillonite que nous avons étudiée. Cette dernière est le principal constituant de la bentonite naturelle.

I.1.3 Classification

Les phyllosilicates sont formés de couches d'oxydes de silicium tétraédriques (couches T) et d'aluminium Octaédriques (couche O).

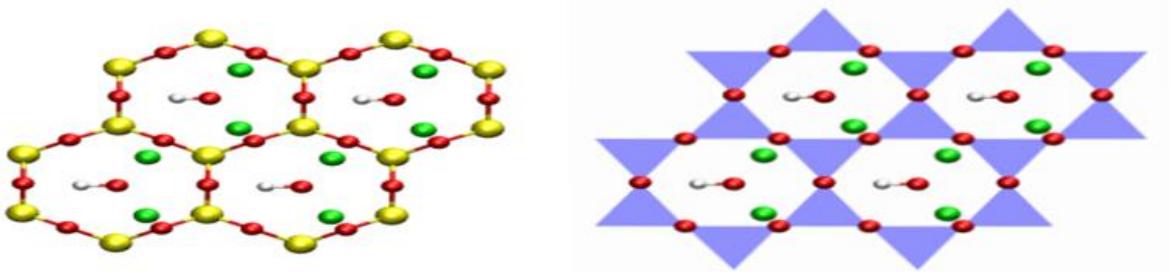


Figure I.1 Structure d'un phyllosilicate dioctaédrique.

Les couches T sont constituées de tétraèdres SiO_4^{4-} reliés par les sommets, comme indiqué sur la figure I-1, dont l'assemblage forme des cavités hexagonales dites "siloxanes". Le centre de ces cavités est occupé par des groupes hydroxyles OH. Les couches T s'empilent avec des couches d'octaèdres d'Al hexacoordonnés. La figure I.2 illustre le cas d'un phyllosilicate 2/1, formé d'une couche O comprise entre deux couches T. On distingue par ailleurs les phyllosilicates trioctaédriques, dont tous les sites octaédriques de la couche O sont occupés par des cations, et les dioctaédriques, dont seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations, le dernier étant vacant, les figures I.1 et I.2 correspondent à un phyllosilicate 2/1 dioctaédrique, famille dont fait partie la montmorillonite, la liaison OH est dans ce cas presque dans le plan des feuillets, tandis qu'elle est perpendiculaire à ce dernier dans les phyllosilicates 2/1 trioctaédriques.

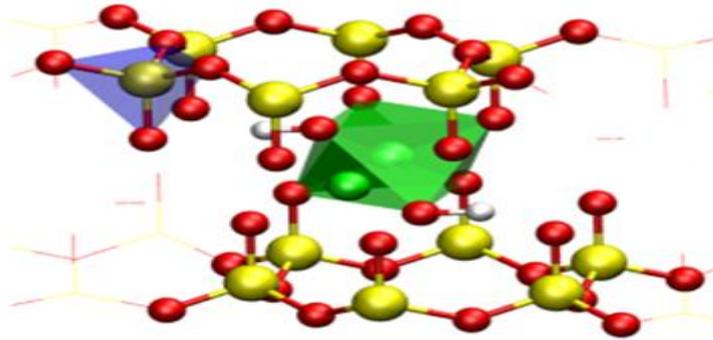


Figure I.2 Structure d'un phyllosilicate 2/1.

Le tableau (I.1) présente une classification simplifiée des phyllosilicates, faisant apparître l'empilement des couches, selon les types TO (la kaolinite), TOT (les smectites) ou TOTO (les chlorites) et la nature di-ou trioctaédrique. Cette classification distingue également les phyllosilicates 2/1 selon la densité de charge du feuillet.

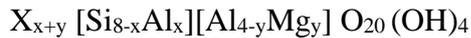
Tableau I.1 Classification simplifiée des phyllosilicates, d'après Meunier[16]

Caratéristiques cristallines	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
Minéraux 1/1		
TO, Q = 0	Kaolinite	Serpentine
Minéraux 2/1		
TOT, Q = 0	Pyrophyllite	Talc
TOT, Q = 0,4 – 1,2	Smectite Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	Smectite Mg: saponite, hectorite
TOT, Q = 1,2 – 1,8	Vermiculite	Vermiculite
TOT, Q = 1,8 – 2,0	Illite	
TOT, Q = 2,0 – 4,0	Micas	Micas
Minéraux 2/1/1		
TOTO, Q variable	Chlorites	Chlorites

Si la structure idéale des pyrophyllites, de formule $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2$ est électriquement neutre, des substitutions d'ions Al^{3+} par des ions bivalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) dans la couche octaédrique ou d'ions Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique conduisent à une

charge négative des feuillets. Cette charge structurale est compensée par la présence de contre-ions, souvent alcalins (sodium Na^+ ou potassium K^+) ou alcalino-terreux (calcium Ca^{2+}), dont la nature varie selon le type d'argile et pour certaines d'entre elles selon les conditions physico-chimiques du milieu environnant.

La formule générale pour les phyllosilicates 2/1 dioctaédriques est donc :



Ou x désigne le contre-ion (supposé monovalent). Les smectites sont modérément chargées, avec $x + y$ de l'ordre de 0,4 à 1,2 par unité $\text{O}_{20} (\text{OH})_4$ (voir le tableau I-1). Dans le cas de la montmorillonite, les substitutions sont surtout octaédrique (contrairement à la beidellite, phyllosilicate 2/1 dioctaédrique substitué majoritairement dans la couche tétraédrique).

L'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2/1 est d'environ 1 nm, et ses dimensions latérales peuvent atteindre 100 nm voire quelques microns. Cette très forte anisotropie, ainsi que la présence éventuelle de contre-ions, conduit à la formation de particules d'argile, aussi appelés tactoïdes, empilements quasi-cristallins de quelques feuillets à quelques dizaines de feuillets dont la périodicité est visible par diffraction des rayons X. La stabilité de ces structures vient des interactions de Van der Waals, favorisées par la très grande surface de contact entre feuillets, et surtout le cas échéant par les interactions coulombiennes avec cations situés dans l'espace interfoliaire de l'empilement des feuillets.

I.1.4 Propriétés des Minéraux Argileux

1. La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer [17]:

- Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités

d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N₂), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol). Les surfaces spécifiques de quelques argiles sont résumées dans le tableau (I.2) [18].

Tableau I.2 Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux

Argiles	Surfaces spécifiques totale (m ² /g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Eléments non argileux	1-3

➤ **La Porosité**

Les différentes porositéssont classées en fonction de leur taille, on distingue ainsi pour une argile compactée[19] :

1. L'espace interfoliaire, ou nanoporosité ($d_{int} \sim 1 \text{ nm}$)
2. la microporosité ($\phi \sim 2- 10 \text{ nm}$), associée à la porosité interparticulaire,
3. la mésoporosité ($\phi \sim 10- 50 \text{ nm}$), associée aux porosité interparticulaires et intergranulaire,
4. la macroporosité ($\phi > 50 \text{ nm}$, typiquement quelques μm), associée à la porosité intergranulaire.

Les deux derniers types sont quantifiables par porosimétrie au mercure ou adsorption d'eau ou d'azote. Seule l'adsorption d'eau (ou d'azote) permet de quantifier la porosité interfoliaire et la microporosité. Ces techniques permettent également de mesurer la surface spécifique des argiles (surface par masse de solide, en m² /g), qui dépend de la nature des feuillets ; la kaolinite, qui forme de grands feuillets, a une surface spécifique de l'ordre de 20 m²/g, tandis que la montmorillonite, plus finement divisée, a une surface spécifique de l'ordre de 800 m²/g [20].

2. L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par addition de nombre de molécules d'eaux, de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement

un degré qui est fonction de la nature de l'argile et de la nature des ions fixés, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [21]:

1. Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
2. Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
3. Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp^3) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

3. La Capacité d'Echange Cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Si les substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile [22, 23].

I.1.5 Minéralogie de la bentonite

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. C'est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectite (groupe de la montmorillonite) et est formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, ou bien de roches sédimentaires [24].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [25].

Il en existe deux catégories, la bentonite sodique et la bentonite calcique [24]. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [26], les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

I.2 Generalites sur l'adsorption

I.2.1 Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi celles qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [27].

I.2.2 Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse[28]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en "batch". Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés ou ouverts jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations initiales et à l'équilibre. Elle permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais les autres phénomènes de rétention ne peuvent pas être écartés.

Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé ; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de concentrations et à la force de diffusion dans les pores.

I.2.3 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de Van der Waals) ; il n'y a aucune interaction chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

I.2.4 L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [29]. Des

modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mol [30].

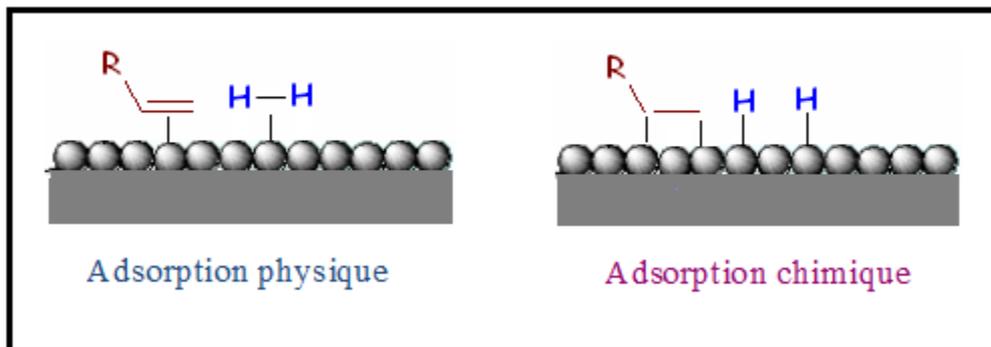


Figure I.3 Schéma des deux types d'adsorption (physique & chimique).

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères, l'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau I.3.

Tableau I.3 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[31]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de L'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide , indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/ mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Energie mis en jeu	Faible	Elvée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.2.5 Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [32] :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.4 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[32].

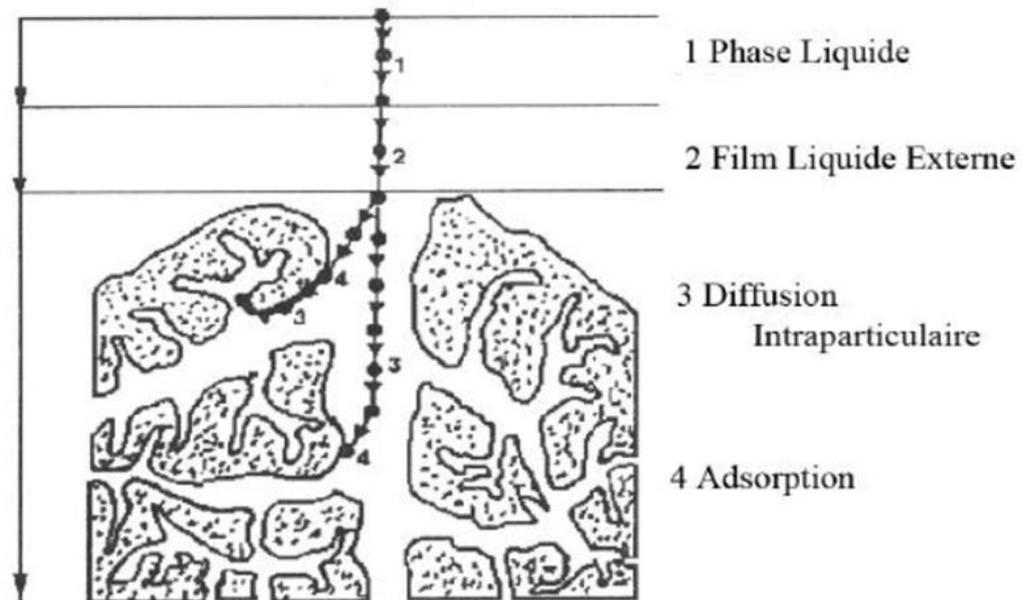


Figure I.4 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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

- Diffusion de l'adsorbant 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 grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.6 Classification et description des isothermes d'adsorption

I.2.6.1 Classification selon B.E.T

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par les différents chercheurs dans le domaine d'adsorption a permis, en 1940 à Brunauer, Emmett et Teller [33] de classer les isothermes en cinq types représentées dans la figure I.5.

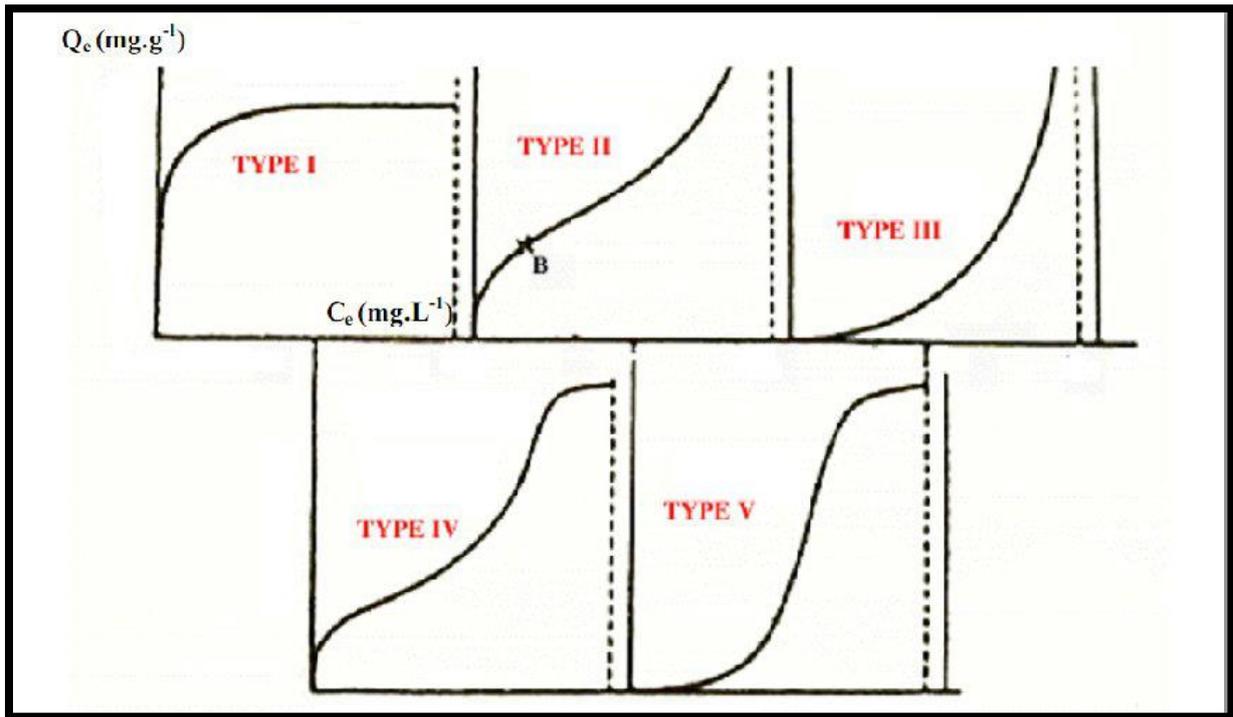


Figure I.5 Classification des isothermes d'adsorption.

➤ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour couche mono moléculaire complète, ce type d'isotherme est rencontré dans le cas d'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène, il est relatif à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

Cette isotherme peu avoir lieu aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, composée de trois parties.

1. L'une correspond à un accroissement brutal du phénomène.
2. L'autre partie est linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression.
3. La dernière partie correspond à un palier d'équilibre ou de saturation.

➤ Isotherme de type II

Ce type d'isotherme est le plus fréquemment rencontré, il se produit quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ayant des macropores où le diamètre est supérieur à 500 Å. Notons que le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement

saturée, et lorsque la pression relative du milieu augmente, le nombre de couches augmente et l'adsorption devient poly-couche.

➤ **Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de l'adsorbant. Elle est relativement rare, elle indique la formation de multicouches dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ne soit pas complètement recouverte d'une monocouche.

Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles et la désorption suit la même allure que les courbes de sorption.

➤ **Isotherme de type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, des couches poly moléculaires se forment.

➤ **Isotherme de type V**

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

I.2.6.2 Classification selon Gilles et al.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et al. [34] en quatre principales classes (figure I.6). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [35].

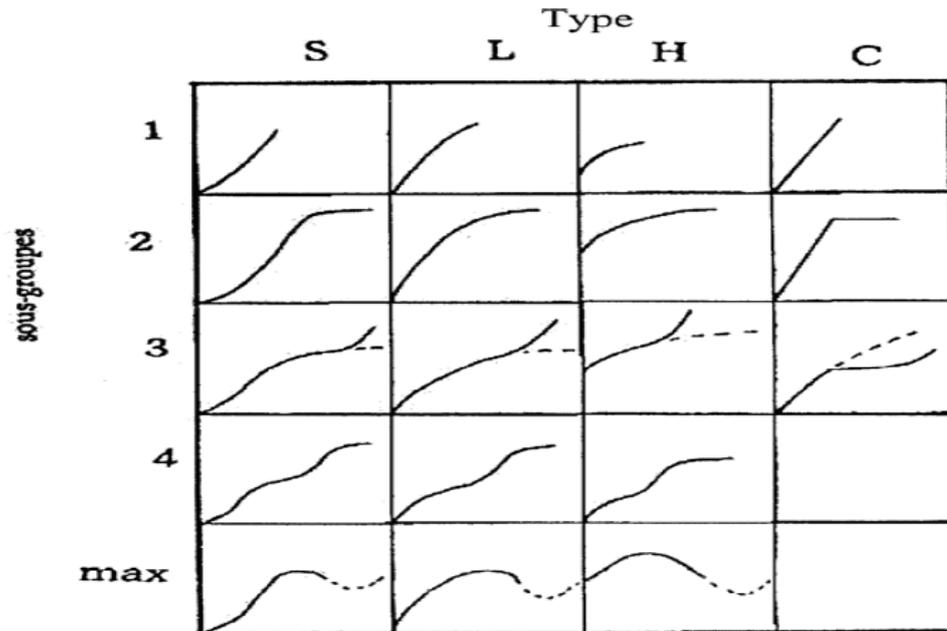


Figure I.6 Classes des isothermes d'après Gilles et al.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [36] :

- ✓ 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.

➤ **Classe 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.

➤ **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

➤ **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

➤ **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

I.2.7 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

I.2.7.1 Isotherme de Langmuir [37]

L'isotherme de Langmuir, repose sur les hypothèses ci-dessous.

1. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide,
2. chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée,
3. chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
4. les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Par conséquent, le modèle de Langmuir présente un maximum (q_m) pour la quantité de soluté adsorbé à la surface d'un gramme de solide lorsque la concentration du soluté dans la solution tend vers l'infini. Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase aqueuse et celles qui sont adsorbées, on peut écrire : vitesse d'adsorption = vitesse de désorption

$$K_a C(1 - \theta)_s = K_d C\theta S \quad (\mathbf{I.1})$$

K_a et K_d représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement,

$\theta = q/q_m$: le taux de recouvrement de la surface du solide.

L'équation précédente se réarrange :

$$K_a C - K_a C\theta = K_d C\theta \quad (\mathbf{I.2})$$

Donc, on pose $b=K_a/K_b$ et à l'équilibre, on retrouve une équation telle que :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \text{(I.3)}$$

Où

q_e: est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C_e: est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L),

b: (L/mg ou L/mmol) représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption et, par conséquent, b dépend de la température et a une relation avec l'enthalpie libre selon la relation :

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / RT \text{(I.4)}$$

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

I.2.7.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [38-40], présentée en 1909, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \text{(I.5)}$$

Où

K et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît.

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

I.2.7.3 Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev[41] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule :

$$q_e = B \ln(aC_e) \text{(I.6)}$$

La linéarisation de l'eq. I.6 est la suivante :

$$q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln C_e \text{(I.7)}$$

Où

b_t : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol),

a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

R_g : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

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

I.2.8 Facteurs influençant la capacité d'adsorption [42]

La capacité d'adsorption d'un solide dépend de différents facteurs : des caractéristiques du solide : propriétés texturales, chimie et l'état de surface, présence d'impuretés..... La capacité d'adsorption dépend en particulier de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores : par exemple l'adsorption de petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, dans les méso-pores pour les matières organiques naturelles telles que les colorants et l'adsorption des bactéries se passent dans les macropores.

Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées de la surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption indépendamment de la polarité des composés. Ceci a été justifié par le fait que l'eau est surtout adsorbée sur la surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées. Les forces d'attraction entre les composés organiques hydrophobes et la surface hydrophobe du solide sont fortes : ceci peut être démontré en utilisant la règle de TRAUBE qui implique l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée des molécules des acides aliphatiques.

Des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores du solide, de la solubilité qui détermine les interactions hydrophobes et du pKa qui contrôle la dissociation des molécules (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques. Des conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la concentration du polluant et la présence possible d'autres solutés.

La charge de la surface du solide dépend étroitement du pH de la solution :

1. Elle est négative lorsque le $pH > pH_{pzc}$ et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les cations (colorants cationiques par exemple).
2. La surface du même solide est positive lorsque le $pH < pH_{pzc}$ et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les anions (colorant anionique par exemple).

Rappelons que le pH_{pzc} est le pH d'une solution pour lequel la charge de la surface d'un solide, dans cette solution, est nulle.

I.2.9 Cinétique d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître la cinétique d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques. Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon ces étapes :

- Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- Transfert de masse internes microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption);
- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. Deux modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

I.2.9.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{I.8})$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (\text{I.9})$$

Avec q_e et q_t : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg g^{-1}) à l'équilibre et au cours du temps.

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min^{-1})

I.2.9.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (\text{I.10})$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{I.11})$$

k_2 : constante de vitesse de la réaction d'ordre 2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

I.3 Les pesticides

I.3.1 Introduction

Perdre une grande partie de sa récolte à cause de toutes sortes d'insectes nuisibles et de parasites est un problème auquel l'homme a dû faire face depuis l'instauration de l'agriculture systématique. Déjà dans la seconde moitié du 18^{ème} siècle, les cultivateurs essayaient de protéger leur récoltes avec de la créosote, de l'arséniate de plomb, différentes variétés de paraffines, du cyanure d'hydrogène, du vert de Paris (complexe arsénite) et d'extraits végétaux, mais ils n'ont rencontré qu'un succès limité.

D'après certaines estimations, un tiers de la récolte mondiale est perdue, en grande partie à cause des insectes, de maladies dues à des champignons ou des bactéries, et des rongeurs. Dans ce contexte, les possibilités de lutter contre les animaux nuisibles et les parasites, nées des résultats encourageants des recherches menées dans le domaine de la chimie agricole ont, dans un premier temps été considérées comme la panacée universelle.

I.3.2 Définition

Les pesticides ou produits phytosanitaires désignent des substances chimiques ou leurs dérivés utilisés pour lutter contre des organismes animaux ou végétaux considérés comme nuisibles pour les végétaux. Leurs usages (herbicides, fongicides, insecticides, etc.) sont très larges [43].

I.3.3 Classification des pesticides

Les pesticides ou les produits phytosanitaires peuvent être classés selon la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler ou en fonction de leur famille chimique [44].

◆ Herbicides

Au sens étymologique du terme, les herbicides représentent des préparations utilisées pour combattre les plantes nuisibles à l'homme, afin d'éviter leurs actions néfastes sur tout ce qui est utile à son existence [45]. Ce sont les produits phytosanitaires les plus répandus, ils représentent 44% du marché mondial [46]. Ils sont destinés à détruire les mauvaises herbes qui gênent ou empêchent le développement des implantations:

a- Produits inorganiques: AsO_2Na , ClO_3Na ...

b- Produits organiques: urées substituées, carbamates, dérivés des hétérocycles azotés, acides benzoïques.

◆ Insecticides

Ils représentent 27% de l'ensemble des pesticides du marché mondial. Ils agissent soit en tuant directement les larves en les stérilisant, soit en s'attaquant aux larves responsables des dégâts.

a- produits inorganiques: CuAs_2O_4 , NaF , Na_2SiF_6

b- produits organiques: organochlorés, organophosphorés, insecticides extraits de plantes telle que la nicotine etc....

◆ Fongicides

Les fongicides s'attaquent aux champignons parasites des cultures.

a- produits inorganiques: CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b- produits organiques: isothiocyanates, phénol, quinones, chloro nitrobenzènes, biphényles, produits hétérocycliques azotés.

Les autres catégories des pesticides, moins utilisées, sont les mollusques qui détruisent les escargots et les limaces, les nématicides, les rodenticides et les acaricides qui détruisent respectivement les vers, les rongeurs et les acariens [47].

I.3.4 Devenir environnemental d'un pesticide

Les pesticides sont une des seules familles de substances polluantes que l'on disperse volontairement dans les écosystèmes terrestres. Ils sont très souvent déversés dans les milieux naturels sous forme d'un mélange composée du principe actif, d'agents stabilisants, de

solvants...Une fois appliqué à une culture, 85 à 90% de la quantité de pesticide n'affectera pas les organismes ciblés [48].

On conçoit aisément que cette quantité de pesticide va se répartir dans l'environnement et polluer les différents compartiments de la biosphère : l'air, l'eau et les sols. Les pesticides peuvent se retrouver dans l'air suite à des processus de volatilisation et d'évaporation ou dissous dans l'eau atmosphérique condensée à la surface d'aérosols présents dans la troposphère. La capacité d'un composé à se volatiliser est caractérisée par la constante de Henry (H) qui correspond au rapport à l'équilibre entre la concentration du composé en phase gaz et en phase liquide. Plus cette constante sera basse, moins le composé sera volatil.

La pollution des eaux atmosphériques peut engendrer le transport du polluant [49] et la contamination, après précipitation ou dépôt sec, de zones éloignées de la zone traitée. Cependant, la présence de pesticides dans toutes les phases atmosphériques est observée en concentrations variables dans le temps (avec parfois un caractère saisonnier, en lien avec les périodes d'application) et dans l'espace (selon la proximité des sources et les conditions météorologiques) [50,51].

Une fois le polluant déposé sur le sol, il pourra s'adsorber ou s'infiltrer. L'infiltration ou le lessivage d'une molécule vers les profondeurs pose des problèmes majeurs de contamination des eaux souterraines, des ressources en eau potable, et des sols. Cette mobilité d'un pesticide dans un sol est caractérisée par K_d , constante de distribution qui définit l'affinité d'un composé pour l'eau par rapport aux solides. Celle-ci dépend de la fraction en carbone organique du sol, portion des solides influençant majoritairement l'adsorption des composés organiques, et du coefficient de partage carbone organique-eau, K_{oc} (variant entre 0 et 1600), représentant l'affinité du composé pour le carbone organique (un K_d bas impliquera peu d'affinité entre le sol et la molécule qui se déplacera alors avec la phase liquide).

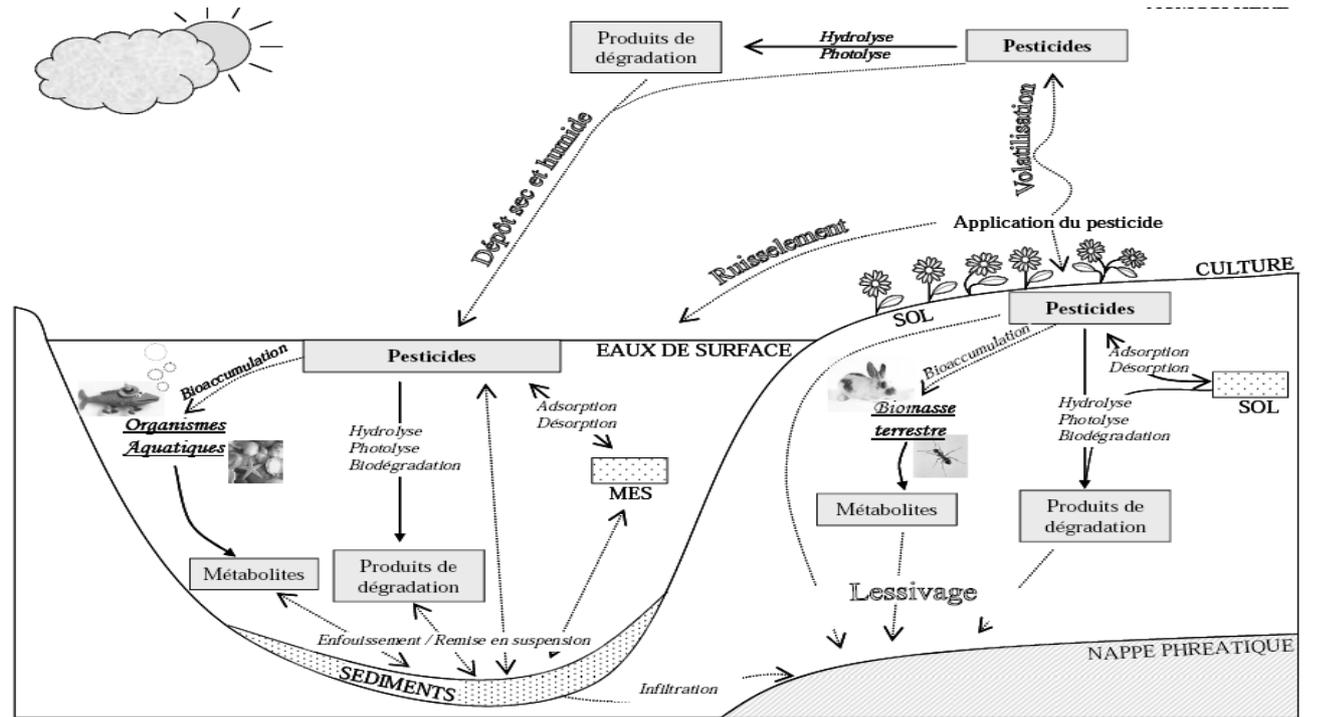


Figure I.7 Devenir et répartition des pesticides dans l'environnement

MES = Matières en suspension.

I.3.5 Toxicité

La quantité de pesticides appliquée sur les cultures reste sensiblement la même ces dernières années. Néanmoins, l'inquiétude grandit en raison des risques possibles que présente la présence de pesticides dans l'eau et les aliments [52,53] pour la santé publique et les écosystèmes. La toxicité aiguë d'un composé peut être décrite par la dose létale 50 (DL50), c'est à dire la quantité d'une substance, qui lorsqu'administrée par une voie de pénétration définie (ex. voie orale ou cutanée) durant une période de temps spécifique, est susceptible de causer la mort chez 50% d'une population animale [54-58].

➤ Les herbicides

Pour l'al chlore, des expositions sur de courtes périodes conduisent à de légères irritations de la peau et des yeux, tandis que de plus longues expositions provoquent des dommages au foie, aux reins, à la rate, aux muqueuses nasales, aux paupières, et provoquent des cancers. Le métolachlore n'a pas une toxicité très aiguë pour l'homme. Il est néanmoins plus dangereux lorsqu'il est inhalé que lorsqu'il est ingéré. Des signes d'intoxication humaine sont des crampes abdominales, de l'anémie, des difficultés respiratoires, de l'urine foncée, des convulsions, des diarrhées, la jaunisse[59].

➤ **Les fongicides**

Le cymoxanil est classé comme substance très toxique pour les organismes aquatiques et dangereux pour l'environnement. Sa toxicité par voie orale pour le rat varie entre 960 et 1140 mg.kg⁻¹ (DL50). Le pyriméthanil appartient à une nouvelle famille chimique de fongicides récemment introduits sur le marché. Il n'y a par conséquent que peu d'études toxicologiques le concernant. On peut toutefois remarquer qu'il possède une faible toxicité par voie orale.

➤ **Les insecticides**

Les composés organochlorés tels le lindane posent un problème majeur du fait de leur persistance et de leur accumulation dans l'environnement. Le lindane, utilisé depuis les années 1950, est fréquemment analysé dans les milieux aquatiques et affecte le zooplancton, les invertébrés et les poissons [60]. La DL50 chez le rat par voie orale est comprise entre 88 et 270 mg.kg⁻¹. Il s'accumule dans les tissus adipeux des animaux et on le suspecte d'avoir une action cancérogène, tératogène, neurotoxique [61], hépatique [62] et d'avoir des effets néfastes sur la reproduction [63].

I.3.6 CHLOROTHALONIL

I.3.6.1 Généralité

Le chlorothalonil est un fongicide non systémique à large spectre d'action. Il est classé par le Fongicide Resistance Action Committee, dans le groupe de gestion de la résistance M5. C'est un inhibiteur multi sites, qui agit sur diverses enzymes et sur d'autres processus métaboliques propres aux champignons. Il inhibe la germination des spores et a une action toxique sur la membrane cellulaire des champignons. Son mode d'action exact est complexe et se caractérise par la conjugaison avec les composés fongiques de type thiol et l'épuisement de ces composés, ce qui entraîne l'interruption de la glycolyse et, partant, de la production d'énergie [64].

I.3.6.2 Définition

Le chlorothalonil est un fongicide utilisé pour supprimer certaines maladies foliaires d'origine fongique dans les cultures de serre (lits de semences de céleri uniquement) et de plein champ (asperges, bleuets, carottes, céleri, pois chiches, choux, canneberges, cucurbitacées, pois secs,ect.), les champignonnières, le gazon en plaques (en particulier, les gazonnières et les verts de tertres de départ et allées des terrains de golf), les plantes ornementales et les

conifères de grande culture ou de serre, en plus d'être homologué pour lutter contre le mildiou dans les peintures.

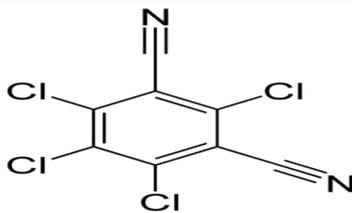
Le chlorothalonil est appliqué par des travailleurs agricoles au moyen d'une rampe d'aspersion au sol, d'un pulvérisateur à jet porté, d'un pulvérisateur à réservoir dorsal, ou encore, par pulvérisation aérienne. Dans les cannebergières et les champignonnières, il peut aussi être appliqué en utilisant les réservoirs centraux ou portatifs destinés au traitement par bassinage de l'équipement d'irrigation. Pour la suppression du mildiou dans les peintures, le chlorothalonil peut être appliqué sous forme de poudre à l'étape du broyage des pigments du procédé de fabrication ou sous forme de dispersion aqueuse, au cours du broyage des pigments, pendant ou après la dilution, ou être tout simplement ajouté au produit fini.

I.3.6.3 Les caractéristiques physico-chimiques

➤ Description

Le Chlorothalonil peut être décrit selon le tableau suivant :

Tableau I.4Caractéristiques de chlorothalonil.

Nom commun	Chlorothalonil
Utilité	Fongicide
Famille chimique	Chloronitriles
Nom chimique	
1. Union internationale de chimie pure et appliquée	Tétrachloro-isophtalonitrile
2. Chemical Abstracts Service	2, 4, 5,6-tétrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile
Numéro du registre du Chemical Abstracts Service	1897-45-6
Formule moléculaire	$C_8Cl_4N_2$
Formule développée	
Masse moléculaire	265,93 g/mol

➤ **Propriétés physiques et chimiques**

Le chlorothalonil se présente sous forme d'un solide cristallisé blanc ou de cristaux incolores[65, 66]. Le chlorothalonil est composé stable à température ambiante, en solution aqueuse neutre, et acide ou modérément alcaline.

Il s'hydrolyse lentement dans l'eau à pH =9. La combustion du chlorothalonil dégage des fumées toxiques et corrosives d'oxydes d'azote et de chlorure d'hydrogène[67,68].

Tableau I.5 Propriétés physico-chimiques de chlorothalonil.

Propriété	Résultat
Pression de vapeur	$5,7 \times 10^{-7}$ mm Hg
Spectre d'absorption ultraviolet-visible	Absorption minimale à plus de 350 nanomètres
Solubilité dans l'eau	0,81 mg/L
Coefficient de partage n-octanol/eau	Log K _{ow} = 2,88
Constante de dissociation	Ne se dissocie pas dans des conditions environnementales.

➤ **Utilisation**

Le chlorothalonil est un fongicide appartenant à la famille des isophtalonitriles. Il est utilisé principalement dans les produit phytopharmaceutiques, les spécialités commerciales phytopharmaceutiques, qui peuvent renfermer le chlorothalonil en association avec d'autres fongicides, se présentent généralement sous forme de poudres mouillables ou de suspensions aqueuses. Il est également utilisé comme biocide dans différents types de produits à usage non agricole [66,68].

➤ **Toxicité**

L'étiquette apposée sur tout pesticide homologué comprend un mode d'emploi précis pour l'utilisation du produit. On y trouve notamment des mesures de réduction des risques visant à protéger la santé humaine et l'environnement. Les utilisateurs sont tenus par la loi de s'y conformer. Au terme de la réévaluation du chlorothalonil, propose que les mesures de

réduction des risques décrites ci-dessous soient ajoutées sur l'étiquette des produits contenant cette matière active.

1. Santé humaine

- ❖ Ajout de pièces à l'équipement de protection individuelle;
- ❖ Délai de sécurité afin de protéger les travailleurs qui retournent sur des sites traités;
- ❖ Ajout d'un énoncé restreignant l'entrée sur des sites dont l'aire gazonnée a été traitée (y compris les verts, tertres de départ et allées de terrains de golf);
- ❖ Ajout d'un énoncé limitant le nombre d'applications par cycle de production florale sur les fleurs coupées cultivées en serre;
- ❖ Diminution des doses d'application maximales sur les terrains de golf.

2. Environnement

- ❖ Ajout de mises en garde visant à réduire le risque de contamination de l'eau de surface;
- ❖ Aménagement de zones tampons afin de protéger les organismes aquatiques non ciblés;
- ❖ Modification de la dose d'application maximale ou du nombre d'applications par année.

Le titulaire dispose d'un délai de 90 jours après la décision de réévaluation finale pour présenter une demande d'ajout des modifications à l'étiquette [65].

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue tous ce qui concerne les argiles en générale leurs structures, leurs propriétés physicochimiques et leurs applications industrielles. Nous avons spécifié parmi les argiles, la bentonite en décrivant son origine et ses applications diverses. Nous avons aussi mis le point sur les pesticides ainsi que leurs toxicités une fois en contact avec les eaux naturelles. Ce pendant plusieurs techniques de traitement de ces eaux polluées par les fongicides en particulier, ont été discutées. Il peut être conclu que l'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par sa facilité de mise en œuvre et de son faible cout. A cet effet nous avons détaillé les notions de base sur l'adsorption, son mécanisme et la cinétique des réactions. Pour cela plusieurs modèles mathématiques ont cité dans ce chapitre dans le but de bien comprendre le phénomène d'adsorption.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES ADSORBANTS

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES ADSORBANTS

II.1 Introduction

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par l'adsorption de composés organiques toxiques [69]. La bentonite est en général constituée de montmorillonite appartenant à la famille des smectites. Elle est utilisée à l'état brute ou modifiée dans un très vaste domaine d'activité [70].

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. Comme dans notre cas l'activation chimique, se résume à attaquer une argile en général par des acides forts, tels que l'acide sulfurique et chlorhydrique [69].

II.2 La bentonite brute

II.2.1 Composition chimique

L'argile utilisée est une bentonite naturelle extraite de gisement de M'zila qui se situe à peu près de 40 km de la ville de Mostaganem (Algérie). La composition chimique de cette bentonite réalisée par fluorescence X à l'aide d'un appareil type Thermo FRX 9900 est la suivante:

64,22% **SiO₂**, 3,47% **MgO**, 11,62% **Al₂O₃**, 0,46 % **SO₃**, 9,33% **CaO**, 4,88% **F₂O₃**, 3,38% **Na₂O**, 1,06% **TiO₂**, 0,03% **P₂O₅** et 1,55% perte au feu.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de notre échantillon, où la teneur en silice est très importante qui dépasse les 64 %. Cette silice entre dans la composition de l'argile entre autres, la montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles type 2/1). Le rapport molaire silice sur alumine est égal à 5,5. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon qui peut correspondre au quartz.

La teneur en oxyde de fer est moyennement importante dans notre bentonite qui s'approche de 5%. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃) et la maghémite [71]. Enfin les teneurs en CaO et MgO, preuves de la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite,

MgCa(CO₃)₂. L'existence de ces phases présentes dans la bentonite peut être confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X.

Le rapport silice/alumine considéré comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5. Le tableau ci-dessous résume quelques valeurs de ce rapport citées dans la recherche.

Tableau II.1 Le rapport molaire silice sur alumine dans les argiles naturelles.

Argile	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Réf
Sepiolite (Eskisehir, Turquie)	7,3	[72]
Bentonite (Ankara, Turquie)	4,8	[72]
Bentonite (Slovakia)	2,8	[73]
Montmorillonite (Inde)	5,1	[74]
Smectite (Tunisia)	2,5	[75]
Bentonite (South Africa)	4,3	[76]
Bentonite (Mongolia)	4,7	[77]
Bentonite (Morocco)	3,1	[78]
Montmorillonite (Tuulant, Mongolia)	4,9	[79]

II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [80].

- **Principe**

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2d_{hkl}.\sin\theta$$

Avec :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance (\AA) interréticulaire.

θ : angle de diffraction (degré)

Les échantillons à analyser se sont exposés aux rayons X provenant de l'anticathode de cobalt, qui émet à une longueur d'onde de $1,7889\text{\AA}$. Le diffractomètre utilisé est de type INEL CPS 120. Le diffractogramme de la bentonite brute est présenté sur la figure suivante :

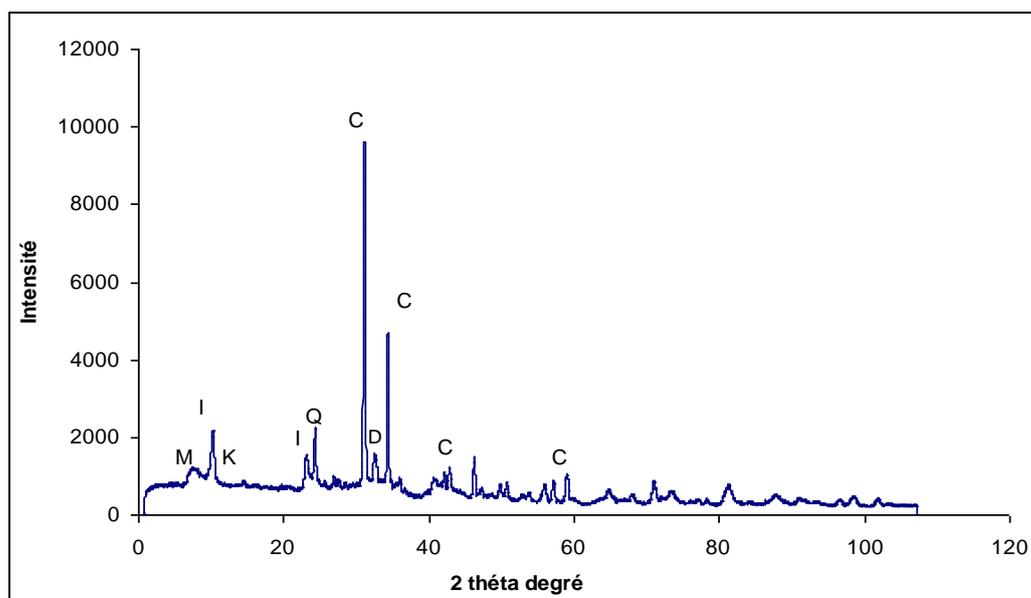


Figure II.1 Spectre DRX de la bentonite brute.

Le diffractogramme montre en effet la présence des pics relativement peu intenses aux angles de diffraction $2\theta = 7,5$; $22,5$ et $26,8^\circ$ correspondant à des distances inter réticulaires respectives de $14,04$; $4,47$ et $3,85 \text{\AA}$ caractéristiques d'une montmorillonite (M) [81]. On note la présence de deux pics caractéristiques à la kaolinite (K) ($d=7,12 \text{\AA}$) $2\theta = 14,3^\circ$ et l'illite (I) à $2\theta = 10^\circ$ ($d=10,05 \text{\AA}$). Certains pics ont été identifiés et considérés comme impuretés dans notre bentonite, sont ceux du Quartz (Q) à $2\theta = 26^\circ$, de la calcite (C) à $2\theta = 31^\circ$ et de la dolomite (D) à $2\theta = 32,5^\circ$ [82].

On remarque la forte intensité du pic de la calcite par rapport aux autres pics, malgré la faible teneur en CaO, ceci témoigne sans doute de la forte cristallinité de la calcite.

II.2.3 Spectroscopie infrarouge FTIR

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes dans un matériau. Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques [79]. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IRTF permet d'examiner de faibles quantités de matériaux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit.

La spectroscopie infra rouge a été réalisée sur nos échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Agilent Cary 630 muni d'un détecteur MCT ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) avec une résolution de 8 cm^{-1} .

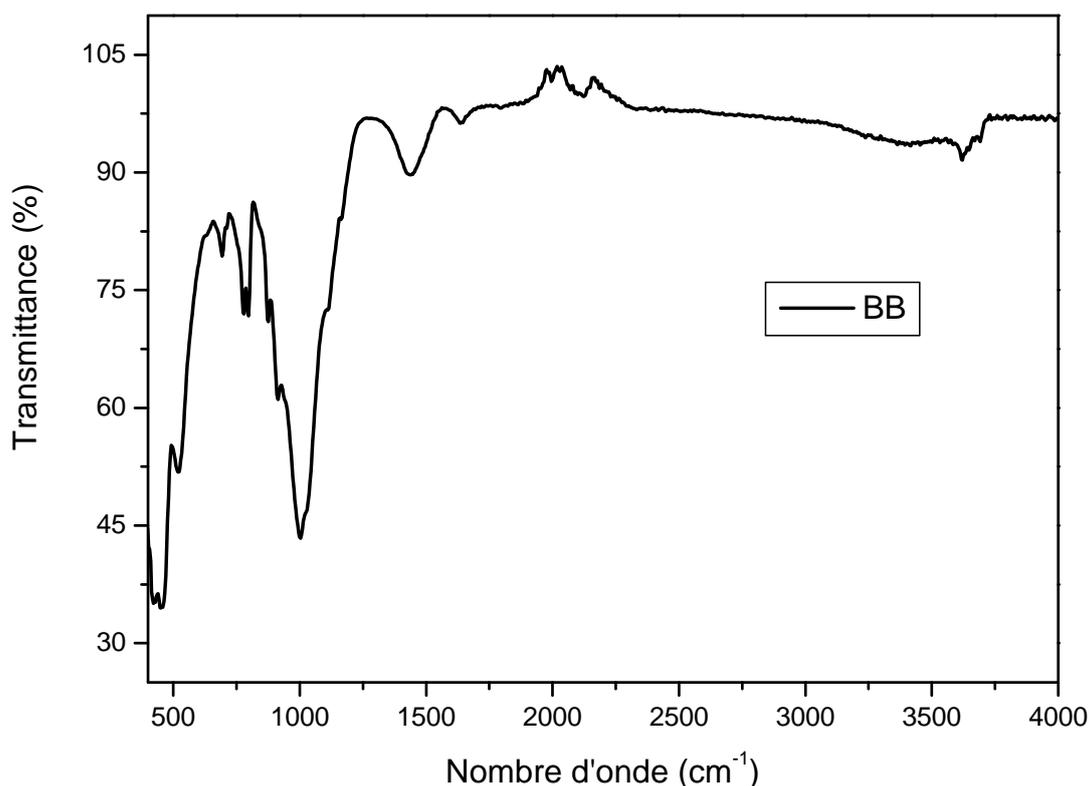


Figure II.2 Spectre IR de la Bentonite Brute.

Le spectre IR de la bentonite brute de Mostaganem présenté dans la figure II.2, enregistre plusieurs bandes d'absorbances parmi elles, la bande à 3630 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements OH de l'eau se trouvant entre les feuillets d'argile. Cette bande

est caractéristique des argiles de type 2:1. La bande de déformation à 1620 cm^{-1} sont caractéristiques à des vibrations de l'eau d'hydratation de la bentonite [83].

La bande située à 1430 cm^{-1} est relative à l'impureté de calcite [84]. Une bande située à 1020 cm^{-1} est relative à la vibration de valence de Si-O [85]. Le pic à 796 cm^{-1} indique la présence des vibrations amorphes silica/quartz [86]. Le spectre IR de la bentonite brute montre, en plus, la présence d'une bande à 460 cm^{-1} caractéristique de la silice amorphe et une bande vers 545 cm^{-1} caractéristique de la liaison Al-O-Si [87]. La bande vers 848 cm^{-1} , correspond à la présence de la couche octaédrique à (Al, Mg-OH) [88].

II.3 Purification d'argile

Pour bien caractériser une argile, il faut séparer la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$) des autres phases. La séparation de cette fraction a été faite suivant la méthode classique, basée sur le principe de sédimentation différentielle (loi de Stokes) de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés.

L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite. C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables, les limons et d'autres (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.) pour cela, il faut purifier et séparer les minéraux argileux de ces éléments. La purification de la bentonite brute a été réalisée selon la méthode décrite par M. Robert et D. Tessier [89]. Les différentes étapes sont :

➤ Sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières suspendues dans l'eau.

20 g d'argile sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante. Après 24 heures de décantation, la partie surnageant est filtrée puis séchée à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le produit obtenu est broyé au mortier.

➤ Décarbonatation

10 g d'argile en poudre est mélangé par l'acide chlorhydrique HCl 0,1N (V= 250 ml) pendant 4 heures. Lors de l'addition de l'acide on vérifie de telle sorte que le pH ne descend

pas au-dessus de 3,5 pour éviter l'attaque acide de l'argile. Après décantation, on siphonne le liquide et on lave avec de l'eau distillée.

Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates, les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux.

➤ **Destruction de la matière organique par H₂O₂**

On traite l'argile par l'eau oxygénée (10 g avec 250 ml d'H₂O₂ 10 volume), pendant une nuit, ensuite à l'étuve à 70 °C pendant 30 min, puis filtrée par centrifugation et lavée à l'eau distillée. L'argile est séchée à 80 °C.

II.3.1 Composition chimique

Les résultats obtenus de la composition chimique sont illustrés dans le tableau II.2.

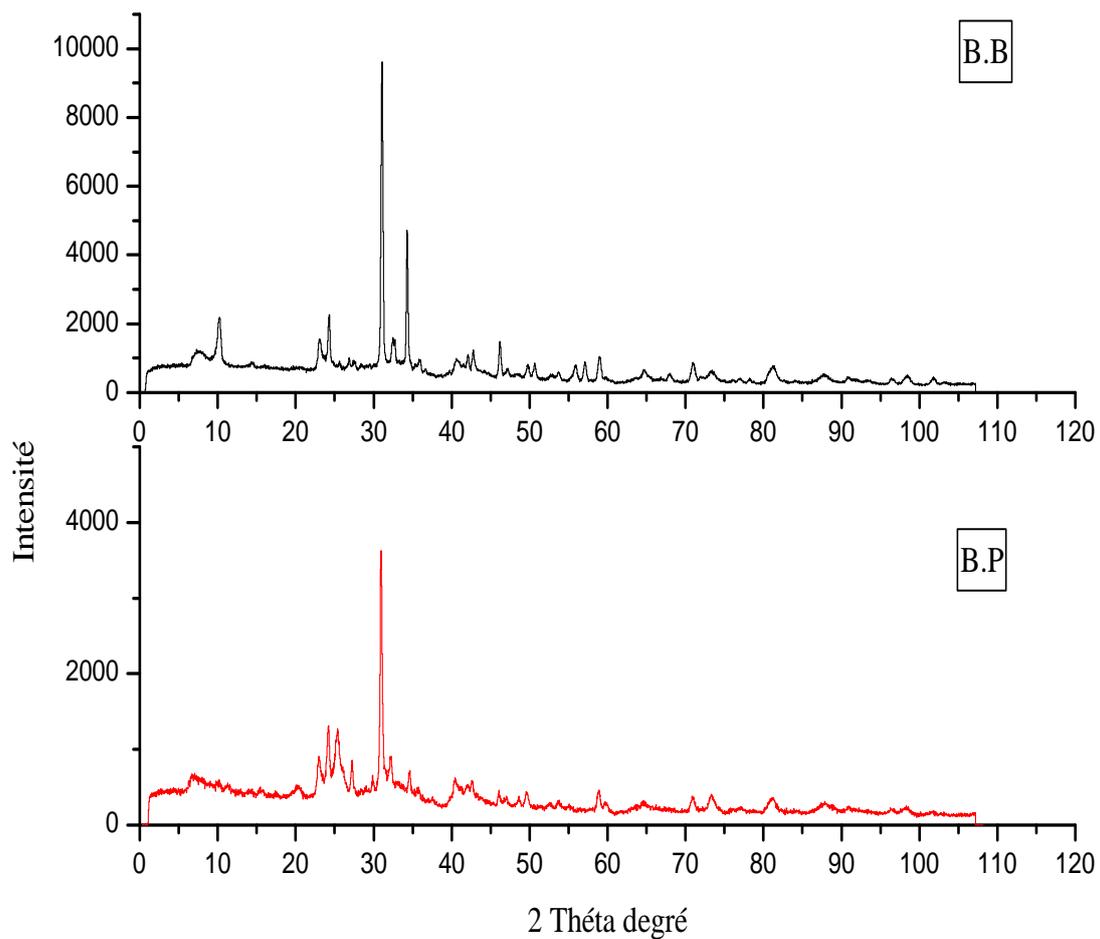
Tableau II.2 Composition chimique des échantillons (% en poids).

Elément	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO
Brute	64,22	11,62	4,88	9,33	3,47
Purifiée	42,96	8,37	3,49	23,38	2,01

D'après le tableau, la première des choses à constater, c'est la diminution remarquable des oxydes de SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ en contrepartie l'augmentation de la teneur de la chaux. Ceci s'explique par l'élimination de la silice libre par sédimentation. L'augmentation du pourcentage de CaO n'est pas réel mais est dû à la diminution des teneurs des autres constituants.

II.3.2 Diffraction Des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée sont présentés sur la figure suivante:



. **Figure II.3** Spectres DRX de la bentonite brute et purifiée

Les diffractogrammes des bentonites confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 24 \text{ \AA}$.
- Nous remarquons aussi une diminution de l'intensité de la calcite, presque de 60%. Donc les carbonates persistent mais une grande partie a été éliminée. On constate aussi presque la disparition de la dolomie

II.3.3 Spectroscopie infrarouge pour la bentonite purifiée

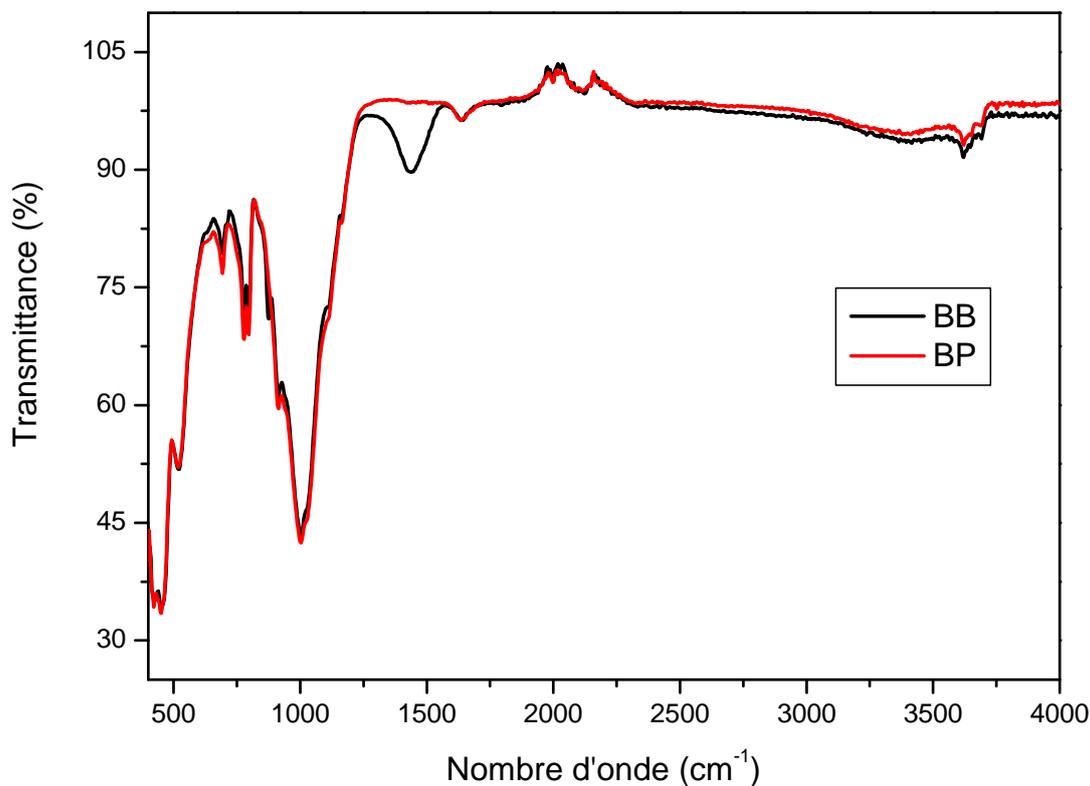


Figure II.4 Spectre infrarouge pour la bentonite brute et purifiée

Une analyse infrarouge a été effectuée à l'argile brute et purifiée. La comparaison des spectres présentés sur la figure II.4 montre une disparition de certaines bandes du spectre bentonite purifiée principalement la bande située à 1430 cm^{-1} caractéristique des carbonates. Cette comparaison laisse apparaître une augmentation de l'intensité du pic du spectre de la bentonite purifiée à cause de la disparition des impuretés [90].

II.3.4 Caractérisation morphologique (MEB)

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites des argiles. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JSM-6360. L'observation au MEB couplée à de l'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) montre que la bentonite purifiée.

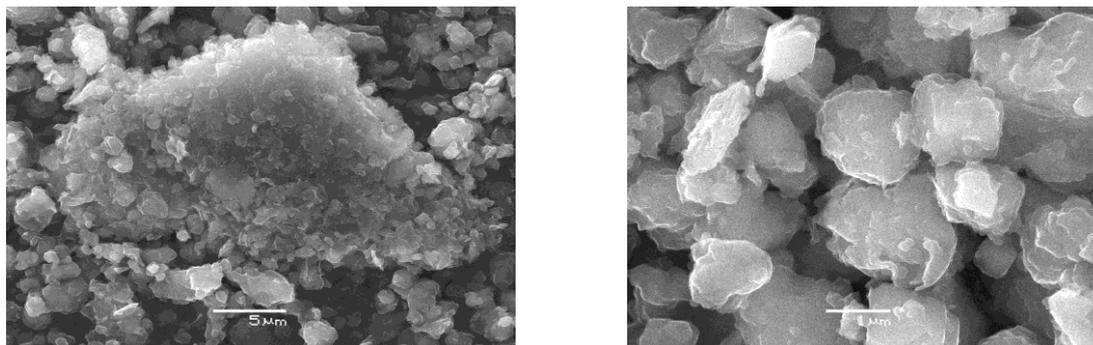


Figure II.5 Images MEB de la bentonite purifiée x3700 et x17000.

Les photographies représentent la morphologie de la bentonite purifiée à deux agrandissements une à 3700 et l'autre à 17000. Nous remarquons que la morphologie de la bentonite purifiée est sous forme de particules irrégulières et arrondies. Nous constatons aussi que ces particules sont entassées les unes sur les autres sous forme de feuillets.

II.3.5 Mesure du pH

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déterminer la nature de la surface de notre échantillon.

On mesure le pH d'une suspension 1g de matériau dispersé dans 100 ml d'eau distillée. Le résultat obtenu est le suivant :

Adsorbant	Bentonite Brute	Bentonite Purifiée
pH	9,08	7,25

On constate que notre matériaux en milieu aqueux a un comportement neutre et basique donc s'explique un pH supérieur à 7 favorise la production des ions carbonates, alors qu'un pH inférieur à 7 favorise les ions bicarbonates.

II.3.6 Surface Spécifique (BET)

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et minéraux par rétention, d'où l'importance de connaître sa porosité. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique, parmi elles, il y a celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). L'appareil Quanta Chrome nous a permis d'accéder directement à cette mesure par adsorption d'azote.

Après purification, la mesure de la surface spécifique de la bentonite par la méthode BET a donné une valeur de **59,02** m²/g.

Cette valeur est plus grande si on compare avec les résultats d'autres chercheurs. M. Ferhat et al, a une surface égale à $11,23 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la bentonite sodique de Tizi-Ouzou (Algérie) [91], tandis que, celle de T. Yang et al [92] est estimée à $43 \text{ m}^2/\text{g}$, comme celle d'Anirudhan et M. Ramachandran [93], pour la bentonite purifiée (Inde) est mesurée à $36,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

II.3.7 Détermination du point de charge nulle (PCN)

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al. [94] et Sontheimer et al. [95] pour déterminer le PZC de la bentonite.

Cette méthode consiste à ajuster le pH d'une suspension argileuse à différentes valeurs de pH.

Lorsque le pH de la solution de KNO_3 (0,01 M) est fixé, on y additionne 0,1g du solide. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté. La figure II.6, montre l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC de notre matériau.

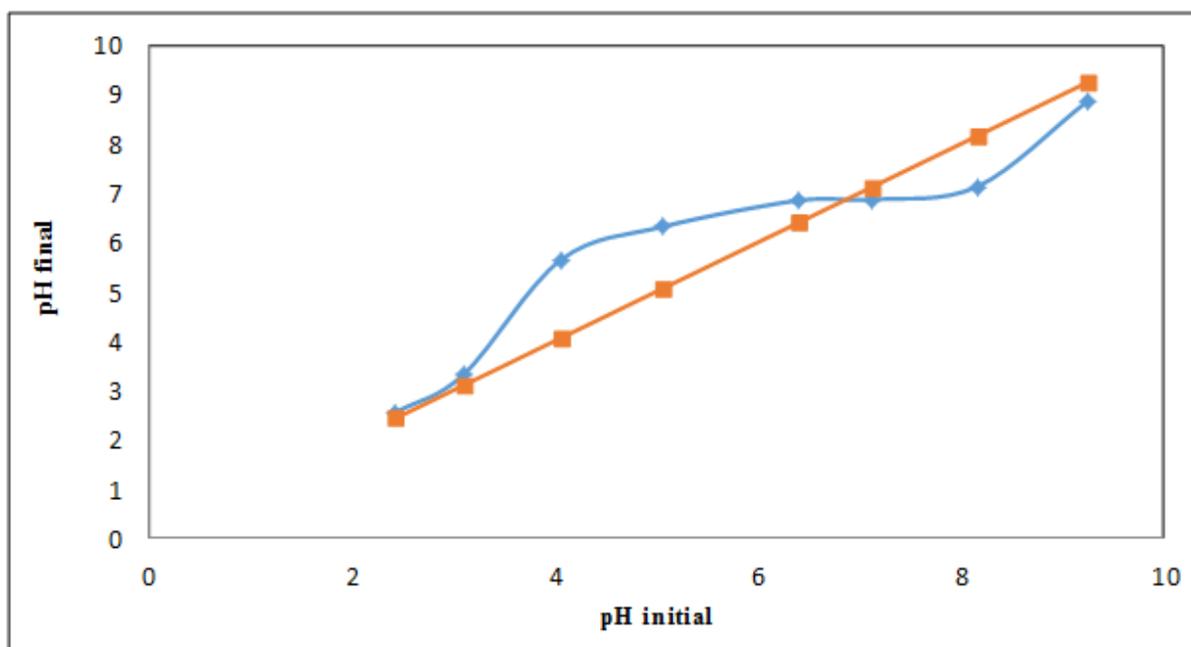


Figure II.6 Détermination de PZC de la bentonite purifiée.

Le PZC noté est à $\text{pH} = 6,8$ pour la bentonite purifiée. Ainsi le pH supérieur au PZC la surface du solide est chargée négativement, dans le cas contraire la surface est chargée positivement.

L'étude réalisée par M. Ferhat et al [91] sur La bentonite sodique de Tizi-Ouzou (Algérie) le PZC trouvé est égale à 6,4. Selon B.Hu et al [96] d'une argile (Sericite) de China, son PZC est 3,86.

II.3.8 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

On définit la Capacité d'Echange Cationique (CEC) comme étant le nombre de cations monovalents capables de substituer les cations de 100 g d'argile (C.E.C. en meqg /100 g d'argile).

◆ Méthode de mesure

Une masse d'un gramme d'argile (1g) est dispersée dans 100 mL d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 mL de solution une fois molaire de BaCl₂ est ajouté à la suspension en ajustant le pH à 7,25. Répéter cette opération deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60 °C et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5 g d'argile traitée dispersée dans 50 mL d'eau distillée, sous agitation pendant 4 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M. Attendre un moment entre chaque addition (1mL) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe (figure II.8) conductance en fonction du volume de la solution titrante. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suit :

$$\text{CEC} = 2 \text{ C. (V/m). } 100 \quad \text{(II.1)}$$

Avec:

C : concentration initiale exprimée en normalité = 0,02 M.

V : volume de solution (mL).

m : masse d'échantillon en (g).

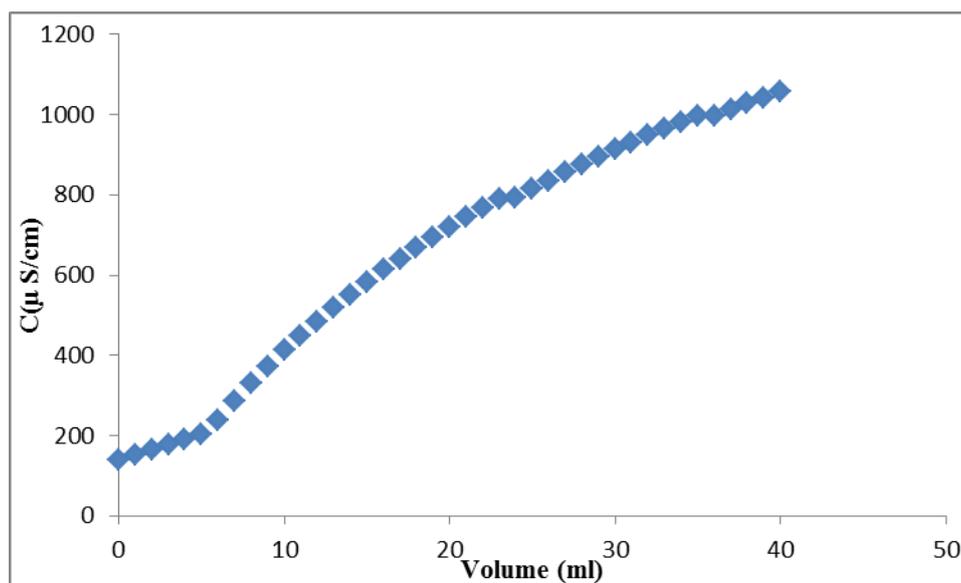


Figure II.7 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de la bentonite purifiée.

La capacité d'échange cationique (CEC) est une propriété importante des argiles. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [97, 98]. Le résultat obtenu sur notre bentonite purifiée donne la valeur de 48 méq/100 g.

II.4 Activation de l'argile

Les modifications chimiques les plus courantes des minéraux argileux ont été utilisées à des fins industrielles. Les argiles s'activent par l'acide, cela consiste en la réaction de minéraux argileux avec une solution d'acide minéral, habituellement HCl ou H₂SO₄. Le but principal est d'obtenir un matériau partiellement dissous ayant une surface spécifique accrue, une porosité importante et une acidité de surface appréciable [99].

II.4.1 Activation par HCl

L'activation chimique entraîne une amélioration de pouvoir adsorbant, grâce à la libération des sites actifs et à la création des sites acides [99].

Nous avons mis en contact nos échantillons avec des solutions d'acide chlorhydrique de volume égal à 100 ml à différentes concentrations (0,1N, 1N, et 6N). La température a été fixée à 70 °C et le temps de contact a été réglé pour 4 et 24 heures.

Le tableau II.3 résume les pertes de masse due à l'attaque acide de la bentonite, sachant que la masse initiale de la bentonite été de 5 g.

Tableau II.3 Activation chimique de la bentonite purifiée.

Volume de HCl	Temps (h)	La perte de masse (g)
0,1N	4	0,6
	24	0,3
1N	4	1
	24	1,1
6N	4	1,8
	24	1,3

On constate que la perte de masse augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de l'acide, elle atteint une valeur de 1,8 g pour l'échantillon de 6N. On remarque aussi que la réaction d'attaque est plus intense dans les premières heures de contact qui se ralentisse au bout de 24 h.

II.4.1.1 Diffraction Des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la bentonite purifiée et activée sont présentés sur la figure suivante :

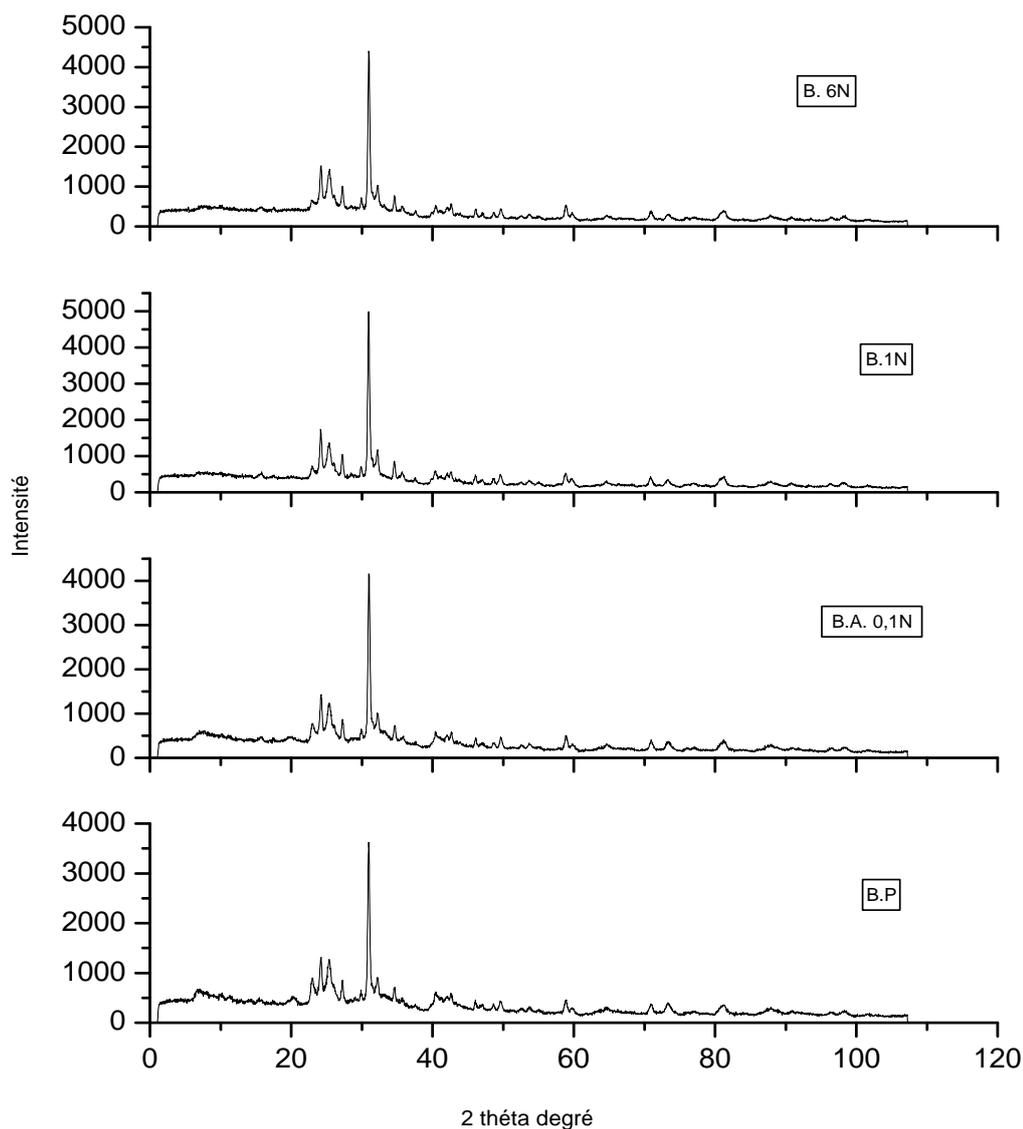


Figure II.8 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.

- On note qu'il n'y a pas de différence entre les spectres de BP et de BA0,1. Une concentration de 0,1N semble faible pour apporter des modifications notables au niveau de la structure de la bentonite. Ce qui peut se passer, c'est un échange cationique en substituant les cations d'origine espace inter foliaire par des protons H^+ .
- Contrairement à l'échantillon traité à 0,1N, les échantillons de 1N et 6N ont subi un changement structural important selon les diffractogrammes, d'où on remarque pratiquement la disparition de pic de la montmorillonite ainsi que ceux de la kaolinite et d'illite. Donc à partir d'une concentration une fois normale de HCl, les minéraux argileux

de la bentonite sont affectés directement par destruction de leurs feuillets élémentaires [100].

II.4.1.2 Spectroscopie IR de la bentonite activée par HCl

Les principales bandes d'absorption IR de la bentonite purifiée et activée par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (0,1N ; 1N et 6N), sont représentées sur la figure II.9.

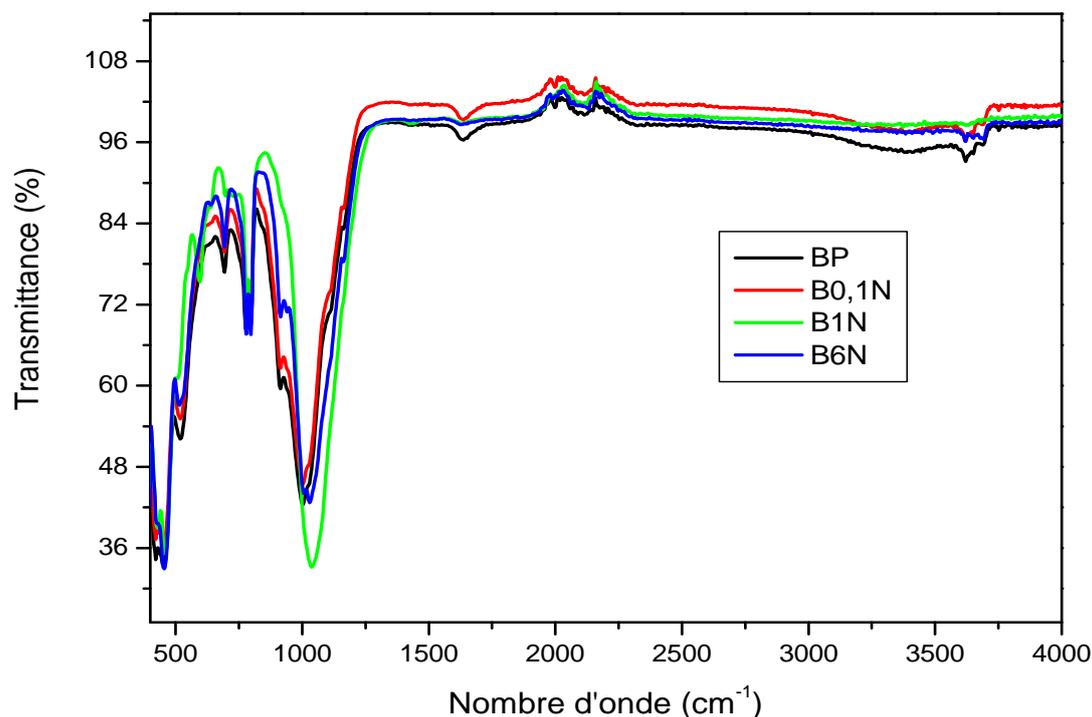


Figure II.9 Spectre infrarouge de la bentonite purifiée et activée.

Après l'activation de la bentonite par acide chlorhydrique :

- ✚ On remarque une augmentation dans le pic à 1030 cm^{-1} à cause de la formation de réseaux tridimensionnels d'unités amorphes Si-O-Si.
- ✚ La même position est observée pour les bandes à 3620 et 1630 cm^{-1} , qui ont attribué à l'étirement et à la les vibrations de flexion des groupes OH pour les molécules d'eau absorbées à la surface de la bentonite. Ceci est dû à l'élimination des cations octaédriques, qui entraîne la perte d'eau et de groupes hydroxyles.

- ✚ Deux vibrations de flexion des groupes hydroxyles associés à ces cations 915 cm^{-1} (AlAlOH), 830 cm^{-1} (AlMgOH) confirment la substitution dans la couche octaédrique [101].

II.4.1.3 Caractérisation morphologique (MEB)

Les résultats d'analyses en microscope électronique à balayage des échantillons BA1N et BA6N, sont indiqués respectivement sur les figures II.10 et II.11.

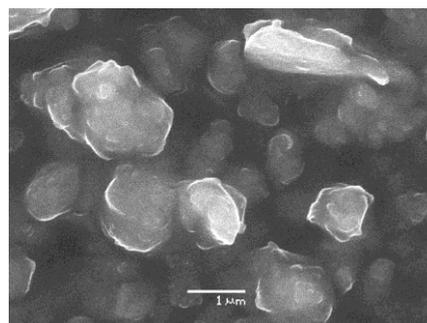
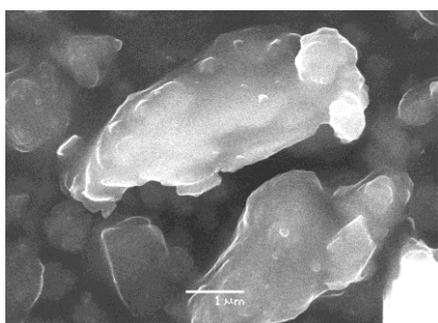


Figure II.10 Images MEB de la bentonite activée 1N, agrandissement x17000.

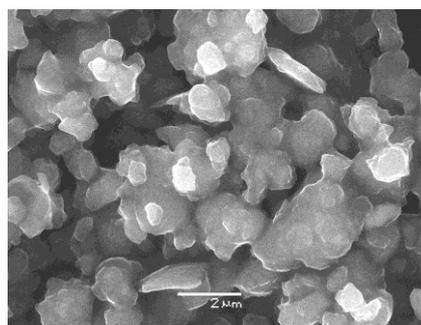
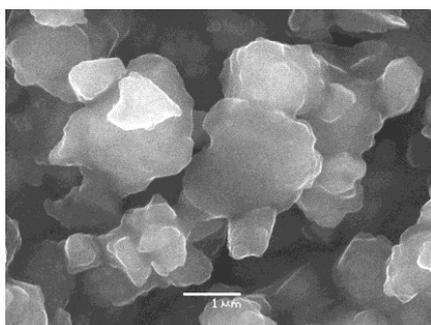


Figure II.11 Images MEB de la bentonite activée 6N, agrandissement x17000 et x9500.

Il peut être clairement observé que la bentonite activée à 1N et 6N semble énormément altérer par l'attaque acide, d'où la perte de forme de feuillet, concernant la morphologie des particules.

II.4.1.4 Mesure du pH

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour connaître la nature de la surface de notre échantillon.

On mesure le pH d'une suspension 1g de matériau dispersé dans 100 ml d'eau distillée. Le résultat obtenu est le suivant : la valeur de pH égale à **5,2** pour la bentonite activée (BA1N).

II.4.1.5 Surface spécifique

La surface spécifique déterminée par la méthode de BET est de 82,22 et 80,55 m²/g sont respectivement pour la bentonite BA1N et BA6N. On remarque que la surface spécifique est presque identique pour les deux bentonites activées, mais elle est largement supérieure à celle de la bentonite purifiée (59,02 m²/g).

En comparant la valeur de S_{BET} de notre bentonite activée par rapport à d'autres bentonites citées dans la littérature (tableau II.4) elle est parmi les plus importantes.

Tableau II.4 Les résultats de la surface spécifique (BET) dans la recherche.

Argile	Concentration de HCl (M)	Temps d'activation	S_{BET} (m ² /g)	Réf
Bentonite (Turkey)	2	24 h	58,8	[102]
Montmorillonite (Mongolia)	2	1h	54,2	[79]
		2h	67,7	
		6h	89,1	
Bentonite (Australia)	0,5	1 h	75,5	[103]
Montmorillonite (Russia)	0,125	7j	69,0	[104]
	0,25		73,0	
	0,5		70,0	
Bentonite (Algérie)	1N	4h	82,22	notre échantillon
Bentonite (Algérie)	6N	4 h	80,55	notre échantillon

II.4.1.6 Détermination du PCN

Les résultats montrent que le point de charge nulle pour les trois argiles BA0,1N, BA1N et BA6N sont respectivement 4,68 ; 4,33 et 3,86. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure II.12. On remarque que plus le degré d'acidité augmente plus le PZC diminue, c'est-à-dire que le domaine de pH où la charge électrique de la surface du solide est négative s'élargie.

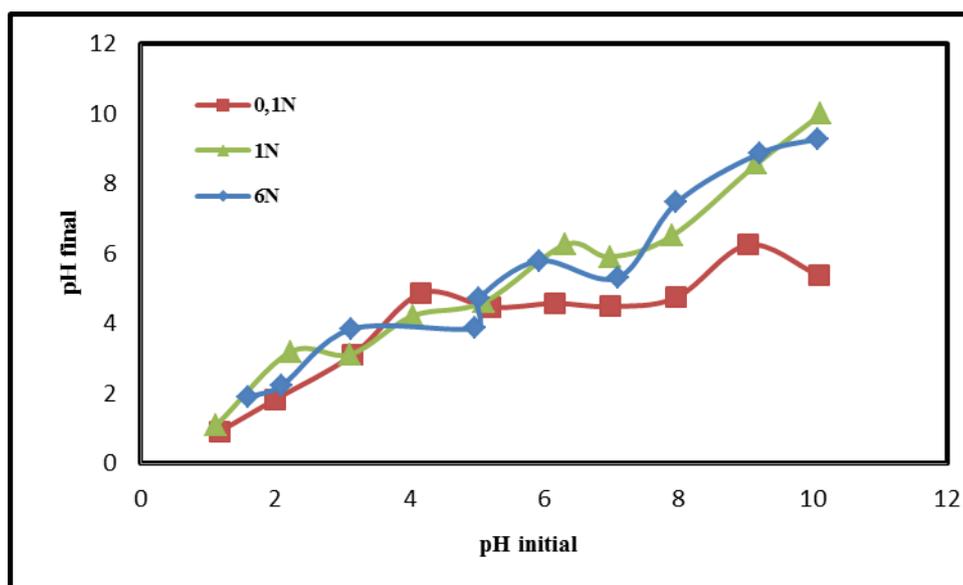


Figure II.12 Détermination de PCN de la bentonite activée par HCl.

II.4.1.7 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) des argiles correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations. Elle s'exprime en moles par kg ou en milliéquivalents par 100g de produit. Les capacités d'échange cationiques de la bentonite activée sont présentées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 Les valeurs de la Capacité d'Echange Cationique.

Adsorbant	CEC (meqg/100g)
Bentonite purifiée	48
Bentonite activée (0,1 N)	59,36
Bentonite activée (1N)	77,44

On constate que la valeur de la capacité d'échange cationique augmente en fonction du traitement chimique, elle obtient sa valeur maximale à 77,44 meq/100g pour la bentonite activée à 1N. On conclue, en général que les propriétés physico-chimiques de la bentonite naturelle sont améliorées après avoir subi une attaque par acide chlorhydrique à forte concentration. D'autre part, certains auteurs ont montré que la valeur de la capacité d'échange cationique de la bentonite (Turquie) augmente est égale à 97 meq/100g après

l'activation par acide chlorhydrique à 5N selon H. Koyuncu et al [105]. Une autre étude montre que la bentonite (Tunisie) traitée avec HCl à 0,5M a une CEC égale à 59,6 meq/100g selon S. Arfaoui et al [106].

II.4.2 Activation de la bentonite par H_2SO_4

La seconde activation chimique de la bentonite purifiée est sa réaction avec un autre acide minérale fort qui est l'acide sulfurique considéré comme un diacide. Dans cette partie, Nous avons utilisés une autre argile type illite celle de Zahana (Mascara) à fin de comparer le comportement des deux argiles vis à vis l'attaque chimique.

- Protocole

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on introduit 5 g du solide et 100 ml de solution d'acide sulfurique à différentes concentrations (1 ; 3 ; et 6N). Après quatre (04) heures de contact à 70°C l'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à test négatif au SO_4^{2-} . L'argile activée obtenue est par la suite séchée dans une étuve à 60°C pendant 24h [107].

II.4.2.1 Composition chimique

La composition chimique a été faite sur l'argile de Zahana (AZ) purifiée et activée par l'acide sulfurique à 1N. Le choix de cette concentration car la meilleure activation s'est manifestée à cette concentration.

Tableau II.6 Analyse chimique d'argile de Zahana purifiée et activée par H_2SO_4 à 1N.

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	(P.F)
Purifiée	27,52	6,76	3,15	29,84	1,72	0,40	1,98	0,39	23,26
Activée	30,11	7,34	3,61	25,49	1,66	6,03	1,86	0,48	18,20

L'analyse FRX a été réalisée pour déterminer les compositions chimiques de l'argile avant et après le traitement acide. Le tableau II.6, montre que L'argile de Zahana contient du SiO₂, Al₂O₃, CaO, et du Fe₂O₃ en grandes quantités, alors que les autres oxydes, tels que MgO, Na₂O, SO₃ et TiO₂, sont présents en quantités infimes.

Il a été observé que la composition chimique de l'argile purifiée était faiblement modifiée par le traitement acide. Ce traitement a entraîné une augmentation de la quantité de SiO₂ dans l'échantillon activé au détriment de l'oxyde de calcium. On note aussi l'augmentation de la teneur du trioxyde de soufre SO₃ du probablement à la réaction de AZ avec l'acide sulfurique.

II.4.2.2 Diffraction des rayons X

Les figures II.13 et II.14 mettent en évidence les phases cristallines existantes dans les échantillons de la bentonite activée par H_2SO_4 et ceux de l'argile de Zahana.

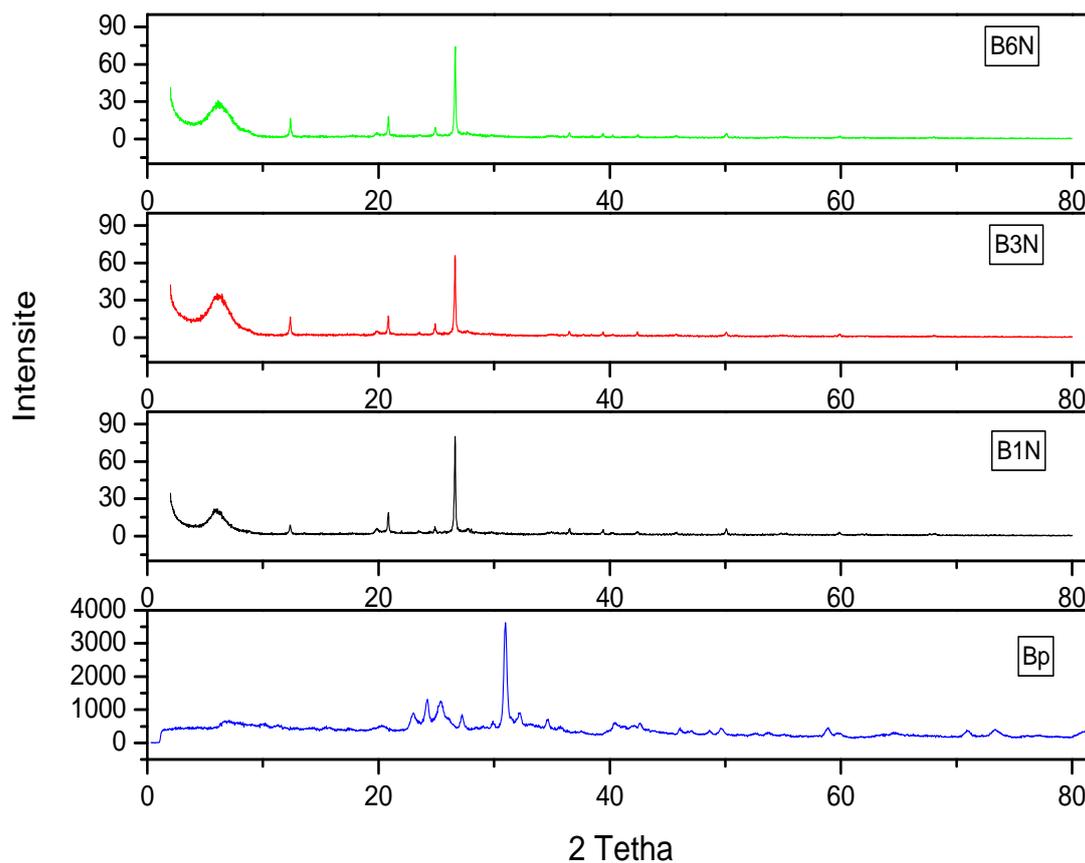


Figure II.13 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.

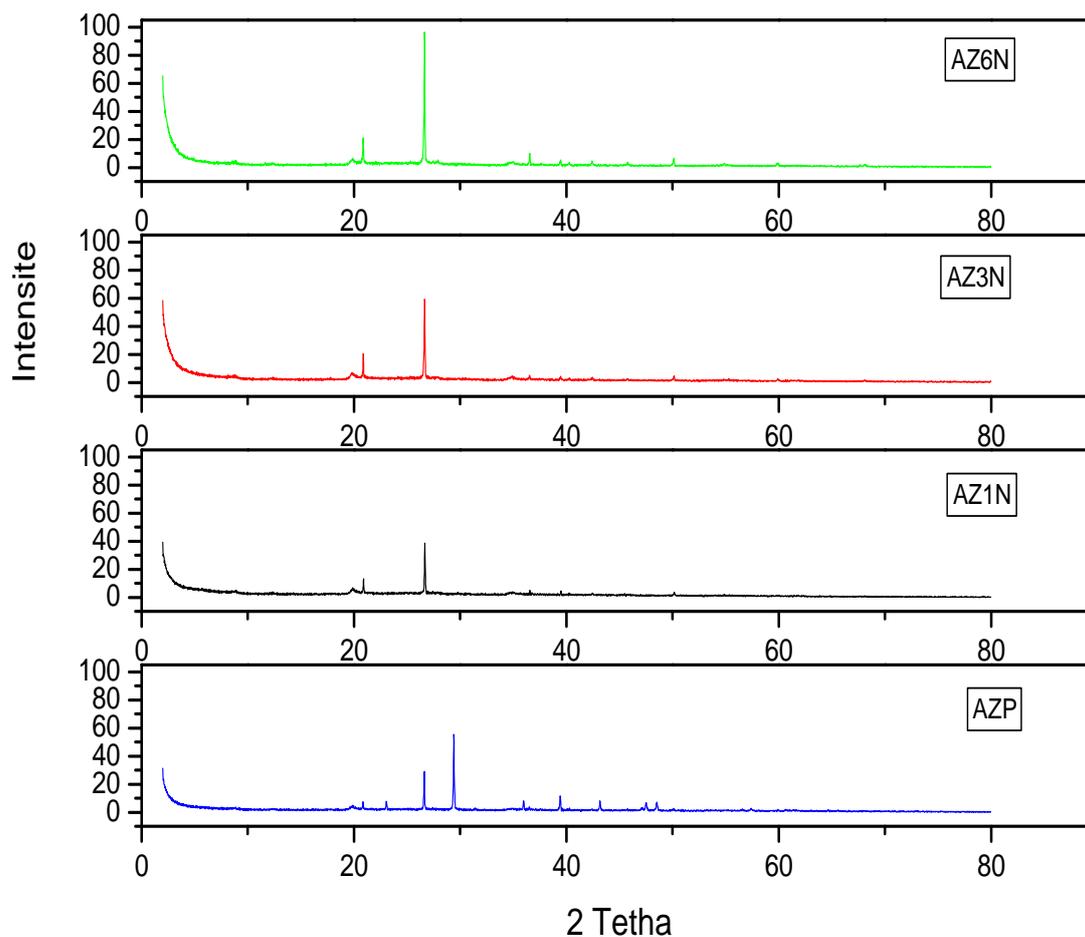


Figure II.14 Spectres DRX d'argile de Zahana purifiée et activée.

- D'après les figures (II.13, II.14) on note que le réel changement significatif dans la cristallinité de pic principal d_{001} à partir de la concentration 1N [108].
- On remarque que pour l'argile de zahana acidifiée montre la disparition totale des impuretés correspond le pic 29\AA (Calcite).
- Pour l'argile de Zahana les concentrations d'acide utilisées ont contribué à attaquer partiellement la structure de l'argile en dissolvant les feuilles octaédriques.

II.4.2.3 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des échantillons de la bentonite et de l'argile de Zahana sont regroupés dans les figures II.15 et II.16.

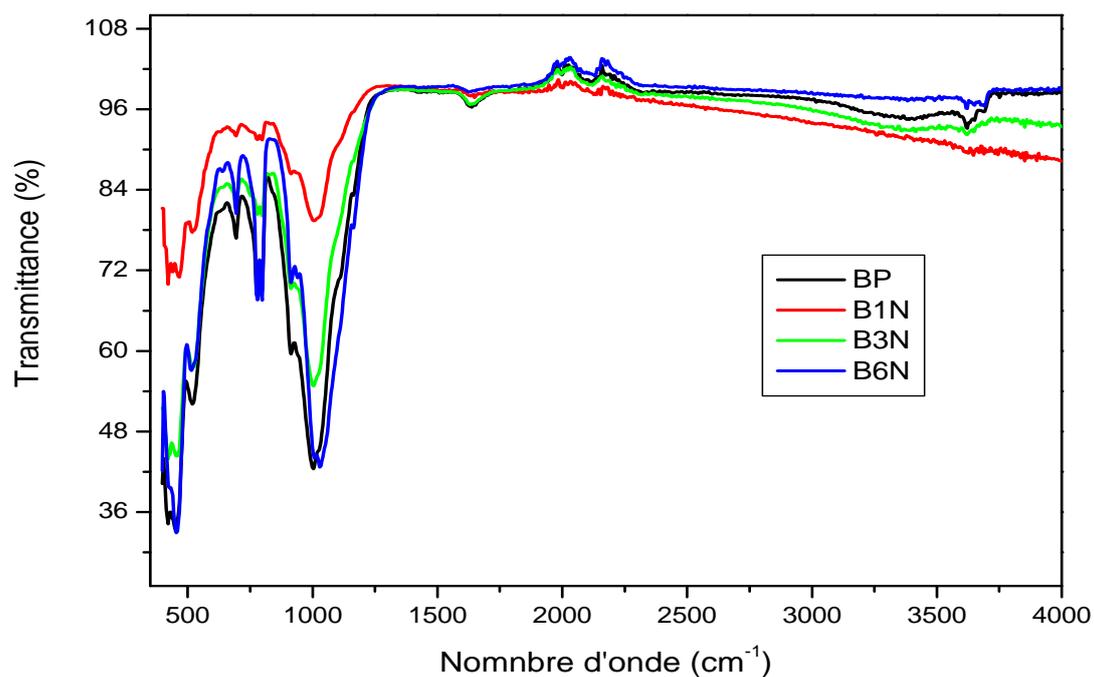


Figure II.15 Spectre infrarouge pour la bentonite purifiée et activée.

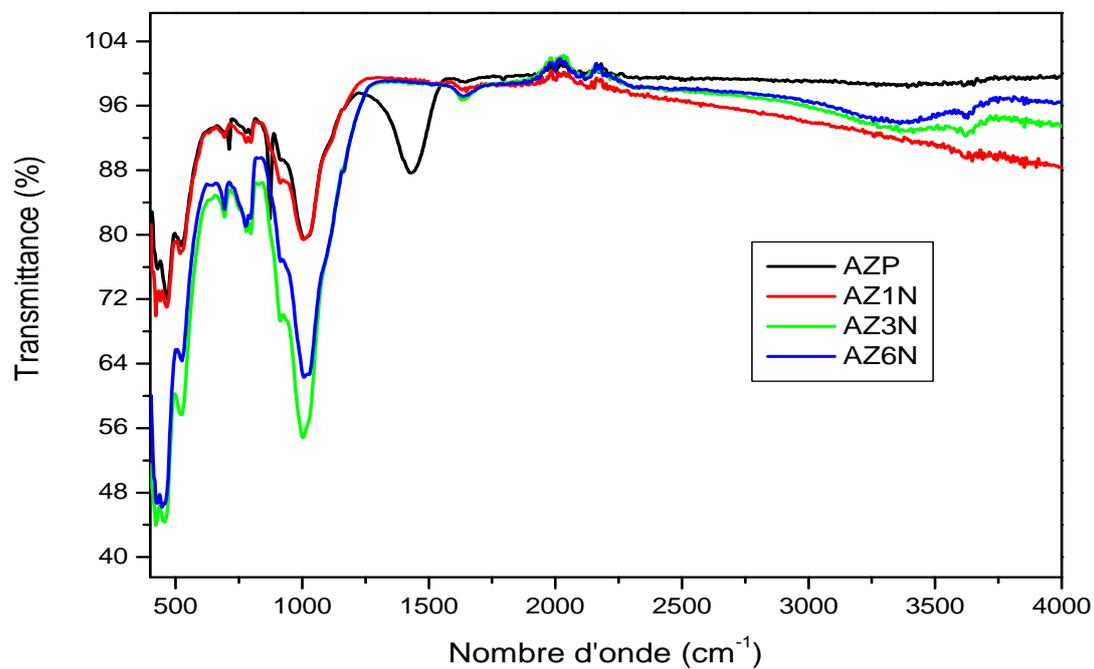


Figure II.16 Spectre infrarouge pour l'argile de zahana purifiée et activée.

- ◆ D'après la figure II.16 on note qu'après l'attaque acide, La bande d'étirement du Si-O (1020 cm^{-1}) pour le BA se trouve à la même position que celle du BP, mais son intensité diminue. Cette diminution est évidente dans l'échantillon traité avec H_2SO_4 [109].
- ◆ D'après les résultats des spectres Infrarouge des argiles de zahna (AZP;AZ1N ; AZ3N et AZ6N) on observe la disparition de pic d'absorption après activation chimique telque 1430 cm^{-1} (Calcite).
- ◆ Les résultats précédent d'IR montrent également que l'activation de l'acide a provoqué des changements structuraux dans l'argile traitée.

II.4.2.4 Calcul de la surface spécifique

1. Méthode du bleu de méthylène

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption (modèle de Langmuir).

Pour la détermination de surface des méso-pores disponibles au bleu de méthylène en (m^2/g), on utilise l'équation de modèle de Langmuir sous la forme linéaire:

$$\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{1}{b} \times C_{eq} \quad (\text{II.1})$$

La connaissance de b conduit à la détermination de la surface S_{BM} suivant la relation:

$$S_{BM} = b \times s \times \dot{A} \quad (\text{II.2})$$

D'où :

b : capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en mg/g de soluté

$\dot{A} = 6,023 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro)

$S = 130\text{ \AA}^2$ aire occupée par une molécule du bleu de méthylène

$b = 120,482\text{ mg/g}$ après adsorption

$M_m = 319,86 \text{ g/mol}$ masse molaire du Bleu de Méthylène

Donc la relation à laquelle on détermine la surface spécifique de notre adsorbant activé, sera écrite sur la forme suivante :

$$S_{BM} = \frac{120,48 \cdot 10^{-3} \left(\frac{g}{g}\right) \times 130 \cdot 10^{-20} (m^2) \times 6,023 \cdot 10^{23} (mol^{-1})}{319,86(g \cdot mol^{-1})}$$

Les résultats des mesures de la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène et par la méthode de BET sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 Les valeurs de surface spécifique par deux méthodes.

	BA1N	BA3N	BA6N	AZ1N	AZ3N	AZ6N
S_{BM} (m²/g)	294,93	291,41	309,86	470,75	294,92	470,75
S_{BET} (m²/g)	80,08	77,06	81,93	-	185	-

D'après le tableau au-dessus les surfaces spécifiques S_{BET} , des bentonites activées par l'acide sulfurique sont presque identiques à environ $80 \text{ m}^2/\text{g}$, qui est supérieure à celle de la bentonite purifiée ($59 \text{ m}^2/\text{g}$). Cela signifie que l'attaque acide a renforcé la surface spécifique de la bentonite et a créé une microporosité. La valeur moyenne de la S_{BM} ($292 \text{ m}^2/\text{g}$) de la bentonite activée prouve l'existence d'une mésoporosité à la surface des échantillons.

On note que pour l'argile de Zahana une valeur maximale de la S_{BET} ($185 \text{ m}^2/\text{g}$) et pour S_{BM} est estimé par ($470 \text{ m}^2/\text{g}$), cette élévation de la surface spécifique à cause de la surface des micropores est augmentée. Donc on peut conclure que les deux argiles activées présentent une mésoporosité importante.

Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs chercheurs pour K.G. Bhattacharyya et S. S.Gupta, ont trouvé une valeur de $52,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la montmorillonite (Colombie), tandis que, W.Tien Tsai et al ont estimé cette valeur de $61,81 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la montmorillonite (Taïwan), Rachid Issaadi et al et donne sa valeur $95 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la bentonite (Algérie) [110-112].

II.4.2.5 Détermination du PCN

Suivant la procédure décrite précédemment, les pH_{PZC} trouvés égalent à 4,53 ; 4,00 et 3,12 respectivement pour BA1N, BA3N et BA6N. Nos résultats s'approchent à ceux trouvés par R. Pawar et al. [113] et J. Korah et al [114].

On constate aussi que ces valeurs de PZC de la bentonite activée avec l'acide sulfurique ne diffèrent pas beaucoup de ceux de la bentonite activée par HCl.

On remarque que l'argile de Zahana présente un PZC égale à 8,09 d'où pour tous pH inférieur à cette valeur la charge électrique de la surface de l'argile est positive ce qui représente une gamme assez importante. Par contre les valeurs de PZC diminuent fortement avec l'augmentation de la concentration de l'acide d'attaque, en atteignant des valeurs de 5,5 ; 4,83 et 3,57 sont respectivement AZ1N ; AZ3N et AZ6N.

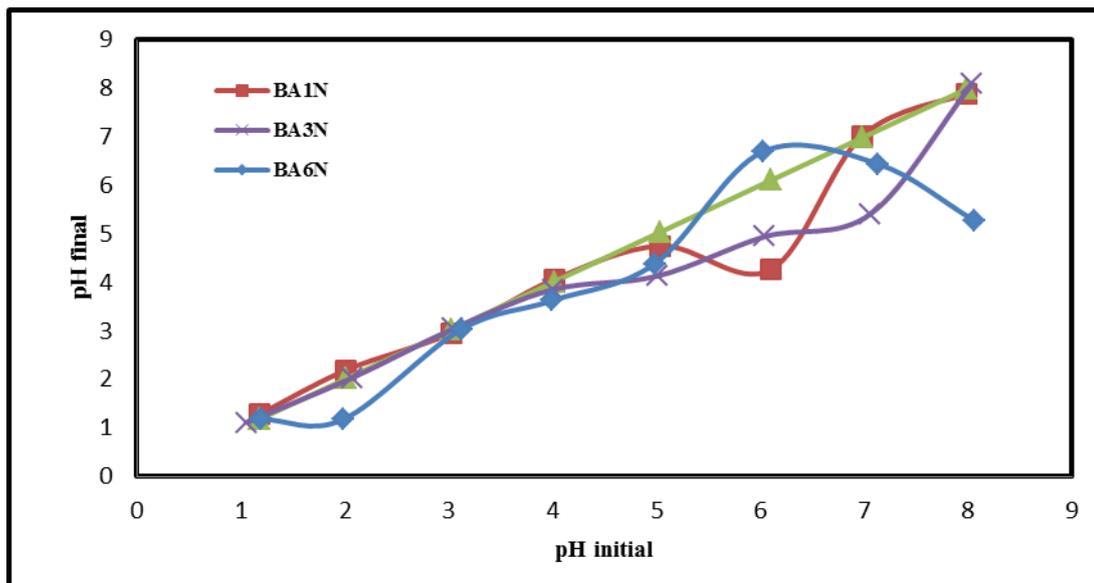


Figure II.17 Détermination de PCN de la bentonite activée.

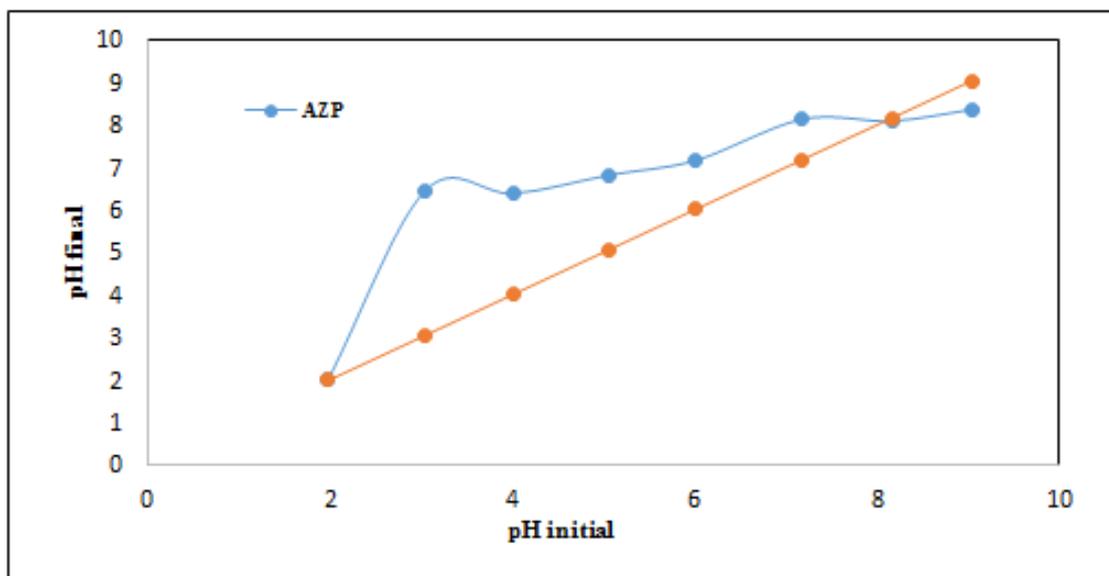


Figure II.18 Détermination de PCN d'argile de Zahana purifiée.

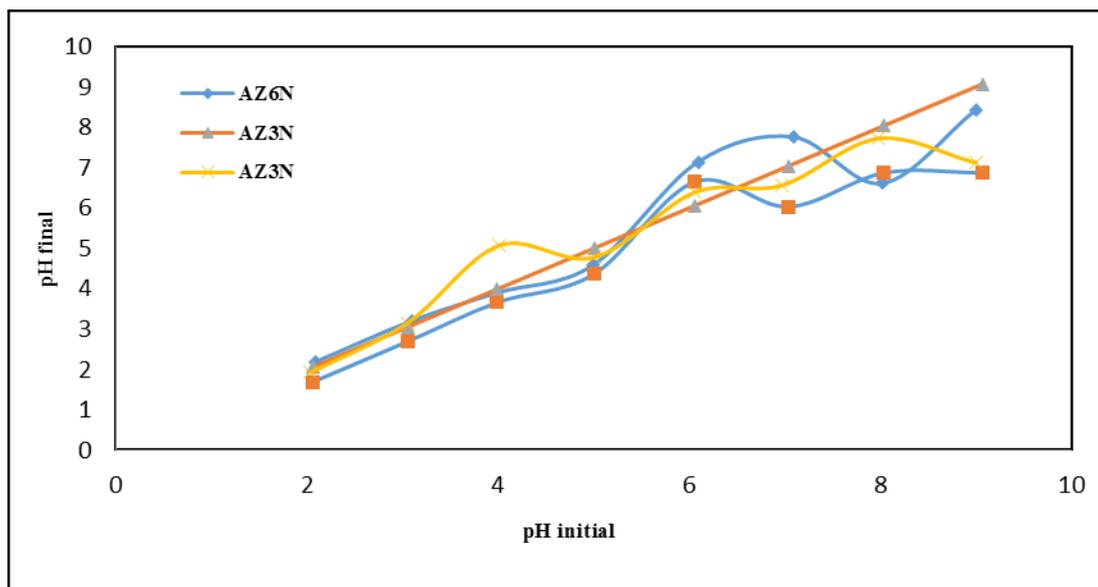


Figure II.19 Détermination de PCN d'argile de Zahana activée.

II.4.2.6 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Pour notre étude expérimentale, l'examen des différents résultats de la CEC montre qu'il y a une variation significative de la CEC des bentonites activées et les argiles de Zahana après traitements. On observe un accroissement de la CEC de la montmorillonite après traitement acide. Cet accroissement est dû au remplacement partiel des cations échangeables par les ions H^+ . Par contre, le traitement par un acide modifie un peu la CEC des illites.

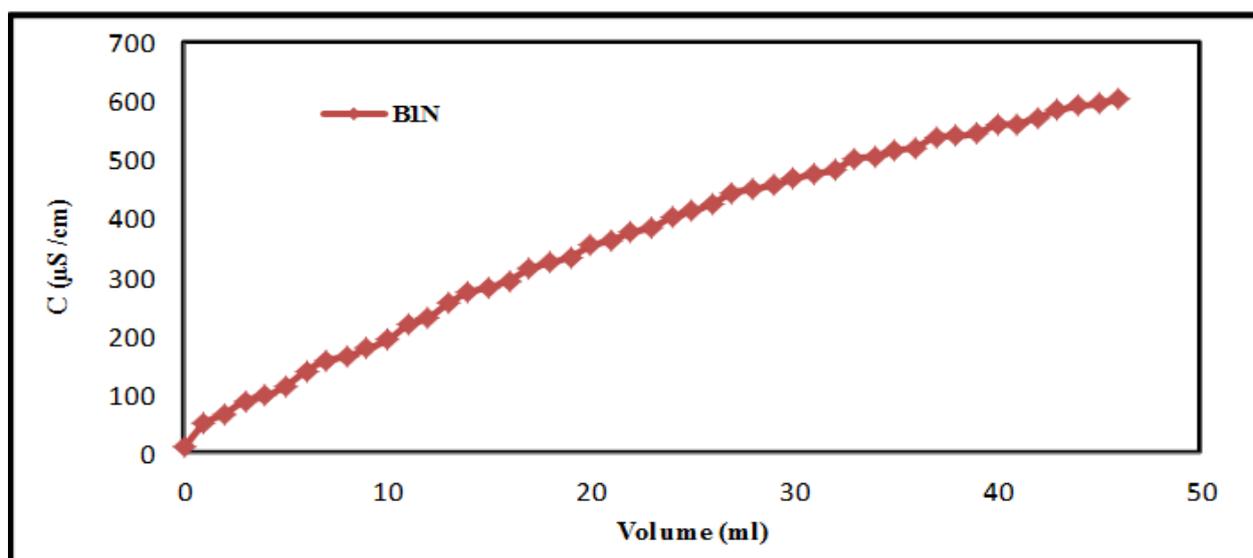


Figure II.20 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium de la bentonite activée.

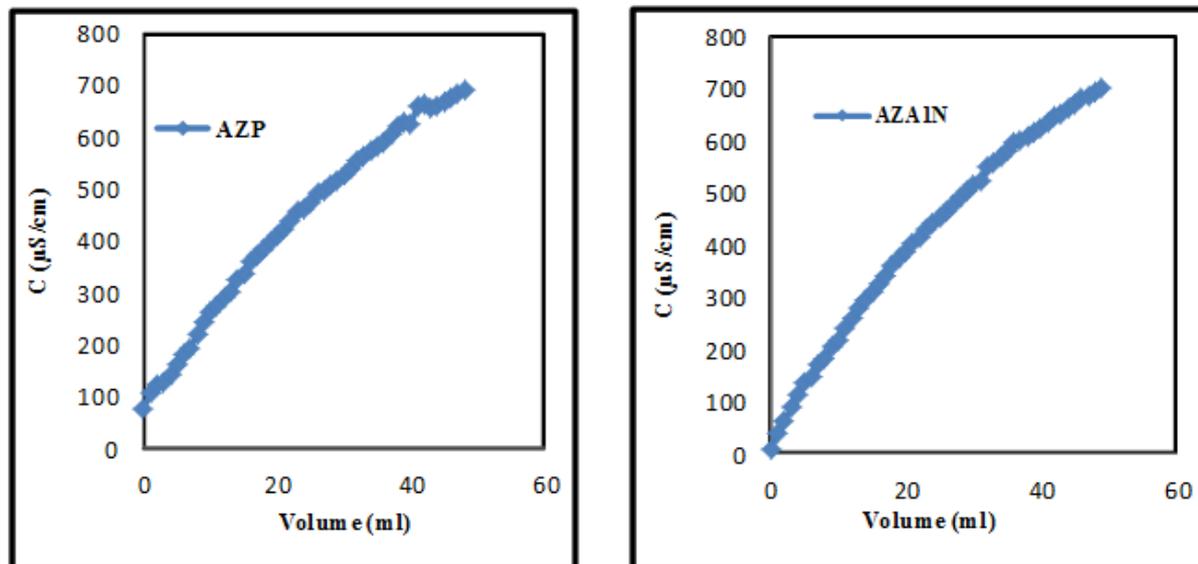


Figure II.21 L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium l'argile de Zahana purifiée et activée.

D'après les graphes de la capacité d'échange cationique (CEC) on trouve que la valeur de la bentonite activée par H_2SO_4 est égale à 96 meq/100g et pour l'argile de zahana purifiée est 40 meq/100g et la valeur de cette dernière (AZ1N) sera après l'activation une fois normale est 88 meq/100g.

Concernant le CEC de la bentonite activée par H_2SO_4 , on a trouvé des résultats similaires par exemple de la bentonite (Allemagne) à 60 meq/100g [115], et pour la bentonite (Inde) ou ils ont trouvés une valeur de CEC à 66 meq/100g [116]. Une étude a été faite par M.G.Nguemtchouin a révélé que le CEC de montmorillonite (Cameroun) étaient environ 56,80 meq/100g [117].

II.4.3 Combinaison de deux traitements

Toujours à la recherche d'amélioration des propriétés physico-chimiques de la bentonite à cette fin nous avons songé de combiner deux traitements en semble c-à-d l'activation chimique de la bentonite suivie d'un traitement thermique [118].

L'activation combinée acide et thermique de la bentonite a été réalisée selon une procédure en deux étapes : d'abord la bentonite est activée par H_2SO_4 à concentration de 1N, puis la bentonite acidifiée est soumise à une activation thermique à deux températures fixes 100 et 200°C pendant 30 minutes dans un four [103]. Les adsorbants obtenus sont désignés par

BA100, BA200, AZ100, AZ200. Les résultats de caractérisation des ces solides issus des deux traitements sont mentionnés comme suit.

II.4.3.1 Diffraction des rayons X

Les figures II.23 et II.24 montrent les diffractogrammes des argiles traitée à 100 et 200 °C.

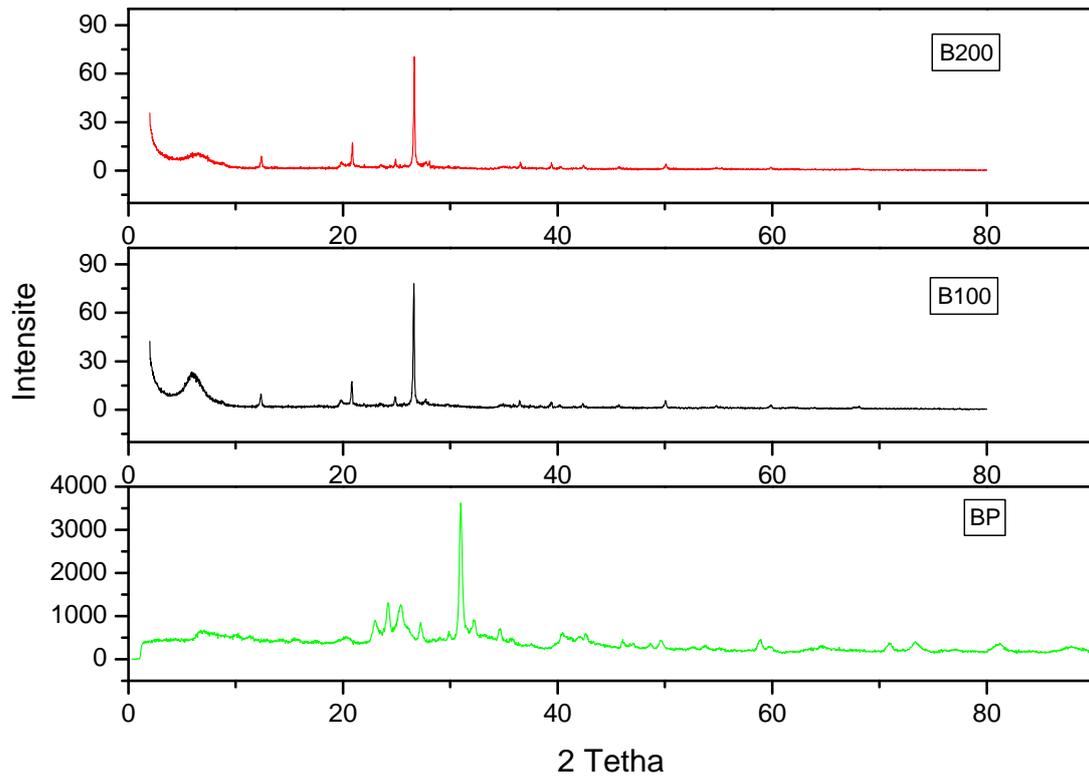


Figure II.22 Spectres DRX de la bentonite purifiée et activée.

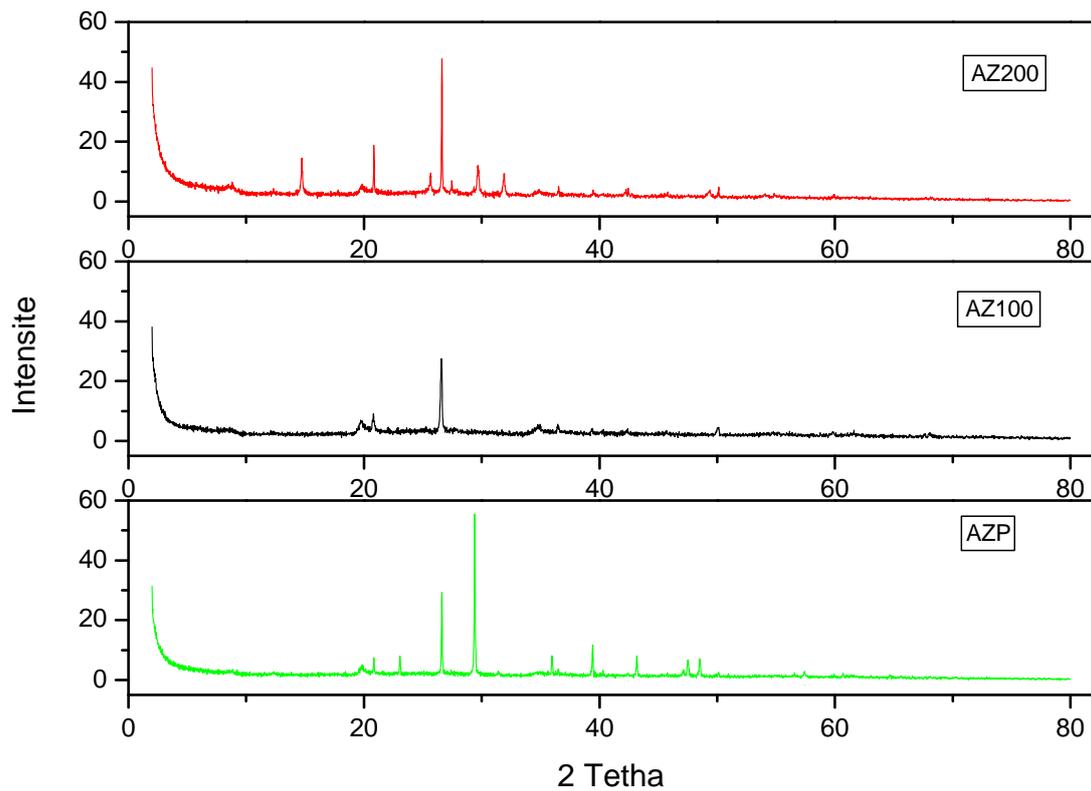


Figure II.23 Spectres DRX d'argile de Zahana purifiée et activée.

D'après la figure II. 22 on remarque que l'échantillon BA100 ne présente aucune modification notable de l'intensité du pic principal d_{001} de la montmorillonite, tandis que dans l'échantillon BA200, on voit clairement la diminution de l'intensité et de la cristallinité du pic caractéristique de la montmorillonite.

D'après la figure II.23 on note une disparition de quelque pic sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 29^\circ$.

II.4.3.2 Spectroscopie infrarouge des argiles

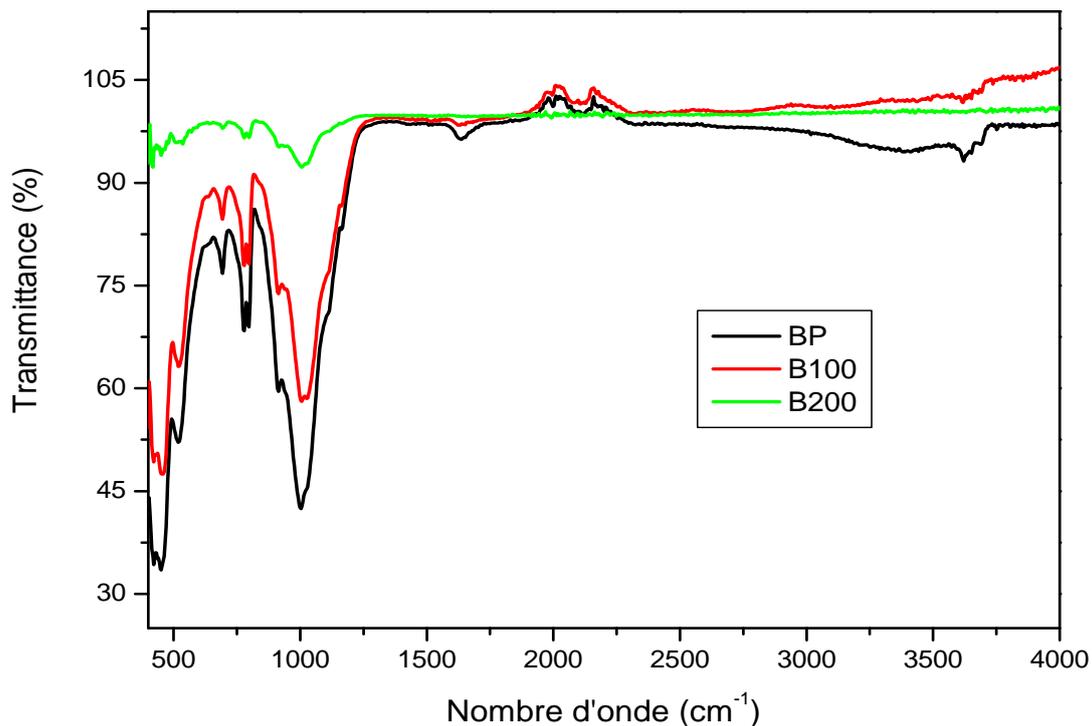


Figure II.24 Spectres infrarouge pour la bentonite purifiée et activée.

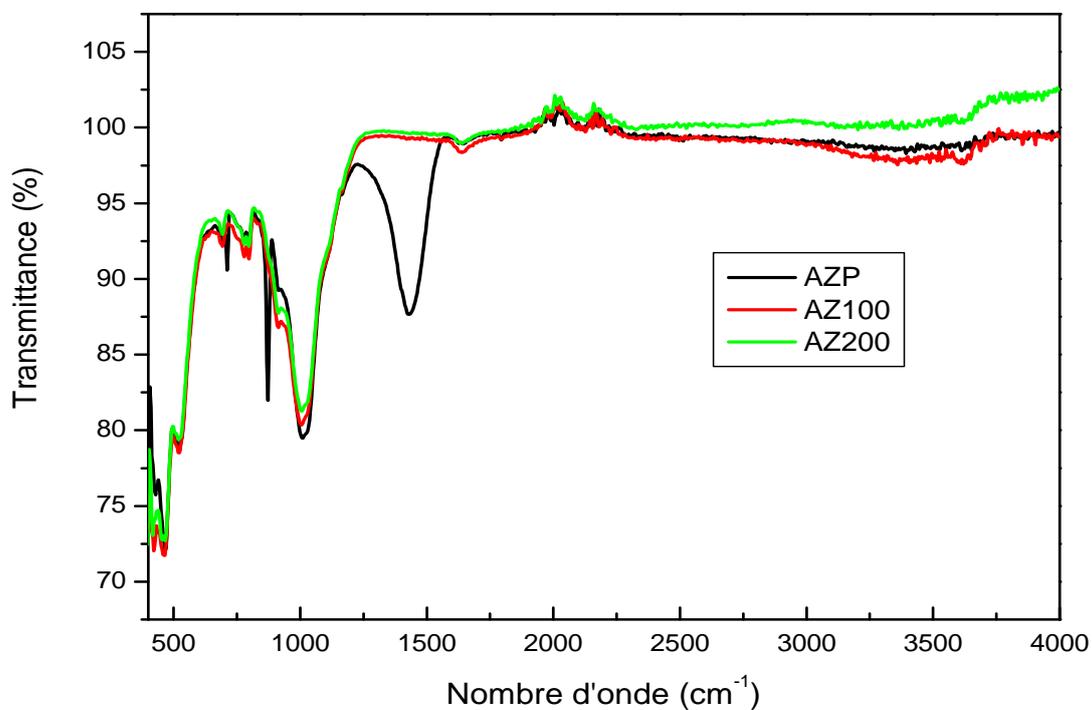


Figure II.25 Spectre infrarouge pour l'argile de zahana purifiée et activée.

Les spectres FTIR des échantillons sont montrés sur les figures II.24, II.25.

- ◆ L'activation combinée acide et thermique de l'argile de zahana montre une disparition remarquable de l'intensité des bandes d'absorption à $796,1400\text{ cm}^{-1}$ respectivement quartz et calcite
- ◆ Après le traitement pour les deux argiles on observe une diminution de la bande à 1600 cm^{-1} correspond H_2O et la bande 3625 cm^{-1} correspond OH à cause de l'élimination des cations octaédriques, perte de l'eau et des groupes hydroxyles [119].
- ◆ Pour la bentonite qui était traitée à BA200, il apparie une diminution remarquable pour le pic à 460 cm^{-1} (Si-O-Si).
- ◆ On note que une diminution dans les pics $1020, 696\text{ cm}^{-1}$ correspond Si-O surtout BA200.

II.4.3.3 La surface spécifique (BET)

Dans la surface spécifique mesurée par la méthode de BET, nos échantillons BA100 et BA200 sont respectivement égale $57,98\text{ m}^2/\text{g}$ et $55,76\text{ m}^2/\text{g}$. Cette diminution qui a remarqué par apport la bentonite purifiée ($59,02\text{ m}^2/\text{g}$) est due à la disparition des mésopores qui peut entraîner une diminution significative de la surface spécifique.

II.4.3.4 Détermination du PCN

Les figures montrent les graphes de la dérivée du pH pour chaque échantillon de matériaux à partir dans lequel les pH_{pzc} sont déduits.

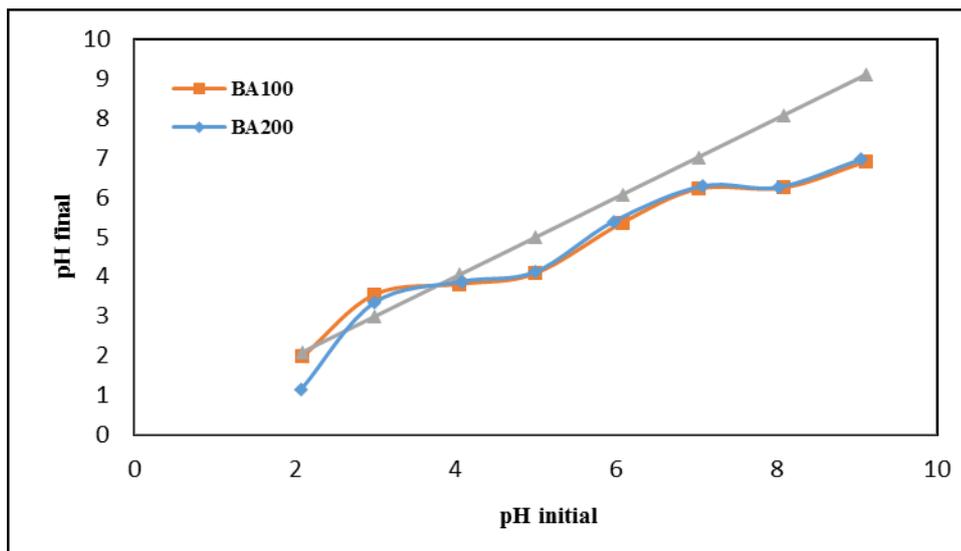


Figure II.26 Détermination de PCN de la bentonite (BA100 et BA200).

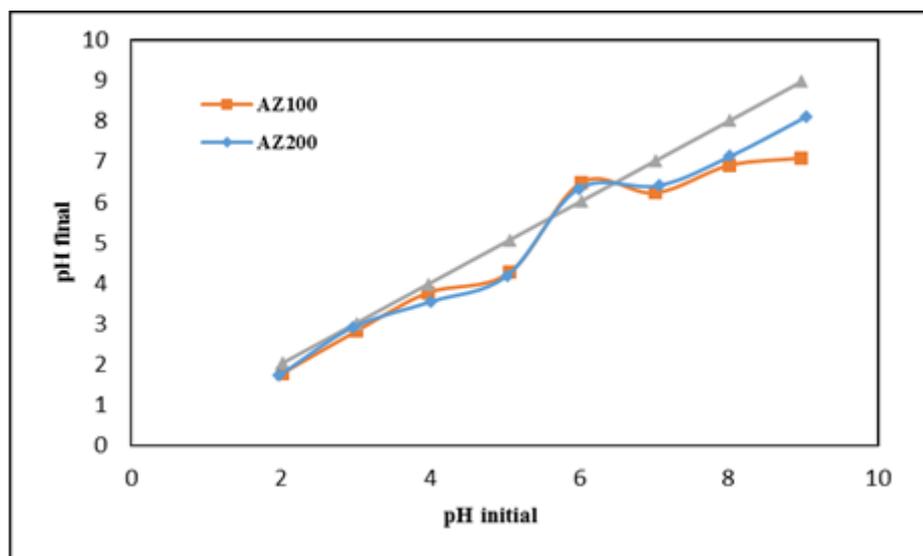


Figure II.27 Détermination de PCN d'argile de zahana (AZ100 et AZ200).

On a trouvé la même valeur de pH_{pzc} pour les deux matériaux BA100 et BA200 qu'ils sont respectivement 3,7 et 3,8 donc on conclue que la combinaison entre les deux traitements acide et thermique a favorisé le caractère acide.

D'autre part, d'après la figure II.27 on peut remarquer que pour les argiles (AZ100 (5,5), AZ200 (5,8)) les valeurs de points zéro charge sont plus élevés par rapport les valeurs qui été trouver quand on a travaillé avec la bentonite

II.5 CONCLUSION

Les argiles utilisées et caractérisées dans cette étude sont la bentonite de Mostaganem et l'argile de Zahana (Mascara). Avant les expériences, les échantillons ont été purifiés à fin de subir une activation chimique par attaque acide. Les résultats des analyses de caractérisation sont dictés comme suit :

La capacité d'échange cationique trouvée est de 48 meq/100g pour BP et 40 meq/100 g pour ZP. Le point de zéro charge (PZC) de la bentonite purifiée est égale à 6,8 ; celui de l'argile de Zahana sa valeur est de 8,08 ; c'est-à-dire qu'au-delà de ces valeurs de PZC les deux argiles purifiées développent des charges électriques négatives à la surface des solides.

Selon les analyses de la composition chimique, la DRX et l'IR, la bentonite à l'état brute contient de la montmorillonite comme minérale principale et la kaolinite avec un taux total de silice qui atteint 62 % y compris celui du quartz. L'activation chimique a été menée en réagissant les deux argiles avec l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique à des concentrations de 0,1 ; 1 ; 3 et 6N. La modification chimique a provoqué la destruction des feuillets argileux au-delà de la concentration d'une fois normale. Les échantillons de la bentonite traités par les acides forts ne montrent aucun changement significatif dans la composition minérale de la bentonite purifiée à des concentrations de 0,1 N, à l'exception d'une diminution de l'intensité du pic de la montmorillonite. Le réel changement significatif dans la cristallinité de pic principal d_{001} est noté à partir de la concentration 1N.

Pour l'argile de Zahana les concentrations d'acide utilisées ont contribué à attaquer partiellement la structure de l'argile en dissolvant les feuilles octaédriques. L'attaque acide et thermique sur les deux argiles étudiées affecte la structure des minéraux argileux, en particulier la montmorillonite et de la kaolinite.

La surface spécifique des argiles a donc été augmentée de 59 à 82 m²/g lors elles subissent uniquement l'activation chimique, mais malheureusement, elle diminue lorsque les argiles sont chauffées à près attaque acide à la température de 100 et 200°C.

CHAPITRE III
ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL PAR LA
BENTONITE ACTIVEE PAR HCl

CHAPITRE III

ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL PAR LA BENTONITE ACTIVEE PAR HCl

III.1 Introduction

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 des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores. Il permet de mieux comprendre les phénomènes physiques et/ou chimiques mis en jeu. Il est souvent utilisé pour étudier les paramètres opératoires (pH, température etc.) ainsi que pour modéliser l'équilibre d'adsorption et déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre [120-126].

Dans ce chapitre, Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, l'étude de l'adsorption de chlorothalonil (pesticide) comme polluant, sur la bentonite purifiée et la bentonite activée chimiquement par acide chlorhydrique (HCl) à différentes concentrations (0,1N, 1N et 6N) comme matériaux naturels adsorbants, est mis en évidence. Pour chaque adsorbant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des solides utilisés. La détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption sont également étudiés.

En générale l'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides, à l'état purifiée et après activation chimique.

III.2 Mode Opérateur

Chaque expérience d'adsorption met en jeu 0,1 g de la bentonite purifiée ou activée mélangé avec 20 mL de la solution de chlorothalonil, à la concentration désirée. Avant d'effectuer les études d'adsorption de pesticide, la première approche consiste en la détermination de sa longueur d'onde appropriée λ_{\max} pour la quelle l'absorbance est maximale en respectant la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration bien déterminé. Pour mesurer λ_{\max} de chlorothalonil, on a utilisé un

spectrophotomètre type VIS 7220G. Le tracé de l'absorbance en fonction de λ est représenté sur la figure III.1.

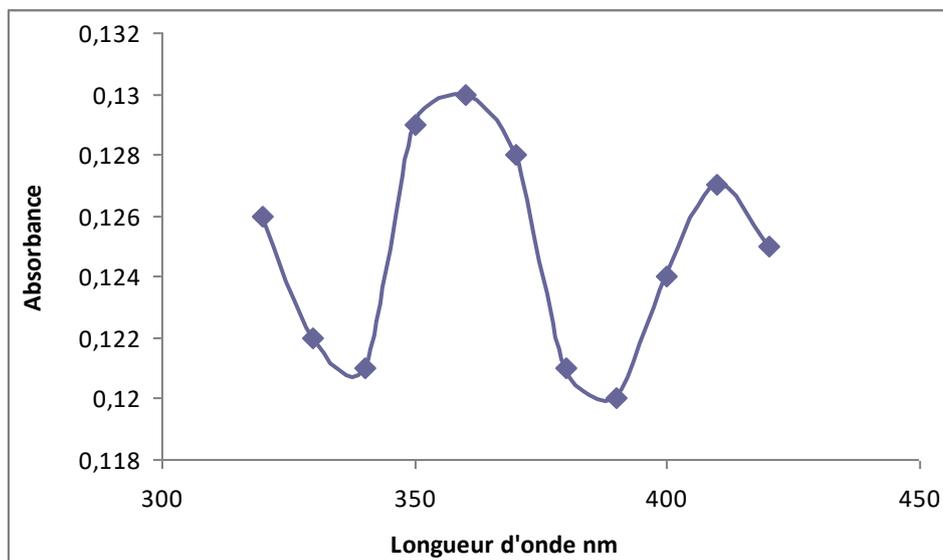


Figure III.1 Détermination de la longueur d'onde max de chlorothalonil.

D'après cette figure on constate que λ_{\max} se situe entre 300 et 400 nm, la valeur exacte est de 360 nm. Donc pour les prochaines expériences la lecture de l'absorbance s'effectue à λ_{\max} déterminée.

III.2.1 La courbe d'étalonnage

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage de chlorothalonil afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respecté (obtention d'une droite). On prépare des solutions diluées à partir de la solution mère à concentration 400 mg/L dans cette cas on utilise l'éthanol comme solvant. Ce pesticide est d'origine Syngenta Protection des Plantes S.A, Bale/Suisse. Il contient 80 g/L d'azoxystrobine et 400 g/L de chlorothalonil sous forme de suspension concentrée.

On remarque que l'évolution de la densité optique de chlorothalonil (ChI) est linéaire jusqu'à 80 ppm figure III.2.

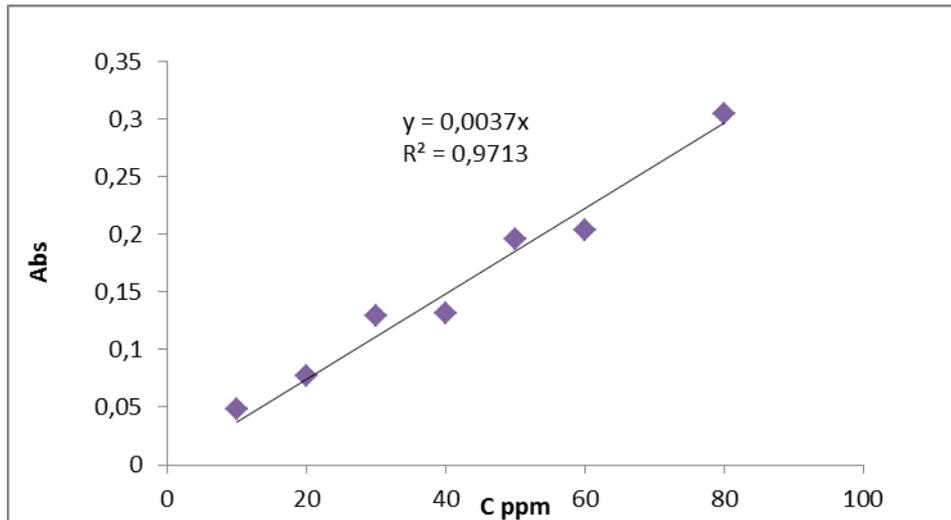


Figure III.2 Courbe d'étalonnage de Chl.

III.2.2 L'effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât [127].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de pesticide pour une concentration initiale de 30 mg/L. L'ajustement du pH du milieu a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (1N), ou bien de la soude concentrée (1N). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

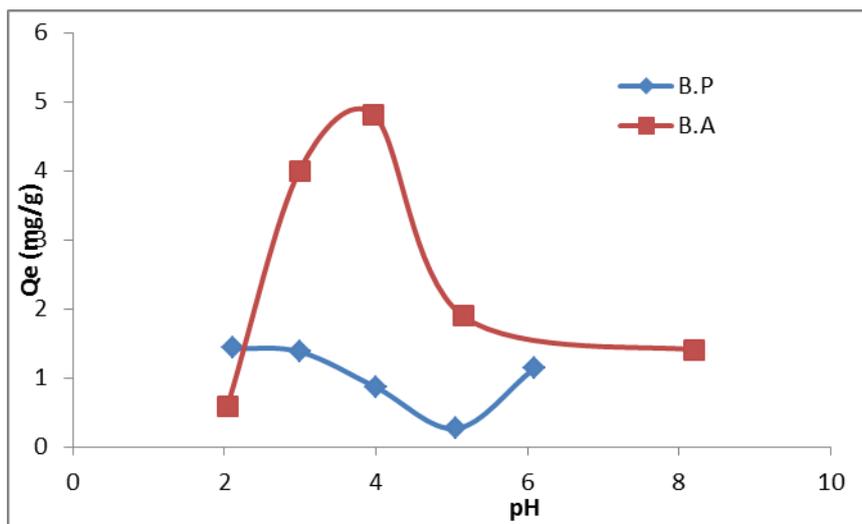


Figure III.3 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par la bentonite purifiée et activée

($C_0 = 30$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$, 5 g/L).

Les courbes ci-dessus montrent que, pour la bentonite purifiée (BP) et la bentonite activée (BA 1N) l'adsorption ne se manifeste que faiblement en milieu basique. On note une nette augmentation de la quantité adsorbée en milieu acide. Pour la bentonite purifiée la quantité adsorbée maximale se trouve entre pH 2 et 3, tandis que pour la bentonite activée Q_{ads} max est à pH 3 et 4. Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs [128, 129], ils ont constaté que l'ajout des ions H^+ provoque une augmentation de charges positive à la surface de l'adsorbant et par conséquent il favorise l'adsorption de chlorothalonil qui existe sous forme anionique dans ce domaine de pH. Le même phénomène a été clairement observé par Roy et al. [130] où ils ont travaillé pour éliminer l'atrazine par matériaux géologiques de carbone organique. Des études antérieures ont été menées par Choumane et al. [26] ont montrés que le pH optimal pour l'adsorption d'acétamipride, de linuron, et de hexaconazole sur trois types d'argile, était acide et notons aussi que Hameed [131] a adsorbée le 2,4,6-trichlorophenol sur l'argile activée par HCl à 6N, il a trouvé un maximum d'adsorption à pH 4.

Quand le pH augmente ($pH > 4$), l'adsorption de chlorothalonil diminue, ce qui peut être expliqué par les charges inversées des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent chargés négativement, causant ainsi la répulsion des ions chlorothalonil chargés négativement.

III.2.3 Les isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à différentes concentrations initiales pendant un temps de contact de 3 heures, à 25 °C et à pH fixe. Les isothermes sont formées en traçant la quantité adsorbée de Chl en fonction de sa concentration à l'équilibre. Les figures III.4 et III.5 représentent les isothermes d'adsorption de la bentonite activée pendant 4 heures et 24h respectivement.

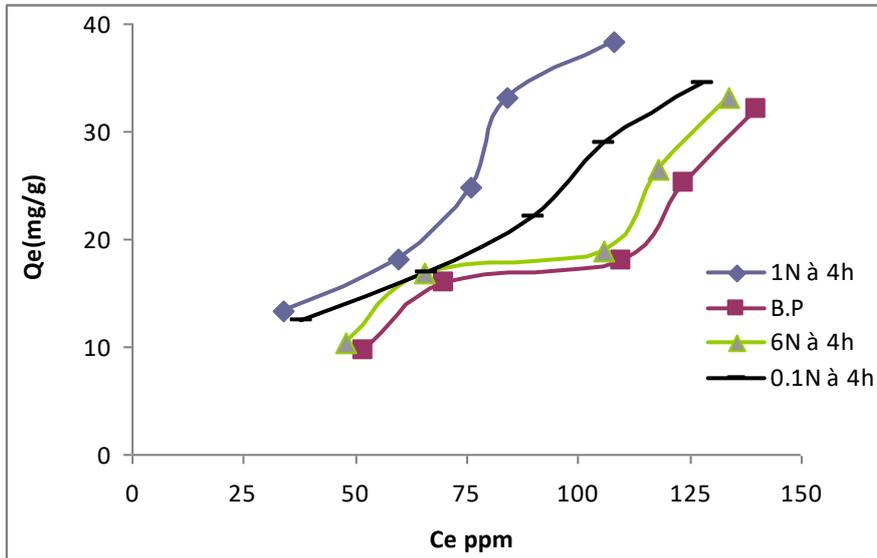


Figure III.4 Isotherme d'adsorption de Chl par les bentonites activées pendant 4h

(V = 20mL, T = 18°C, m = 0,1g).

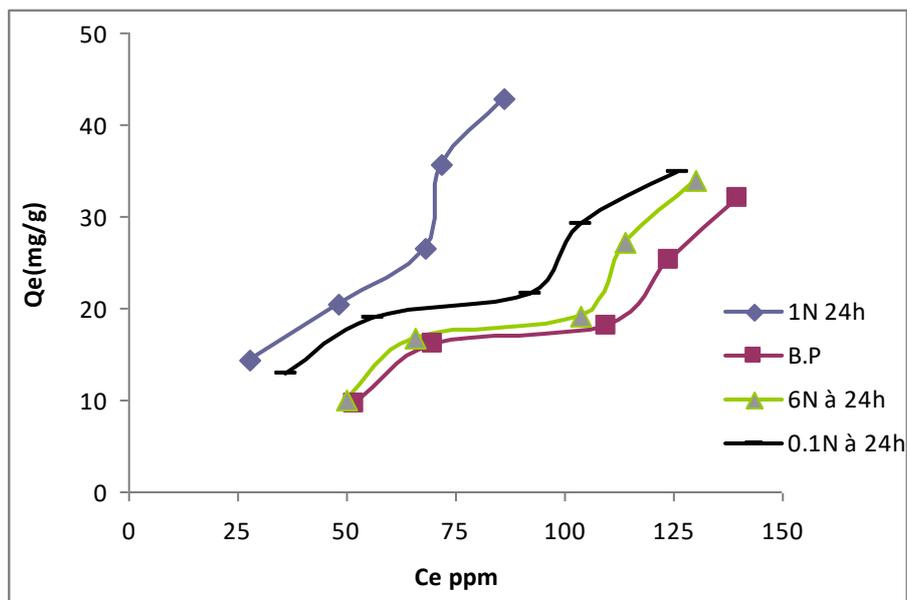


Figure III.5 Isothermes d'adsorption de Chl par les bentonites activées pendant 24h

(V= 20 mL, T = 18°C, m = 0,1g).

Ces figures montrent que la quantité adsorbée de chlorothalonil par nos solides augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre. C'est une isotherme de type S selon la classification de Giles et al. [132, 133]. Ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbée en rangées ou en groupes [134].

Nous observons que la bentonite activée adsorbe mieux que la bentonite naturelle. Et si on compare entre les bentonites activées à différentes concentrations, la quantité adsorbée maximale de pesticide (Chl) est enregistré pour la bentonite activée (1N à 24h), elle est de l'ordre de 42,81 mg/g. Pour la suite du travail, nous étudions uniquement les échantillons de BA1N et BA0,1N à 24h, qui représentent les meilleures capacités d'adsorption.

III.2.4 Etude cinétique de l'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), Les expériences d'adsorption ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration initiale de Chl 60 mg/L.
- ✓ Volume de solution 20 mL.
- ✓ Masse d'adsorbant est 0,1 g.
- ✓ Le temps de contact : 2-180 min.
- ✓ La température $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- ✓ pH pour la bentonite activée entre [3-4].

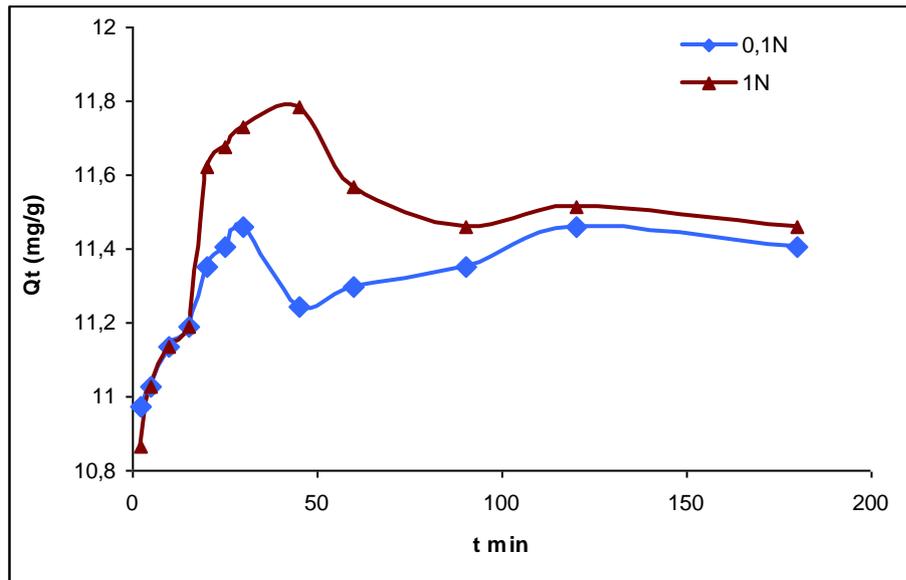


Figure III.6 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par la bentonite activée.

Au fur et à mesure que le temps de contact entre nos solides et l'adsorbant s'écoule, la quantité adsorbée augmente. La figure III.6 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre. Les temps d'équilibre pour les deux adsorbants sont pratiquement à 60 min.

Citons par exemple les travaux de Tsai et Wei [135] où le temps d'équilibre mesuré lors de l'élimination d'herbicide par une argile (originale de Taiwan) est de 60 minutes, ainsi Hameed [131] qui a trouvé un temps de 40 minutes pour l'argile activée par à 6N de HCl.

III.2.4.1 Modèle du pseudo premier ordre

Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur large application dans le domaine d'adsorption des éléments organiques et inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps (fig III.7).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{(III.1)}$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

K_1 : La constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'examen de la fiabilité du modèle proposé se fait par le calcul de facteur de corrélation de l'équation III.1. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

III.2.4.2 Modèle du pseudo second ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_2 peut être calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de temps t (fig III.8).

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.2})$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{mg/g})^{-1} \text{min}^{-1}$.

Les résultats de calcul des constantes cinétique pour les adsorbants en utilisant l'équation III.2 sont rassemblés dans le tableau III.1.

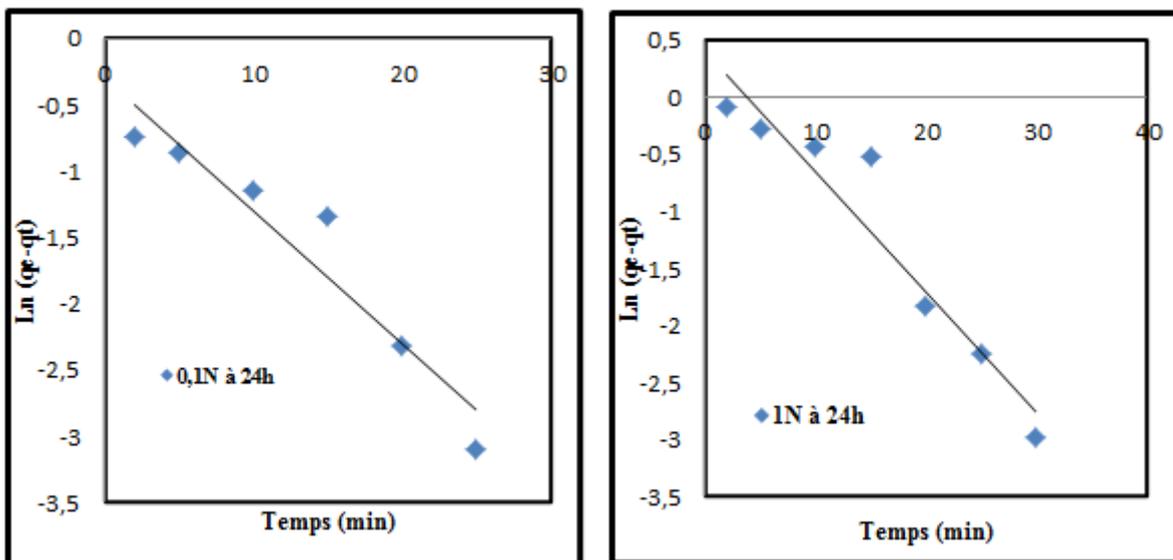


Figure III.7 Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de Chl sur BA 0,1N et 1N.

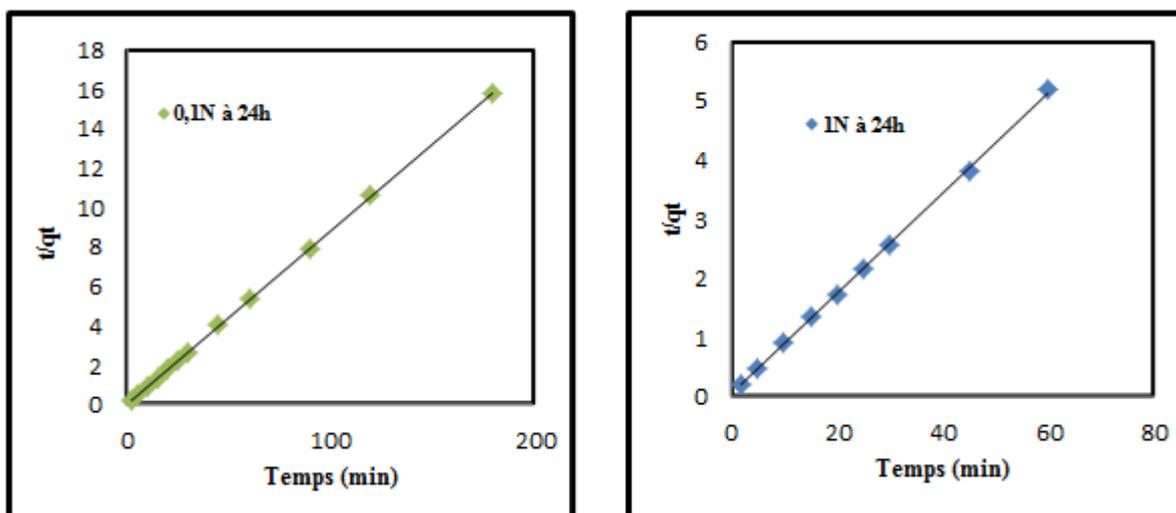


Figure III.8 Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption de Chl sur BA 0,1N et 1N.

Tableau III.1 Paramètres de linearisation des deux modèles cinétiques

Adsorbants	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e
BA 0,1N	0,91	0,10	0,74	1	0,43	11,39
BA1N	0,92	0,10	1,51	0,99	0,31	11,72

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que tous les coefficients de corrélation de la cinétique d'adsorption sont supérieurs à 0,90. D'après les valeurs de R² du modèle de second ordre qui s'approchent de l'unité, il est très clair que la cinétique d'adsorption de Chl par la bentonite activée suit le modèle de pseudo second ordre. On constate que cette réaction est intense et rapide pour chacun des solides. Il est à noter aussi que les quantités d'adsorption expérimentales sont presque identiques à celles calculées par le modèle de second ordre.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Carrizosa et al. [136], Yaneva et Koumanova [137] et de Pinto et al. [138] qui ont utilisés différentes argiles pour l'adsorption des pesticides.

III.2.5 Les isothermes d'adsorption à différentes températures

L'influence de la température sur l'adsorption de Chl par la bentonite traitée, a été étudiée en mélangeant une solution de Chl (20 ml) avec 0,1 g de solide. Les solutions sont immergées dans un bain thermique pour garder la température constante. Nous avons étudiée l'adsorption aux températures de 30, 40 et 50 °C.

Les isothermes d'adsorption de Chl par la bentonite activée à différentes températures, sont représentées sur les figures III.9 et III.10.

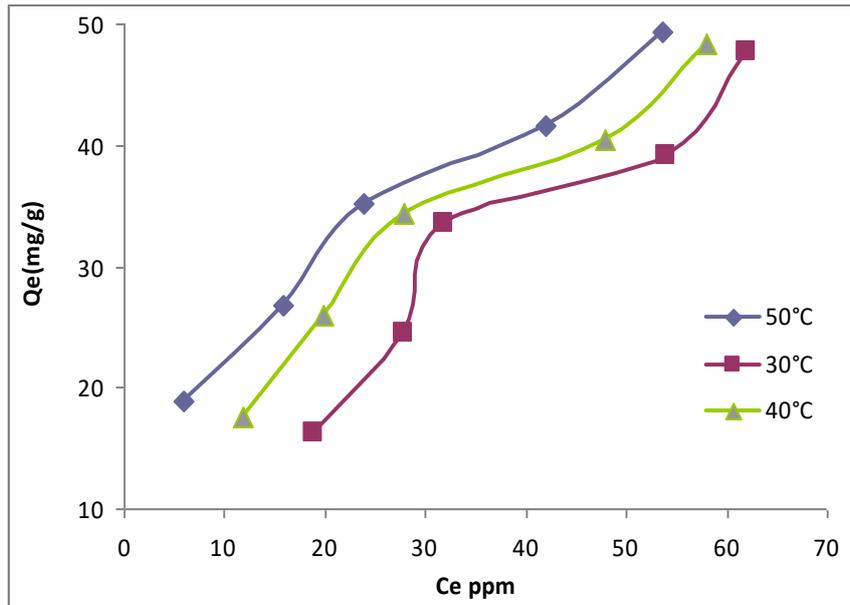


Figure III.9 Isothermes d'adsorption de Chl par BA0,1N à différentes températures.

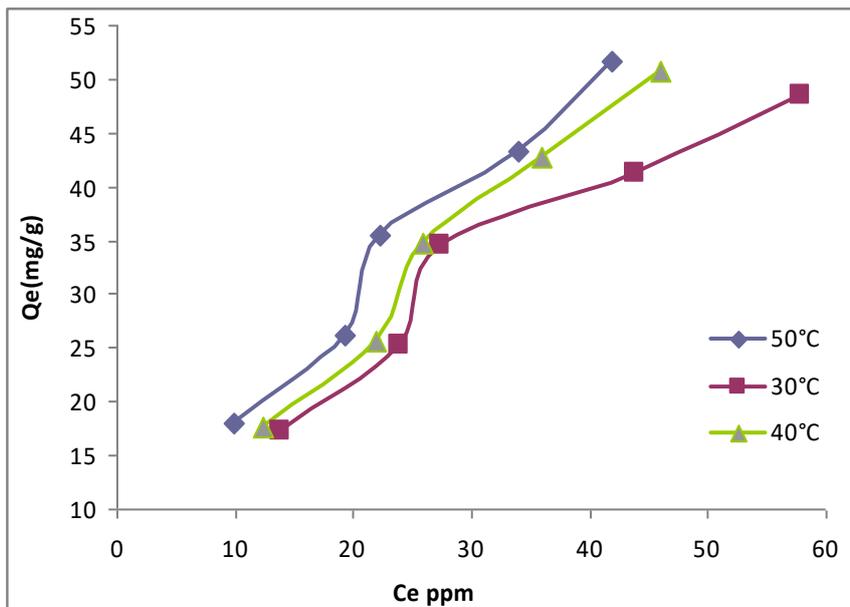


Figure III.10 Isothermes d'adsorption de Chl par BA1N à différentes températures.

On constate, d'après les figures exposées ci-dessus, que l'allure des isothermes diffère d'un matériau à l'autre, en général, elles sont de type S. On remarque que la quantité adsorbée varie légèrement avec la variation de la température. La quantité adsorbée à 50 °C de la bentonite activée à (1N) est supérieure à celle de la bentonite activée à (0,1N) avec une valeur maximale de 51,61 mg/g pour l'adsorbant BA1N et de 49,29 mg/g pour BA0,1N. On note aussi que la quantité adsorbée à des T° élevées est plus grande que celle adsorbée à T° ambiante.

III.2.6 Description des isothermes

L'exploitation des résultats des isothermes repose sur l'étude de modèles d'adsorption représentés par les équations de Langmuir et de Freundlich.

➤ Isotherme de Langmuir [139]

En général, l'adsorption de pesticide par la bentonite activée peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression est donnée comme suit:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.3})$$

Où

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

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

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

K_L : Paramètre de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbé.

En traçant la droite C_e/Q_e = f (C_e) et à l'aide de la pente, on détermine les valeurs de la capacité de la monocouche Q_m et du paramètre de Langmuir K_L.

➤ Isotherme de Freundlich [140]

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse pour ce type de réaction. Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (III.4)$$

Où :

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption ;

$1/n$: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les courbes de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ ont conduit aux valeurs de K_F et de $1/n$ mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Les constantes des isothermes d'adsorption de Chl par la BA.

Constantes		BA0,1N			BA1N		
Isotherme	T (K)	303	313	323	303	313	323
	K_L (L/mg)	0,01	0,03	0,06	0,01	0,01	65,87
Langmuir	q_m (mg/g)	166,66	80	62,5	111,11	357,14	129,87
	R^2	0,45	0,96	0,97	0,84	0,34	0,77
Freundlich	K_f ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^n/\text{g}$)	2,31	1,83	1,54	2,06	2,30	2,09
	$1/n$	0,84	0,61	0,43	0,72	0,83	0,74
	R^2	0,92	0,97	0,99	0,95	0,98	0,97

L'application du modèle de Langmuir pour les deux matériaux et à différentes températures s'est avéré infructueuse car les valeurs de R^2 étaient très bas sauf dans deux cas ceux de B.A 0.1 à 313 et 323 K. ou les valeurs de R^2 étaient égales respectivement à 0,96 et 0,97. Donc on peut dire que les résultats obtenus selon l'équation de Langmuir ne sont pas, mathématiquement, compatibles. Les résultats expérimentaux peuvent être corrélés par l'équation de Freundlich où les coefficients de corrélation sont proches de l'unité. Les constantes de Freundlich K_f et n ont été déterminées à partir des isothermes et leurs valeurs sont résumées dans le tableau III.2. Nous remarquons aussi que les valeurs de $1/n$ sont inférieures à l'unité ce qui indique une adsorption favorable. La représentativité de ce modèle pour ces deux matériaux pourrait s'expliquer par le fait

que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une possible adsorption multicouche avec des interactions entre les molécules adsorbées.

Plusieurs travaux réalisés sur l'adsorption de quelques pesticides par des matériaux naturels ont trouvés des données similaires, on cite:

Nayak et Singh [141] ont trouvé que l'adsorption de phénol sur l'argile simule mieux le modèle de Langmuir.

Sennour et al. [142] ont étudié l'adsorption d'herbicide type chlorobenzène par la montmorillonite activée thermiquement. Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le modèle du pseudo-second ordre et les isothermes par le modèle de Freundlich.

El Bakouri et al. [143] ont trouvé que l'adsorption des Pesticides tels que Aldrin, Dieldrin et Endrin suit le modèle de Freundlich.

Zaghouane-Boudiaf et M. Boutahala [144] ont constaté que les valeurs numériques obtenues indiquent que l'adsorption de trichlorophénol sur montmorillonite est spontanée coïncidait mieux avec l'équation du pseudo-second ordre et modèle de Langmuir.

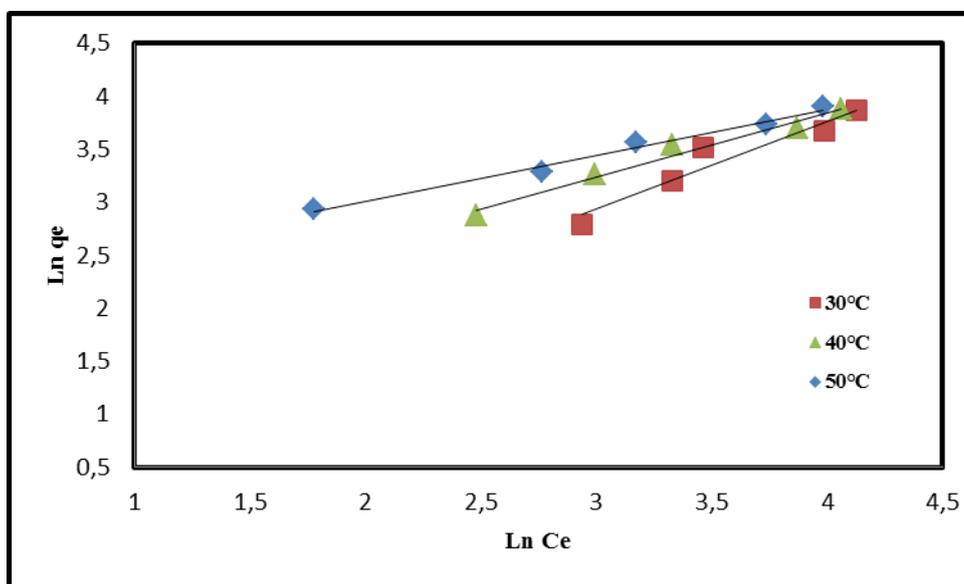


Figure III.11 Représentations linéaires des modèles de Freundlich de l'adsorption de Chl sur la BAO,1N.

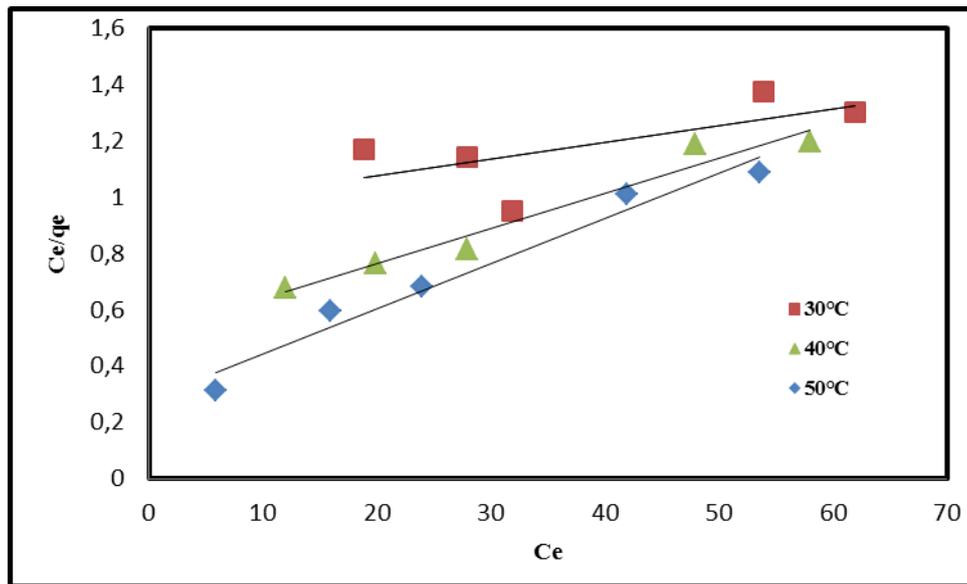


Figure III.12 Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption de Chl sur la BA0,1N.

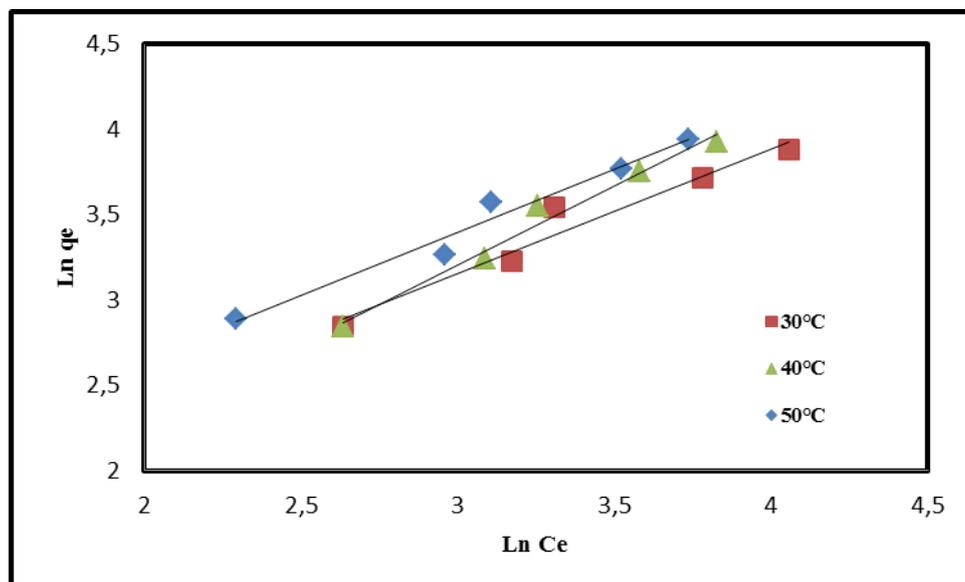


Figure III.13 Représentations linéaires des modèles de Freundlich de l'adsorption de Chl sur la BA1N.

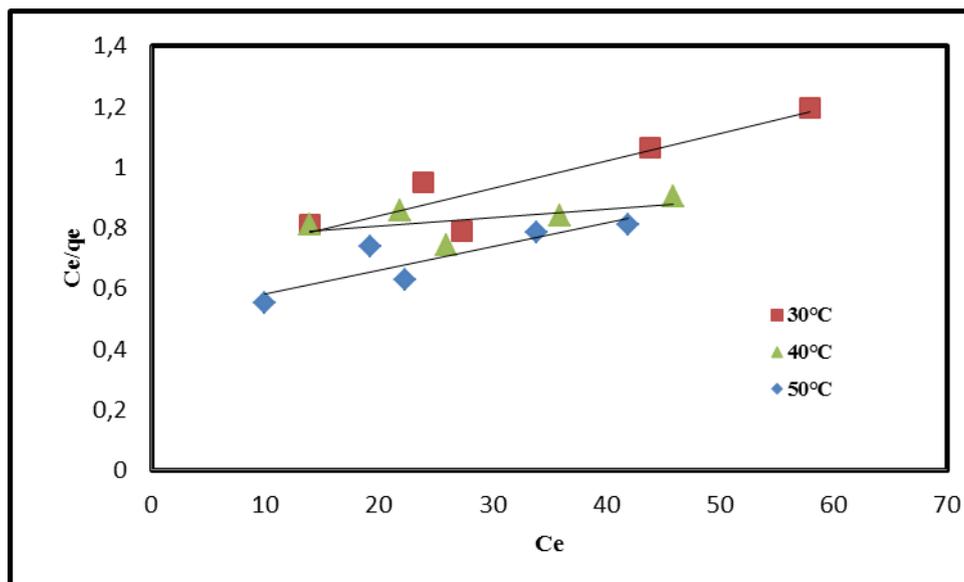


Figure III.14 Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption de Chl sur la BA1N.

III.2.7 Etude thermodynamique

III.2.7.1 Introduction

De façon générale une variation ou une transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

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

Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules sur une surface solide, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface du solide.

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (kJ/mol), qui correspond à la variation d'enthalpie libre à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(III.5)}$$

- ΔH = (kJ/mol) : variation d'enthalpie ;
- ΔS = (J/mol.K) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [145] qui peut être soit exothermique ($\Delta H > 0$) ou endothermique ($\Delta H < 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

III.2.7.2 Mode opératoire

On prépare une série de solution de Chl à concentrations variées, on y ajoute les mêmes quantités (0,1g) de nos solides à chaque solution de 20 mL. On varie les températures d'adsorption de 30, 40 et 50 °C.

Les paramètres maintenus constants sont :

1. pH entre [3-4].

2. Le temps d'agitation est 3 h.

3. Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 360$ nm. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, ils sont déterminés à partir de l'équation III.6. Cette équation thermodynamique est associée à la relation de Vant'Hoff [146]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.6})$$

L'équation (III-8) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [147].

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{TR} \right) \quad (\text{III.7})$$

K_d : constante de distribution de sorption ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température K.

Le coefficient de distribution de sorption **K_d** est défini comme étant le rapport de la quantité de pesticide fixée **Q_e** (mg/g) sur la concentration de pesticide restante en solution (mg/L) [146], Il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{III.8})$$

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH (pente de la droite) et de l'entropie ΔS (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux de l'adsorption de chlorothalonil sur la bentonite activée, seront représentés par la suite.

III.2.7.3 Paramètres thermodynamiques de la bentonite activée (0,1N)

Les valeurs des paramètres de linéarisation de l'équation III.7 pour l'adsorption du Chl par la BA0,1N sont représentés dans le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl par la BA0,1N.

C_0 (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2	ΔG (kJ/mol)		
				303 K	313 K	323 K
30	60,373	211,24	0,99	-3,632	-5,745	-7,857
40	63,917	222,25	0,97	-3,425	-5,648	-7,857
50	19,245	71,25	0,93	-2,344	-3,056	-3,769
60	11,025	43,22	0,99	-2,073	-2,505	-2,937
80	6,730	30,27	0,98	-2,443	-2,745	-3,048

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés et s'approchent de l'unité, sauf celui de la concentration initiale égale à 50 mg/L. Cependant l'adsorption de pesticide (Chl) par la BA0,1N, obéit à la loi de la constante de distribution. Les grandeurs thermodynamiques ΔH_{ads} et ΔS_{ads} sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ($\ln K_d$) en fonction de $1/T$. Les résultats présentés dans le tableau montrent que les paramètres ΔH_{ads} et ΔS_{ads} sont positives dont les valeurs maximales sont enregistrées pour la solution de concentration initiale 40 mg/L. Elles sont de l'ordre de 63,9 et 0,222 kJ/mol.K pour l'enthalpie et l'entropie, respectivement.

On conclue que selon les valeurs négatives de l'enthalpie libre la réaction d'adsorption est spontanée et cette spontanéité augmente avec la température. Les faibles chaleurs d'enthalpie montrent que le processus est de nature physique et endothermique.

Les paramètres thermodynamiques ont été également calculés à des concentrations initiales variant de 100 à 300 mg/L et nous avons trouvé pratiquement les mêmes ordres de grandeurs d'enthalpie et d'entropie.

La représentation graphique de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ est schématisée dans les figures (III.15, III.16)

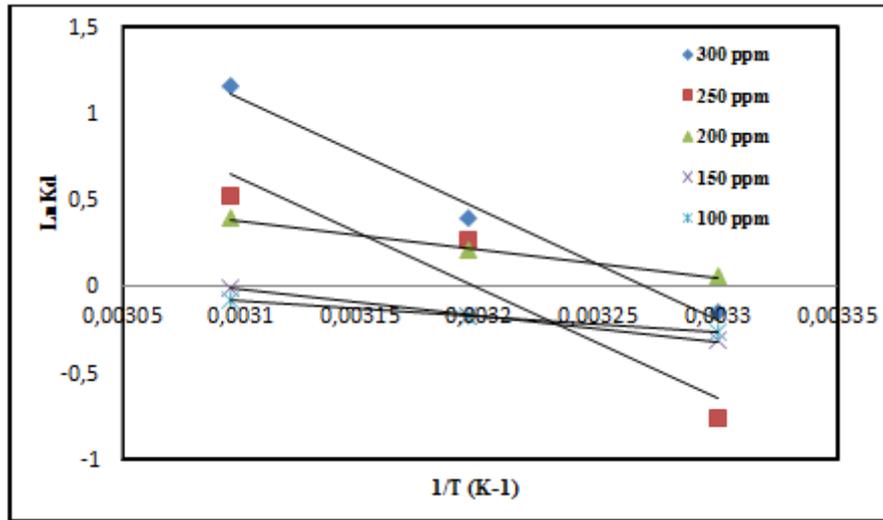


Figure III.15 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour la BA0,1N.

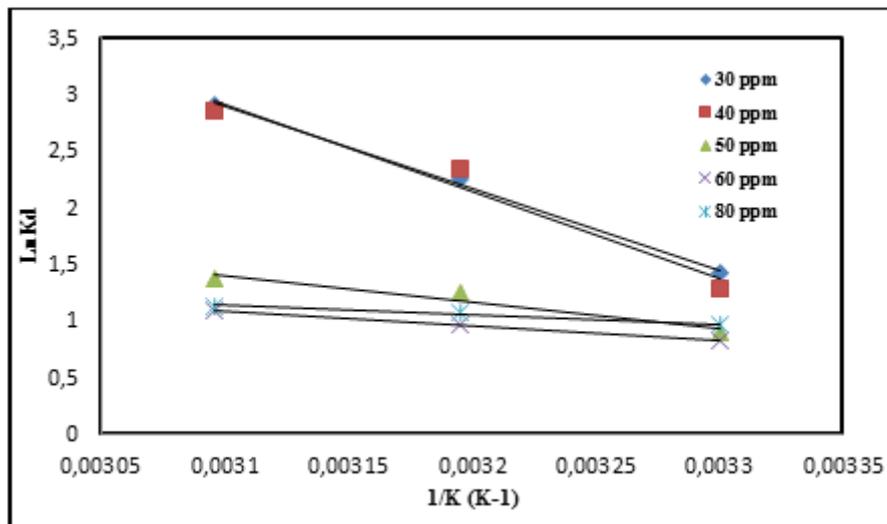


Figure III.16 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour la BA0,1N.

III.2.7.4 Paramètres thermodynamiques de la bentonite activée (1N)

Les valeurs des paramètres de linéarisation de l'équation III.7 pour l'adsorption du Chl sur BA1N sont représentés dans le tableau III.4 suivant :

Tableau III.4 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl par la BA1N.

C ₀ (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²	ΔG (kJ/mol)		
				303 K	313 K	323 K
30	68,894	234,29	0,93	-2,096	-4,439	-6,782
40	34,020	120,52	0,90	-2,499	-3,705	-4,910
50	29,726	107,38	0,93	-2,810	-3,884	-4,957
60	39,862	137,87	0,93	-1,915	-3,294	-4,673
80	40,422	141,31	0,91	-2,397	-3,811	-5,224

Les résultats montrent que les valeurs de ΔH_{ads} et ΔS_{ads} sont positives alors que les valeurs de ΔG sont négatives. Les valeurs maximales sont ceux de la solution à concentration initiale 30mg/L. Elles sont de l'ordre de 68,89, 0,234 et -6,78 kJ/mol pour l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre, respectivement. On remarque que les valeurs de ΔG accroissent avec l'élévation de la température pour la même concentration. Donc le même constat de l'échantillon BA0,1N a été observé pour l'échantillon BA1N, la réaction d'adsorption est spontanée, de nature physique et endothermique.

Quand nous comparons la BA0,1 avec la BA1N, on trouve qu'ils ont un maximum identique d'enthalpie et d'entropie, mais par rapport à toutes les concentrations initiales du Chl, on observe une légère augmentation des chaleurs d'adsorption en faveur de BA1N. Même constat concernant les énergies libres.

Concernant la linéarité de la fonction du coefficient de distribution, elle est beaucoup mieux dans le cas de BA0,1 que celui de BA1N.

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption de pesticide (Chl) par la BA1N à de fortes concentrations est sur la figure III.17.

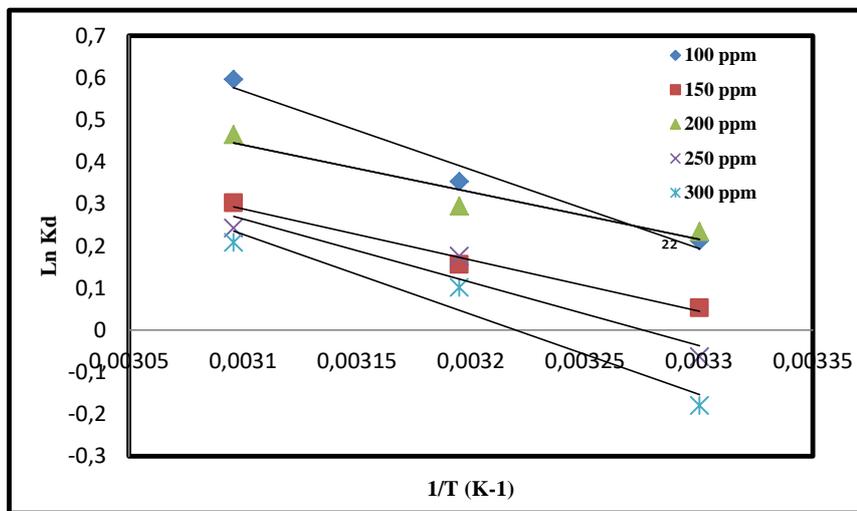


Figure III.17 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour la BA (1N).

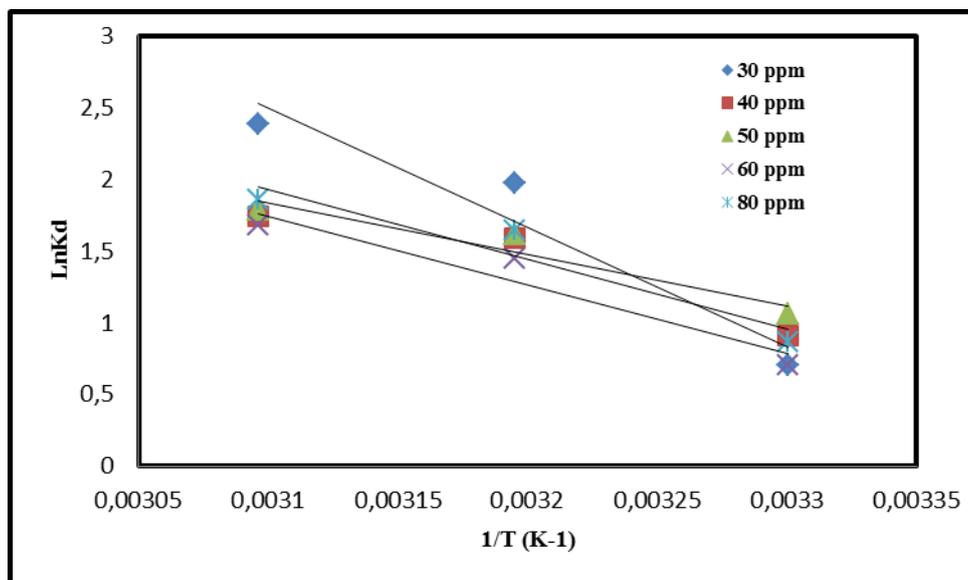


Figure III.18 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour la BA (1N).

III.2.7.5 Discussion

Les résultats montrent que les paramètres ΔH_{ads} et ΔS_{ads} sont positives, ceci viennent confirmer la nature endothermique du processus d'adsorption de pesticide, signalé antérieurement, tandis que les valeurs

Adsorbant	Adsorbant (pesticide)	Thermodynamique	Références
-----------	--------------------------	-----------------	------------

positives de l'entropie (ΔS_{ads}) reflètent un désordre des molécules de chlorothalonil à l'interface liquide/solide.

Les valeurs faibles de l'enthalpie (< de 40 kJ/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG_{ads}) données, montrent que le processus d'adsorption de Chl par la (B.A) est un processus spontané. On peut également noter, que l'augmentation de la température est accompagnée d'une augmentation des valeurs d'énergie libre et de la capacité d'adsorption.

Dans le tableau suivant on note quelques résultats issus de la littérature.

Tableau III.5 Paramètres thermodynamique de l'adsorption de pesticides par les argiles (dans littérateur).

Minéral argileux régénéré	Paraquat (herbicide)	Spontanée et endothermique	[135]
Argile (palygorskite)	2,4,6-trichlorophenol	Spontanée et exothermique	[131]
Argile (kaolinite)	phénol	Spontanée et endothermique	[141]

III.3 Conclusion

Ce chapitre se focalise sur l'adsorption du chlorothalonil par la bentonite purifiée et celle activée chimiquement par acide chlorhydrique à différentes concentrations. Ce fongicide est utilisé à son état brut liquide (400 g/L) puis dilué à des concentrations désirées. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination en phase aqueuse est situé dans le domaine 2-3.

Après l'expérience d'adsorption réalisée à la température ambiante, les capacités d'adsorption de Chl observées atteignent respectivement 43, 35, 33 et 31 mg/g pour BA1, BA0,1, BA6 et BN après 2 heures de temps de contact. La quantité de Chl adsorbée par BA1 augmente considérablement à une valeur de 51,62 mg/g à la température de 50°C.

Nous avons constaté que les isothermes d'adsorption étaient de type S signe d'une adsorption coopérative. Selon les valeurs des coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption de Chl plus tôt que le modèle de Langmuir. Le modèle cinétique du pseudo-second d'ordre est celui qui régit la cinétique de la rétention de Chl par la bentonite activée.

L'étude thermodynamique appliquée à l'échantillon BA1 a permis de déduire que l'augmentation de la température est avantageuse pour l'adsorption de chl d'où l'endothermicité du phénomène. Les valeurs négatives de l'énergie libre indiquent que l'adsorption est spontanée aux températures étudiées.

CHAPITRE IV

**ADSORPTION DE CHLOROTHALONIL PAR LA
BENTONITE ET L'ARGILE DE ZAHANA ACTIVEES
PAR H₂SO₄**

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE CHLOROTHALONIL PAR LA BENTONITE ET L'ARGILE DE ZAHANA ACTIVEES PAR H₂SO₄

IV.1 Introduction

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité et sa cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même en fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'expérience. Les propriétés physico-chimiques telles que la chaleur d'adsorption, la stabilité thermique, capacité décharge ionique, porosité sont également déterminants. Enfin, le prix de revient de matériau constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [148].

Dans cette partie nous avons utilisé deux types d'argile, la bentonite de Mostaganem et l'argile de Zahana qui renferme le minéral argileux type illite. Ces deux argiles ont été activées par un diacide fort (acide sulfurique) à différentes concentrations 1N, 3N et 6N.

Le but principal de cette partie est la comparaison de l'effet d'un mono acide (HCl) et un diacide (H₂SO₄) sur le comportement de la bentonite. Ensuite on essaye de comparer l'adsorption de chlorothalonil sur la bentonite et l'argile de Zahana après activation chimique.

IV.2 Paramètres d'adsorption

IV.2.1 L'effet du pH

Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté mais aussi sur l'adsorbant. Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de pesticide en ajustant le pH entre 2 à 9 à l'aide d'une solution HCl (1N) ou de NaOH (1N). Sous ces conditions de pH, une masse de 0,1 g d'argile a été agitée dans 20 mL de la solution à 30 mg/L d'adsorbat. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur les figures IV.1 et IV.2.

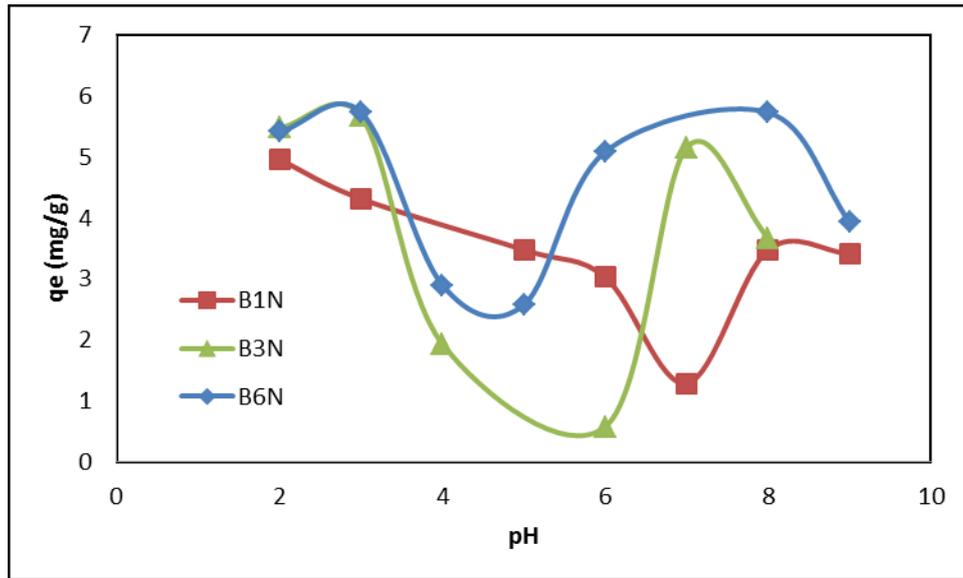


Figure IV.1 Influence de pH de l'adsorption de pesticide (Chl) sur la bentonite activée par H₂SO₄ (C₀ = 30 mg/L, T = 18°C, V = 20mL).

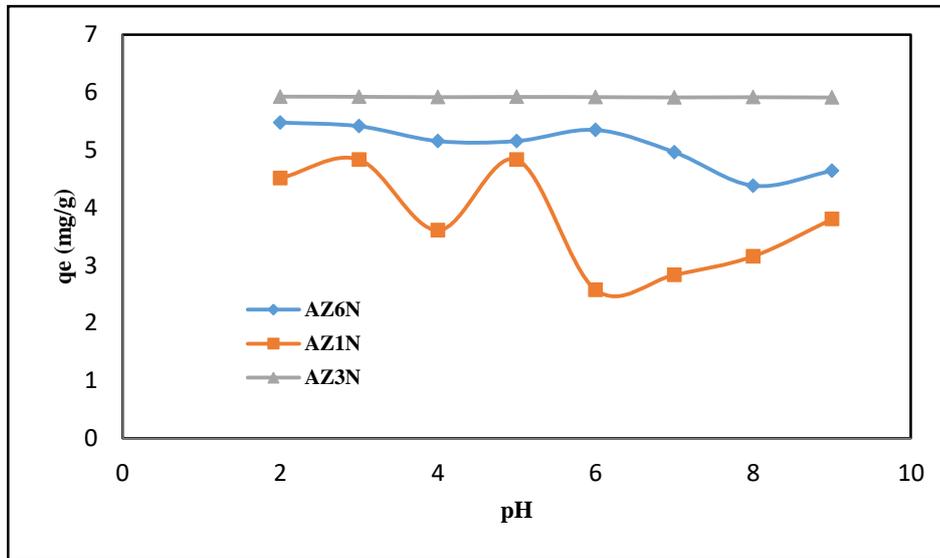


Figure IV.2 Influence de pH de l'adsorption de pesticide (Chl) sur l'argile de zahana activée par H₂SO₄ (C₀ = 30mg/L, T = 18°C, V = 20mL).

La première des choses on remarque que l'activation des deux argiles à 3 et 6N présentent des quantités adsorbées maximales situées entre pH 2 et 3 pour la bentonite et dans un intervalle de 2 et 6 pour l'argile de Zahana. Les courbes dans le cas de la bentonite montrent deux maximum, l'un à pH

3 et le second à pH 8, ce qui n'était pas le cas lors de l'activation par HCl. Par ailleurs on trouve pratiquement les mêmes quantités adsorbées que celles de la bentonite traitée par l'acide chlorhydrique (HCl).

Les résultats présentés sur ces figures montrent que la quantité adsorbée diminue avec la hausse du pH de la solution. La quantité de Chlorothalonil retenue passe de 5,73 à 3,93 mg/g pour BA et de 4,5 à 3,8 mg/g pour ZA, lorsque le pH passe de 2 à 9.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le chlorothalonil est un pesticide anionique en solution, et en milieu acide le nombre des H⁺ devient plus important, ce qui rend la charge à la surface du matériau positive. Cependant les molécules de chlorothalonil vont être adsorbées par ces mêmes sites positifs d'argile traitée.

À pH égal à 2 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le pesticide anionique, tandis que la charge négative des sites de l'adsorbant à pH basique ne favorise pas l'adsorption des anions de pesticide à cause de la répulsion électrostatique [149].

Des études antérieures ont été menées sur l'adsorption de pesticide par l'argile, et ils ont trouvés que l'adsorption était favorable à pH acide. Nous pouvons cependant citer le travail de Zaghouane-Boudiaf et Boutahala qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption de 2,4,5-trichlorophenol sur une bentonite traitée par l'acide sulfurique à 1M était également à un pH acide de 4 [150]. Li et al. ont utilisé une bentonite traitée par Fe/CTMA et ont également constaté qu'un pH = 3 augmentait les capacités d'adsorption de 2,4-dichlorophenoxy-acétique [151]. Anirudhan et Ramachandran ont trouvés la valeur optimale de pH= 3 pour l'adsorption de 2,4,6-trichlorophénol par la bentonite modifiée [152]. Nayak et Singh ont adsorbé le phénol par l'argile à pH égal 2 [141].

IV.2.2 Les isothermes d'adsorptions

Pour étudier les isothermes d'adsorption de chlorothalonil par la bentonite (BA) et l'argile de Zahana (ZA), des volumes de 20 ml de concentrations différentes de pesticide allant de 100 à 300 mg/l et de 70 à 200 mg/L sont mis en contact avec une masse de 0,1 g de l'adsorbant. La capacité maximale (q_{max}) d'adsorption vis-à-vis le chlorothalonil a été déterminée à partir des isothermes d'équilibres qui représentent la variation de $q_e = f(C_e)$. Les modèles d'adsorption testés en phase liquide pour les résultats obtenus sont ceux de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

Les données expérimentales de l'adsorption de Chl sur les deux argiles sont présentées sur les figures suivantes :

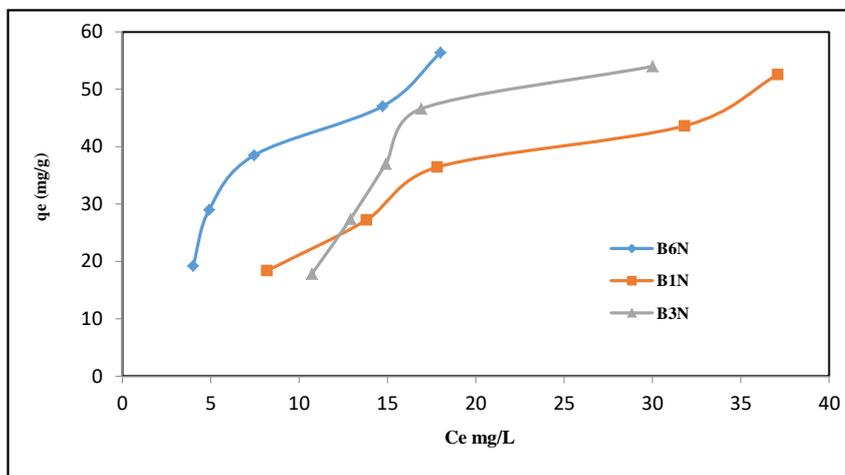


Figure IV.3 Isothermes d'adsorption de Chl à température ambiante par (B1N, B3N et B6N)

($V = 20$ mL, $T = 19$ °C, $m = 0,1$ g).

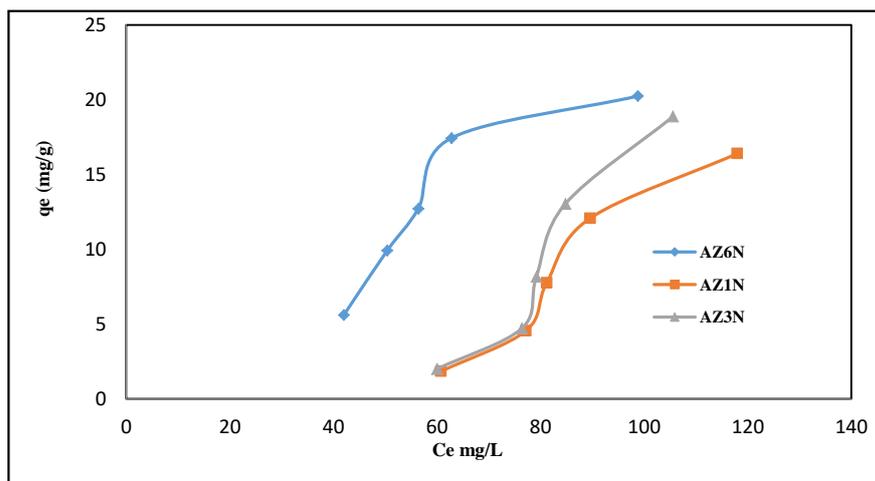


Figure IV.4 Isothermes d'adsorption de Chl à température ambiante par (AZ1N, AZ3N et AZ6N) (V = 20 mL, T = 19°C, m = 0,1g).

D'après les figures IV.3 et IV.4, nous observons que les isothermes d'adsorption de chlorothalonil sur la BA et ZA ont la même allure. La quantité adsorbée de pesticide augmente avec l'augmentation des concentrations en solution, les isothermes obtenues sont de type S d'après la classification de Giles et al [153]. Le type d'isotherme S traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface, il décrit la plupart du temps une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe dans ce cas possède un point d'inflexion ; on note aussi quand la concentration de l'acide traité avec l'argile est élevée, la quantité d'adsorption est aussi élevée et les résultats obtenus sont respectivement les suivants 15mg/g ; 18mg/g et 19mg/g pour AZ1N, AZ3N et AZ6N et pour la bentonite 52mg/g, 54mg/g et 56mg/g sont respectivement BA1N, BA3N et BA6N.

La rétention du Chl par la bentonite activée et ZA a été testée, les résultats obtenus montrent que la BA possède une capacité d'adsorption maximale égale à 56 mg/g, au contraire la quantité adsorbée maximale de Chl par l'argile de Zahana était de 19mg/g. Donc on peut conclure que la BA c'est un meilleur adsorbant pour Chl.

IV.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant l'état de la surface seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre. D'après les résultats obtenus ci-dessus, il est clairement établi que le processus d'adsorption dépend beaucoup de la nature d'adsorbant utilisé par conséquent il serait intéressant de comparer les performances des deux adsorbants testés dans le présent travail.

1. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [154] :

$$q_e = (RT/b_t) \ln(K_t \cdot C_e) \quad \text{(IV.1)}$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (IV.2)$$

Avec $B_1 = RT/bt$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (L/g), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

La modélisation des isothermes d'adsorption de pesticide selon la forme linéaire des trois modèles Langmuir, Freundlich et Temkin est montrée dans les figures suivantes :

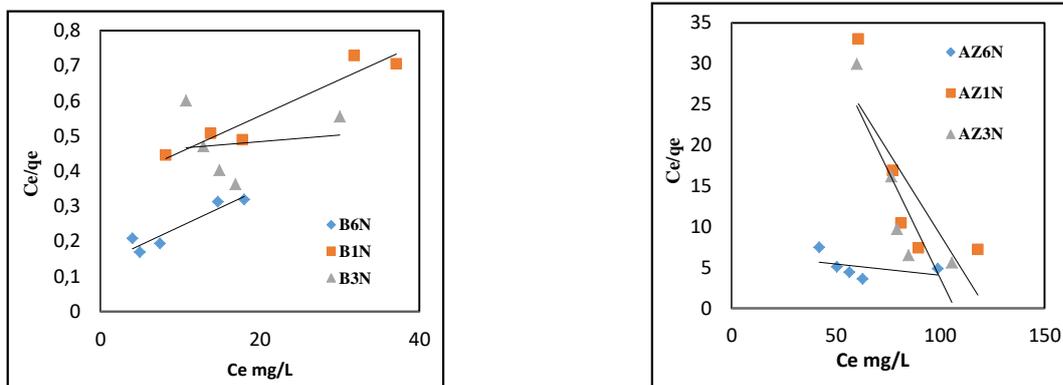


Figure IV.5 Modèle de Langmuir pour les deux adsorbants.

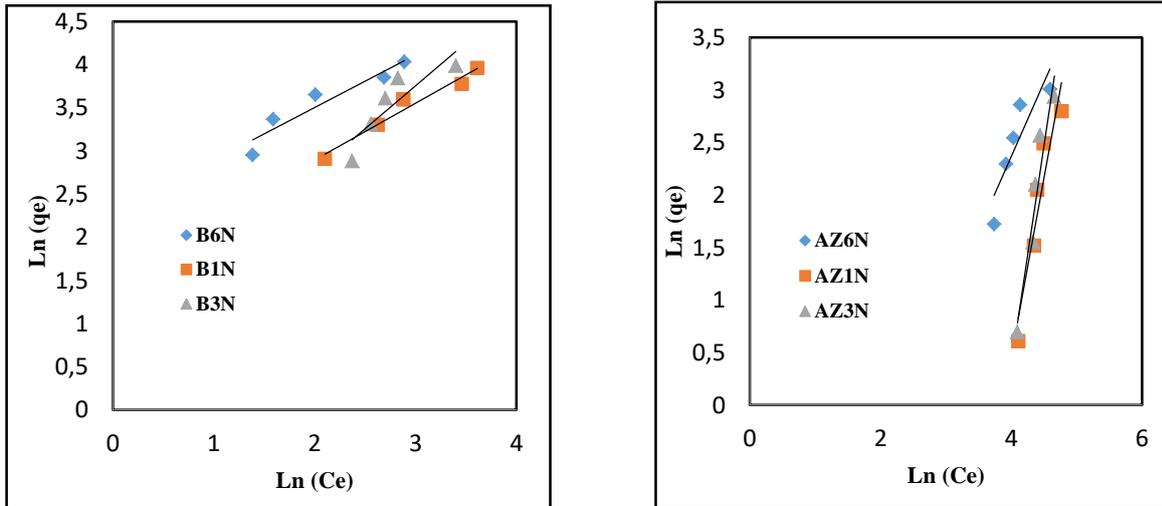


Figure IV.6 Modèle de Freundlich pour les deux adsorbants.

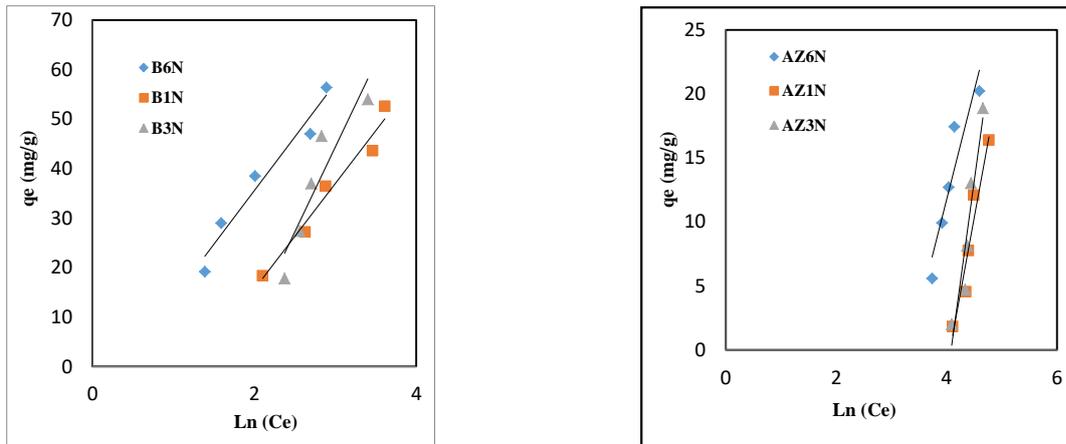


Figure IV.7 Modèle de Temkin pour les deux adsorbants.

Les constantes des équations de modèles Langmuir, Freundlich et Temkin sont résumés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

Tableau IV.1 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de chlorothalonil sur BA.

Modèle	Constantes	B1N	B3N	B6N
Langmuir	K _L (L/mg)	0,03	0,004	0,08
	q _m	100	10000	100
	R ²	0,88	0,02	0,88
Freundlich	K _f (mg ¹⁻ⁿ . l ⁿ /g)	6,32	2,15	9,81
	1/n	0,57	0,99	0,61
	R ²	0,93	0,77	0,91
Temkin	K _T (L/mg)	0,28	0,18	0,70
	B _T (mg/g)	21,35	34,36	21,63
	R ²	0,97	0,86	0,96

Tableau IV.2 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de chlorothalonil sur ZA.

Modèle	Constantes	AZ1N	AZ3N	AZ6N
Langmuir	K _L (L/mg)	0,008	0,01	0,004
	q _m	2,43	1,89	36,10
	R ²	0,63	0,64	0,31
Freundlich	K _f (mg ¹⁻ⁿ . l ⁿ .g ⁻¹)	3,96E-16	3,58E-12	1,44E-06
	1/n	8,34	8,30	3,85
	R ²	0,99	0,90	0,99
Temkin	K _T (L/mg)	0,015	0,015	0,028
	B _T (mg/g)	26,51	35,62	19,80
	R ²	0,94	0,91	0,88

D'après les coefficients de corrélation (R^2) montrés dans les tableaux IV.1 et IV.2, nous concluons que le modèle de Freundlich est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, surtout pour l'argile de Zahana. Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en multicouche avec de possibles interactions entre les molécules adsorbées.

Sur la base des données d'isothermes d'adsorption obtenues, la valeur du coefficient de corrélation pour l'isotherme de Temkin est beaucoup plus élevée que l'isotherme de Langmuir.

Ce résultat est en accord avec l'étude établie par Gonzalez-Pradas et al qui ont travaillé sur l'adsorption de chloridazon par la sépiolite traitée avec l'acide sulfurique (0,25 et 1M) [155]. Quant à Wu et Li signalent que la loi de Freundlich est bien suivie lors des essais d'adsorption de la chlorophylle sur la bentonite traitée par acide sulfurique [156].

IV.2.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pour déterminer le mécanisme d'adsorption de Chl.

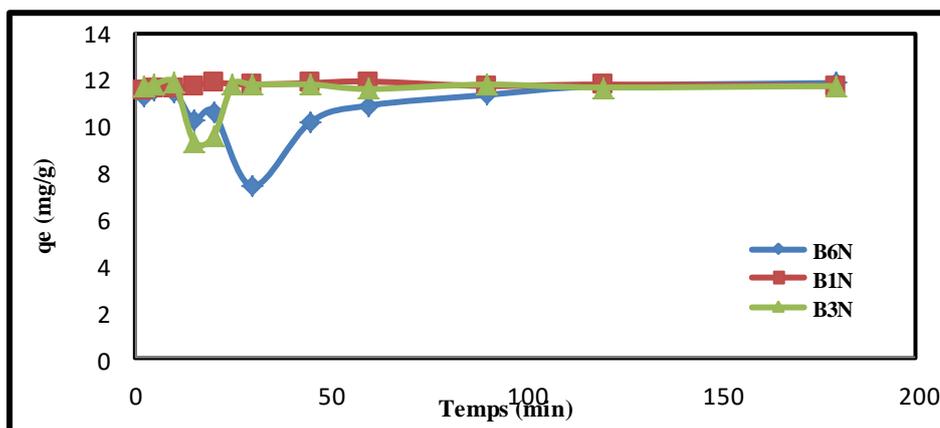


Figure IV.8 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par la bentonite activée ($C_0 = 60$ mg/L, $T = 19$ °C, $V = 20$ mL, $pH = 2-3$).

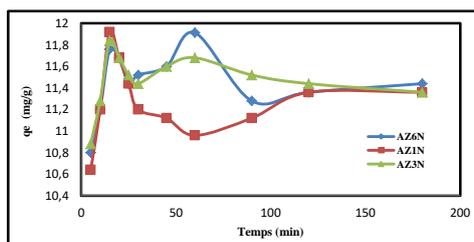


Figure IV.9 Influence du temps contact sur l'adsorption Chl par ZA activée

(C₀ = 60 mg/L, T = 19 °C, V = 20 mL, pH = [2-3]).

Les résultats obtenus (figures IV.8 et IV.9) montrent que la quantité d'élimination de chlorothalonil varie avec le temps de contact, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 60 min pour la bentonite et de 90 min pour l'argile de Zahana.

On remarque que les cinétiques d'adsorption de pesticide sur les argiles étudiées présentent les même allures dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente, liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous pouvons constater aussi:

1. Les cinétiques d'adsorption sur la bentonite traitée sont plus rapides que celles de l'argile de Zahana traitée, cela pourrait s'expliquer par le fait que la bentonite activée a une affinité plus grande.
2. Les cinétiques d'adsorption de ZA sont plus lentes, en plus ils enregistrent des pics à 60 min (3N et 6N) ensuite elles diminuent pour atteindre l'équilibre. Cela signifie qu'il y eu une saturation de l'argile en adsorbat, puis elle perd une petite partie de ce qui a été fixé, à fin d'atteindre l'équilibre.

A titre de comparaison Özcan et al ont obtenu un temps d'équilibre de l'ordre de 90 min lors de l'adsorption d'un colorant sur la bentonite traitée par acide sulfurique [157].

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion à la surface et dans les pores des solides ont été développés, tels que le modèle de diffusion intra particulaire, modèle de diffusion de pores et Elovich.

Dans notre étude ont a utilisé les modèles simplifiés tels que ceux de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich.

Les résultats de modélisation du second ordre sont uniquement montrés dans la figure IV.10 car pour les autres modelés on a des mauvaises droites. Les tableaux IV.3 et IV.4 regroupent les paramètres de linéarisation des trois modèles.

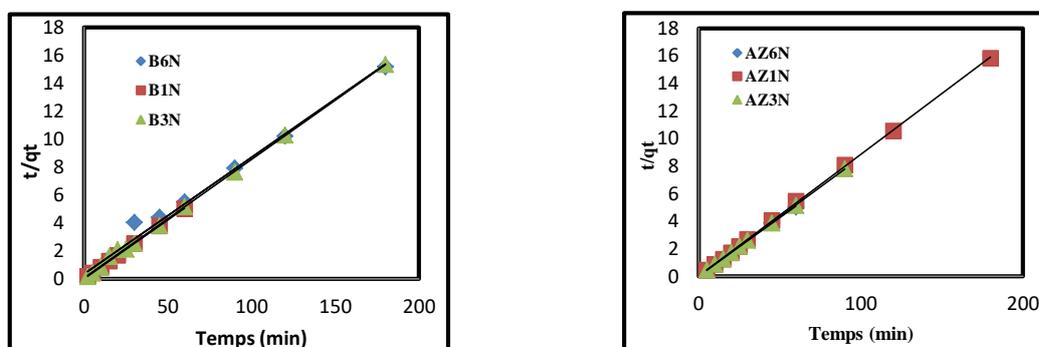


Figure IV.10 Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre

(C₀= 60 mg/L, m= 0,1 g, T= 19 °C, V=20 mL).

Tableau IV.3 Constantes des modèles cinétiques d'adsorption par BA.

Modèle cinétique	Constantes	B1N	B3N	B6N
Lagrangien	K ₁ (min ⁻¹)	0,05	0,02	0,01
	q _e (mg/g)	0,37	0,25	1,06
	R ²	0,82	0,07	0,15

Pseudo second ordre	K ₂ (g/mg.min)	0,47	0,09	0,02
	q _{ecal} (mg/g)	11,75	11,89	12,06
	R ²	1	0,99	0,99
	q _{exp} (mg/g)	11,93	11,87	11,94
Elovich	α	2,12E+56	1,50E+67	44,48
	β	11,50	13,37	0,67
	R ²	0,89	0,99	0,48

Tableau IV.4 Constantes des modèles cinétiques d'adsorption par ZA

Modèle cinétique	Constantes	AZ1N	AZ3N	AZ6N
Lagrangien	K ₁ (min ⁻¹)	0,0012	0,0014	0,02
	q _e (mg/g)	0,73	0,43	0,62
	R ²	0,021	0,015	0,162
Pseudo second ordre	K ₂ (g/mg.min)	0,0002	2,33	0,13
	q _{ecal} (mg/g)	10,34	11,57	11,92
	R ²	1	0,99	0,99
	q _{exp} (mg/g)	11,60	11,54	11,67
Elovich	α	5,65E+10	1,54E+12	1,61E+10
	β	2,5	2,7	2,3

	R ²	0,35	0,50	0,62
--	----------------	------	------	------

Nous remarquons que les capacités d'adsorption calculées q_{cal} dans le cas de la cinétique de pseudo-second ordre sont en bon accord avec les quantités expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 sont proches de l'unité. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo second ordre peut être appliqué convenablement pour décrire nos résultats expérimentaux.

Nous pouvons conclure aussi que le modèle de pseudo premier ordre et celui d'Elovich ne décrivent pas du tout le processus d'adsorption de chlorothalonil sur nos deux matériaux car ils présentent des coefficients de régressions très faibles.

Un comportement similaire a été observé dans plusieurs travaux comme ceux de Manjot Toor et Bo Jin. [103] et Ishaq et al [158].

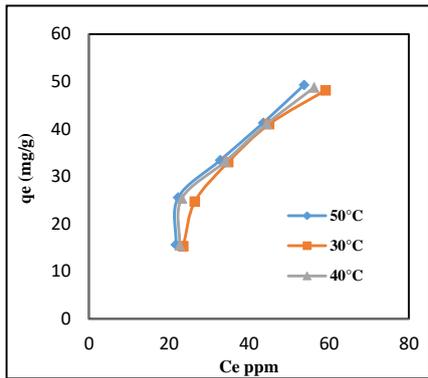
IV.2.5 Etude thermodynamique de l'adsorption

Pour évaluer la faisabilité du processus d'adsorption, les paramètres thermodynamiques à savoir; le changement d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG), le changement d'enthalpie standard (ΔH) et le changement d'entropie standard (ΔS) ont été calculés en utilisant les équations suivantes:

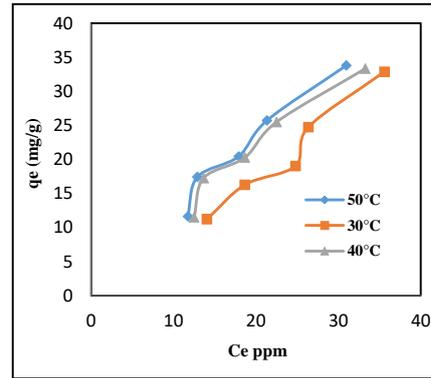
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (IV.3)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{TR}\right) \quad (IV.4)$$

En traçant un graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $\Delta H / R$ et de l'ordonnée à l'origine $\Delta S/R$. Les isothermes d'adsorptions de Chl par les deux argiles activées à différentes températures sont mentionnées dans la figure IV.11.



(a)



(b)

Figure IV.11 Isotherme d'adsorption de Chl à différentes températures
Pour BA (a) et AZ (b).

D'après cette figure on remarque, lorsque la température augmente, l'adsorption du chlorothalonil augmente, ce qui confirme que l'adsorption est un phénomène endothermique, et malgré que on a changé les valeurs du température utilisée la bentonite reste le meilleur adsorbant de Chl par rapport au AZ.

Les figures de modélisation (Langmuir et Freundlich) des isothermes d'adsorption à différentes températures sont les suivantes :

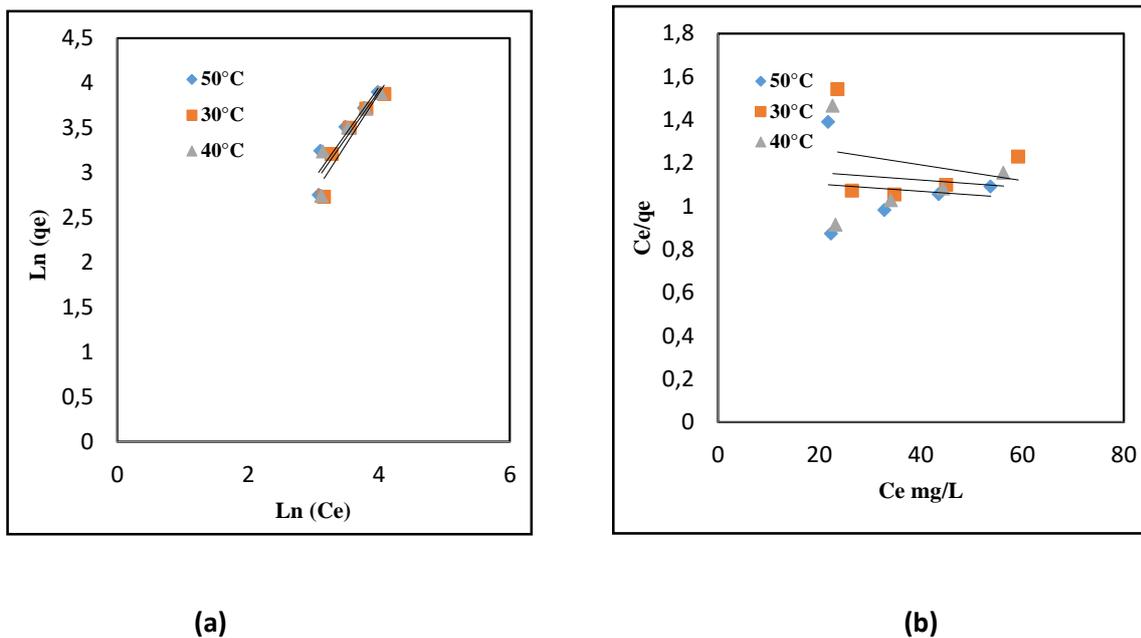


Figure IV.12 Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich (c) et Langmuir (d) pour BA1N.

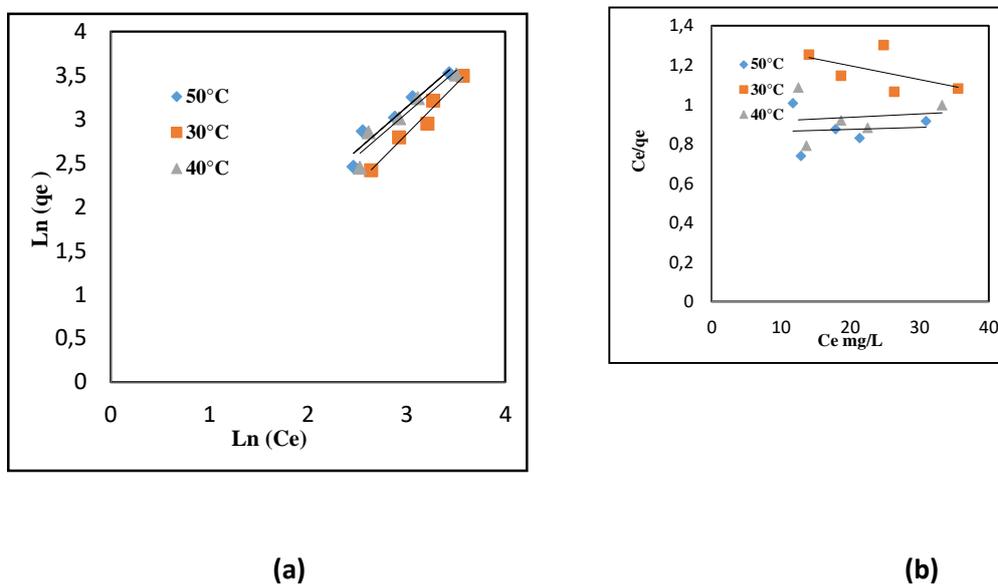


Figure IV.13 Modélisation des isothermes de sorption par l'équation de Freundlich (e) et Langmuir (f) pour AZ1N.

Tableau IV.5 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de chlorothalonil sur BA1N.

Modèle	Constantes	303°K	313°K	323°K
Langmuir	K _L (L/mg)	0,002	0,002	0,001
	q _m (mg/g)	277	588	625
	R ²	0,07	0,02	0,01
Freundlich	K _f (mg ¹⁻ⁿ . l ⁿ /g)	0,53	2,45	2,53
	1/n	1,13	0,74	0,74
	R ²	0,90	0,99	0,99

Tableau IV.6 Les constantes de modélisation des isothermes d'adsorption de chlorothalonil sur AZ1N.

Modèle	Constantes	303°K	313°K	323°K
Langmuir	K _L (L/mg)	-0,005	0,002	0,001
	q _m (mg/g)	-142	555	909
	R ²	0,30	0,02	0,007
Freundlich	K _f (mg ¹⁻ⁿ . l ⁿ /g)	0,56	1,17	1,21
	1/n	1,13	0,96	0,98
	R ²	0,97	0,90	0,92

Selon l'équation de Freundlich, les valeurs de K_f sont de 0,56, 1,17, 1,21 et 303, 313 et 323K, respectivement. Les valeurs relatives de la capacité d'adsorption ont augmenté avec l'augmentation de la température.

Les figures ci-dessous représentent l'évolution de lnK_d en fonction de l'inverse de la température.

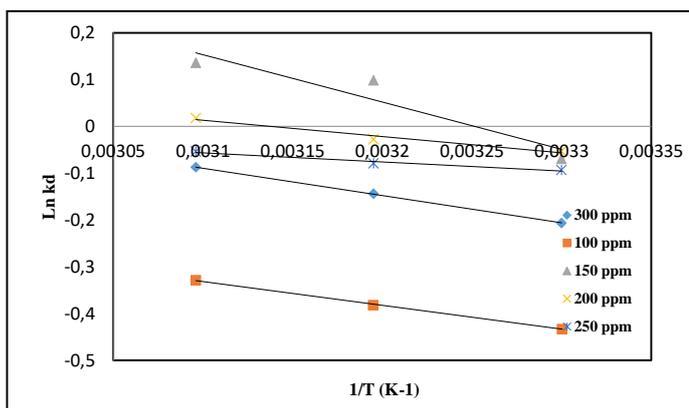


Figure IV.14 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour B1N.

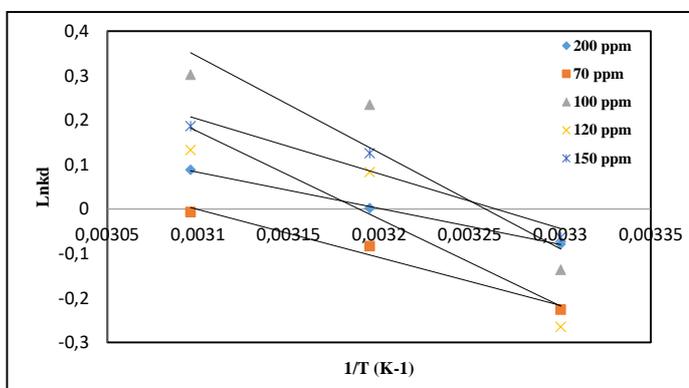
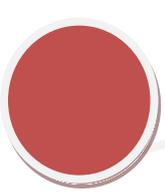


Figure IV.15 Les courbes de linéarisation de la constante de distribution pour AZ1N.

Selon les figures IV.14 et IV.15, nous avons obtenu des droites avec des bons coefficients de corrélations (tableaux IV.5 et 6), ce qui nous permet de calculer ΔH et ΔS d'adsorption du



chlorothalonil par la bentonite et l'argile de Zahana. Les résultats des calculs sont affichés dans les tableaux IV.7 et 8.

Tableau IV.7 Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de Chl sur BA1N.

Adsorbant	C ₀ mg/L	Equation	Coefficient de corrélation R ²
BA1N	100	Y = -507,69 x + 1,2421	0,99
	150	Y = -1012 x + 3,2903	0,89
	200	Y = -347,75x + 1,0908	0,97
	250	Y = -195,09x + 0,5484	0,97
	300	Y = -583,73x + 1,7203	0,99

Tableau IV.8 Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de Chl sur ZA 1N.

Adsorbant	C ₀ mg/L	Equation	Coefficient de corrélation R ²
-----------	---------------------	----------	---

AZ1N	70	$Y = -1079,7 x + 3,3462$	0,98
	100	$Y = -2161,2 x + 7,0429$	0,87
	120	$Y = -1959,6 x + 6,2487$	0,85
	150	$Y = -1230,1 x + 4,0157$	0,93
	200	$Y = -814,93x + 2,6092$	0,99

Tableau IV.9 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl sur BA1N.

Concentration (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
			303 K	313 K	323 K
100	4,21	10,32	1,09	0,98	0,88
200	2,88	9,06	0,13	0,04	-0,05
250	1,62	4,56	0,23	0,19	0,14
300	4,85	14,30	0,51	0,37	0,23

Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Chl sur AZ1N.

Concentration (mg/L)	ΔH (Kj/mol)	ΔS (j/mol.K)	ΔG (Kj/mol)		
			303°K	313°K	323°K
70	8,97	27,81	0,54	0,26	-0,01
150	10,22	33,37	0,11	-0,22	-0,55
200	6,77	21,68	0,20	-0,01	-0,23

- ✓ D'après les tableaux (IV.7 et IV.8), les valeurs positives de ΔH confirment que l'adsorption du chlorothalonil sur les différentes argiles est un processus endothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 K Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique

impliquent que l'adsorption de chlorothalonil est une adsorption non-spécifique pour les surfaces argileuses.

- ✓ L'entropie du système adsorbant-adsorbât est faible,
- ✓ L'énergie libre du système est négative, il s'en suit alors un processus spontané,

L'énergie libre pour Bakouri et al. [143], a une valeur négative indiquant un processus spontané, L'enthalpie pour Wu et Li. [156], Moussavi et al. [159] à une valeur positive indiquant un processus endothermique, D'autre part, la valeur obtenue par Benguella et Yacouta. [160] est négative indiquant que le processus exothermique.

La variation d'entropie est négative pour Safa Özcan et Adnan Özcan. [157], Anirudhan et Ramachandran. [161] et Zhang et al. [162], ce qui signifie une diminution du désordre du soluté à la surface du solide par rapport à la solution, contrairement à Silva et al. [163] où la variation d'entropie est positive.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre l'argile de Zahana a été mise en épreuve ainsi que la bentonite en les réagissant cette fois-ci par un diacide fort l'acide sulfurique H₂SO₄ à des concentrations de 1, 3 et 6N. Les quantités adsorbées maximales de Chl sont enregistrées dans le domaine de pH 2-3 pour la bentonite activée, tandis que dans le cas de l'argile de Zahana activée le domaine de pH était étalé de 2 à 6.

Les isothermes d'adsorption de Chl par la BA et la ZA ont la même allure et ils sont de type S. Les meilleures quantités adsorbées sont attribuées aux argiles traitées à 6N, la BA6 a enregistré 56,4 mg/g et ZA 20 mg/g.

La capacité d'adsorption du Chl mesurées par nos échantillon décroît dans l'ordre: BA6 > BA3 > BA1 et ZA6 > ZA3 > ZA1. Les isothermes d'adsorption ont été testées par les trois modèles Langmuir, Freundlich et Temkin. Les équations de Freundlich et Temkin sont mieux placés pour décrire les données expérimentales, probablement du à l'état hétérogène de surface des solides.

Les temps d'équilibre déterminés expérimentalement sont:

- 60 min pour la bentonite activée
- 90 min pour l'argile de Zahana.



Adsorption du chlorothalonil par des argiles activées par H_2SO_4

Les cinétiques d'adsorption de chlorothalonil sur les deux argiles obéissent à la même loi cinétique celle de pseudo second ordre. L'adsorption de chlorothalonil sur la bentonite et l'argile de Zahana est un processus spontané et endothermique caractérisé par un désordre du milieu. Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que les interactions entre ces argiles et de chlorothalonil sont de nature physique.

CHAPITRE V
ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL SUR LES
ARGILES ACTIVEES

CHAPITRE V

ADSORPTION DU CHLOROTHALONIL SUR LES ARGILES ACTIVEES

Introduction

La bentonite est une sorte d'argile composée principalement de montmorillonite. Par rapport aux autres types d'argile, la montmorillonite a possède d'excellentes propriétés d'adsorption et possède des sites d'adsorption disponible dans son espace intercouche ainsi que sur la surface extérieure et des bords. La montmorillonite a une structure en couches 2:1 et elle est composée de deux feuilles tétraédriques d'ions de silicium entourant une feuille octaédrique d'ions d'aluminium [164]. La reliure la force entre les couches superposées des unités de base est principalement la faible le type de force de Van Der Waals, qui facilite le changement de couche l'espace en fonction des conditions d'humidité et/ou du type de matériaux rencontrés dans l'espace intercalaire de l'argile [165].

Ce chapitre est visué de mettre en épreuve les propriétés sorptionnelles de nos argiles (bentonite et argile de Zahana) en effectuant deux traitement combinés : le 1^{er} traitement une attaque acide par l'acide sulfurique à 1N suivie par un traitement thermique à deux températures (100 °C et 200 °C) pendnat 30 min.par consuquant ces deux traitements dounentdeux argiles modifiées permet de subir par la suite l'expérience de l'adsorption de chlorothalonil en phase aqeuse.

Le protocole d'activation

Le protocole d'activation combiné des deux argiles est le suivant: La bentonite purifiée 5 g a été traitée dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique 1 N à 70°C pendant 4 h. Cette bentonite activée a été séparée du liquide par centrifugation suivie d'un lavage minutieux avec de l'eau distille. après séchage à 60°C, BA a été soumis à une activation thermique par chauffage dans un four à moufle à 100 et 200°C pendant 30 minutes [103]. Les solides finaux obtenus après les traitements à l'acide et à la chaleur ont été désignés BA100, BA200, ZA100 et ZA200.

L'adsorption de chlorothalonil

Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des pesticides puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant. Pour mieux comprendre les études d'adsorption des deux types d'argile, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du Chlorothalonil, et d'essayer d'expliquer le comportement de ce pesticide dans les différents milieux (acide, neutre et basique).

Les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide chlorhydrique (1N) ou de la soude (1N).

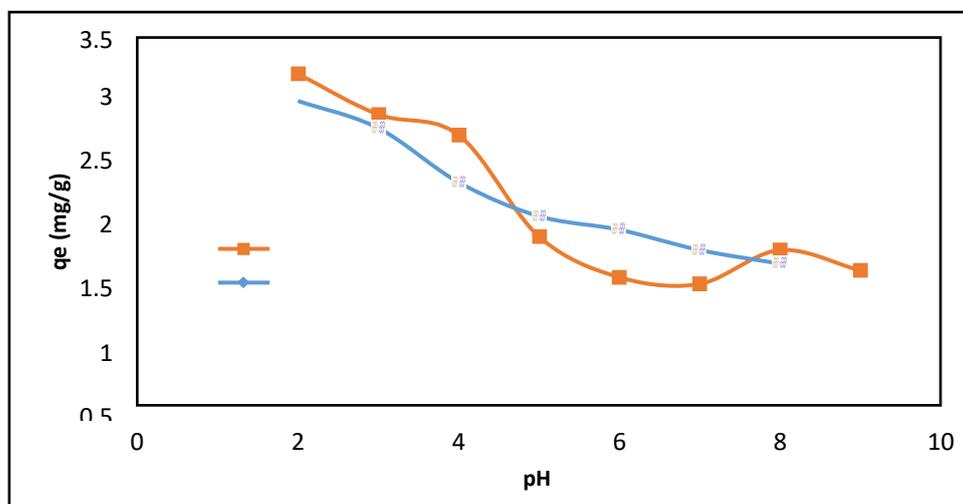


Figure V.1 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par BA100 et BA200 ($C_0 = 30$ mg/L, $T = 19$ °C, 5 g/L).

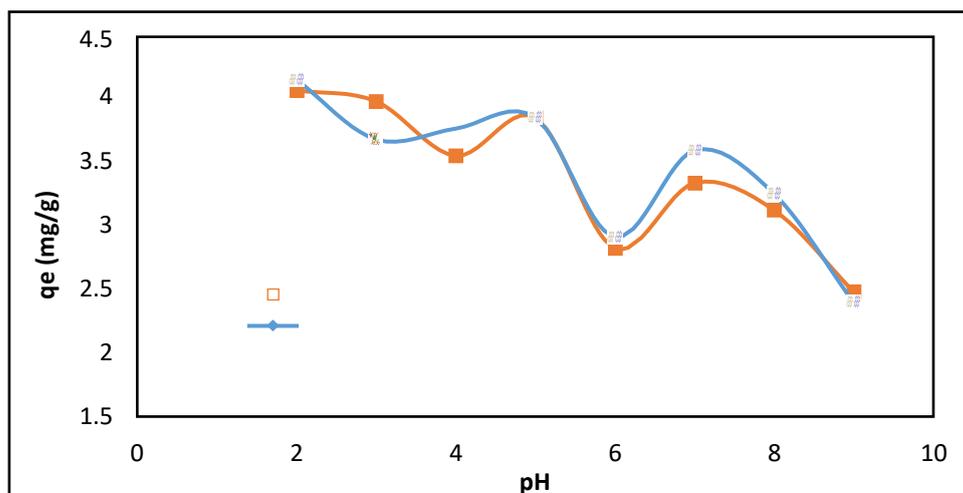


Figure V.2 Influence de pH sur l'adsorption de Chl par ZA100 et ZA200 ($C_0 = 30$ mg/L, $T = 19$ °C, 5 g/L).

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH = 2 à pH = 9. Les quantités retenues de Chl par les adsorbants BA100, BA200, ZA100 et ZA200 ont été trouvées en relation étroite avec le pH initial de la solution (Figure V.1 et 2). Les taux de rétention sont appréciables dans les domaines de pH suivants : [2-3] pour BA et [2-5] pour ZA, avec un pic de rétention vers pH = 2. L'effet de pH sur l'adsorption du pesticide observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules anioniques de ce pesticide [118].

En milieu acide, le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions H^+ , donc la surface acquiert une charge positive et se trouve en opposition de charge avec le chlorothalonil ce qui favorise la création de forces d'attraction. En milieu basique, le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- , donc la surface a une charge négative qui est de même signe que le pesticide donc création de forces de répulsion.

Le fait que l'adsorption du Chl à la surface des adsorbants a été inversement proportionnelle à l'augmentation du pH est que pendant le traitement chimique une quantité considérable des cations de la bentonite sont remplacés par des cations d'hydrogène. Par conséquent, à des valeurs de pH inférieures, les molécules Chlorothalonil n'ont pas à concurrencer le grand nombre de cations H^+ présents dans la solution sur les sites actifs de la surface de bentonite et, par conséquent, l'adsorption est comparativement élevée [166].

Les isothermes d'adsorption

Les figures V.3 et V.4 montrent les isothermes d'adsorption du Chlorothalonil sur la bentonite et l'argile traitées. Les concentrations initiales de Chl ont été choisies entre 100-300 mg/L. Le pH a été fixé entre 2 et 3.

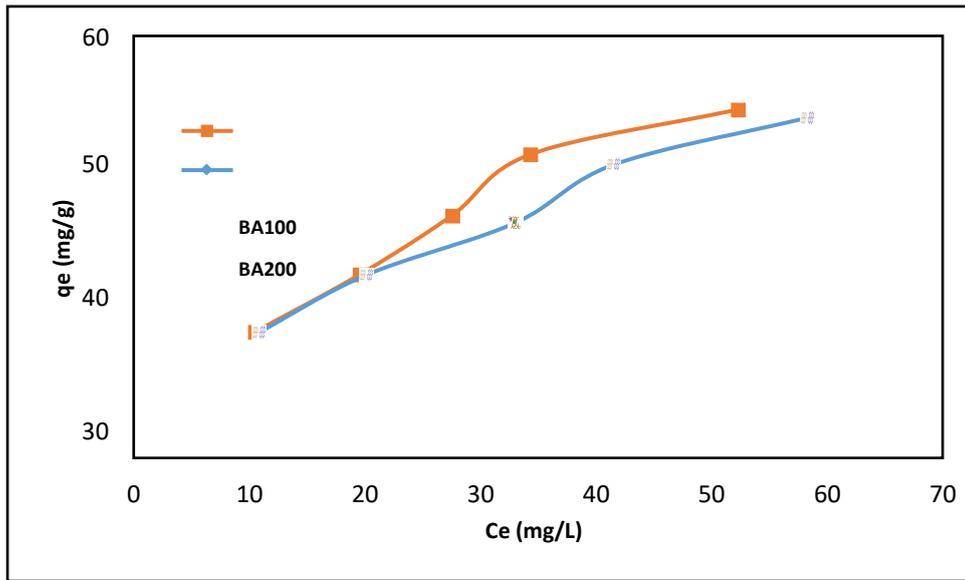


Figure V.3 Isotherme d'adsorption de Chl par BA100 et BA200.
(V = 20 mL, T = 18 °C, m = 0,1 g).

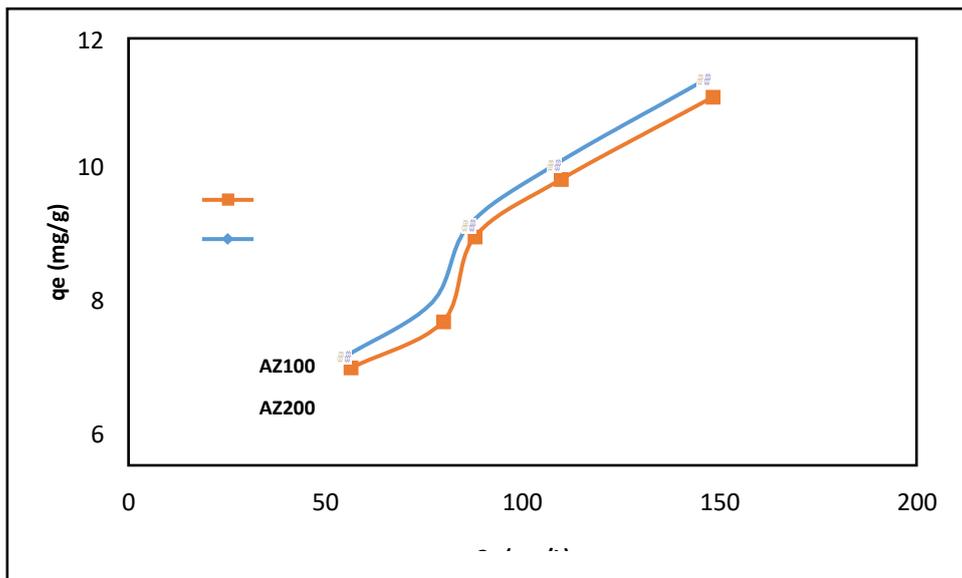


Figure V.4 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA100 et ZA200.
(V = 20 mL, T = 18 °C, m = 0,1 g).

La première des choses notée est que la capacité d'adsorption de Chl par la bentonite traitée est largement supérieure à 49 mg/g à celle de l'argile de Zahana qui égale 13 mg/g. On note aussi que les quantités adsorbées de Chl sont presque identiques en comparant les deux températures de traitement étudiées.

La forme des isothermes dans les deux adsorbants sont de type S, selon la classification de Giles et al. [153]. Cela indique que l'adsorption est favorisée à une concentration accrue du

Chlorothalonil. Ce comportement s'explique par adsorption à multicouches. Cette adsorption est coopérative, ce qui implique une association côte à côte entre les molécules [167].

Les isothermes d'adsorption à différentes température

L'influence de la température sur l'adsorption de Chl par la bentonite traitée, a été étudiée en mélangeant une solution de Chl ($V = 20$ mL) avec 0,1 g de solide. Les solutions sont immergées dans un bain marie pour garder la température constante. Les températures étudiées sont 20, 30 et 40 °C.

Les isothermes d'adsorption de Chl par les argiles activées à différentes températures, sont représentées sur les figures V.5, 6, 7, et 8.

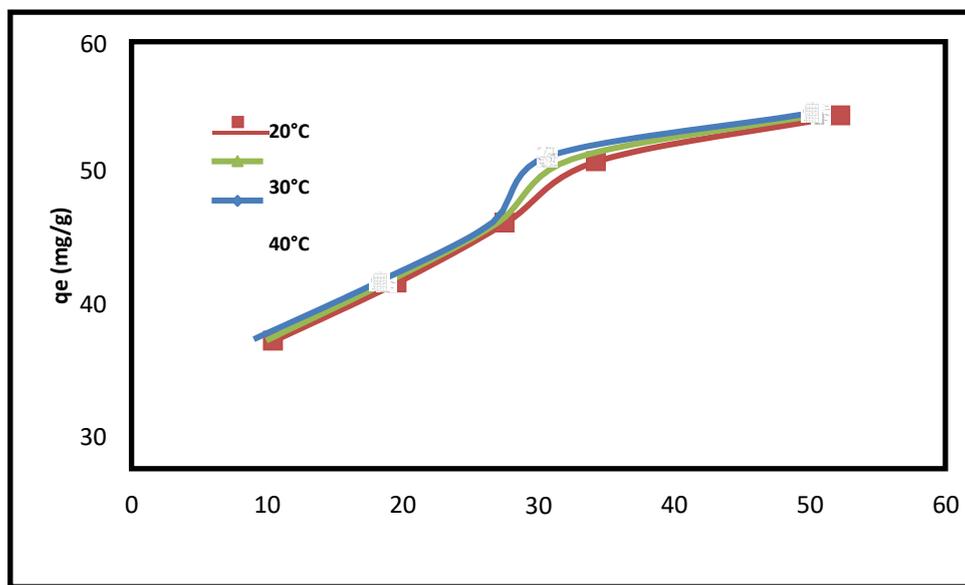


Figure V.5 Isothermes d'adsorption de Chl par BA100 à différentes températures.

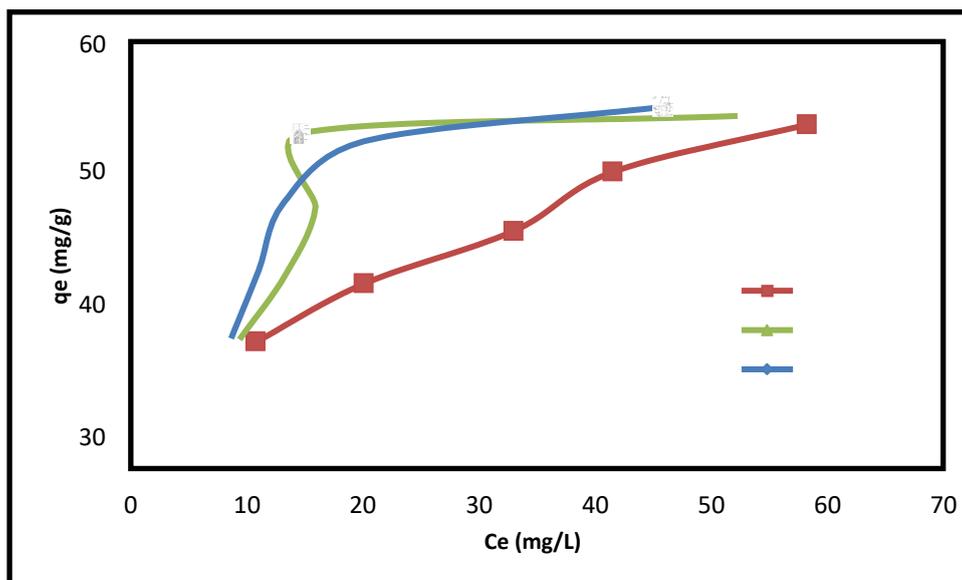


Figure V.6 Isothermes d'adsorption de Chl par BA200 à différentes températures.

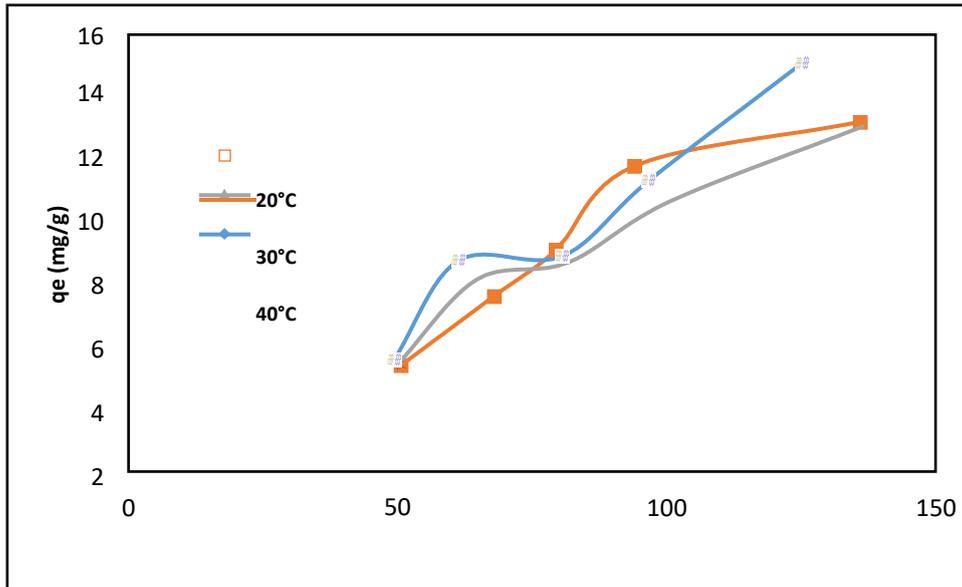


Figure V.7 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA100 à différentes températures.

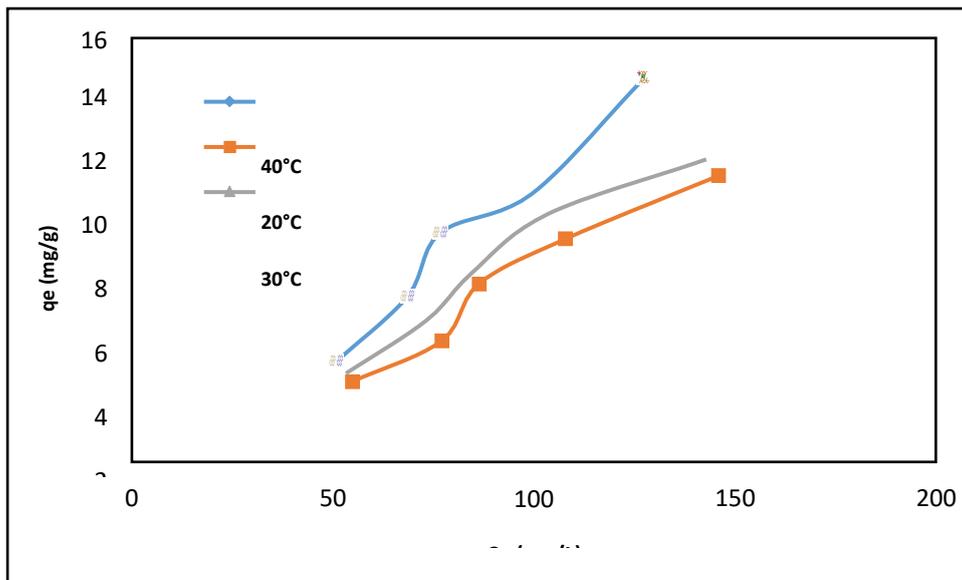


Figure V.8 Isothermes d'adsorption de Chl par ZA200 à différentes températures.

Les isothermes des Figures V.5, V.6, V.7 et V.8 ont des allures de type S. On remarque que malgré l'échange du degré de la température les formes des isothermes restent les mêmes.

On note que chaque fois la température augmente la quantité d'adsorption augmente selon les valeurs suivantes : pour la bentonite est q_e entre 49 mg/g à 50 mg/g et pour AZ est q_e 10mg/g à 14mg/g.

Ce résultat s'explique par les interactions entre les adsorbants et l'état des solides de surface. Cette adsorption est coopérative, ce qui implique une association côte à côte entre les

molécules. Le fait que l'argile de zahana a montré un faible pouvoir d'adsorption, montre que l'argile a été affectée par le traitement thermique contrairement à la bentonite.

Description des isothermes

➤ **Isotherme de Langmuir**

En général, l'adsorption de pesticide par la bentonite et ZA activées peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression est donnée comme suit:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{V.1})$$

Où

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

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

Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, (mg/g)

K_L : Paramètre de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

En traçant la droite $C_e/Q_e = f(C_e)$ et à l'aide de la pente, on détermine les valeurs de la capacité de la monocouche Q_m et du paramètre de Langmuir K_L .

➤ **Isotherme de Freundlich**

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse pour ce type de réaction. Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{V.2})$$

Où :

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption ;

1/n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les courbes de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ ont conduit aux valeurs de K_F et de $1/n$.

Les résultats issus de l'application des modèles de Langmuir et Freundlich sont mentionnés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 Les constantes des isothermes d'adsorption de Chl.

Isotherme	Constantes	Adsorbants			
		BA100	BA200	ZA100	ZA200
Freundlich	K_f ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^n/\text{g}$)	3,75	4,26	0,03	0,02
	$1/n$	0,6	0,6	1,2	1,3
	R^2	0,98	0,99	0,92	0,96
Langmuir	K_L (L/mg)	0,02	0,02	0,002	0,002
	q_m (mg/g)	97	82	43	19
	R^2	0,94	0,96	0,19	0,50

Les données d'équilibre d'adsorption ont été ajustées par le modèle de Freundlich et de Langmuir. Chaque modèle est utilisé pour prédire les capacités d'adsorption et également pour informer sur l'état de l'adsorbant et la nature d'adsorption en mono ou multicouche [168]. Les données expérimentales issues uniquement du modèle de Freundlich sont présentées sur les figures V.9 et 10, car ceux de Langmuir sont non adsorption.

Les meilleurs résultats obtenus sont ceux décrits par l'isotherme de Freundlich selon les valeurs du coefficient de corrélation R^2 qui sont comprises entre 0,92 et 0,99. On constate que les valeurs de R^2 selon le modèle de Langmuir sont très loin de l'unité et les valeurs maximales d'adsorption expérimentales sont différentes à celles calculées. Donc nos données expérimentales de l'adsorption de Chl par nos argiles traitées obéissent à l'équation de Freundlich.

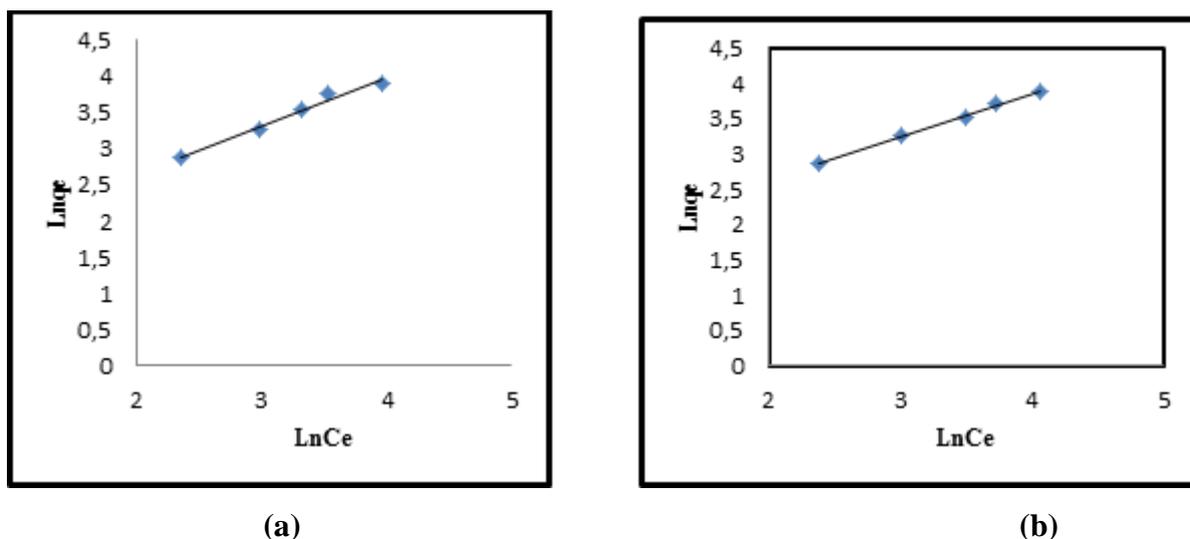
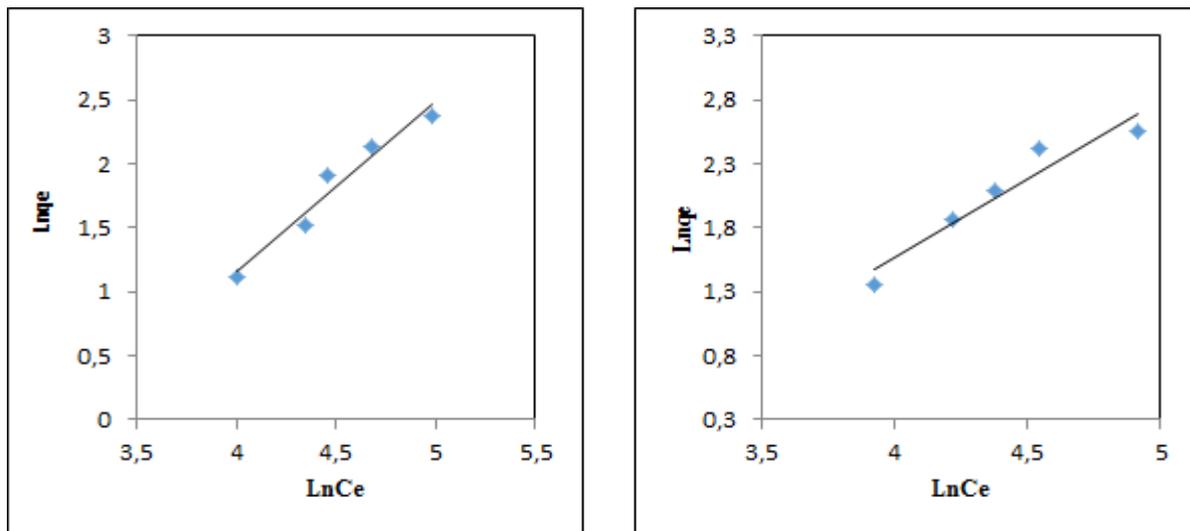


Figure V.9 Représentation linéaire de l'adsorption de Chl par (a) BA100 et (b) BA200 selon le modèle de Freundlich



(a)

(b)

Figure V.10 Représentation linéaire de l'adsorption de Chl par (a) ZA100 et (b) ZA200 selon le modèle de Freundlich

On trouve que les valeurs de K_f pour BA se situent entre 3 et 4 et celles de AZ sont très faibles 0,03 à 0,04. Ceci montre que l'adsorption Chl est très intense du côté de la bentonite. Le deuxième facteur important est le $1/n$. on note que ces valeurs pour BA sont inférieures à l'unité démontrant une adsorption favorable. Tandis que pour AZ les valeurs de $1/n$ sont supérieures à l'unité.

Le traitement chimique suivie d'un traitement thermique a malheureusement n'a pas été bénéfique pour l'argile de zahana car sa capacité d'adsorption a diminué. Donc une argile type montmorillonite est mieux conciliée pour ce type de traitement.

Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [169]. Pour cela, une série d'échantillons a été préparée dans l'intervalle de temps 5 à 180 min. La concentration de Chl a été fixée à 60 mg/L dans un volume de 20 mL de solution, dans lequel 0,1 g d'adsorbant a été ajouté. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures V.11 et V.12.

Adsorption du chlorothalonil sur les argiles activées

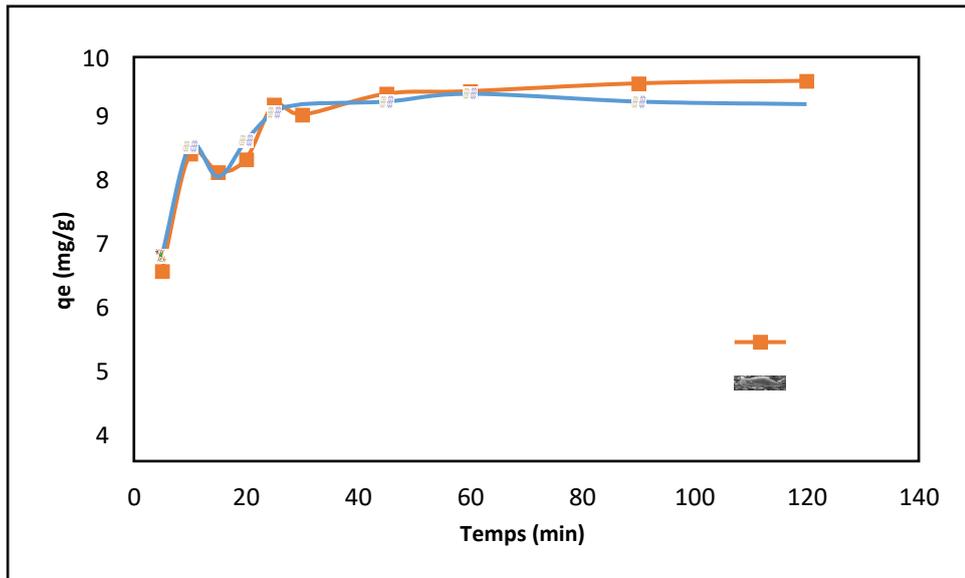


Figure V.11 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par BA100 et BA200.

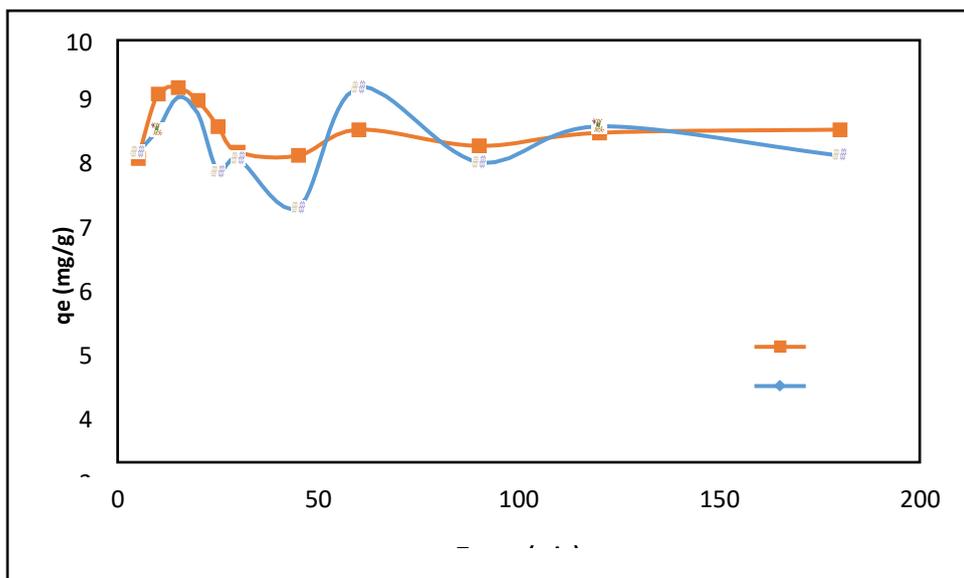


Figure V.12 Influence du temps de contact sur l'adsorption de Chl par AZ100 et AZ200.

- On remarque que l'adsorption de Chl par les deux argiles activées est intense dès les premiers temps de contact, elle est accompagnée par un désordre important traduit par les fluctuations constatées au début de l'adsorption.
- Plus le temps de contact s'étale plus l'adsorption de Chl se stabilise et le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 minutes.
- On remarque que la cinétique de l'échantillon ZA200 présente des perturbations et des fluctuations plus importantes que les autres échantillons. Possible explication à ce

Adsorption du chlorothalonil sur les argiles activées

phénomène c'est que les molécules de Chl n'arrivent pas à s'attacher définitivement aux sites présents à la surface de ZA200 car ces sites sont moins actifs et cela est du probablement au traitement thermique qu'a subi l'argile de Zahana.

Les courbes de linéarisation de la cinétique d'adsorption de Chl par nos échantillons selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont montrées sur les figures ci-dessous. Ainsi que les constantes de la cinétique d'adsorption sont résumées dans le tableau V.2.

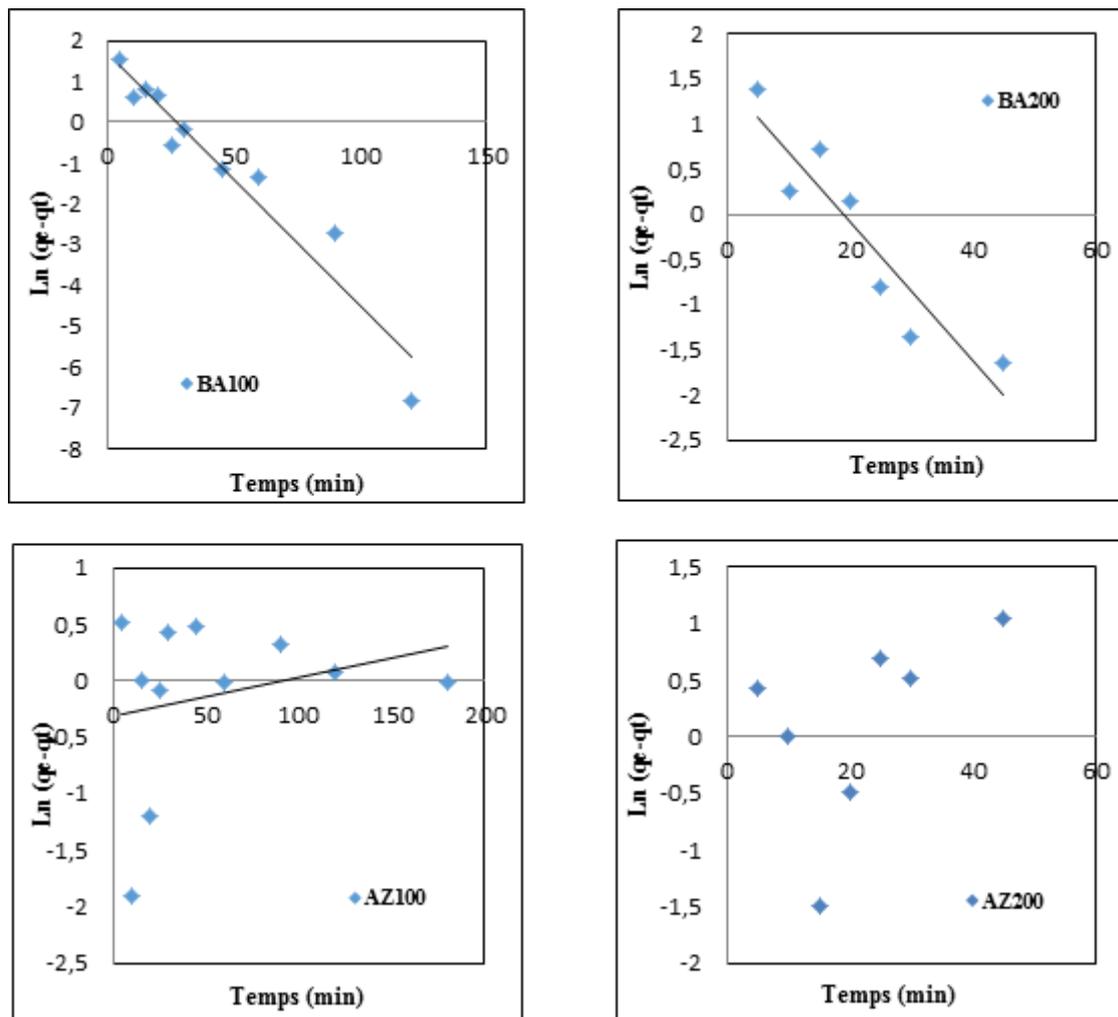


Figure V.13 Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de Chl sur les adsorbants.

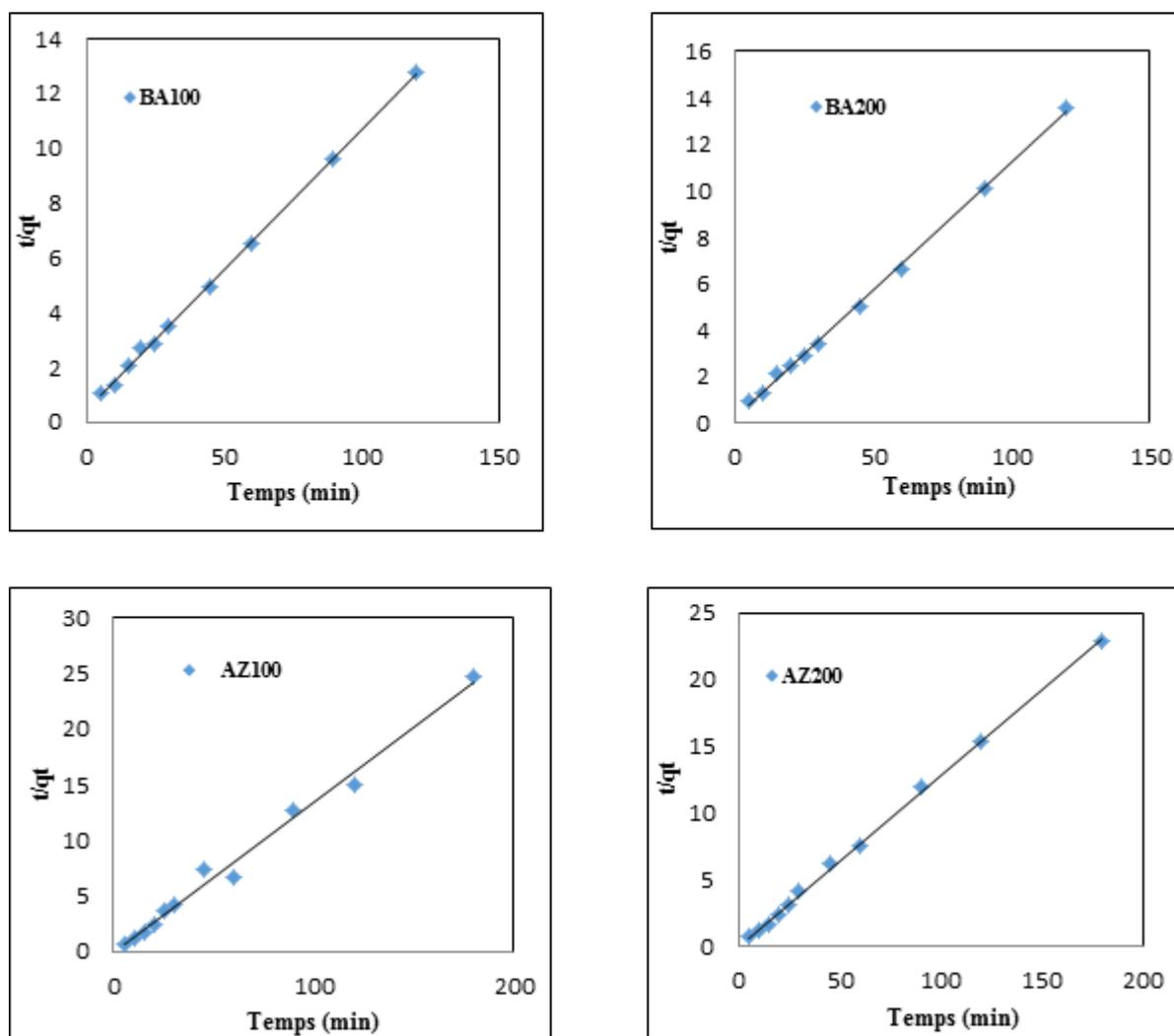


Figure V.14 Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption de Chl sur les adsorbants.

Tableau V.2 Paramètres des modèles cinétiques étudiés.

Modèles	Constantes	Adsorbants			
		BA100	BA200	ZA100	ZA200
Pseudo-1 ^{er} ordre	R^2	0,93	0,72	0,06	0,26
	K_1 (min^{-1})	0,062	-0,02	0,003	-0,03
	q_{ecal} (mg/g)	5,44	5,46	0,73	0,55
Pseudo-2 ^{ème} ordre	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
	K_2 (g/mg.min)	0,02	0,05	0,79	0,63
	q_{ecal} (mg/g)	9,80	9,13	7,80	7,41
	q_{exp} (mg/g)	9,41	9,10	8,88	8,88

Le tableau V.2 présente les résultats de linéarisation des deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Ces résultats ont révélés que les valeurs du coefficient de régression R^2 selon le modèle du pseudo-second ordre sont proches de l'unité pour tous les adsorbants. Par contre les valeurs de R^2 selon le modèle premier ordre sont très faibles et que les fonctions correspondantes sont très loin de former des droites.

On constate aussi que les valeurs q_e de la quantité adsorbée de Chl expérimentales sont très proches de celles calculées par le modèle de pseudo-second ordre. Cette constatation montre que la cinétique de l'adsorption de pesticide par les argiles traitées est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Comme indiqué dans le tableau ci-dessus la constante de vitesse de l'adsorption du Chlorothalonil est passé de 2×10^{-2} à 5×10^{-2} g/mg.min pour BA et a constante de vitesse pour la ZA a diminué avec l'augmentation de la température d'activation de 0,79 à 0,63 g/mg.min. Ceci reflète le grand nombre de fluctuations observés lors de l'étude de la cinétique de l'échantillon ZA200.

Etude Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs ΔG° , de l'entropie ΔS° et de l'enthalpie ΔH° de l'adsorption de Chlorothalonil sur la bentonite traitée à des températures de solution 20, 30 et 40 °C, ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [170]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad \text{(V.3)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(V.4)}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{(V.5)}$$

Ou :

m : la masse de l'adsorbant (g),

V : le volume de la solution (L),

C₀ : la concentration initiale de Chl (mg/L),

C_e : la concentration de Chl à l'équilibre (mg/L),

T : la température en Kelvin,

Adsorption du chlorothalonil sur les argiles activées

K_d : coefficient de distribution,

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,31J /mol.K$).

Lorsqu'on trace $\ln(K_d) = f(1/T)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\Delta S/R$ et de pente $-\Delta H/R$.

Les résultats trouvés sont mentionnés dans les tableaux V.3 et V.4.

Tableau V.3 Les chaleurs d'adsorption de Chl par BA100.

C_0 (mg/L)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)			
			293°K	303°K	313°K	R^2
100	6,29	25,88	-1,29	-1,55	-1,81	0,97
150	2,93	12,42	-0,70	-0,83	-0,95	0,99
200	1,48	6,92	-0,55	-0,62	-0,68	0,99
250	4,91	18,64	-0,55	-0,74	-0,93	0,99
300	1,96	6,27	0,12	0,06	-0,002	0,97

Tableau V.4 Les chaleurs d'adsorption de Chl par BA200.

C_0 (mg/L)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)			
			293°K	303°K	313°K	R^2
100	9,51	36,69	-1,24	-1,60	-1,97	0,98
150	25,59	89,78	-0,71	-1,61	-2,51	0,96
200	39,45	135,55	-0,26	-0,61	-2,97	0,90
300	10,97	35,84	0,47	0,11	-0,25	0,99

Tableau V.5 Les chaleurs d'adsorption de Chl par AZ100.

C_0 (mg/L)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)			
			293°K	303°K	313°K	R^2
70	3,06	-10,90	6,26	6,36	6,47	0,96
100	10,91	17,62	5,74	5,57	5,39	0,99

Tableau V.6 Les chaleurs d'adsorption de Chl par AZ 200.

C_0 (mg/L)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)			
			293°K	303°K	313°K	R^2
70	11,35	14,61	7,06	6,91	6,77	0,99
100	16,40	32,47	6,88	6,65	6,24	0,99
150	10,09	13,30	6,20	6,06	5,93	0,99

D'après les résultats obtenus dans les tableaux ci-dessus, nous constatons que pour BA100 et BA200, les valeurs des enthalpies libres ΔG^0 sont toutes négatives, montrant que les processus d'adsorption du Chlorothalonil sur la bentonite traitée sont spontanés [171].

On remarque que les valeurs de l'enthalpie ΔH^0 sont positives, ce qui indique que l'adsorption du Chl est endothermique. Les valeurs positives de l'entropie ΔS^0 , signifient que le désordre augmente à l'interface solide/liquide.

Mais dans le cas de AZ les énergies libres sont positives indiquant une réaction non spontanée. Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie sont aussi positives [172].

Les valeurs d'enthalpie pour BA sont généralement faibles ou on enregistre une valeur maximale pour BA200 qui est égale à 39,45KJ/mol. Cela signifie que l'adsorption de Chl par la bentonite traitée est de nature physique.

Conclusion

La présente étude a pour objectif de modifier la bentonite et l'AZ selon deux traitements combinés, celui de l'activation chimique par l'acide sulfurique 1N suivi d'un traitement thermique à 100 et 200 °C. L'application de ces solides dans la récupération de Chl en milieu aqueux a abouti aux résultats suivant :

Le pH optimum déterminé pour les deux argiles était pH= 2. D'après les isothermes, la capacité d'adsorption de Chl par la bentonite traitée est supérieure à celle de l'argile de Zahana, elle est de l'ordre de 50 mg/g. Les quantités adsorbées de Chl sont presque identiques selon les deux températures de traitement 100 et 200 °C. Par ailleurs une légère augmentation de la quantité adsorbée de Chl a été observée lors de l'augmentation de la température d'adsorption. Les données expérimentales de l'adsorption de Chl par nos argiles traitées obéissent à l'équation de Freundlich.

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont révélés que les valeurs du coefficient de régression R^2 selon le modèle du pseudo-second ordre sont proches de l'unité pour tous les

adsorbants et les quantités adsorbées de Chl expérimentales sont très proches de celles calculées.

D'après les résultats de l'étude thermodynamique et pour toutes les températures utilisées, les valeurs des enthalpies libres ΔG^0 sont toutes négatives, montrant que le processus d'adsorption du Chlorothalonil sur la bentonite traitée est spontané.

La présente investigation affirme que la bentonite activée par l'acide H_2SO_4 puis traitée thermiquement être efficace pour l'élimination de ce pesticide en milieu aqueux.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé de cette thèse est de tester la capacité et l'efficacité de nos adsorbants préparés au laboratoire en vue d'une dépollution des eaux chargées par des produits phytosanitaires (pesticides). Les adsorbants utilisés sont des argiles modifiées qui font partie des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques, et de leur bon rendement dans le domaine de l'adsorption.

Les argiles qui ont fait l'objet de ce travail sont la bentonite de Mostaganem et l'argile de Zahana (Mascara).

Selon les analyses de la composition chimique, la DRX et l'IR, la bentonite à l'état brute contient de la montmorillonite comme minérale principale et la kaolinite ainsi qu'un certain nombre d'impuretés tels que le quartz, la calcite et la dolomie. Par contre l'argile de Zahana (type 2 :1) renferme de l'illite comme minérale principale et contient un pourcentage un peu élevé de F_2O_3 ce qui confère à l'argile une couleur rougeâtre.

Après purification la bentonite a été soumise à une activation chimique en la réagissant avec l'acide chlorhydrique HCl à des concentrations de 0,1 ; 1; 3 et 6N. La modification chimique a provoqué la destruction des feuillets argileux au-delà de la concentration d'une fois normale. Ce changement structural a servi à augmenter la surface spécifique S_{BET} de 59,02 à 80 m^2/g . La capacité d'échange cationique s'est améliorée en atteignant une valeur de 77,44 meq/100g. Après activation le point de zéro charge de la bentonite s'est diminué vers les valeurs de pH acide au alentour de 4.

Le chlorothalonil (Chl) qui est un fongicide inhibiteur des champignons parasites des végétaux représente une toxicité sérieuse une fois au contact avec de l'eau par ruissellement. Ce pesticide est notre choix d'adsorbat ou il a été utilisé sous sa forme réelle impure tel qu'il est commercialisé chez les agriculteurs.

Les données de l'adsorption du Chl ont montré que la bentonite activée par HCl, a un grand potentiel de rétention de ce type de molécules organiques. Les isothermes d'adsorption sont de type S indiquant une adsorption coopérative avec une quantité maximale adsorbée égale à 42,18 mg/g. Ces isothermes sont bien décrites par le modèle de Freundlich montrant que l'adsorption de Chl est en multicouches qui se déroule sur une surface hétérogène. L'étude

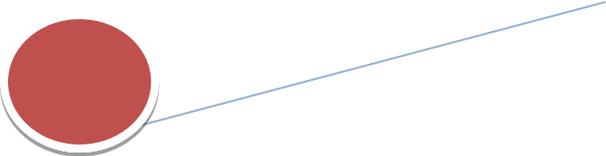
cinétique révèle que le phénomène suit le modèle de pseudo second ordre. L'étude thermodynamique affirme que l'adsorption de Chl par la bentonite activée est de nature physique selon les grandeurs de la variation d'enthalpie. L'énergie libre est de signe négative preuve de la spontanéité de la réaction et que cette dernière augmente avec la température ou q_e atteint 51,61 mg/g à 50 °C.

Ensuite l'argile de Zahana a été mise en épreuve ainsi que la bentonite en les réagissant cette fois ci par un diacide fort l'acide sulfurique H_2SO_4 à des concentrations de 1,3 et 6N. Les résultats de cette attaque chimique ont été comparables à ceux du monoacide, c'est-à-dire une destruction des feuillets argileux et augmentation respectivement de la surface spécifique S_{BM} jusqu'à 309 et 470 m^2/g , pour BA6 et ZA1. La CEC s'est encore améliorée en atteignant 96 meq/100g.

La rétention du Chl par la bentonite activée et ZA a été testée, les résultats obtenus montrent que la BA possède une capacité d'adsorption importante égale à 56 mg/g, au contraire la quantité adsorbée maximale de Chl par l'argile de Zahana était de 37 mg/g. Trois modèles ont été appliqués pour décrire nos isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin, l'équation de Freundlich était la plus adéquate. On note aussi que le modèle de pseudo-second ordre représente le mieux la cinétique d'adsorption de Chl par BA et ZA. L'augmentation de la température d'adsorption à 40 et 50 °C n'a pas eu d'influence sur la quantité adsorbée de Chl, d'où l'obtention des valeurs positives de l'énergie libre signe de non spontanéité de la réaction.

La volonté d'améliorer encore plus les propriétés physicochimiques de nos adsorbants, nous a conduit à deux traitements combinés : une attaque acide par l'acide sulfurique à 1N suivie d'un traitement thermique à deux températures 100 et 200 °C pendant 30 min. Ces argiles modifiées n'ont montré aucune différence structurale par rapport aux précédents traitements.

La capacité d'adsorption de Chl par BA100 et BA200 indique une légère diminution par rapport à celle obtenue par la bentonite activée à l'acide sulfurique d'où on note une valeur à environ 50 mg/g. Le même constat a été observé pour ZA100 et ZA200 où la quantité adsorbée maximale de Chl était proche de 15 mg/g.. Donc le traitement thermique des deux matériaux après attaque chimique n'est pas bénéfique, car il diminue le pouvoir adsorptif des deux argiles. Certainement que même la calcination effectuée à des températures relativement faibles (100 et 200 °C) cela conduit à diminuer la réactivité de la surface de nos adsorbants en rendant les sites d'adsorption inactifs.



CONCLUSION GENERALE

L'étude thermodynamique menée sur les deux solides afin d'estimer les paramètres thermodynamiques ΔH , ΔS et ΔG a aboutit aux résultats suivants :

Les valeurs de l'enthalpie étaient négatives signe d'une réaction d'adsorption de Chl exothermique, les grandeurs sont relativement inférieures à 40 kJ/mol ce qui indique que le phénomène est de nature physique.

Les valeurs négatives des énergies de Gibbs permettent de dire que l'adsorption étaient spontanée et qu'elle augmente en fonction de la température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. K. Alemad , H. Saadaoui, N. Ait said, M. Najy, H. Daifi, H. Saleh Ali Yahya , A. Outhman, I. Marc, S. Aboubaker, I. Belhaili, Y. Idrissi Azami, K. El kharrim, D. Belghyti, Note sur les causes de la dégradation de qualité des eaux souterraines de l'aquifère de sana'a–Yémen. *J. Mater. Environ. Sci.* 7(1) (2016) 161-169.
- [2] I. C. Laurio, M. Caudron, Pollution des eaux souterraines et superficielles par des produits phytosanitaires dans un même bassin hydrogéologique- Application dans le bassin de la Serre, département de l'Aisne, (1999).
- [3] A. El boukili, Contribution à l'étude de la photolyse et l'adsorption de l'herbicide Mefenpyrdiethyl dans différents sols céréaliers marocains, thèse de doctorat (2016).
- [4] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89(3-4) (2007) 311-318.
- [5] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3) (2008) 721-730.
- [6] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan, *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1) (2008) 28-33.
- [7] F. Testard, L. Berthon, A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11) (2007) 1034-1041.
- [8] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9) (2007) 803-812.
- [9] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, thèse de doctorat (2001).
- [10] A. Khalfaoui, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat (2012).
- [11] F. A Batzias, D. K Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 668-679.
- [12] M. Abbas, valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat (2015).
- [13] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral : joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clay and Clay Minerals*, 43 (1995) 255-256.
- [14] S.W. Bailey, Summary of recommendations of aipea nomenclature committee, *Clay Minerals*, 15 (1980) 85-93.
- [15] G.W. Brindley, G. Brown , *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, (1980).
- [16] A. Meunier , *Argiles*, GB Publisher, (2003).
- [17] J. Wakim, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat (2005).

- [18] R. D Holtz, W. D. Kovacs, Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal (1991).
- [19] Référentiel matériaux: matériaux à base d'argile gonflantes, ANDRA , Chatenay-Malabry, Tome 1 (2005).
- [20] F.Villiéras, L.J. Michot , J.M. Cases , I. Bérend, F. Bardot, M. François, G. Gérard,J. Yvon, Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals, Elsevier, in Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces (1996).
- [21] S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord, N. K. Ariguib, Comparative yieldstress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44 (2005) 262-269.
- [22] G. Pédro, Les minéraux argileux, dans pédologie 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. Et Southier B. Masson, 665 (1994) 47-64.
- [23] Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalentcation electrodes, Colloids and Surfaces, 46 (1990) 327-337.
- [24] R. E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 (1968).
- [25] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov, A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, Analysis, 16 (1988) 292-299.
- [26] F.Z.Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses thèse de doctorat (2014).
- [27] L.M Sun, F. Meunier F, Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, 2730.
- [28] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochemisry Exploration 62 (1998) 241-286.
- [29] Leonard, Lauwerys, Carinogenicity and mutagenicity of chromium. Mut, Res, 76 (1980) 227-239.
- [30] T.F. Mancuso, Consideration of chromium as an industrial carcinogen, Int, Conf, Heavy Metals Environment, Toronto, Ont, Canada, 27-31 (1991) 343-356.
- [31] I.Y.R.Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad, Invest, 30 (1978) 35-42.
- [32] S. De Flora, K.E. Wetterhahn, Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports, 7 (1989)169-244.
- [33] L. Nkolaiev, E. Brounina, principe de la chimie physique des processus biologiques, Livre Russe, Edition Mir, Moscou(1973).
- [34] E. Otabbong, Chemistry of Cr in sommeswedish soils : transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate, Commun, In Soil Sci. Plant Anat, 21 (9-10) (1990) 687-703.
- [35] G.E. Schubertn, E. Sinner, G. Otten, Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschaden nach folsaureinjektion, Virchows Archiv, 353 (1971) 207-220.

- [36] T. Norseth, T. The coarcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 40 (1981) 121-130.
- [37] C.E.Chitour, physico-chimie des surfaces, 2nd ed, Office des publications universitaires, tome 2 (1981) 135-140.
- [38] E.L. SLEJKO, M.DEKKER, Adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M. DKKER, New York (1985).
- [39] W. J. Weber, P. M. Mc Ginley, L.E. Ktz, Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25 (1991) 499-528.
- [40] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris, The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, removal of copper, *Journal of Hazardous Material B80*, (2000) 33-42.
- [41] M.J. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Actaphysiochim. USSR* 12 (1940) 217-222.
- [42] G. Grini, P.M.Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Ed. Presses universitaires de franche-comté, (2007).
- [43] M. Mazoyer, Larousse agricole, le monde agricole au XXIe siècle, Paris, (2002).
- [44] K.E. Djabbar., transformation directe et indirecte de deux herbicides le 2,4-D et le diuron en solution aqueuse, thèse de doctorat (2002).
- [45] J. Fournier., Chimie des pesticides, Tec et Doc, (1988).
- [46] A . Auberlet Delle-Vedove., Thèse doctorat, Université d'Angers, 106, 1995.
- [47] produits phytosanitaires risques pour l'environnement et la santé Connaissances des usages en Zone non agricole Mars (2010).
- [48] M. Moses, E.S. Johnson., W.K.Anger, V.W. Buse, S.W. Horstman, R.J. Jackson, R.G.Lewis, K.T.Maddy, R.McConnel, W.T.Meggs, S.H. Zahm, Environmental equity and pesticide exposure, *Toxicol. Ind. Health*. 9(5) (1993) 913-959.
- [49] I. G.Dubus, J. M.Hollis, C. D. Brown, Pesticides in rainfall in Europe, *Environmental pollution*, 110(2) (2000) 331-344.
- [50] D. E.Glotfelty, M. S.Majewski, J. N.Seiber, Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogs in a foggy atmosphere, *Environmental Science and Technology*. 24(3) (1990) 353-357.
- [51] P.Cabras, A. Angioni, Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (2000) 967-973.
- [52] S.A.Senseman, T.L.Lavy, J.D.Mattice, E.E.Gbur, B.W. Skulman Trace level pesticide detections in arkansassurface waters, *Environmental Science and Technology*, 31(1997) 395-401.
- [53] T.D. Bucheli, S.R. Müller, S. Heberle, R.P. Schwarzenbach, Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration, *Environmental Science and Technology*, 32 (1998) 3457-3464.
- [54] P.K. Gupta, Pesticide exposure-Indian scene, *Toxicology*, 198 (2004) 83-90.
- [55] C.J. Hapeman, C.P. Dionigi, P.V. Zimba, McConnelL.L. agrochemical and nutrient impacts on estuaries and other aquatic systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 4382-4384.

- [56] F. Konradsen, W. Van der Hoek, D.C. Cole, G. Hutchinson, H. Daisley, S.Singh, M. Eddleston, *Toxicology*, 192 (2003) 249-261.
- [57] S. Mourato, E. Ozdemiroglu, Foster evaluating health and environmental impacts of pesticide use: implications for the design of Eco labels and pesticide taxes, *Environmental Science and Technology*, 34 (2000)1456-1461.
- [58] R.Schultz, C.Hahn, E.R. Bennet, J.M. Dabrowski, G. Thiere, S.K.C. Peall, Fate and effects of azinphos-methyl in a flow-through wetland in south Africa, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 2139-2144.
- [59] J.J. Pignatello, Y. Sun, Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted fenton reaction, *water research*, 29 (1995)1837-1844.
- [60] WHO. Lindane Environmental health criteria 124. World health organization, geneva, switzerland (1991).
- [61] T. Narahashi, Neuronal ion channels as the target sites of insecticides, *pharmacology and toxicology*, 79 (1996)1-14.
- [62] L.A. Videla, S.B.Barros, V.V. Junqueira, Lindane-induced liver oxydative stress, *Free Radical Biology and Medicine*, 9 (1990)169-179.
- [63]L. Silvestroni, F. Rossi, M. Magnanti, C. Lubrano, V. Santiemma, S. A. Palleschi, novel aspect of lindane testicular toxicity: in vitro effects on peritubularmyoid cells, *Reproductive Toxicology*, 13 (1999) 431-441.
- [64] Chlorothalonil Technical Fungicide: Manufacturing Summary, DACO: 2.11.1 Confidential Business Information, (2003).
- [65] The Marck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological.14th ed. Whitehouse station : Merck and CO, (2006).
- [66] Review report for the active substance chlorothalonil finalised in the standing committee on the food chain and animal, (2006).
- [67] Chlorothalonil.In : HSDB.NLM, (2006).
- [68] Chlorothalonil Environmental health criteria EHC183.IPCS.WHO, (1993).
- [69] Z. Dali, H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295–1300.
- [70] C.G. BastosAndrade, V.F. Justo, D.M. Fermino, M.G.S. Valenzuela C. Volzone, F.R. Valenzuela-Diaz, Brazilian bentonite submitted to mild acid treatment under moderated conditions, characterization of minerals, *Metals and Materials* (2015).
- [71] F. Arbaoui, M.N. Boucherit, Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study *Applied Clay Science* 91–92 (2014) 6–11.
- [72] M. Sarı Yılmaz , Y. Kalpaklı ,S. Pis,kin, Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite. *J. Therm. Anal. Calorim.*114 (2013) 1191–1199.
- [73] L. Pivarciova, A. Krajnak , O. Roskopfova, M. Galambos, P. Rajec, Adsorption of nickel on andesitic bentonite Lieskovec, *J. Radioanal Nucl Chem*,304 (2015) 851–858.
- [74] S.M.D. Bosco, R.S. Jimenez, C. Vignado, J. Fontana, B. Geraldo, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, *Adsorption* 12 (2006) 133–146.

- [75] L. Khalfa, M. Luisa Cervera, M. Bagane, S. Souissi-Najar, Modeling of equilibrium isotherms and kinetic studies of Cr (VI) adsorption into natural and acid-activated clays Arab J. Geosci. (2015).
- [76] V. Masindi, M. W. Gitari, H. Tutu, M. DeBeer, Efficiency of ball milled South African bentonite clay for remediation of acid mine drainage, Journal of Water Process Engineering 8 (2015) 227–240.
- [77] Y. Chen, C. Zhu, Y. Sun, H. Duan, W. Ye, D. Wu, Adsorption of La (III) onto GMZ bentonite: effect of contact time, bentonite content, pH value and ionic strength, J. Radioanal Nucl Chem, 292 (2012) 1339–1347.
- [78] M. Hajjaji, H. El Arfaoui, Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, Applied Clay Science 46 (2009) 418–421.
- [79] J. Temuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie, Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), Ceramics International 30 (2004) 251–255.
- [80] E. Errais, Réactivité de surface d'argile naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat (2011).
- [81] D. Ait Sidhoum, M.M. Socías-Viciana, M.D. Ureña-Amate, A. Derdour, E. González-Pradas, N. Debbagh-Boutarbouch, Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite, Applied Clay Science 83–84 (2013) 441–448.
- [82] J.E. Aguiar, J.A. Cecilia, P.A.S. Tavares, D.C.S. Azevedo, E. Rodríguez Castellón, S.M.P. Lucena, I.J. Silva Junior, Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures, Applied Clay Science 135 (2017) 35–44.
- [83] L. Perelomov, B. Sarkar, M. Mahmudur Rahman, A. Goryacheva, R. Naidu, Uptake of lead by Na-exchanged and Al-pillared bentonite in the presence of organic acids with different functional groups, Applied Clay Science 119 (2016) 417–423.
- [84] B. Makhoukhi, M.A. Didi, D. Villemin, Modification of bentonite with diphosphonium salts: synthesis and characterization, Mater. Lett, 62 (16) (2008) 2493–2496.
- [85] B. Makhoukhi, M.A. Didi, D. Villemin, Preparation characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts, Mater. Chem. Phys. 138 (2013) 199–203.
- [86] M. L. Cantuaria, A. F. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation, Journal of Cleaner Production 112 (2016) 1112–1121.
- [87] J. Temuujin, K. Okada, Ts. Jadambaa, K.J.D. MacKenzie, J. Amarsanaa, Effect of grinding on the preparation of porous material from talc by selective leaching, Journal of Materials Science Letters 21 (2002) 1607–1609.
- [88] B. Makhoukhi, M. Djab, M. A. Didi, Adsorption of telon dyes onto bis-imidazolium Modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 1384–1392.
- [89] B. Khoualdia, M. Loungou, E. Elaloui, Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid (H₃PO₄) onto activated bentonite, Arabian Journal of Chemistry (2013).
- [90] M. Chelly, A. Kriaa, N. Hamdi, and E. Srasra, Evolution of PZC with Thermal Transformation of Tunisian Kaolinite, Surface Engineering and Applied

- Electrochemistry, 1068-3755 (2009) 232–238.
- [91] M. Ferhat, S. Kadouche, N. Drouiche, K. Messaoudi, B. Messaoudi, H. Lounici, Competitive adsorption of toxic metals on bentonite and use of chitosan as flocculent coagulant to speed up the settling of generated clay suspensions. *Chemosphere* 165 (2016) 87-93
- [92] T. Yang, X-D. Wen, J. Li, L. Yang, Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay. *Applied surface science* 252 (2006) 6154–6161
- [93] S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 215–225.
- [94] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, Ibantista-Toledd, A.C. Morena-Castilla, *Langmuir* 14(1998)1880-1886.
- [95] H. Sontheimer, J.C. Crittende, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlstueche, (1988).
- [96] B. Hu, Q. Hu, D. Xu, C. Chen. Macroscopic and microscopic investigation on adsorption of Sr(II) on sericite. *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017) 563–568.
- [97] Y. Liu, W.P. Gates, A. Bouazza, Acid induced degradation of the bentonite component used in geosynthetic clay liners, *Geotextiles and Geomembranes* 36 (2013) 71-80.
- [98] L. Pivarciova, A. Krajnak, O. Rosskopfova, M. Galambos, P. Rajec, Adsorption of nickel on andesitic bentonite Lieskovec, *J Radioanal Nucl Chem* 304 (2015) 851–858.
- [99] P. Komadel, *Acid activation of clay minerals*, *Applied Clay Science* (2016).
- [100] Z. Rawajfih, N. Nsour, Adsorption of γ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution, *Applied Clay Science* 47 (2010) 421–427.
- [101] B. Erdogan Alver, O. Alver, A. Gunal, G. Dikmen, Effects of hydrochloric acid treatment on structure characteristics and C₂H₄ adsorption capacities of U⁺ nye bentonite from Turkey: a combined FT-IR, XRD, XRF, TG/DTA and MAS NMR study, *Adsorption* 22 (2016) 287–296.
- [102] A. Adeyemi Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering* (2014).
- [103] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 79– 88
- [104] N. Maria, P. Timofeeva Konstantin, S. Volcho Oksana, N. Mikhalchenko Valentina, V. Panchenko Victoria, Synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol over acid modified montmorillonite clays: Effect of acidity on the Prins cyclization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2014).
- [105] H. Koyuncu, A.R. Kul. An investigation of Cu (II) adsorption by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1722–1730.
- [106] S. Arfaoui, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays, *Desalination* 222 (2008) 474–481.

- [107] D. A. DAmico, R. P. Ollier, V. A. Alvarez, W. F. Schroeder, V. P. Cyras, Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia), *Spectrochimica Acta Part A* 82 (2011) 389–395.
- [108] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011) 72–78.
- [109] D. A. DAmico, R. P. Ollier, V. A. Alvarez, W. F. Schroeder, V.P. Cyras, Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange, *Applied Clay Science* 99 (2014) 254–260.
- [110] K. G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption* 12 (2006) 185–204.
- [111] W. Tien Tsai, H. Chieh Hsu, T. Yi Su, K. Yu Lin, C. Ming Lin, Tzong-Hung Dai, The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 1056–1062.
- [112] R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour, Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction, *Catalysis Today* 113 (2006) 166–173.
- [113] R. R. Pawar, H. C. Bajaj, S. M. Lee, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34 (2016) 213–223.
- [114] J. Korah, W.A. Spieker, J.R. Regalbuto, Why ion-doped, PZC-altered silica and alumina fail to influence platinum adsorption, *Catalysis Letters* 85 (2003) 1–2.
- [115] A. Steudel, L.F. Batenburg, H.R. Fischer, P.G. Weidler, K. Emmerich, Alteration of swelling clay minerals by acid activation, *Applied Clay Science* 44 (2009) 105–115.
- [116] R. R. Pawar, P. Gupta, H. C. Bajaj, S. M. Lee, Al-intercalated acid activated bentonite beads for the removal of aqueous phosphate, *Science of the Total Environment* 572 (2016) 1222–1230.
- [117] N. Mbouga, Formulation d’insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopii aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées, thèse de doctorat (2012).
- [118] V. Arias España, B. Sarkar, B. Biswas, R. Rusmin, R. Naidu, Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art, *Environmental Technology & Innovation* 13 (2019) 383–397.
- [119] J.A. Torres-Luna, J.G. Carriazo, Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay, *Solid State Sciences* 88 (2019) 29–35.
- [120] S. Tezuka, Studies on selective adsorbents for oxo-anions. NO_3^- adsorptive properties of Ni-Fe layered double hydroxide in seawater, *Adsorption*, 11, (2005) 751–755.
- [121] C. Namasivayam, K. Prathap, Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water, *J. Hazard. Mater.* 123 (1-3) (2005) 127–134.

- [122] L. Wartelle, W. Marshall Quaternized agricultural by-products as anion exchange resins, *Environ. Manag.*, 78 (2006) 157-162.
- [123] T. Anirudhan, B. Noeline, D. Manohar, Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 2740-2745.
- [124] B. Biswas, K. Inoue, K. Ghimire, S. Ohta, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste, *J. Colloid Interf. Sci.*, 312 (2007) 214-223.
- [125] M. Onyango, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda, Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 894-900.
- [126] E. A. Deliyanni, E. N. Peleka, N. K. Lazaridis, Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite, *Sep. Purif. Technol.*, 52 (2007) 478-486.
- [127] M. V. Kok; *Energy Sources.*, 24 (2002) 899.
- [128] V. Murali, Aylmore, L. A. G. Competitive adsorption during solute transport in soils. I, Mathematical models *Soil Sci.* 135 (1983) 143-150.
- [129] S. S. Baral, S. N. Dasa, P. Rath, , Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust., *Biochem. Eng. J.*, 31(3) (2006) 216-222.
- [130] W. R. ROY, I. G. Krapac., Adsorption and desorption of atrazine and deetbylatrazine by low organic carbon géologic materials, *J. Environ. Qual.* 23(1994). 549-556.
- [131] B. H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307(2007) 45–52.
- [132] U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat, A. Varma., *Chem. Phys. Lett.* 205 (1993) 55.
- [133] J. C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P. K. Wong., *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2296.
- [134] Krishna, K., Philip, L., Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 559-567.
- [135] W. T. Tsai, C. W. Lai, Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth, *Journal of Hazardous Materials*, 134 (2006) 144–148.
- [136] M. J. Carrizosa, W. C. Koskinen, M. C. Hermosin, J. Cornejo., *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 223-231.
- [137] Z. Yaneva, B. Koumanova, Comparative modelling of mono- and nitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 303–311.
- [138] M. d. C. Eufrásio Pinto, R. G. Lima Gonçalves, R. M. Menezes dos Santos, E. A. Araújo, G. F. Perotti, R. d. S. Macedo, M. A. Bizeto, V. R. Leopoldo Constantino, F. G. Pinto, J. Tronto, Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials* (2016).
- [139] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem* 57 (1918) 1361–1403.
- [140] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, (1917), 1848–1906

- [141] P.S. Nayak, B. K. Singh, Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay, *Desalination* 207(2007) 71–79.
- [142] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem, S. Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite, *Applied Clay Science* 43 (2009) 503–506.
- [143] H. El Bakouri, J. Usero, J. Morillo, R. Rojas, A. Ouassini, Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2676–2684.
- [144] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 120–126.
- [145] M. Sciban, M. Klasnja, The kinetics of copper (II) adsorption from water by some natural materials. *J. Environ. Protect. Ecol* 4 (2003) 728-732.
- [146] S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, A. Fakhri, N. Sadeghi, Adsorption of toxic carbamate pesticide oxamyl from liquid phase by newly synthesized and characterized graphene quantum dots nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science* (2016).
- [147] P. K. Boruah, B. Sharma, N. Hussain, M. R. Das, Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. *Chemosphere* 168 (2017) 1058-1067.
- [148] N. Ettili, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat (2008).
- [149] A. EL Boukili, Contribution à l'étude de la photolyse et l'adsorption de l'herbicide Mefenpyr-diethyl dans différents sols céréaliers marocains, thèse de doctorat (2016).
- [150] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F. Gomri, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, *Applied Clay Science* (2014) .
- [151] J. Li, Y. Li, J. Lu, Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites, *Applied Clay Science* 46 (2009) 314–318.
- [152] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite, *Journal of Water Process Engineering* 1 (2014) 46–53.
- [153] C.H. Giles, D. Smith, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1970) 755-765.
- [154] V. Madhavi, T. Prasad, A. Reddy, B. Ravindra, G. Madhavi, Applications of phytogenic zerovalent iron nanoparticles in the adsorption of hexavalent chromium, *Spectrochim Acta A* 116 (2013) 17–25.
- [155] E. Gonzalez-Pradas, M. Socias-Viciano, M.D. Urena-Amate, A. Cantos-Molina, M. Villafranca-Sanchez, Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites, *Water Research* 39 (2005) 1849–1857.
- [156] Z. Wu, C. Li, Kinetics and thermodynamics of carotene and chlorophyll adsorption onto acid-activated bentonite from Xinjiang in xylene solution, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 582–587.

- [157] A. S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39–46.
- [158] M. Ishaq, S. Sultan, I. Ahmad, H. Ullah, M. Yaseen, A. Amir, Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent, *Journal of Saudi Chemical Society* (2015).
- [159] G. Moussavi, H. Hosseini, A. Alahabadi, The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 172–179.
- [160] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* 12 (2009) 762-771.
- [161] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection* 95 (2015) 215–225.
- [162] Y. Zhang, J. Li, J. Zhao, W. Bian, Y. Li, X. Wang, Adsorption behavior of modified Iron stick yam skin with Polyethyleneimine as a potential biosorbent for the removal of anionic dyes in single and ternary systems at low temperature. *Bioresource Technology* 222 (2016) 285–293.
- [163] S. M. Silva, K. A. Sampaio, R. Ceriani, R. Verhé, C. Stevens, W. D. Greyt, A. J.A. Meirelles, Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering* 118 (2013) 341–349.
- [164] A. F. Seliman, Y. F. Lasheen, M. A. E. Youssief, M. M. Abo-Aly, F. A. Shehata, Removal of some radionuclides from contaminated solution using natural clay: bentonite, *J Radioanal Nucl Chem* 300 (2014) 969–979.
- [165] W.K. Mekhamer, Energy storage through adsorption and desorption of water vapour in raw Saudi bentonite, *Arabian Journal of Chemistry* (2016) 9, S264–S268.
- [166] T. Ya. Datsko, V. I. Zelentsov, Fluorine Sorption by Aluminosilicate-Modified Diatomite from Highly Concentrated Fluorine Solutions, *Adsorption Equilibrium, Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52 (2016) 300–311.
- [167] R. Marouf, N. Khelifa, K. M. Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 45–53.
- [168] J. A. Rodríguez-Liébana, A. López-Galindo, C.J. Cisneros, A. Gálvez, M. Rozalén, R. Sánchez-Espejo, E. Caballero, Aránzazu Peña. Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Applied Clay Science* (2016).
- [169] M. R. Rostami, M. Kaya, B. Gür, Y. Onganer, K. Meral, Photophysical and adsorption properties of pyronin B in natural bentonite clay dispersion *Applied Surface Science* 359 (2015) 897–904.
- [170] M. Eloussaief, I. Jarraya, M. Benzina, Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects, *Applied Clay Science* 46 (2009) 409–413.
- [171] M. zuni, N. J. Jovici, A. M. Nikoli, P. Bankovi, Z. Mojovi, A. Ivanovi _Šaši , and D. Jovanovic, Thermodynamics of the Adsorption of different dyes onto bentonite

- modified with hexadecyltrimethylammonium Cation, Russian Journal of Physical Chemistry 87(2013) 2260–2263.
- [172] L. Wu, K. Huang, T. Wei, Z. Lin, Y. Zou, Z. Tong, Process intensification of NaOH-catalyzed trans-esterification for biodiesel production by the use of bentonite and co-solvent (diethyl ether), Fuel 186 (2016) 597–604.

