

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention du diplôme de

Master
En Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'environnement

Thème

**Etude de la photo-dégradation du
naphtalène adsorbé sur la bentonite
organophiles**

Réalisé par :

M^r.BELLILI Madjid
M^r.ATMANI Abdennour

Encadré par :

M^{me} H .BELKACEMI

Présidente du jury : M^{me} O.SENHADJI

Examineur : M^r M. BEHLOUL

Examinatrice : M^{me} Z.BOUARICHE

Invitée : M^{elle} S.CHEBBI

Année Universitaire: 2013-2014

Remerciements

Nous remercions avant tout Dieu de nous avoir accordé la force et le courage de réaliser ce modeste travail.

Il nous est très agréable de réserver cette page comme un témoin de reconnaissance à toutes les personnes qui nous ont soutenus et encadrés pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice M^{me} **BELKACEMI HAYET** qui a acceptée d'encadrer notre travail durant ces 4 mois et qui nous a prêtée de son temps le plus précieux et qui a toujours répondu présente à nos sollicitudes, nous a enrichi par sa vision critique des choses, son savoir faire et son savoir être.

On remercie également M^{me} **SENHADJI** docteur et maître de conférences à l'université de Bejaia et M^r **BEHLOUL** doctorant à l'université de Bejaia et M^{me} **BOUARICHE** ainsi que M^{elle} **CHEBBI SALIMA** pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'examiner ce travail et de participer au jury.

Nous voulons remercier également les techniciennes de laboratoire M^{me} **ADRAR MAGDA** et M^{elle} **Fadhila** ainsi que M^{me} **RABHI** pour leurs accueilles, leur collaboration et leur sympathie.

Enfin, merci à nos parents, amis et collègues étudiants pour nous voir ouvert sur le monde. Ils nous ont dressé un portrait du monde autre que celui véhiculé par les médias. Un portrait beaucoup plus complet et sûrement plus juste.

Dédicaces

A mes très chers parents.

A mes frères et sœurs.

A toute la famille.

A mon maître ТИТОН РАВАН.

A tous ceux qui me sont chers.

MADJID

Dédicaces

A mon Père et à ma Mère que Dieu les préserve

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A ma sœur « Lynda »

A mes deux frères « Louhab » et « Yassine »

A mes amis

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma
vie

A tous mes enseignants
En témoignage de véritable reconnaissance et de
sincère gratitude.

ABDENNOUR

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Trois groupes de HAP sont à considérer En fonction de leurs propriétés physico-chimiques.....6

Figure I.2 : (a) tétrèdre [TO₄]; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules.....12

Figure I.3 : (a) Orientation de O_{oct} (OH, F,Cl) dans cis-octaèdre et trans-octaèdre; (b) localisation de cis- et trans-sites dans la couche octaédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes d'oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules.....13

Figure I.4: Allures typiques des particules de minéraux argileux.....13

Figure I.5: Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite)14

Figure I.6: Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules.....15

Figure I.7: Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe.....15

Figure I.8: Les différents types d'espaces poreux.....16

Figure I.9: Schéma des empilements structuraux des différents phyllosilicates.....18

Figure I.10: Distribution des ions à la surface des particules de, a) phyllosilicates 1:1 et b) phyllosilicates 2:1.....19

Figure I.11: Représentation schématique de la charge basale (001) et la charge de bord (110) et (010) des smectites.....21

Figure I.12 : Micrographie par MEB de grains de kaolinite composés d'empilements de feuillets de morphologie lamellaire.....22

Figure I.13 : Structure de la montmorillonite.....24

Figure I.14 : Représentation schématique de la double couche.....28

Figure I.15 : Double couche d'une particule chargée.....29

Figure I.16 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....31

Figure I.17: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....33

Figure I.18 : Principe de la loi de Bragg.....50

Figure IV.1: Photo montrant l'effet de l'eau sur le gonflement de la bentonite brute.....59

Figure IV.2 : Photo montrant la chambre UV.....62

Figure IV.3 : Dispositif expérimental de l'extraction Soxhlet.....63

Figure V.1 : Histogramme des pourcentages pondéraux des fractions granulométriques en fonction des dimensions des particules de la bentonite obtenues par sédimentation.....66

Figure V.2: Diffractogramme DRX de la Bentonite de Maghnia brute..... 67

Figure V.3 : Diffractogrammes DRX de : a) bentonite brute ,b) BM-CTA+..... 69

LISTE DES FIGURES

Figure V.4: Spectres FTIR de : bentonite brute, bentonite $<2 \mu\text{m}$, et de BM-CTA+.....	71
Figure V.5 : Isothermes d'adsorption-désorption (a) : BM $< 2 \mu\text{m}$; (b) : BM-CTA+ $<2\mu\text{m}$	72
Figure V.6 : distribution des pores d'après la méthode Horwath-Kawazoe: a) BM $< 2\mu\text{m}$; b) BM-CTA+ $<2\mu\text{m}$	73
Figure V.7: Courbes de la fonction BET.....	74
Figure V.8 : Spectre d'absorption UV du naphthalène.....	76
Figure V.9 : Evolution de la quantité du naphthalène adsorbée sur la BM-CTA+ en fonction du temps de contact (pH=7, m=0.1g, w=300 trs/min T=20°C).....	77
Figure V.10 : Influence du pH sur l'adsorption du naphthalène sur la BM-CTA+ (m _{BM-CTA+} =0.1g, C=10 mg/l, w=400 tr/min, t= 30 min T=20°C).....	78
Figure V.11 : Influence de la masse de l'adsorbant (BM-CTA+) sur l'adsorption du naphthalène (C _i =10mg/l, pH=7, w=300 trs/min, T =20 °C (ambiante)).....	79
Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ (C _i =10mg/l, pH=7, m=0.1 g, w=300 trs/min,).....	80
Figure V.13: Isotherme d'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ à 20°C.....	81
Figure V.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ (T=20°C, m=0.1g, pH=7, w=300trs/min).....	82
Figure V.15: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (T=20°C, m=0.1g, C _i = 100mg/l pH=7,w=300trs/min).....	83
Figure V.16 : Courbes cinétiques d'adsorption selon le modèle du premier ordre du naphthalène sur BM-CTA+ (T=25°C, pH=7, m _{BMCTA+} = 100 mg) pour différentes concentrations.....	84
Figure V.17: Courbes cinétiques linéarisées selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à T=20°C, de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+.....	85
Figure V.18 : Courbes cinétiques de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations.....	86
Figure V.19 : Evolution de la quantité du naphthalène adsorbée sur la bentonite brute en fonction du temps de contact (C=10mg/l, pH=7, m=0.1g, w=300 trs/min T=20°C).....	87
Figure V.20 : Spectres UV-Visibles d'extrait du naphthalène adsorbé sur la BM-CTA+ exposé aux irradiations UV pendant 3 jours.....	90
Figure V.21 : Spectres UV-Visibles d'extraits du naphthalène de concentration initiale de 10 mg/l adsorbé sur la BM-CTA+ et exposé aux irradiations UV pendant : 6h, 1j, 2j et 3jours.....	91
Figure V.22 : Spectres UV-Visibles des extraits du naphthalène de concentration de 10 mg/l adsorbé sur la BM-CTA+ et exposé aux irradiations UV pendant 6 heures pour différents pH.....	92

Liste de tableaux

liste des tableaux

Tableau I.1: Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.....	3
Tableau I.2 : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé	4
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires.....	5
Tableau I.4 : les principales caractéristiques physiques de naphtalène.....	9
Tableau I.5 : Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles des autres familles argileuses.....	16
Tableau I.6: Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique.....	20
Tableau IV.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	54
Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite à l'état brut.....	65
Tableau V.2 . Les principales raies des plans(hkl) de diffraction X, et les distances réticulaires des phases minéralogiques dans la Bentonite brute de Maghnia.....	68
Tableau V.3. Paramètres des isothermes BET pour les deux adsorbants BM et BM-CTA+.....	74
Tableau V.4 : Paramètres cinétique de modèle de Langmuir de l'adsorption du naphtalène sur la BM-CTA+.....	82
Tableau V.5 : Paramètres cinétique de modèle Freundlich de l'adsorption du naphtalène sur la BM-CTA+.....	83
Tableau V.6: Paramètres cinétiques du modèle cinétique de second ordre.....	85

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les argiles et Le mécanisme de rétention à l'interface solide-liquide	3
I.1 les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	3
I.1.1 Présentation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	3
I.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	4
I.1.2.1. Propriétés physiques.....	4
I.1.2.2. Propriétés chimiques	6
I.1.3. Toxicité des HAP.....	6
I.1.4. Origine des HAP dans l'environnement.....	7
I.1.5 Le naphthalène.....	8
I.1.5.1 Utilisation du naphthalène.....	8
I.1.5.2 Propriétés physiques et chimiques du naphthalène.....	8
I.1.5.3 Effets sur la santé de l'homme.....	10
I.1.5.4 Effets sur l'environnement.....	10
I.2. Les argiles.....	11
I.2.1. Les minéraux argileux: de la nanostructure à la macrostructure	11
I.2.1.1. Structures cristallines.....	11
I.2.1.2. Organisation texturale des phyllosilicates.....	14
I.2.1.3 Classification des minéraux argileux.....	17
I.2.2. Familles d'argiles.....	21
I.2.2.1. La kaolinite.....	21
I.2.2.2. Les smectites.....	22
I.2.2.3. Les illites.....	22
I.2.3. Les propriétés physico-chimiques des argiles.....	23
I.2.4. La bentonite.....	23
I.2.4.1. Structure et composition.....	23
I.2.4.2. Origine de la bentonite.....	24
I.2.4.3. Utilisation de la bentonite.....	25
I.2.4.4. Types de bentonites.....	25
I.2.4.5. Propriétés de la bentonite.....	26

I.3. Le mécanisme de rétention à l'interface solide-liquide.....	27
I.3.1. Origine des charges de surface.....	27
I.3.3. Théorie de la double couche	28
I.3.3.1. Définition de la double couche.....	28
I.3.3.2. Modèles de la double couche électrique.....	28
I.3.3.3. Principe de la théorie de la double couche.....	29
I.3.4. L'Adsorption.....	29
I.3.4.1. Types d'adsorption.....	30
I.3.4.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	30
I.3.4.3. Modèles cinétiques d'adsorption.....	31
I.3.4.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	32
I.3.4.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	32
I.3.4.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	32
I.3.4.4. Isothermes d'adsorption.....	33
I.3.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	33
I.3.4.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	35
Chapitre II : La photo-dégradation.....	38
II.1. Principe de la photochimie	38
II.1.1. Spectre lumineux.....	38
II.1.2. Réactions photochimiques.....	39
II.1.3. Lois fondamentales de la photochimie.....	40
II.1.4. Lumière et énergie d'excitation.....	40
II.1.4.1. Absorption de la lumière.....	40
II.1.4.2. Spectre d'absorption.....	42
II.1.4.3. Excitation de la molécule.....	42
II.1.5. Processus de désactivation	43
II.1.5.1. Processus photochimiques.....	43
II.1.5.2. Processus photophysiques.....	44
II.2. Types de transformations photochimiques de polluants organiques	44
II.2.1. Photodégradation directe (La photolyse)	44
II.2.1. Influence des conditions opératoires.....	45
II.2.2. Transformations photoinduites.....	47

Chapitre III : Méthodes d'analyse et de caractérisation physico-chimiques.....48

III.1. Surface spécifique et la porosité par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET).....	48
III.2. Diffraction de Rayon X (DRX).....	49
III.2.1. Principe de la DRX.....	49
III.2.2. La Loi de Bragg.....	49
III.3. Spectroscopie infrarouge.....	50
III.3.1 Dans le moyen infrarouge (MIR).....	51
III.3.2 Dans le proche infrarouge (PIR ou NIR).....	51
III.4 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	52
III.4.1 Le domaine spectral UV-Visible.....	52
III.4.2 Analyse quantitative et loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer- Lambert).....	52

Chapitre IV : Protocoles expérimentaux et mise en œuvre.....54

IV.1 Composition chimique de la bentonite.....	54
IV.2.Préparation et activation de l'adsorbant.....	54
IV.2.1.Broyage et tamisage.....	54
IV.2.2. Destruction de la matière organique.....	55
IV.2.3. La dispersion.....	55
IV.2.4.Protocole de sédimentation.....	55
IV.2.5. Modification de la bentonite.....	57
IV.3. Méthodes et caractérisations physico-chimiques	58
IV.3.1. Détermination de la teneur en eau (W%).....	58
IV.3.2. Détermination de l'indice de gonflement (I_g): (Essai de gonflement libre).....	58
IV.3.3. Détermination du pH de l'argile brute.....	59
IV.3.4. Diffraction de rayon X (DRX).....	59
IV.3.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	59
IV.3.6. Caractérisation texturale : détermination de la surface spécifique par méthode BET.....	60
IV.4. Adsorption du naphthalène	60
IV.4.1. Suivit et contrôle des cinétiques d'adsorption par analyse Ultra-violet.....	60
IV.4.1.1. Préparation de la solution standard du naphthalène à 100 mg/l.....	60
IV.4.1.2 Préparation des étalons.....	60

IV.4.1.3. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption et courbe d'étalonnage par UV-visible.....	60
IV.4.2. Adsorption du naphthalène sur l'argile modifiée (BM-CTA+)	61
IV.4.2.1 Paramètres d'influence.....	61
IV.4.2.2. Protocole expérimental.....	61
IV.5. Photodégradation du naphthalène adsorbé sur la bentonite organophiles (BMCTA+).....	61
IV.6. Extraction Soxhlet des substances adsorbées.....	62
Chapitre V : Résultats et discussion.....	65
V.1.Caractérisation de la bentonite brute.....	65
V.2.Analyse dimensionnelle par sédimentation.....	66
V.3.DRX.....	66
V.4.FTIR.....	69
V.5. Caractérisation texturale par BET.....	71
V.6.Application de la bentonite organophiles (BM-CTA+) à l'élimination du naphthalène.....	76
V.6.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du naphthalène.....	76
V.6.2 Isothermes d'adsorption.....	81
V.6.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	84
V.7. Photo-dégradation du naphthalène adsorbé sur la BM-CTA+.....	89
V.7.1.Contrôle et suivi par spectrophotométrie UV- Visible de la photo-dégradation du naphthalène adsorbée.....	89
Conclusion générale	93

Introduction

Introduction

La protection de l'environnement exige une attention particulière à l'égard des activités industrielles qui, en raison des procédés de fabrication et de transformation de la matière première en produit fini, utilisent de grandes quantités d'eau et génèrent par la suite des rejets polluants d'une extrême diversité, provoquant ainsi la dégradation des écosystèmes par l'introduction de substances polluantes.

La pollution de l'eau par les composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) soulève aujourd'hui de plus en plus de questions et de craintes, quant à leur impact sur la santé humaine et l'environnement [1].

Les HAP présentent un risque toxicologique important même à de faibles concentrations, notamment par leurs propriétés cancérigènes. Du fait de leur forte hydrophobicité liée à la présence de noyaux aromatiques, ces molécules s'adsorbent fortement aux matières particulaires, rendant leur élimination et/ou leur transformation par réaction chimique difficile. De plus, les HAP sont peu biodégradables, ce qui les rend persistants dans l'environnement. Ainsi leur sort dans l'environnement est devenu un sujet préoccupant [2].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont introduits dans l'environnement par différentes voies. Naturellement présents dans les combustibles fossiles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre. Les origines naturelles de ces composés sont extrêmement variées: feux de forêt, activité volcanique, processus géochimique, etc...

Cependant, une quantité importante de ces composés est d'origine anthropique et résulte notamment des procédés de pyrolyse ou de combustion, utilisés dans l'industrie, dans les transports ou le chauffage. Parmi les procédés de pyrolyse, les anciennes usines à gaz et les anciennes cokeries ont systématiquement pollué par des HAP les sols de leurs sites industriels.

C'est le cas du naphthalène dont la présence dans l'environnement provient essentiellement de rejets d'eaux industrielles (fabrication de pesticides, produits pharmaceutiques, teintures, exploitation pétrolière...) [1].

Dans ce travail, nous avons essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination du naphthalène par un procédé combiné d'adsorption-photodégradation. Par ailleurs, l'association avec une photodégradation accélérée et simulée par un dispositif de sources de radiations dans le domaine l'UV moyen, de longueurs comprises entre 254 et 365 nm, permet de convertir les composés qui sont aromatiques et de toxicité plus élevée, en composés non aromatiques et qui tendent vers des structures saturées et hydroxylées de moindre toxicité et de stabilité plus accrue.

Au cours de cette étude, nous testerons donc la bentonite modifiée par un tensioactif, le CTAB, en tant qu'adsorbant plus efficace. Cette argile est largement disponible dans les gisements de l'ouest de l'Algérie ; son utilisation s'inscrit dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et social ainsi que l'aspect économique, puisque elle est puisée naturellement du sol.

Un des principaux objectifs de notre étude vise à améliorer le pouvoir adsorbant de cette argile par activation chimique, qui sera appliqué dans les différents réacteurs en batch mis au point au sein de notre laboratoire.

Le mémoire est subdivisé en une partie bibliographique comportant trois chapitres. Le premier chapitre (I) concerne les généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les argiles et le mécanisme d'adsorption à l'interface solide-liquide. Le deuxième chapitre (II) décrit le processus de la photodégradation, le troisième chapitre (III) de la bibliographie concerne les méthodes d'analyse et de caractérisation physico-chimiques.

La deuxième partie est consacrée à l'expérimental, elle est subdivisée en deux chapitres, le quatrième (IV) regroupe tous les protocoles expérimentaux et les méthodes d'analyse de caractérisation structurale et de quantification par UV, par infrarouge, par DRX et par BET appliquées à la bentonite brute et modifiée avant et après adsorption, avec et sans photodégradation du naphthalène adsorbé. Nous terminerons notre manuscrit par le chapitre (V) des résultats et discussion.

Le mémoire est achevé par une conclusion générale et un aperçu sur les perspectives de notre étude.

Chapitre I

Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les argiles et le mécanisme de rétention à l'interface solide-liquide.

Chapitre I :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les argiles et Le mécanisme de rétention à l'interface solide-liquide

I.1 les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres et peu polaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés par des arrangements linéaires, angulaires ou en coin.

Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène, leur sont parfois associés.

I.1.1 Présentation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste restreinte est généralement considérée pour les études environnementales. Ce sont les polluants retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA). Elle contient les HAP les plus étudiés et posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Cette liste figure ci-dessous (Tableau I.1).

Tableau I.1: Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA [1]

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Naphtalène	2	C ₁₀ H ₈
Acénaphtylène	3	C ₁₂ H ₈
Acénaphène		C ₁₂ H ₁₀
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀
Phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀
Fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
Pyrène		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(ghi)pérylène	6	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) propose de suivre l'évolution de principalement 6 HAP qui sont parmi les plus toxiques. Ceux-ci figurent dans le tableau I.2 suivant.

Tableau I.2 : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé [2]

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(ghi)pérylène	6	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂

I.1.2. Propriétés physico-chimiques

Le transport et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique [1].

I.1.2.1. Propriétés physiques

De manière générale, la plupart des HAP sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau, peu mobiles dans le sol car facilement adsorbés. Ces substances sont stables (hydrolyse négligeable) mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu. Le Tableau I.3 présente les principales caractéristiques des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA. [2]

La tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que la masse molaire moléculaire augmente, tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général, les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et 10⁻⁴ mg/l pour les plus lourds.

La constante de Henry (K_H) est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air à l'état de vapeur et de la concentration des mêmes espèces dissoutes dans l'eau à l'équilibre.

Le coefficient de partage du carbone organique (K_{oc}) indique la proportion des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides. Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire moléculaire du HAP considéré. La faible hydrosolubilité des HAP et leur masse volumique, supérieure à 1, permet de les classer dans la famille des phases liquides non aqueuses (DNAPL : dense non aqueous liquid phase).

Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques [3, 4,5].

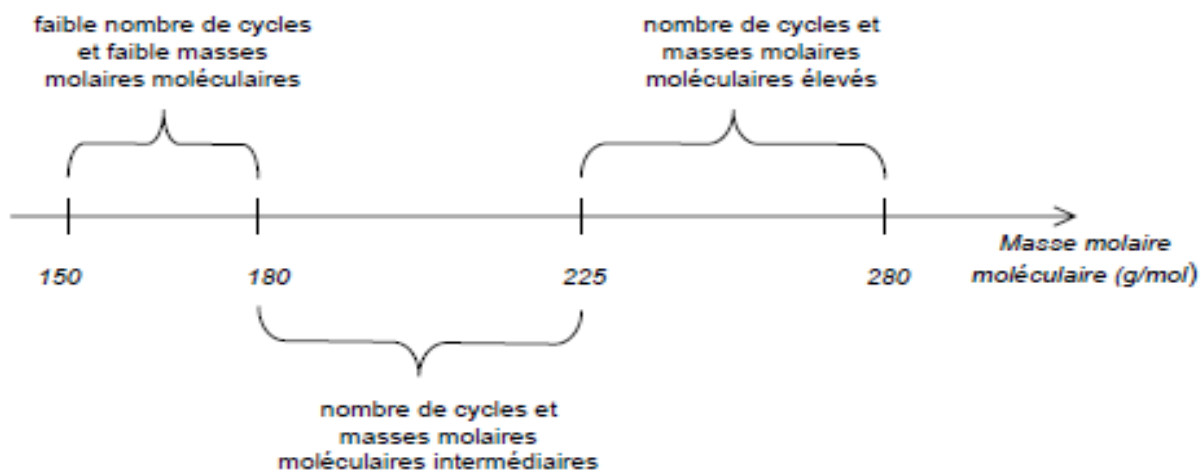
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires [6].

Nom	N°CAS	Masse molaire moléculaire M [g/mol]	Densité d [g/cm ³]	Solubilité dans l'eau S^* [mg/l] à 25°C	Coefficient de partage octanol-eau $\log K_{ow}$ [-]	Coefficient de partage octanol-carbone organique $\log K_{oc}$ [-]
Naphtalène	91-20-3	128,2	1,162	32	3,3	3,15
Acénaphthylène	208-96-8	152,2	1,194	3,93	4,07	1,4
Acénaphthène	83-32-9	154,2	1,024	3,42	3,98	3,66
Fluorène	86-73-7	166,2	1,203	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	85-01-8	178,2	1,172	1	4,45	4,15
Anthracène	120-12-7	178,2	1,240	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	208-44-0	202,3	1,236	0,27	4,9	4,58
Pyrène	129-00-0	202,3	1,271	0,16	4,88	4,58
Benzo(a)anthracène	56-55-3	228,3	1,174	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	218-01-9	228,3	1,274	0,06	5,16	5,3
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	252,3	-	0,001	6,04	5,74
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	252,3	-	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	50-32-8	252,3	1,282	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)anthracène	53-70-3	278,3	1,252	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)perylène	191-24-2	276,3		insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3, cd)pyrène	193-39-5	276,3		0,0008	6,58	6,2

I.1.2.2. Propriétés chimiques

Les HAP peuvent être classés en trois groupes (Figure I.1) basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires :

- ❖ HAP de faibles masses molaires moléculaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène de solubilité et volatilité les plus élevées.
- ❖ HAP de masses molaires moléculaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène.
- ❖ HAP à masses molaires moléculaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles) : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b) fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène de sorption la plus forte.



*Figure I.1 : Trois groupes de HAP sont à considérer
En fonction de leurs propriétés physico-chimiques.*

I.1.3. Toxicité des HAP

Les HAP peuvent être à l'origine d'une toxicité aiguë et surtout d'une toxicité chronique.

- **Toxicité aiguë :**

Ces substances contribuent fortement à la réduction du développement de tous les

organes ainsi qu'à une pigmentation locale de la peau. L'exposition simultanée aux HAP et aux UV peut provoquer une dermatite phototoxique accompagnée de conjonctivite. Cette toxicité est très modérée et aucun cas de décès n'a été rapporté.

Les HAP peuvent être à l'origine d'irritations pulmonaires, d'eczéma et de troubles de l'immunité, avec en particulier une diminution des immunoglobulines G et A sériques qui a été ressentie chez des travailleurs dans une fonderie [7].

- **Toxicité chronique :**

Des études épidémiologiques ont montré une association entre des niveaux d'expositions professionnelles élevés aux HAP chez les travailleurs de certains secteurs industriels (cokerie, fonderie, utilisation de dérivés de houille...) et une augmentation des risques de cancer du poumon, de la vessie et de la peau. Des effets tératogènes et toxiques pour le fœtus ont été mis en évidence chez l'animal. Chez l'homme, des études sont actuellement en cours [8,9].

I.1.4. Origine des HAP dans l'environnement

Naturellement présents dans les combustibles fossiles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre. Les origines naturelles de ces composés sont extrêmement variées: feux de forêt, activité volcanique, processus géochimique, etc...

Cependant, une quantité importante de ces composés est d'origine anthropique et résulte notamment des procédés de pyrolyse ou de combustion, utilisés dans l'industrie, dans les transports ou le chauffage. Parmi les procédés de pyrolyse, les anciennes usines à gaz et les anciennes cokeries ont systématiquement pollué par des HAP les sols de leurs sites industriels.

Ces activités consistaient en un traitement thermique à haute température du charbon de houille. Ce traitement thermique des charbons permettait d'obtenir le coke (utilisé longtemps comme combustible) et du gaz qui une fois épuré était utilisé pour l'éclairage des villes. Ce procédé thermique entraînait dans le même temps la formation de goudron et autres composés chimiques en quantités moindres (benzols, ammoniac, hydrogène sulfuré, phénols et acides cyanhydrique).

I.1.5 Le naphthalène

Le naphthalène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) à deux cycles benzéniques. C'est un des composés les plus volatils de cette famille chimique. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le naphthalène dans le groupe 2B « cancérigène possible » [10]. Cette conclusion est semblable à celle à laquelle a abouti en septembre 2004, un groupe d'experts de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (US-EPA). Le naphthalène est classé cancérogène de catégorie 3 (Carc. 3) par l'Union européenne (UE). Il n'est pas mutagène.

I.1.5.1 Utilisation du naphthalène

Le naphthalène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication des nombreux composés organiques, notamment [10] :

- Anhydride phtalique.
- Colorants azoïques.
- Naphthalènesulfonates (plastifiant pour bétons), agent de tannage dans l'industrie de cuir, dispersants dans les caoutchoucs.....).
- Solvants (hydronaphthalènes ...)
- Insecticides (1-naphtyl-N-méthylcarbamate).

Il est également utilisé comme répulsif pour les mites (boule de naphthaline antimites), en pyrotechnie pour réaliser des effets spéciaux au cinéma, ainsi que dans les meules abrasives.

I.1.5.2 Propriétés physiques et chimiques du naphthalène

a- Propriétés physiques

Le naphthalène se présente sous formes solides variées (cristaux, poudres, aiguilles, ou écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron, détectable à de faibles concentrations (de l'ordre de 0.1 ppm). Il se sublime à température ambiante en émettant des vapeurs. [11]

Très faiblement soluble dans l'eau (de l'ordre de 30 mg/l), le naphthalène est soluble dans la plupart des solvants organiques (moyennement dans les alcools et le benzène et

extrêmement dans l'éther et le tétrachlorure de carbone). Le Tableau I.4 présente les principales caractéristiques physiques du naphthalène

Tableau I.4 : les principales caractéristiques physiques de naphthalène.

Masse molaire	128 g/mol
Point de fusion	80.2-80.3°C
Point d'ébullition	217.9 °C
Densité	1.025 à 1.162 (selon les sources)
Densité de vapeur (aire=1)	4.42
Tension de vapeur	7.2 Pa à 20°C 10.5 Pa à 25°C 768 Pa à 75°C 2.5 kPa à 100°C 16.2 Kpa à 150°C
Coefficient de partage log Pow	3 à 3.7 (calculé selon les sources) 3.4 à 3.7 (expérimentale selon les méthodes)
Point d'éclaire en coupelle fermée	79 à 88 °C (selon les sources)
Température d'auto-inflammation	526 à 587 °C
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	
Limite inférieure	0.9%
Limites supérieure	5.9%

b- Propriétés chimiques

Le naphthalène brûle avec une flamme très fuligineuse en dégageant une fumée âcre très dense ; sa décomposition thermique donne naissance à des gaz et vapeurs toxiques, notamment de monoxyde de carbone.

Il réagit violemment avec les oxydants forts, l'anhydride chromique, le chlorure d'aluminium et le chlorures de benzoyle.

Le naphthalène fondu peut, au contact de l'eau et à des températures supérieures à 110°C, engendrer la formation de mousses pouvant être responsables de surpressions. Ainsi le naphthalène fondu peut attaquer certaines catégories des plastiques, caoutchoucs et de revêtements.

I.1.5.3 Effets sur la santé de l'homme

Le naphthalène peut pénétrer dans l'organisme soit par l'inhalation d'air contenant du naphthalène, l'ingestion accidentelle, ou par contact cutané. L'inhalation d'air contenant des concentrations élevées de naphthalène peut conduire à une gamme d'effets néfastes sur la santé, y compris des maux de tête, nausées, confusion, convulsions et coma dans les cas extrêmes.

L'exposition à des niveaux élevés de teneurs en naphthalène peut également provoquer une anémie hémolytique (maladie du sang), avec des symptômes comme la fatigue, manque d'appétit, pâleur de la peau et l'agitation. L'exposition pendant de longues périodes de temps peut affecter le système nerveux périphérique, les reins et le foie.

L'ingestion du naphthalène peut entraîner des douleurs abdominales, des nausées et des vomissements, la diarrhée, la fièvre, du sang dans l'urine, l'anémie hémolytique, la jaunisse et dans les cas extrêmes des convulsions et le coma. Le contact dermique avec le naphthalène peut irriter la peau et conduire à une dermatite. Le contact avec les yeux peut provoquer une irritation et endommager la cornée. L'exposition pendant de longues périodes de temps peut développer une cataracte chez un sujet sain.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer a désigné le naphthalène comme cancérigène possible. Cependant, l'exposition au naphthalène à des niveaux de fond normaux, ne devrait pas avoir d'effet néfaste sur la santé humaine [12].

I.1.5.4 Effets sur l'environnement

Une exposition de haut niveau au naphthalène est toxique pour la faune, en particulier les organismes aquatiques. Cependant, il se décompose rapidement dans l'environnement et ainsi que de très importants rejets (résultant d'un déversement accidentel, par exemple) sont susceptibles de causer des dommages.

Dans l'air, il est décomposé par l'humidité et la lumière du soleil dans un délai de quelques jours seulement. Le Naphthalène se lie faiblement aux sols, mais peut facilement s'infiltrer dans les eaux de surface, où il est décomposé par les microorganismes. Le Naphthalène ne s'accumule pas par contact direct dans la faune, mais pouvant être transmis par contamination [12].

I.2. Les argiles

Les argiles sont des matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenus par dégradation physique (gel, cristallisation de sels,...) et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives et magmatiques (granites et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface.

Ces résidus détritiques sont déplacés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne et se déposent dans les bassins de sédimentation. Le terme argile vient du grec («argos » = blanc), montrant que les potiers de l'antiquité se sont d'abord intéressés à des glaises blanches ou à des argiles calcaires cuisant blanc. Ce terme est cependant mal défini techniquement car il possède différents sens qui ne se recouvrent que globalement.

Il peut désigner :

- Des minéraux de structures et propriétés particulières; des roches argileuses composées pour l'essentiel de ces minéraux; la partie la plus fine ($< 2 \mu\text{m}$) d'une analyse granulométrique d'un sol meuble, bien que des cristaux des minéraux argileux puissent être plus gros que $2 \mu\text{m}$ et que ceux des autres éléments, comme le quartz, puissent être plus petits.
- Les minéraux d'argiles sont fondamentalement constitués de silicium, aluminium, oxygène et ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratés, le préfixe « phyllo » désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets. [13]

I.2.1. Les minéraux argileux: de la nanostructure à la macrostructure

I.2.1.1. Structures cristallines

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phullon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches:

- une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre TO_4 est composée d'un atome central T coordonné à quatre atomes d'oxygène (trois dans le plan appelés basal (O_b) et un au sommet appelé apical(O_a) (Figure I.2-a).

Chaque groupement TO_4 est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles (les atomes d'oxygène O_b) pour former le long des directions cristallographiques (a,b) une figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale (Figure I.2-b). L'épaisseur de la couche tétraédrique est considérée peut être d'une épaisseur d'environ 3,4 Å [14].

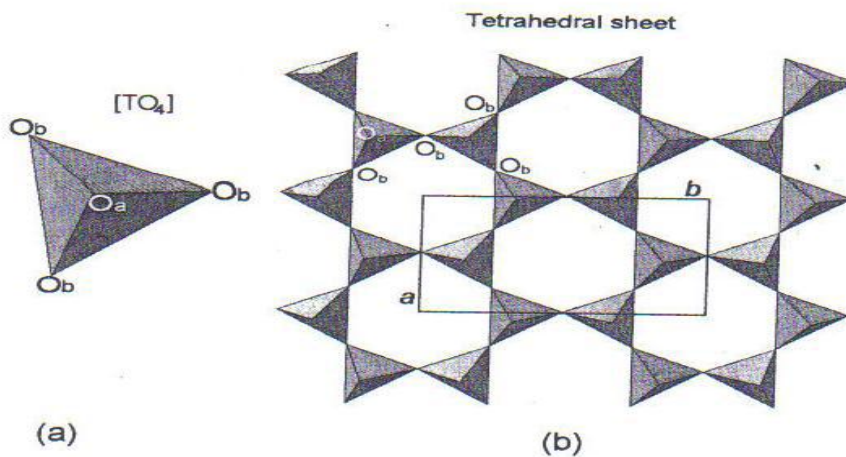


Figure I.2 : (a) tétraèdre $[TO_4]$; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules [14].

- Une couche octaédrique dont chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation M entouré de six ligands (O, OH).

Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former dans le plan (a,b) une couche de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale (Figure I. 3) .

La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique. Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont: Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} . Les cations octaédriques sont souvent Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

Mais d'autres cations, tels que Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} et Ti^{4+} sont aussi identifiés. Les octaèdres révèlent deux types différents de topologies selon la position du ligand OH: dans l'orientation cis, les ligands OH sont contigus tandis qu'ils sont opposés dans la conformation trans (Figure I.3) [14].

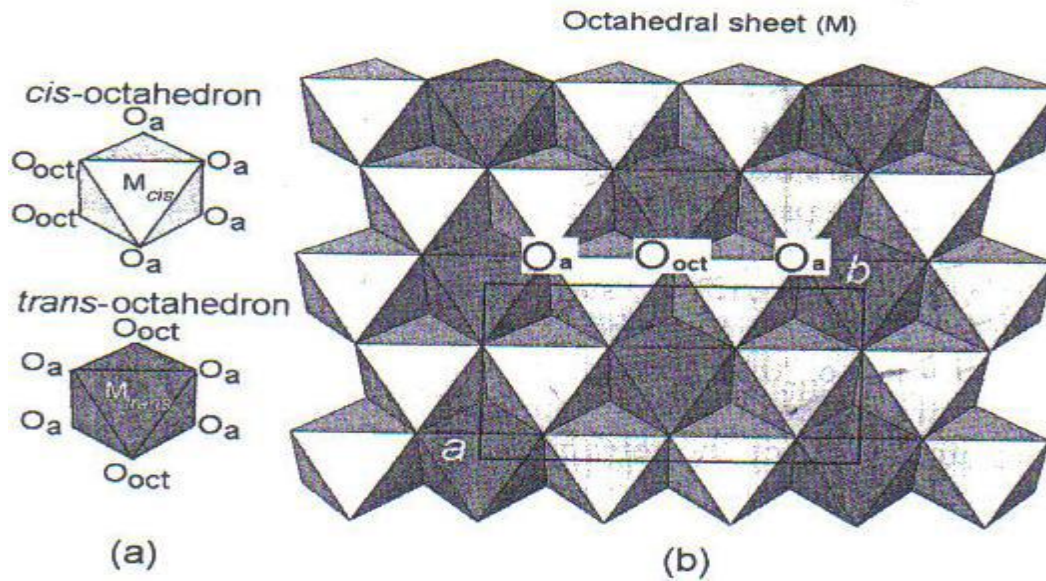


Figure I.3 : (a) Orientation de O_{oct} (OH, F, Cl) dans cis-octaèdre et trans-octaèdre; (b) localisation de cis- et trans-sites dans la couche octaédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes d'oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules [14].

Le feuillet est formé par l'empilement des couches tétraédrique et octaédrique. L'association des feuillets définit la particule dont l'allure, dépendante de la nature du minéral argileux, peut se présenter sous la forme de lattes, de fibres ou de plaquettes (Figure I.4) [15].

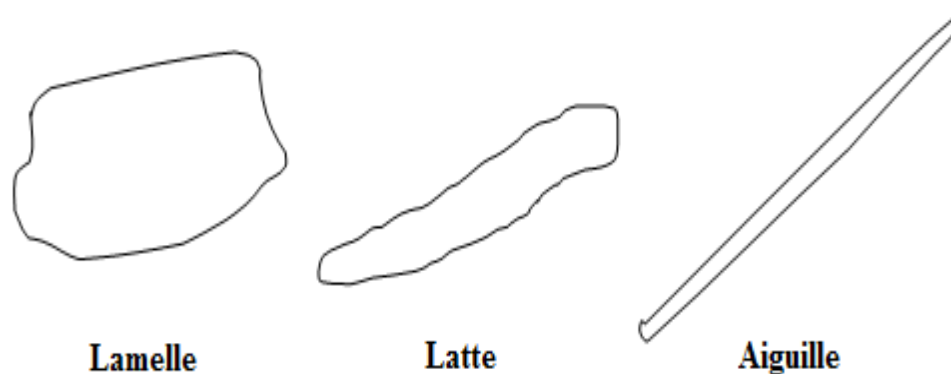


Figure I.4: Allures typiques des particules de minéraux argileux [15]

L'espace inter-feuillets, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par des molécules de H_2O ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et notée d_{001} . La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg.

I.2.1.2. Organisation texturale des phyllosilicates

1. Organisation multi-échelle de la phase solide

En plus du feuillet, la phase solide du minéral argileux peut-être décrite, à une échelle plus élevée, à partir de deux autres unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : la particule et l'agrégat (Figure I.5) [15].

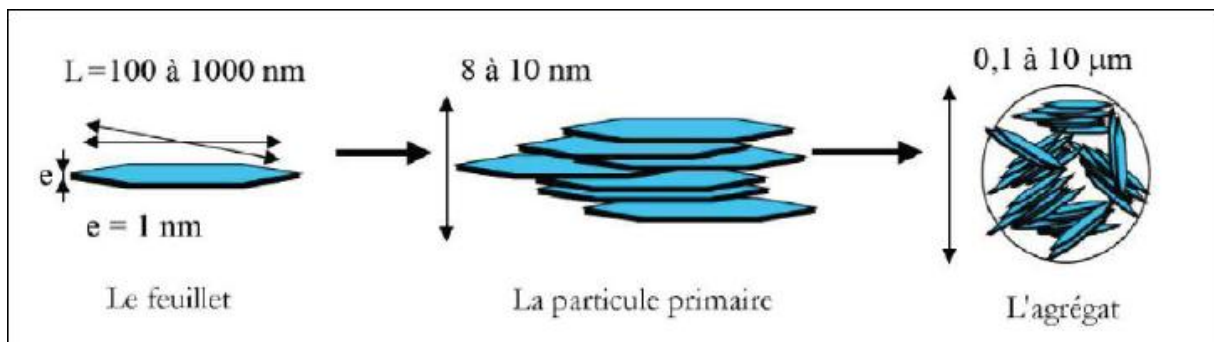


Figure I.5: Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite) [15].

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plans de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets [16]. Elle fait généralement de 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante.

Par ailleurs, l'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns.

2. Surface spécifique

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Figure I.6) [15].

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure I.7) [17,18].

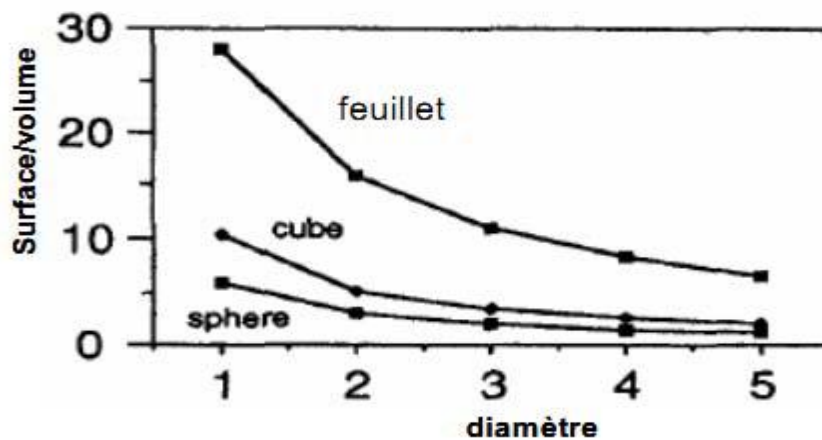


Figure I.6: Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [15]

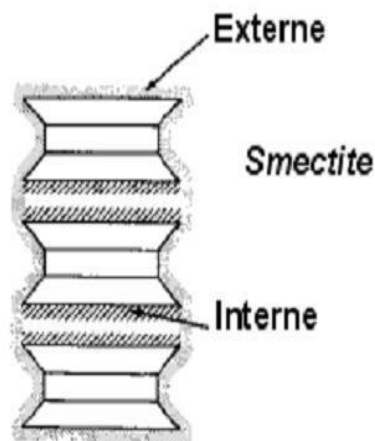


Figure I.7: Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe [17].

La méthode la plus utilisée traditionnellement pour la mesure de la surface spécifique est la méthode *Brunnauer-Emett-Teller* (BET). Elle est basée sur l'adsorption d'un gaz à sa

température de liquéfaction. Pratiquement, l'azote et le krypton sont les gaz les plus couramment utilisés car aucune interaction spécifique n'intervient dans leur mécanisme d'adsorption; ils ne diffèrent dans leur utilisation que par les tailles des pores qu'ils sont susceptibles d'occuper.

Il importe de noter que c'est la famille des smectites qui développe une surface spécifique la plus élevée, par comparaison aux autres classes de minéraux argileux (voir le tableau I.5) [19].

Tableau I.5 : Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles des autres familles argileuses [17]

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

3. Organisation des espaces poreux

La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux (Figure I.8) [20]. On distingue alors trois types de porosité :

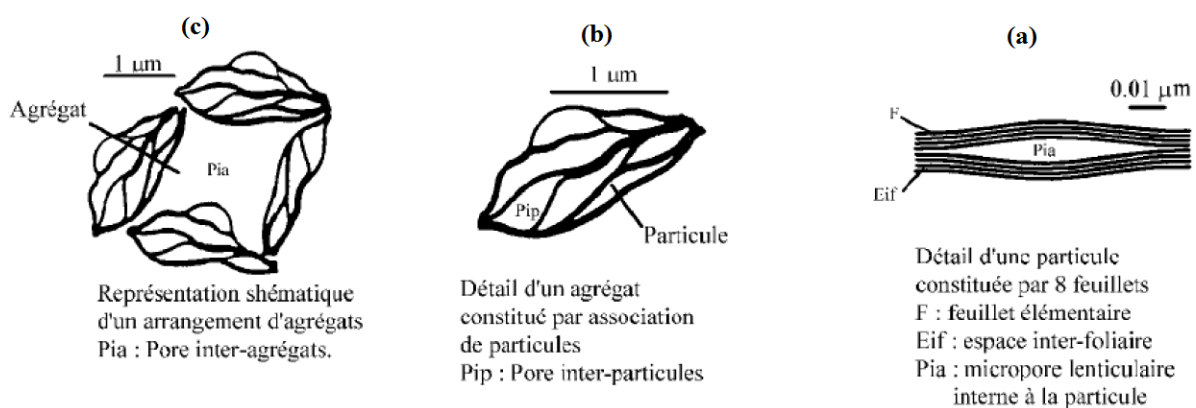


Figure I.8: Les différents types d'espaces poreux [20].

- La porosité intraparticulaire correspond au vide créé suite à une variation dans un empilement non cohérent des feuillets formant une particule primaire. (Figure I.8-a). Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes.

- La porosité inter-particulaire correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [21]. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm [22] (Figure I.8-b).

- La porosité inter-agrégats est analogue à la porosité inter-particulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres (Figure I.8-c).

I.2.1.3 Classification des minéraux argileux

Les différentes classes des minéraux argileux ont été établies selon les critères suivants [14,23]:

1. Epaisseur du feuillet

Selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques composant le feuillet, on distingue trois principaux groupes de minéraux argileux (Figure I.9):

- Les minéraux 1/1 à une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): T-O. La maille élémentaire se compose de six sites octaédriques (4 sites orientés cis et deux orientés trans). L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å. Les types de minéraux argileux appartenant à cette famille sont: la kaolinite, la dickite et la nacrite qui se différencient par la structure cristalline. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique. Les argiles riches en ce type de minéraux, en l'occurrence la kaolinite, sont dites argiles de feu (fire clays) et utiles dans le domaine de la poterie cuite, de la céramique, ... Leur formule structurale est pratiquement invariable et elle est de type: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

- Les minéraux 2/1 à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques: T-O-T. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve à titre d'exemples, les smectites, les vermiculites, les illites,... Il existe un cas particulier dans cette famille de minéraux argileux qui est celui des minéraux fibreux. Dans ce cas, la structure est de type 2/1; seulement la couche octaédrique n'est pas continue et engendre des pseudo-feuillets.

- Les minéraux 2/1/1 (ou TOTO) à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

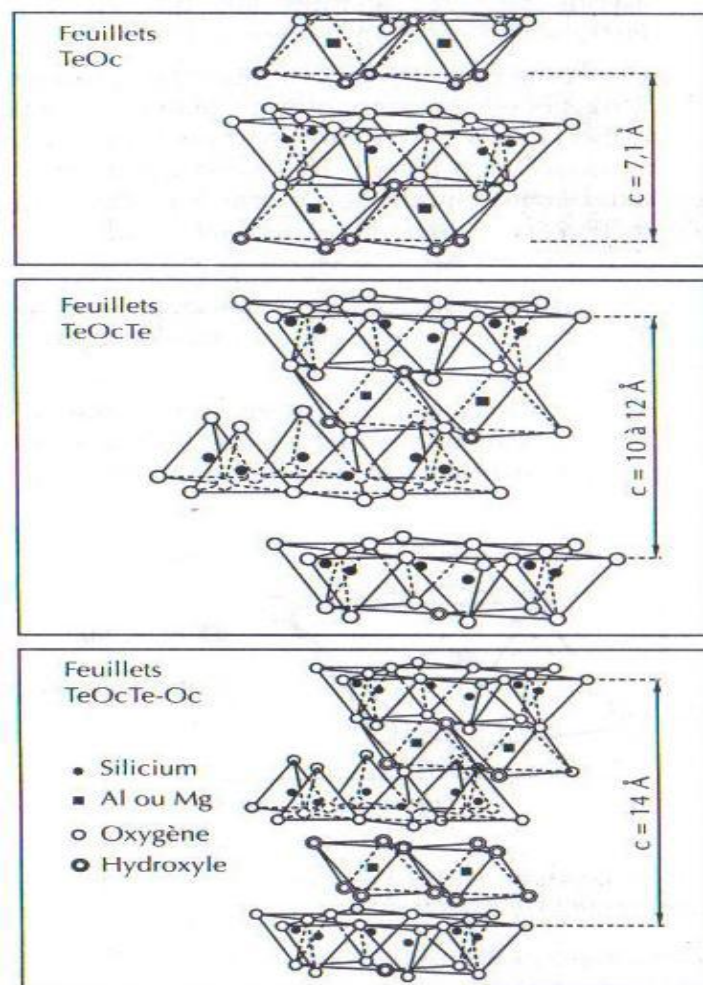


Figure I.9: Schéma des empilements structuraux des différents phyllosilicates.

2. Charge globale du feuillet

a) Charge structurale permanente

Le feuillet du minéral argileux, résultant de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques, n'est électriquement neutre que si [14]:

- tous les tétraèdres de la couche tétraédrique sont occupés par les cations Si^{4+} .
- la couche octaédrique contient soit deux cations trivalents dans deux sites octaédriques (généralement Al^{3+} ou Fe^{3+}) avec une lacune dans le troisième octaèdre [$\text{R}_2^{3+}(\text{OH})_6$] soit trois cations divalents (généralement Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) occupant les trois sites octaédriques disponibles [$\text{R}_3^{2+}(\text{OH})_6$].

Or, il se trouve que des substitutions des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques par des cations de valence inférieure (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...), ou des cations Al^{3+} ou Mg^{2+} dans les sites octaédriques par des cations de degré d'oxydation inférieur, engendrent un excès de charges négatives du feuillet (Figure I.10). Cette charge négative, dépendant de la composition chimique du minéral argileux, est structurale, permanente et caractéristique de celui-ci.

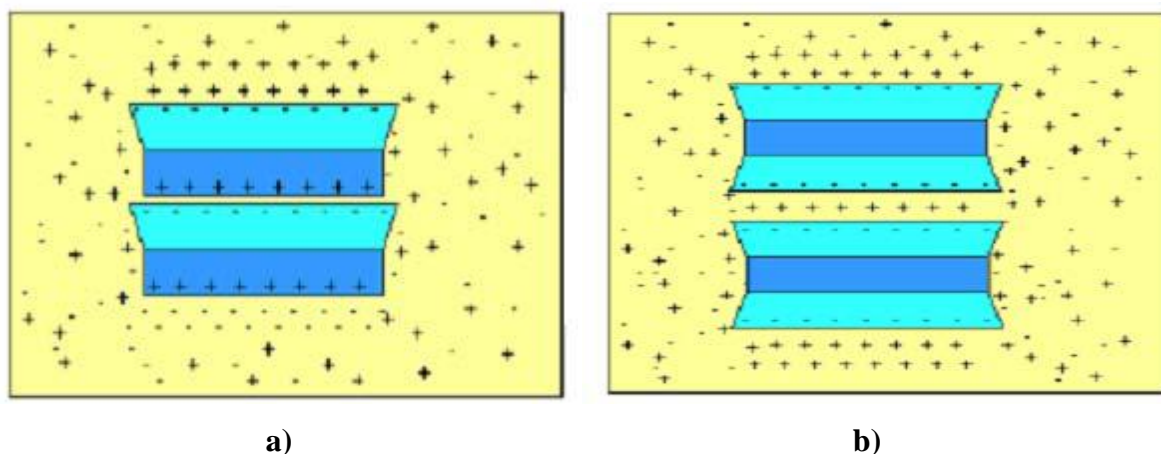


Figure I.10: Distribution des ions à la surface des particules de, a) phyllosilicates 1:1 et b) phyllosilicates 2:1 [24].

Ainsi, comme l'illustre le tableau I.6 [25], la charge du feuillet est quasiment nulle dans les phyllosilicates de type 1/1 du fait de l'absence de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques. En revanche, La variation de cette charge est connue pour être la caractéristique la plus importante des phyllosilicates de type 2/1. En vue d'assurer l'électroneutralité de la structure totale du minéral argileux, cette charge négative est compensée par des cations alcalins ou alcalino-terreux occupant l'espace interfoliaire.

Ces cations peuvent être échangés contre d'autres cations. Le nombre de cations monovalents ou équivalents qu'il est possible de substituer aux cations échangeables pour compenser la charge électrique de 100g de minéral calciné à 1000°C définit sa capacité d'échange cationique interne. Ainsi, Bergaya et Lagaly très récemment ont défini le minéral argileux comme étant un sel formé d'un macroanion (feuillelet) et de cations interfoliaires. Cette charge négative se localise sur les surfaces basales externes et internes (plan basal des couches tétraédriques dans les phyllosilicates 2/1 par exemple) à proximité des cations interfoliaires. De ce fait, cette charge est portée par les groupes –O-Si-O- et est donc indépendante des conditions du milieu (pH par exemple) (Figure I.11) [26].

Tableau I.6: Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillelet et de la composition de sa couche octaédrique [25].

Feuillelet	Charge par maille	dioctaédriques	trioctaédriques
1:1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+}_{6-x}\text{M}^{3+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0	Pyrophyllite $(\text{Al}_4)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
2:1	0,4 à 1,2	SMECTITES	
		Montmorillonite $\text{M}^+_y(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hectorite – Stevensite $\text{M}^+_x(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
		Beidellite / $\text{M}^+_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4/\text{Fe}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Saponite $\text{M}^+_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	1,2 à 1,8	Illites $\text{K}^{2+}_{x-y}(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Vermiculites $\text{M}^+_{x-y}(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	2	MICAS	
		Muscovite $\text{K}^+_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Phlogopite $\text{K}^+_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
4	Margarite $\text{Ca}^{2+}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Clintonite $\text{Ca}^{2+}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	

a) Charge de bords

Il existe un autre mécanisme de charge des feuillelets de minéraux argileux. En effet, aux bordures d'un feuillelet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) (Figure I.11) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons selon les réactions chimiques suivantes [26]:

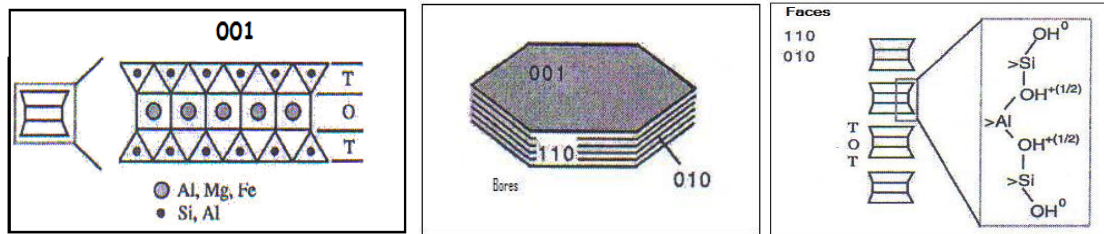
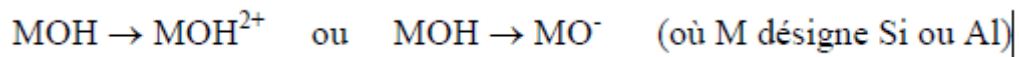


Figure I.11: Représentation schématique de la charge basale (001) et la charge de bord (110) et (010) des smectites [26].

I.2.2. Familles d'argiles

Nous allons examiner les argiles les plus importantes pour la terre cuite : Les particules d'argiles sont généralement très petites ($< 2\mu\text{m}$) elles sont composées de silicates hydratés d'aluminium et partiellement de magnésium... se présentant sous différentes formes qui peuvent être regroupées en :

- Kaolinite
- Illites
- Montmorillonite (Smectite)

I.2.2.1. La kaolinite

Dans le cas de la kaolinite (minéral 1:1), le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure I.12). La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères. [27]

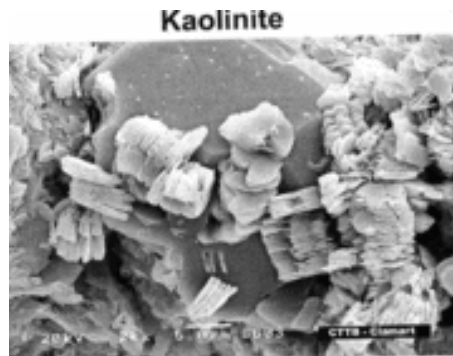


Figure I.12 : Micrographie par MEB de grains de kaolinite composés d'empilements de feuillets de morphologie lamellaire.

I.2.2.2. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [28].

La charge élevée de ces argiles (0,3 à 0,6 charge / demi-maille) est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge.

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée jusqu'à 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [29]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [30].

Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [28].

I.2.2.3. Les illites

Le minéral argileux le plus répandu dans la terre cuite appartient lui aussi au groupe à trois couches mica avec potassium et est appelé Illite (de l'état de l'Illinois).

L'illite est un phyllosilicates 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence

fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. [27]

I.2.3. Les propriétés physico-chimiques des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillets et à la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions.

Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau.

L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

Les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo-humiques (ou organo-minéral); leur teneur peut atteindre 50%. Elles sont généralement à l'état flocculé, généralement par l'action des ions Ca^{++} et H^+ , ce qui donne au sol ses qualités agronomiques: bonne aération entre les agrégats, retrait modéré à la dessiccation, bonne perméabilité à l'air et à l'eau. [31]

I.2.4. La bentonite

I.2.4.1. Structure et composition

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites (Figure I.13) de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Ce}_x, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

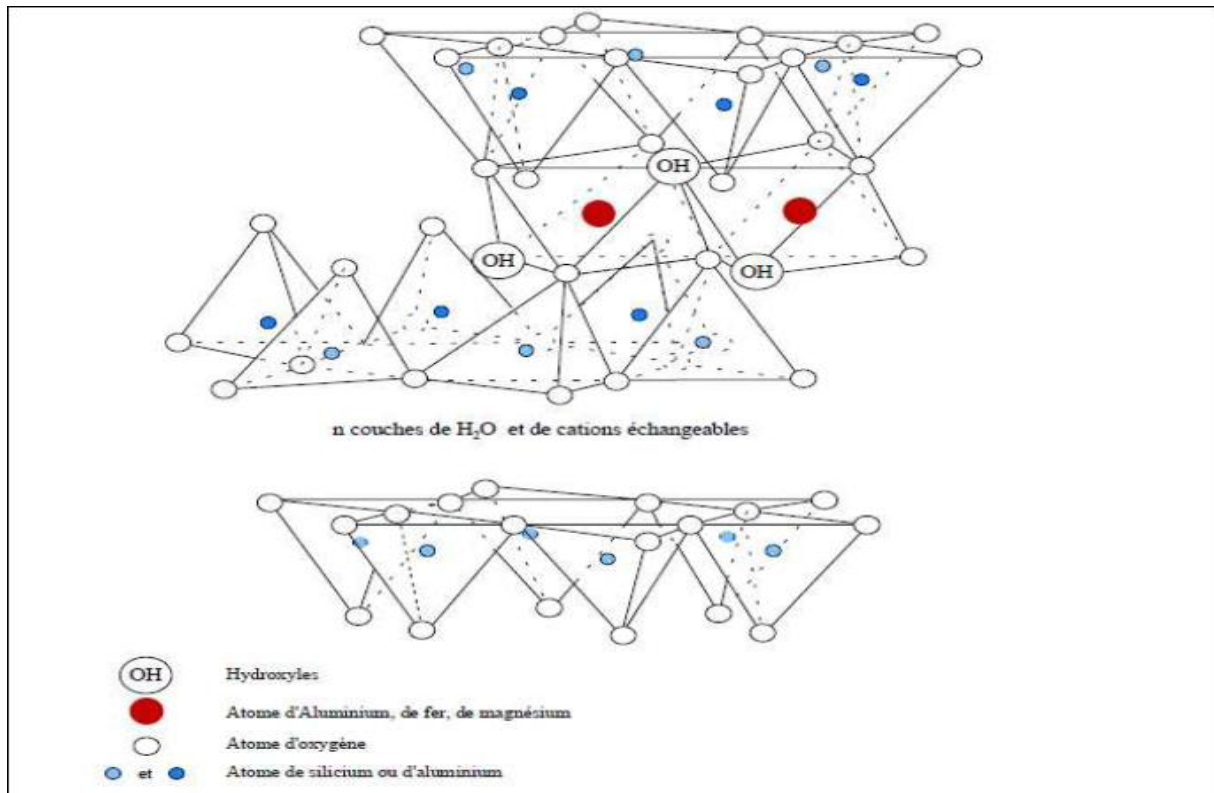


Figure I.13 : Structure de la montmorillonite

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

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 [32].

I.2.4.2. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite. L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [13].

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette argile peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

I.2.4.3. Utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, traitement des eaux usées..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. [33]

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation ou modification).

I.2.4.4. Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites selon leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonites naturelles (sodique, calcique, magnésiennes)
- Bentonite activée (modifiée).

a) Bentonites naturelles

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

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.
- Les bentonites magnésiennes où le magnésium est le cation échangeable majoritaire.

b) Bentonites activées ou modifiées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en adsorbant sur les surfaces des particules argileuses et/ou échangeant leurs cations interfoliaires avec des cations de surfactants cationiques tels que des ammoniums et des phosphoniums. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telle que, l'adsorption des polluants organiques.

La modification de la bentonite par les surfactants cationiques permet selon les travaux de LEGALY, l'intercalation des cations organiques soit sous forme de monocouche, bicouche ou pseudo trimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons, du minéral argileux de 13.6 Å à 17.6 Å et 22 Å respectivement[34].

I.2.4.5. Propriétés de la bentonite

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

a) L'hydratation interne ou gonflement :

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité

négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

b) Cations échangeables et adsorption:

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet, par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL [35] classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

I.3. Le mécanisme de rétention à l'interface solide-liquide

La compréhension des phénomènes d'interactions à l'interface solide-liquide passe par une approche pluridisciplinaire. L'analyse de l'isotherme d'adsorption, qu'elle soit obtenue par la méthode dynamique (la chromatographie liquide inverse) ou statique (en batch), doit être accompagnée par l'étude de l'environnement chimique de la molécule adsorbée et de l'organisation des couches.

I.3.1. Origine des charges de surface

Souvent, lorsqu'un liquide est en contact avec une surface, celle-ci se charge, à cause de la dissociation des molécules de surface. Ainsi, pour une surface de silice, contenant des groupements silanols SiOH , des protons H^+ peuvent être libérés, laissant des SiO^- sur la surface. Cette dissociation dépend des espèces présentes dans la solution, de son pH, etc.

Typiquement, pour de l'eau sur de la silice, l'ionisation de surface donne naissance à une charge négative tous les 16nm^2 environ qu'on appelle charge primaire [36].

I.3.3. Théorie de la double couche

I.3.3.1. Définition de la double couche

La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions [36].

I.3.3.2. Modèles de la double couche électrique

Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à Helmholtz (1879). Mathématiquement, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface.

Plus tard, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, liée à l'agitation thermique. Ils l'ont publiée à trois ans d'intervalle, respectivement en 1910 et 1913. Dans ce modèle étendu, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle à cause d'une couche de contre-ions de la solution, adsorbés à la surface.

Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman [37]. La couche diffuse commence alors à une distance finie de l'interface (Figure I.14).

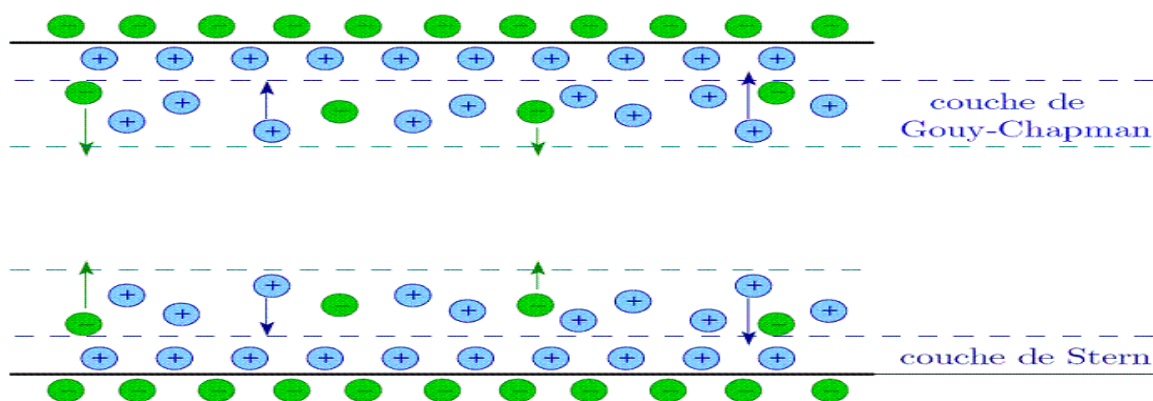


Figure I.14 : Représentation schématique de la double couche

I.3.3.3. Principe de la théorie de la double couche

Les charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, lesquels adhèrent fortement à la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs. Comme il est montré sur la figure **I.15**, on peut dire, qu'aux bords d'une particule chargée, les charges électriques (portées par des ions) se répartissent en deux couches, et on rencontre donc, dans l'ordre [37]:

- La particule, souvent chargée négativement dans la nature.
- Une couche fixe (liée) d'ions de signe contraire (couche de STERN) (A).
- Une couche diffuse, de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY) (B).

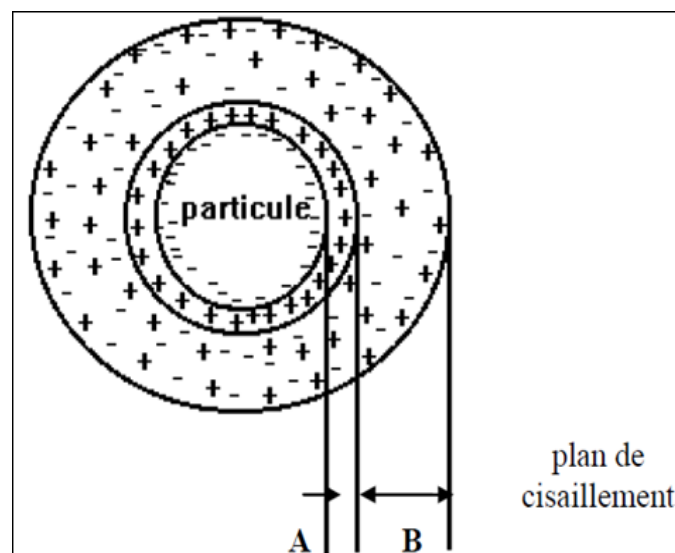


Figure I.15 : Double couche d'une particule chargée

Les ions qui adhèrent fortement à la particule et se déplacent avec elle forment la couche liée, alors que les ions qui y adhèrent faiblement constituent la couche diffuse: il y a donc un gradient électrostatique entre la particule et la solution.

I.3.4. L'Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre

l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [36]

I.3.4.1. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

a- L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

b- L'adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [36].

I.3.4.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.16 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. [37]

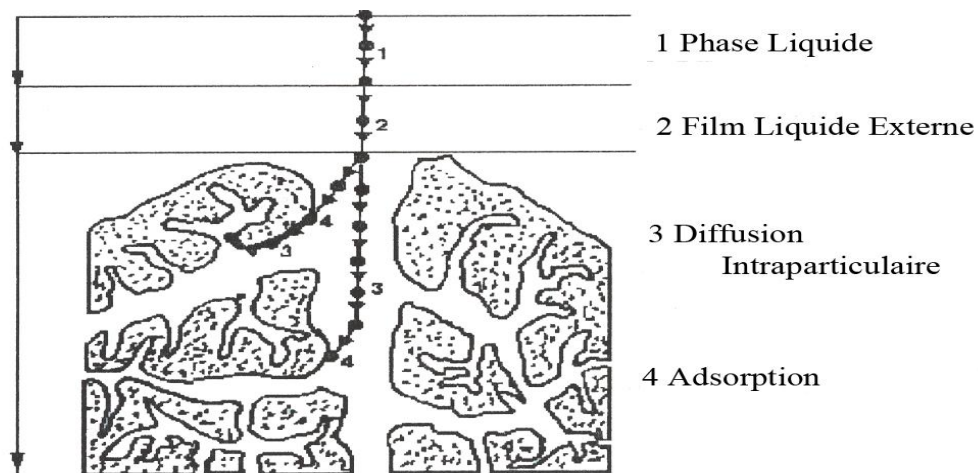


Figure I.16 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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

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

I.3.4.3. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide – solide, où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption :

I.3.4.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

Où :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t

q_e : la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

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

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

I.3.4.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

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

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

Où :

k_2 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t

q_e : la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

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

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

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

I.3.4.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

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

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (\text{I.5})$$

Où :

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

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

La courbe de ce modèle présente une multi linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième est linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticulaire (adsorption graduelle).

La troisième est représentée par un palier qui correspond à l'équilibre.

I.3.4.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.3.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.17 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

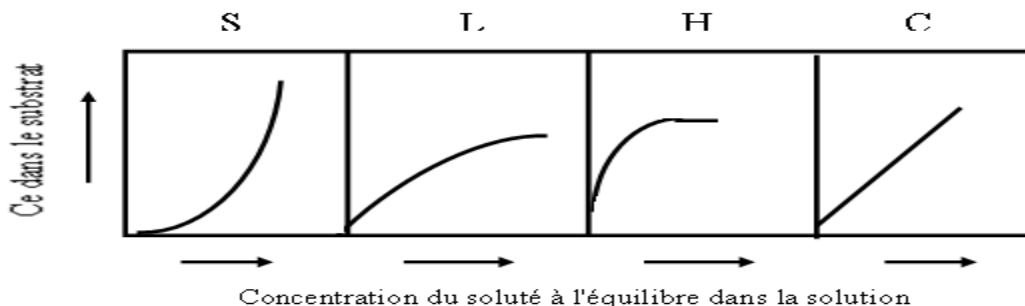


Figure I.17: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [38].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [37]:

- 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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

Classe S

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

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. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [38].

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont

capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [38].

I.3.4.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

1. Isotherme de Langmuir

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

A une température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{I.6})$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).

K_L = Constante de Langmuir ($L^3 \cdot m^{-1}$ de polluant).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_m} \frac{1}{C_e} \quad (\text{I.7})$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K .

Lorsque le terme $K_L \cdot C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devient :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (\text{I.8})$$

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

La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle ; l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [39]. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [40]:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

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

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

3. Autres modèles

D'autres équations, dérivées de l'équation de Langmuir, sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est notamment l'équation de Fritz-Schlünder, celle de Radke-Prausnitz et celle de Toth.

Chapitre II :

La photo-dégradation

La photochimie, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

D'après la première loi de la photochimie, celle de Grotthuss-Draper, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence [41].

En ce qui concerne la seconde loi de la photochimie de Stark-Einstein, chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule à la fois dans la réaction photochimique. Cette loi, également connue comme la loi de la photo-équivalence, fut énoncée par Albert Einstein, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand Max Planck et le physicien français Louis de Broglie. D'après une loi apparentée, l'importance de la photo-réaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement [41].

Après dégradation d'un polluant organique, plusieurs produits métabolites sont obtenus et chacun présente ses propres caractéristiques et propriétés chimiques, notamment la toxicité, la capacité d'adsorption et la résistance à la dégradation. Cependant, certains métabolites peuvent être plus toxiques et/ou plus persistants que la molécule de départ. Aussi, dans la majorité des cas, la nature des métabolites reste largement ignorée [42].

II.1. Principe de la photochimie

II.1.1. Spectre lumineux

Un spectre lumineux est l'ensemble des radiations monochromatiques contenues dans une lumière. Il est mis en évidence par dispersion de la lumière par un prisme ou un réseau.

On distingue essentiellement deux catégories de spectres lumineux:

- les spectres d'émissions qui sont les spectres de la lumière émise par une source lumineuse.
- les spectres d'absorption qui sont les spectres de la lumière ayant traversé la matière.

Le spectre d'émission nous donne des informations sur la source lumineuse, et le spectre d'absorption sur la matière traversée par une lumière.

II.1.2. Réactions photochimiques

Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées *réactions photochimiques*. Plus précisément, on peut appeler "*photochimiques*" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visibles, UV et plus rarement IR. Ces réactions peuvent s'effectuer au sein des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces. [41].

On peut diviser les réactions photochimiques en deux groupes:

- 1- Les réactions qui peuvent se dérouler spontanément du point de vue thermodynamique, dans les conditions considérées, sans l'intervention de la lumière, comme la réaction:
$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$$

Dans ce cas, la lumière ne fait que déclencher la réaction en aidant à surmonter ou à abaisser une énergie d'activation élevée. Ces réactions sont parfois appelées "photocatalytiques".

- 2- Les réactions qui ne peuvent s'effectuer spontanément du point de vue thermodynamique dans les conditions considérées. Leur accomplissement exige un emprunt d'énergie extérieure. Cette énergie peut leur être fournie sous forme de radiation électromagnétique. Pour ces réactions, les quantités de substance ayant réagi sont directement proportionnelles à l'énergie absorbée, en accord avec la loi dite *d'équivalence photochimique* :

$$E = N_A h \nu = N_A h c / \lambda . \quad (\text{II.1})$$

E : énergie du photon

N_A : nombre d'Avogadro

h : constante de Planck

C : célérité de la lumière

λ : Longueur d'onde de la radiation monochromatique

II.1.3. Lois fondamentales de la photochimie

Les 5 principales lois fondamentales qui gouvernent la photochimie sont : [43]

-Loi d'absorption de Grothus-Draper: seules les radiations absorbées peuvent avoir un effet photochimique.

-Loi de réciprocité de Bunsen-Roscoe: quand le produit de l'intensité par le temps d'exposition est constant, l'effet photochimique est identique.

- Loi d'absorption de Beer-Lambert : la fraction de lumière incidente absorbée par une substance en solution est indépendante de l'intensité lumineuse initiale et augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de la substance.

- Loi des quanta de Planck : une radiation n'est pas continue, mais constituée de petites unités appelées "quanta" ou quantum d'énergie.

- Loi d'équivalence photochimique de Starck- Einstein : quand une quantité de lumière est absorbée par une molécule absorbante, une molécule activée par la lumière est produite par une réaction primaire.

II.1.4. Lumière et énergie d'excitation

II.1.4.1. Absorption de la lumière

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un quantum de radiation (photon) par cette molécule. La quantité d'énergie portée par ce photon est donnée par la loi de Planck :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.2})$$

Avec h : Constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34} \text{J.s.photon}^{-1}$)

c : Vitesse de la lumière ($2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

ν : Fréquence de la radiation. (s^{-1})

λ : Longueur d'onde de la radiation (m)

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie P_a du flux photonique incident P_0 est absorbée, une partie P_r est réfléchiée et une partie P est transmise :

$$P_0 = P_a + P_r + P \quad (\text{II.3})$$

Ceci nous conduit à la définition des facteurs:

$$\text{- d'absorption } \alpha ; \alpha = P_a / P_0 \quad (\text{II.4})$$

$$\text{- de réflexion } R; \quad R = P_r / P_0 \quad (\text{II.5})$$

$$\text{- de transmission } T; \quad T = P / P_0 \quad (\text{II.6})$$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique, et contenant une seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de Beer- Lambert [44] :

$$T = P/P_0 = 10^{-\epsilon l C} \quad (\text{II.7})$$

Où ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

l : Epaisseur de la solution traversée par la lumière [cm], appelé aussi trajet optique.

C : Concentration de l'espèce absorbante [$mol.L^{-1}$]

La forme logarithmique est souvent employée et le produit $\epsilon.l.C$, appelé densité optique (DO) ou Absorbance (A), est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log} P_0 / P = \epsilon.l.C = DO = A \quad (\text{II.8})$$

La loi de Beer-Lambert ne s'applique rigoureusement que si les interactions entre les molécules absorbantes sont faibles (solutions diluées et homogènes, absence du phénomène d'agrégation et de précipitation, absence de phénomènes d'émission par fluorescence ou phosphorescence, les composantes de réflexion et de diffusion sont minimisés ou éliminés).

Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, la densité optique devient une propriété additive et la loi de Beer-Lambert s'écrira :

$$P/P_0 = 10^{-(\epsilon_1.C_1 + \epsilon_2.C_2).l} \quad (\text{II.9})$$

Cette absorption conduit donc à l'excitation simultanée des molécules.

II.1.4.2. Spectre d'absorption

La variation de l'énergie électronique s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un système de bandes. Ce système est constitué d'une série de bandes de rotation-vibration superposées à une seule transition électronique.

Un spectre d'absorption est caractérisé par la longueur d'onde (λ_{\max}) à laquelle le coefficient d'absorption molaire est maximal (ϵ_{\max}).

Le coefficient ϵ est une mesure de la probabilité de la transition électronique [45].

Le groupement fonctionnel qui absorbe la lumière dans un domaine spectral spécifique (visible ou ultraviolet) est appelé chromophore. Ce domaine peut être déplacé par interaction avec d'autres chromophores de la même molécule ou avec ceux du solvant.

II.1.4.3. Excitation de la molécule

Afin de créer un état électroniquement excité, la molécule absorbe une énergie qui est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée (HOMO) et la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'état fondamental [45].

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (\text{II.10})$$

La transition électronique se fait entre l'état fondamental (EF) et l'état excité (EE) de la molécule; l'état excité possède une énergie, une structure et un temps de vie qui sont des caractéristiques bien définies.

Elle peut impliquer d'autres états que ceux des orbitales HOMO et LUMO et dépend de la multiplicité du spin de chaque état électronique. La multiplicité du spin d'un état électronique est reliée au moment magnétique résultant du spin S par l'équation:

$$\text{Multiplicité} = 2S + 1 \quad (\text{II.11})$$

Si tous les électrons sont appariés, le moment résultant du spin S est égal à zéro et la multiplicité du spin est égale à l'unité; alors la molécule est dans son état fondamental singulet S_0 . Lors de la transition électronique, il y a passage de l'électron de la HOMO vers la LUMO sans qu'il y ait un changement du spin total (règle de Wigner). L'état excité est alors singulet et il est désigné par S_1 .

Si, dans l'état excité, deux électrons sont non appariés (spins parallèles), S sera égal à 1 et la multiplicité sera égale à 3. L'état excité est alors dit triplet et il est désigné par T_1 .

Dans ce dernier cas, la règle de Wigner est violée suite à une interaction spin-orbite. La probabilité de cette transition $S_1 \rightarrow T_1$ (transition inter-système) est proportionnelle à l'intensité du couplage spin-orbite et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre S_1 et T_1 .

Le niveau d'énergie de l'état excité singulet S_1 est supérieur à celui de l'état triplet T_1 dans la mesure où ce dernier est obtenu à partir du premier après renversement du spin.

L'état électroniquement excité correspond donc à un excès d'énergie contenu dans la molécule, l'excès peut par la suite être dissipé par plusieurs voies de désactivation telles que la relaxation par échange thermique.

II.1.5. Processus de désactivation

II.1.5.1. Processus photochimiques

La réaction photochimique représente un processus fondamental de désactivation des états excités, et elle est toujours en compétition avec les autres processus. Elle a lieu à partir de l'état excité de plus faible énergie (singulet ou triplet) et donc d'une durée de vie assez longue.

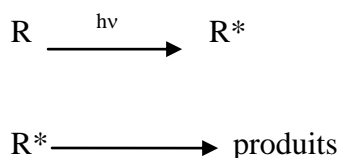
Les molécules excitées peuvent subir un certain nombre de processus photochimiques:

- ❖ dissociation en radicaux libres
- ❖ décomposition en molécules
- ❖ réarrangement intramoléculaire
- ❖ arrachement d'un atome d'hydrogène (intra ou intermoléculaire)
- ❖ photoaddition
- ❖ photodimérisation
- ❖ photoionisation

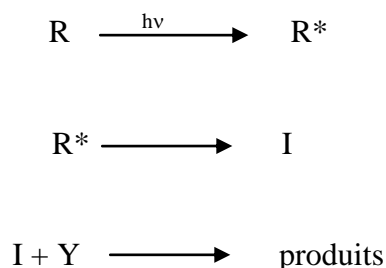
Nous pouvons citer aussi les réactions photoinduites où un réactif intermédiaire « I » produit photochimiquement est souvent utilisé pour initier une réaction thermique d'un

composé « Y ». Cette dernière est en fait la réaction principale. Dans ce cas l'étape photochimique produit seulement l'initiateur de ce qu'on appelle une réaction photoinduite.

(a) *Phototransformation directe :*



(b) *Transformation photoinduite :*



II.1.5.2. Processus photophysiques

L'énergie excédentaire d'une molécule excitée peut être dissipée par d'autres voies que la réaction photochimique. Deux types de processus photophysiques permettront à une molécule de dissiper son énergie :

- ❖ Processus de désactivation non radiatif, telles que la fluorescence et la phosphorescence.
- ❖ Processus de désactivation radiatif, telles que la relaxation vibrationnelle, la conversion interne, la transition inter-système,...

II.2. Types de transformations photochimiques de polluants organiques

II.2.1. Photodégradation directe (La photolyse) :

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière traverse une solution. Le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seul le dernier processus (sous certaines conditions) peut amener à une réaction photochimique [46].

En absence du photocatalyseur et en présence d'une radiation de longueur d'onde appropriée, la dégradation photochimique des molécules est possible. Dans ce cas, les molécules passent à un état excité et subissent :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiative (fluorescence) ou non radiative (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure);
- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. En fonction de la valeur du rendement quantique Φ , défini ci-dessus, trois cas sont alors envisageables:

Si $\Phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;

Si $\Phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique;

Si $\Phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde, susceptible d'exciter les molécules, se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.[34]

II.2.1. Influence des conditions opératoires

a. Source lumineuse

L'utilisation de différentes sources d'irradiation engendre des variations notables dans les données relatives à la photodégradation des molécules organiques. Ainsi, il a été démontré que la cinétique de dégradation et la formation des photoproduits dépendent non seulement de l'intensité de la source lumineuse, mais également de son domaine de longueur d'onde.

La plupart des lampes utilisées en photochimie sont des lampes à vapeur de mercure qui sont des lampes à arc et qui présentent entre elles des différences importantes (puissance, spectre d'émission); l'intensité relative des différentes raies émises dépend de la pression de mercure dans la lampe. Trois types de lampes à vapeur de mercure peuvent être distingués :

- Lampes à vapeur de mercure basse pression
- Lampes à vapeur de mercure moyenne pression
- Lampes à vapeur de mercure haute pression

Dans les laboratoires, les lampes à vapeur de mercure basse pression, émettant à des courtes longueurs d'onde (de l'ordre de 254 nm), sont utilisées et permettent [47] :

- d'accélérer la vitesse de photodégradation d'une molécule,
- de déterminer le rendement quantique à cette longueur d'onde.

Néanmoins, il reste impossible dans ces conditions d'extrapoler les résultats à l'environnement puisque la longueur d'onde peut avoir un effet :

- sur le mécanisme de dégradation et ainsi sur les photoproduits formés,
- sur la distribution des photoproduits,
- sur la cinétique de dégradation.

Notons aussi, que pour s'approcher des conditions environnementales, l'utilisation de lampes munie d'arc de xénon et d'un filtre sélectionnant le domaine de longueur d'onde supérieur à 290 nm uniquement est préconisée [48].

b. Influence du milieu

Plusieurs paramètres du milieu influent sur la photodégradation d'une molécule. De ces paramètres nous pouvons citer :

- **Le pH**

Une modification de pH du milieu, dans lequel coexistent les espèces d'un polluant donné et le substrat, peut engendrer la modification d'une réaction photochimique en cours, soit directement en modifiant le spectre d'absorption de la molécule organique, ce qui provoque une modification de la vitesse de transformation ou du mécanisme de photodégradation, soit indirectement par modification des cinétiques d'hydrolyse en compétition avec la photodégradation [49,50].

- **Le solvant**

Une modification du solvant apporte des renseignements sur le type de la transition électronique ($n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$) mise en jeu lors de la photodégradation d'une molécule organique. Elle peut également être utile pour confirmer un mécanisme de photodégradation par l'examen de l'influence de la polarité du milieu ou du caractère protique de celui-ci [51].

II.2.2. Transformations photoinduites

Pour les composés n'absorbant pas la lumière solaire, les transformations photoinduites constituent les seules voies de dégradation photochimiques possibles.

Dans ce cas, les photons sont absorbés par les très nombreuses substances présentes dans le compartiment aquatique où à la surface du sol, comme les molécules organiques où inorganiques, les macromolécules naturelles où les particules minérales. Ces substances sont susceptibles d'agir comme sensibilisateurs où précurseurs d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques.

Le terme de photosensibilisateur est généralement réservé aux espèces qui donnent lieu à un transfert d'énergie. Ce phénomène n'intervient que faiblement dans l'environnement car la concentration des polluants est généralement trop faible pour permettre une interaction avec l'état excité des sensibilisateurs. Par contre, de nombreuses espèces peuvent, par absorption de lumière, donner naissance à des espèces oxydantes qui induisent alors la dégradation oxydante : photocatalyseurs, complexes métalliques, acides humiques, ions nitrates etc...

Chapitre III :

Méthodes d'analyse et de caractérisation physico-chimiques

III.1. Surface spécifique et la porosité par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET)

La technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [52] est très connue et largement utilisée pour la caractérisation de la texture des matériaux catalytiques, des adsorbants, etc. Il s'agit de l'adsorption physique de gaz à une température proche de sa condensation, ce qui permet d'obtenir une information sur la surface spécifique et la porosité du matériau.

L'équation classique de ces mesures est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads} (P-P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (III.1)$$

Où **P** est la pression partielle du gaz qui s'adsorbe, **P_o** est pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption, **V_m** est le volume d'une monocouche du gaz adsorbé (N₂ ou Kr), **C** est la constante qui dépend de la température de condensation et de l'adsorption du gaz et **V_{ads}** est le volume de gaz adsorbé à la pression **P**.

Si on a les données qui correspondent à la formation initiale de la monocouche, la courbe de P/V_{ads} (P-P_o) en fonction de P/P_o donnera une droite (selon l'équation III.1). On obtiendra ainsi les valeurs de C et V_m avec respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine. Lorsque le volume de la monocouche est connu, la surface spécifique est donnée par l'équation III.2 :

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M \cdot g} \quad (III.2)$$

Où N est le nombre d'Avogadro, M est le volume molaire, V_m est le volume de gaz adsorbé quand la monocouche est atteinte, g est la masse de l'échantillon, A_m est la superficie occupée par la molécule adsorbée qui peut être calculée en associant l'état adsorbé à l'état liquide (dans le cas de l'azote, par exemple, A_m = 0,162 nm² à la température de condensation (-196 °C ou 77K) selon l'IUPAC.

Dans un solide poreux, aux pressions inférieures à la pression de vapeur, celle-ci peut se condenser dans les pores (selon leurs tailles) après la formation de la monocouche. Les

données expérimentales du volume adsorbé en fonction de la pression relative permettent de déterminer la distribution de la taille des pores de l'adsorbant.

III.2. Diffraction de Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...), du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques au type de réseau et du système cristallin [53].

III.2.1. Principe de la DRX

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances inter réticulaires ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de les caractériser. Par exemple, elle peut fournir des informations concernant leur texture et leur degré de cristallinité [54,55].

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter réticulaires. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg. Son principe et l'utilisation qu'on en fait aujourd'hui de façon standard, sont résumés dans la relation de Bragg.

III.2.2. La Loi de Bragg:

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ comprise entre 0,1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l), que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg.

Les angles de Bragg sont définis par l'équation (III.3), qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans $\{h,k,l\}$ qui diffractent ces rayons.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.3})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident .

d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

La figure **I.18** illustre le principe de la Loi de Bragg.

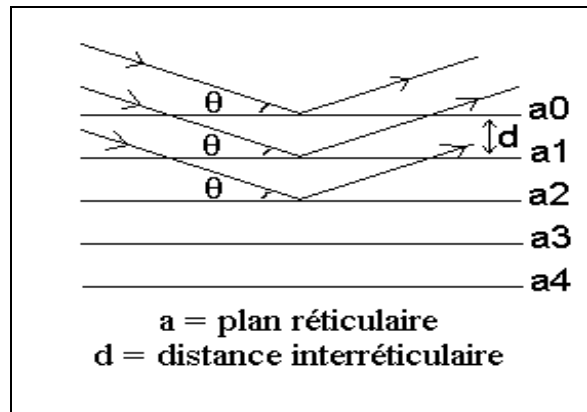


Figure III.18 : Principe de la loi de Bragg

Grâce à un détecteur de type Geiger de rayon X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg, les distances inter-réticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique et aux paramètres de maille définissant le réseau auquel appartient un matériau.

III.3. Spectroscopie infrarouge

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10 cm^{-1} , qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR.

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et

son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (ν_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé.

Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme toute substance possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants [34].

III.3.1 Dans le moyen infrarouge (MIR)

Les bandes d'absorption dans le MIR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification des différentes bandes d'absorption se fait en référence aux données bibliographiques. Dans le domaine des phyllosilicates, une étude complète de leurs spectres d'absorption a été réalisée par Farmer [56] et enrichie par la suite par plusieurs auteurs [57-58]. La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (c'est à dire la liaison) mais aussi de son environnement. Par ailleurs, l'intensité d'une bande est tributaire de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison.

L'analyse en phase solide des échantillons est réalisée avec des pastilles préparées en mélangeant quelques milligrammes de la poudre de l'argile (1 à 2 %) avec 80 mg de KBr (transparent au rayonnement IR).

III.3.2 Dans le proche infrarouge (PIR ou NIR)

Puisque les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent peuvent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques. Cette anharmonicité engendre des bandes d'absorption aussi bien harmoniques, qui sont des multiples de la bande d'absorption fondamentale ($n\nu_0$), que de combinaison additives ($\nu_{01} + \nu_{02}$) ou soustractives ($\nu_{01} - \nu_{02}$) des bandes d'absorption fondamentales. Ces bandes additionnelles sont moins intenses que les bandes d'absorption fondamentales correspondantes et nécessitent de ce fait un rayonnement IR très énergétique, pour qu'elles puissent être résolues. De plus, la spectroscopie dans le NIR revêt une importance capitale dans le domaine d'étude des phyllosilicates, du fait qu'elle permet de résoudre nettement et séparément les

bandes d'absorptions dues à l'eau de celles imputables aux groupements hydroxyles de structure [59].

III.4 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.

III.4.1 Le domaine spectral UV-Visible

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- UV (185-350 nm).
- VISIBLE (350-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

III.4.2 Analyse quantitative et loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer- Lambert)

Les mesures de l'UV-Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans des conditions strictes, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Beer- Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{(III.4)}$$

A: désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

L : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

Où:

$$A = \log_{10} I_0/I \quad \text{(III.5)}$$

$$T = I/I_0 \quad \text{ou} \quad T\% = I/I_0 \times 100 \quad \text{(III.6)}$$

D'où : I_0 : Intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : Intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

T : Transmittance (sans dimension) et T% est le pourcentage de transmission.

Chapitre IV

Protocoles expérimentaux et mise en oeuvre

Chapitre IV :

Protocoles expérimentaux et mise en œuvre

Le but de chapitre est de présenter les méthodes analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser la purification de la bentonite de Maghnia, l'adsorption du naphtalène et celle-ci sera suivie de l'étude de la photo-dégradation du naphtalène adsorbé.

IV.1 Composition chimique de la bentonite

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). La composition chimique en principaux oxydes avec quelques impuretés mineurs ainsi que la perte au feu de la bentonite brute sont regroupées dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

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

PAF: perte au feu à 900 °C.

Cette matière première nécessite une étape préliminaire de préparation mécanique qui sera suivie d'un conditionnement chimique pour améliorer encore plus ses propriétés d'adsorption naturellement préexistantes.

IV.2.Préparation et activation de l'adsorbant

IV.2.1.Broyage et tamisage

L'échantillon brut de l'argile à été d'abord broyé à l'aide d'un mortier en céramique propre et sec afin d'éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 100 µm. Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés de phases minéralogiques (quartz, carbonates...) en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilitera la suite des opérations de purification chimique pour

éliminer certaines matières organiques telles que les acides humiques pouvant exister dans ce type d'argile gonflante.

IV.2.2. Destruction de la matière organique

On pèse 100 g de bentonite ($<100\mu\text{m}$) ; puis on le place dans un bécher de 1 litre et on ajoute 500ml d'eau oxygénée (H_2O_2) à 20 V. Nous procédons ensuite à une attaque acide à froid jusqu'à disparition de la mousse. Si celle-ci persiste, nous devons chauffer le mélange dans un bain de sable ou sur une plaque chauffante, pour terminer la réaction.

Dans le cas contraire, des ajouts en plusieurs fois de quantités de H_2O_2 seront effectués de manière à faire disparaître totalement la mousse. Le pH de la suspension finale est acide, il doit être par conséquent ramené à une valeur de pH neutre ou légèrement basique ($\text{pH}=8$) avec une solution de NH_4OH à 10 %.

La suspension obtenue sera filtrée par la suite pour récupérer le résidu de bentonite purifié de la matière organique, qui sera séché à 105°C pendant 24h. On notera, après refroidissement la masse sèche à 105°C .

IV.2.3. La dispersion

Pour parfaire la défloculation de l'argile et mieux séparer les agrégats de bentonite entre eux, nous prenons 50g de la bentonite débarrassée de la matière organique, que nous introduisons dans un bécher de 1 litre, et nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'à 500ml. Puis, nous rajouterons 0,5g de pyrophosphate de sodium (0.1%) en tant que dispersant. La suspension est agitée avec modération pendant 2h à température ambiante.

Cette étape permet de préparer l'échantillon de bentonite à la sédimentation afin de fractionner la matière première en plusieurs fractions granulométriques de différentes dimensions de particules. Elle est fondée sur le principe de la théorie hydrodynamique de Stokes et Navier, qui permet d'isoler la fraction $<2\mu\text{m}$ qui est la plus enrichie en montmorillonite et la plus fine qui sédimente le moins ou avec un temps plus lent. Les autres fractions sont : 2-20 μm ; 20-50 μm ; 50-100 μm .

IV.2.4. Protocole de sédimentation

Nous transvasons le contenu (bentonite qui est dispersée dans l'eau à 0.2% de pyrophosphate de sodium) dans un cylindre gradué (éprouvette de 1L). Nous agitons énergiquement par retournement en s'assurant que tout le dépôt qui s'est formé au fond de

l'éprouvette est entièrement remis en suspension. Puis, on laisse au repos l'allonge pendant le temps nécessaire au prélèvement de chaque fraction à une profondeur de 10 cm de hauteur mesurée à partir du haut à la graduation zéro. Chaque temps calculé dépend des dimensions des particules correspondant à une fraction bien définie.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est prélevée, à l'aide d'une pipette. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles. [13].

La vitesse de sédimentation V des particules considérées sphériques et de rayon R , est exprimée par la relation de Stokes (IV.1) qui suit:

$$V = Kt \cdot R^2 \quad (\text{IV.1})$$

Le coefficient Kt est une constante qui dépend de la température, de la viscosité et de la densité du fluide (l'eau) dans lequel la particule chute sur une distance h . Elle est spécifique à un matériau donné, pour une argile elle est estimée à 2,5 à température ambiante. Si h (cm) est la hauteur de chute, le temps t (mn) nécessaire à la particule pour parcourir cette distance (IV.2) est:

$$t = \frac{h}{V} \quad (\text{IV.2})$$

- *La fraction $d \leq 2\mu\text{m}$ (les argiles : montmorillonite)*

Au bout de 6h et 30 min de sédimentation à la température ambiante, nous prélevons avec une pipette de 20ml à 10 cm de profondeur dans un bécher préalablement taré, le volume de la suspension correspondant à la fraction. L'évaporation de l'eau est réalisée à l'air libre à température ambiante pendant au moins un jour. Puis le résidu d'argile humide est mis à l'étuve à 105 °C pour sécher pendant 24h. Après séchage et refroidissement, le résidu sec est d'abord pulvérisé avant de le peser pour déterminer avec précision la masse de la fraction d'argiles $\leq 2\mu\text{m}$.

La fraction $2\mu\text{m} < d \leq 20\mu\text{m}$ (les limons fins)

Nous agitons énergiquement le reste de la suspension par retournement, en s'assurant que tout le dépôt de l'éprouvette est entièrement remis en suspension, puis nous laissons au repos

pendant 3 minutes et 30 secondes. Au bout de ce temps, nous prélevons avec une pipette de 20ml à 10 cm de profondeur un volume de la suspension correspondant à la fraction 2-20 μ m dans un bécher préalablement taré, composée de particules de dimensions supérieures à celles des particules de la précédente fraction. Les mêmes étapes d'évaporation de l'eau et de séchage que précédemment ont été appliquées sur cette fraction. A la fin, nous déterminons la masse de la fraction 2-20 μ m après séchage.

- *La fraction 20 μ m < d \leq 50 μ m (les limons grossier)*

Nous agitons énergiquement le reste de la suspension à nouveau de la même manière que précédemment, puis nous laissons au repos pendant 30 secondes au bout desquelles nous procédons aux mêmes étapes de prélèvement, d'évaporation et de séchage de la fraction prélevée. Après séchage à 105°C, nous déterminons la masse de la fraction 20 μ m < d \leq 50 μ m avec précision à $\pm 0,1$ mg près.

- *Les fractions 50 μ m < d \leq 100 μ m (les sables fin)*

Le reste de la suspension est récupérée dans un bécher pour subir les mêmes étapes d'évaporation de l'eau à l'air libre, puis de séchage à 105°C pendant 24h, et nous déterminons la masse de cette fraction avec la même précision.

IV.2.5. Modification de la bentonite

Cette opération vise à adsorber sur les surfaces des particules argileuses et/ou à intercaler par échange ionique des cations du tensioactif cationique, le bromure decétyltriméthylammonium (CTAB ; C₁₉H₄₂B₁N) au sein des espaces interfoliaires, pour créer un environnement organophile [34], propice à l'échange et à la condensation de substances organiques, dans notre cas le naphthalène.

Le surfactant cationique CTAB choisis est composé de molécules amphiphiles constituées de deux parties :

- une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique) plus soluble dans l'eau
- une queue hydrophobe qui se solvate dans milieu organique apolaire ou aprotique.

Sa formule chimique explicite est [CH₃(CH₂)₁₅-N(CH₃)₃⁺, Br⁻], de masse moléculaire 364,45g/mole. C'est une poudre cristalline blanche de point de fusion 230°C.

Pour réaliser l'activation de la bentonite, nous avons procédé étape par étape : nous préparons d'abord 100ml d'une solution 1.08 mmol de CTAB/1 g d'argile, nécessaire à l'activation de 2g d'argile. Puis, nous dispersons sous agitation magnétique continue et modérée (900 tours /min) à température ambiante pendant 24h, une masse de 2g de la fraction < 2 μm dans la précédente solution du surfactant.

Après 24h d'agitation, la bentonite activée est par la suite filtrée, lavée avec l'eau distillée, et séchée à l'étuve pendant 24 heures.

IV.3. Méthodes et caractérisations physico-chimiques

IV.3.1. Détermination de la teneur en eau (W%)

Tout produit qu'il soit d'origine végétale, animale ou minérale contient de l'eau. Nous pouvons donc distinguer dans tout produit de masse totale m :

- Une masse m_e d'eau
- La masse restante $m_s = m - m_e$ appelée masse anhydre ou masse sèche. Comme pour l'air humide, on définit l'humidité ou teneur en eau du produit par :

$$W\% = \frac{m_e}{m_s} \cdot 100$$

Dans une boîte de pétrie, nous introduisons 100 g de bentonite brute, celle-ci sera séchée dans une étuve pendant 24 h à 110°C. Après séchage, nous déterminons la masse par pesée précise à $\pm 0,1$ mg près ($m_s = 87.353$ g). Le taux d'humidité W est calculé avec la précédente relation et il est estimé à:

$W\% = 14.478\%$

IV.3.2. Détermination de l'indice de gonflement (I_g): (Essai de gonflement libre)

Nous versons très lentement 2 g de bentonite, dont la teneur en humidité est connue, dans une éprouvette graduée contenant 100 ml d'eau distillée. L'argile est ajoutée très lentement, afin de permettre le gonflement et la sédimentation (figure IV.1).

L'indice de gonflement (I_g) se calcule ainsi:

Nous devons mesurer l'augmentation en volume de l'argile après gonflement. Soit le volume V : volume d'argile gonflée, après 24 heures. Celui-ci est estimé à $V = 23$ ml; ce qui signifie quel'indice de gonflement de notre argile est:

$I_g = 23 \text{ ml/2g}$

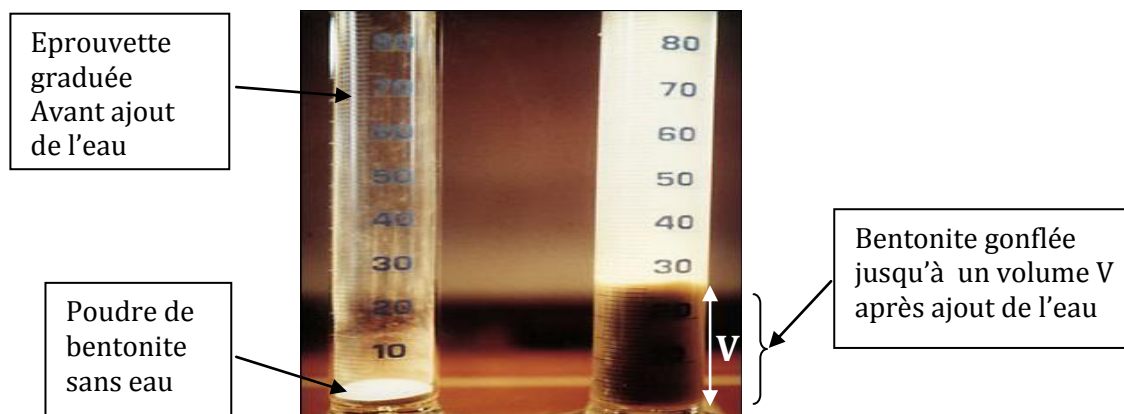


Figure IV.1: photo montrant l'effet de l'eau sur le gonflement de la bentonite brute

IV.3.3. Détermination du pH de l'argile brute

Le pH de notre suspension argileuse (200 mg d'argile dispersée dans 20ml d'eau distillée) a été mesuré par la méthode électrométrique en utilisant un pH- mètre étalonné au préalable avec un tampon de pH 9.

Notre argile a un caractère basique, son pH mesurée est de 9.22, cela peut être expliqué par la présence des sels basiques tels que les carbonates renfermant l'anion CO_3^{2-} qui est une base forte.

IV.3.4. Diffraction de rayon X (DRX)

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de poudre, utilisant la radiation monochromatique $\text{K}_{\alpha 1}$ du cuivre (1,54056 Å) de marque PANAnalytical. Les résultats des analyses sont représentés sous forme de diffractogramme X qui sont représentés dans le chapitre résultats et discussions.

IV.3.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZU et de modèle Affinity 8400, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} du domaine de l'infrarouge moyen avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats des analyses ont été regroupés et commentés dans le chapitre résultats et discussions.

IV.3.6. Caractérisation texturale : détermination de la surface spécifique par méthode BET

Les mesure des surfaces spécifiques par cette méthode on été réalisées a l'aide d'un appareil de modèle Quantchrome NovaWin2. Il donne des valeurs des volumes $V(\text{cc/g})$ de gaz adsorbé correspondant a chaque valeur P/P_0 imposé, par balayage entre 0.05 et 0.985.

IV.4. Adsorption du naphthalène

IV.4.1. Suivit et contrôle des cinétiques d'adsorption par analyse Ultra-violet

IV.4.1.1. Préparation de la solution standard du naphthalène à 100 mg/l

Nous pesons 10mg de naphthalène pur, cette prise d'essai est transvasée dans une fiole de 100ml. Un volume de 50ml d'éthanol a été ajouté pour faire dissoudre la totalité de la masse de naphthalène sous agitation magnétique pendant quelque minutes. Nous complétons par la suite à 100ml avec l'eau distillée (50ml) jusqu'au trait de jauge. La solution ainsi préparée est à 100mg/L de naphthalène dans un mélange eau-éthanol à 50V-50V.

IV.4.1.2 Préparation des étalons

A partir de la solution standard de 100mg/l, nous préparons une série de solutions de concentrations connues : 0,4mg/l - 1mg/l - 1,4mg/l - 2mg/l - 2,4mg/l - 3mg/l par dilution. Ces solutions ont été utilisées pour mettre au point une courbe d'étalonnage du naphthalène, qui servira à la quantification de ce dernier dans tous les échantillons préparés pour la suite de notre travail.

IV.4.1.3. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption et courbe d'étalonnage par UV-visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques des solutions. L'analyse est effectuée d'abord sur la solution étalon de concentration du milieu à 2 mg/l par balayage entre 200 et 400 nm (domaine de l'ultraviolet), par rapport au blanc (eau- éthanol 50V-50V) pour tracer le spectre UV-visible et déterminer la bande d'adsorption à λ_{max} , qui correspond à l'absorption maximale A_{max} . Celle-ci est située à $\lambda_{\text{max}}=221\text{nm}$. Nous fixons par la suite la longueur d'onde à cette valeur et nous mesurons les absorbances des étalons 1,2,3,4, 5 et 6 par rapport au blanc (eau- éthanol 50V-50V).

Nous traçons ensuite la courbe d'étalonnage $Abs = f(C_{\text{naphtalene}})$ à $\lambda_{\text{max}} = 221\text{nm}$.

IV.4.2. Adsorption du naphtalène sur l'argile modifiée (BM-CTA+)

IV.4.2.1 Paramètres d'influence

Les paramètres étudiés que nous avons fait varier afin de déterminer leurs influences sur l'adsorption de naphtalène sont :

- la concentration initiale du naphtalène et le temps de contact.
- le pH de la solution
- la masse de l'adsorbant
- la température de la solution

IV.4.2.2. Protocole expérimental

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité on mettant en contact une masse m_{BM} de l'adsorbant selon les paramètres d'étude, avec 100 ml d'une solution de naphtalène de concentration initiale C_i (mg/l) à pH neutre de l'eau distillée et à température ambiante (20-22°C). Nous fixons les autres paramètres (température, pH, quantité d'adsorbant). Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre sous atmosphère.

Durant la dispersion (30 min), nous procédons aux prélèvements d'un volume $V(0.25\text{ ml})$, pour contrôler la cinétique d'adsorption à des instants consécutifs :- $t_0 \approx 0$ - 1min - 2min - 3min - 4min - 5min - 10min - 20min -30min. Le volume prélevé est filtré avec une micro-seringue munie d'un filtre de porosité $0.22\ \mu\text{m}$. Nous complétons celui-ci jusqu'à 5ml avec 2.25 ml d'éthanol et 2.5 d'eau distillée. Les résultats obtenus sont représentés en concentration de naphtalène adsorbée en fonction de temps, déterminés par la courbe d'étalonnage du naphtalène précédemment réalisée dans l'eau distillée.

IV.5. Photodégradation du naphtalène adsorbé sur la bentonite organophiles (BM-CTA+).

Après chaque cinétique d'adsorption du naphtalène sur la bentonite ($<2\mu\text{m}$), nous laissons les solutions au repos, pour que l'argile se dépose au fond. Celle-ci sera récupérée dans des boîtes pétrie et placées deux à deux dans une chambre noire équipée de 2 lampes UV montées parallèlement (figure IV.2). Dans cette enceinte, elles seront exposées aux irradiations de longueurs d'onde polychromatique, mais restreintes au domaine de l'UV-moyen(254 à 365 nm) et d'intensité fixe émises par les deux lampes(Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 254nm).

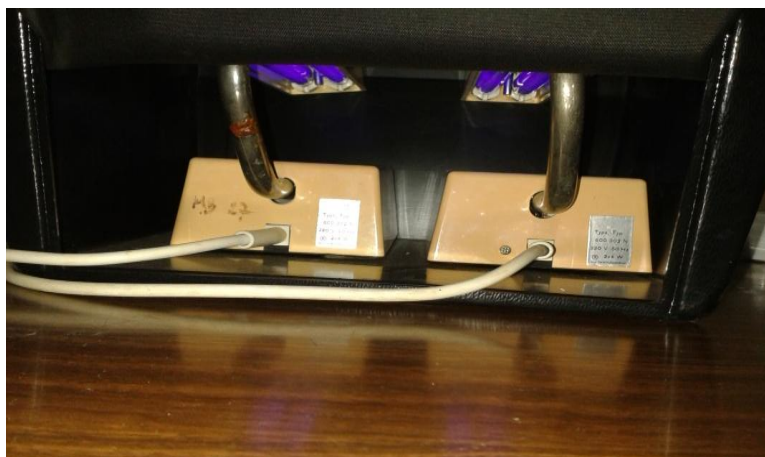


Figure IV.2 : Photo montrant la chambre UV

A la fin de chaque essai, selon la durée d'irradiations, le résidu argileux est récupéré et pesé avec précision pour déterminer la masse restante.

Pour vérifier si le naphthalène adsorbé sur la bentonite (fraction $<2\mu\text{m}$) est dégradé suite aux irradiations par UV, et déceler éventuellement si il existe des produits de dégradation, nous procédons à l'extraction soxhlet des substances organiques avec le méthanol chauffé à 70°C .

IV.6. Extraction Soxhlet des substances adsorbées

L'extraction Soxhlet repose sur un principe de séparation liquide-solide, appliquée à des substances organiques. Il est simple à réaliser, le dispositif d'extraction comporte trois principaux éléments, qui sont l'extracteur à reflux continu munit d'une cartouche, le réfrigérant pour la condensation du solvant et des matières volatiles, le ballon placé dans un chauffe-ballon (**Figure IV.3**).

Le résidu restant R_s d'argile récupérée après chaque essai d'adsorption et ayant été soumis aux irradiations UV (par comparaison avec un échantillon non exposé aux irradiations UV pris en tant que témoin) est pesé sur un papier filtre taré, découpé en rondelle de 4 cm de diamètre, et disposé au fond d'une cartouche. Celle-ci est à son tour placée convenablement dans l'extracteur Soxhlet.

L'ensemble est surmonté d'un réfrigérant à serpentin de type Liebig, raccordé à un robinet d'eau par un système de circulation d'eau, permettant la condensation par refroidissement des substances volatiles et du solvant dans l'extracteur. Nous introduisons 100ml de méthanol dans un ballon de 500ml à 2 cols, placé dans un chauffe-ballon porté à ébullition.

Les vapeurs de solvant vont monter et se condenser au niveau du réfrigérant, pour retomber dans le soxhlet et solubiliser les composés résultants de la dégradation du naphthalène. Lorsque le niveau dans le soxhlet arrive en haut du siphon, le solvant redescend dans le ballon en entraînant les composés photodégradés et le naphthalène subsistant après l'exposition aux UV.

Le solvant d'extraction utilisé est le méthanol. Par conséquent, nous fixons la température de chauffage à 70°C correspondant à la température d'ébullition du solvant. L'extraction est réalisée pendant une durée d'une heure.



Figure IV.3 : Dispositif expérimental de l'extraction Soxhlet

Après l'extraction, les substances organiques présentes dans les extraits de lavage, ont été analysées par un spectrophotomètre UV-Visible, par balayage entre 197 et 500 nm par rapport au blanc (2ml méthanol - 2ml eau distillée). Les prélèvements de 1 ml d'extrait sont complétés à 4ml, avec 1ml de méthanol et 2ml d'eau distillée (eau-méthanol 50V/50V).

Protocoles expérimentaux et mise en œuvre

Les spectres d'absorption UV-Visible des extraits ainsi dilués sont tracés, la bande d'absorption à 220nm permet l'identification et la quantification du naphthalène restant, tandis que les nouvelles bandes d'absorption seront attribuées aux différents produits issus de la photodégradation du naphthalène adsorbée, ou pouvant provenir de la dégradation d'autres substances organiques telles que les acides humiques préexistants dans l'argile naturelle.

Chapitre V

Résultats et discussion

Chapitre V :
Résultats et discussion

V.1. Caractérisation de la bentonite brute :

Le tableau V.1 représente quelques caractéristiques physico-chimiques de la bentonite étudiée à l'état brut.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite à l'état brut

paramètre	W(%)	Ig	pH
valeurs	14.478	23 ml/2g	9.22

W : teneur en eau

Ig : Indice de gonflement

-Discussion :

- On constate que la teneur en eau est élevée. Cela explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C [62]. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspondant à celle des couches intercalaires de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés. [63]
- La valeur de l'indice de gonflement est élevée aussi. Ce gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant dans des domaines précis de pression relative et d'équilibre thermodynamique. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. [34]
- Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus sur des bentonites par Dixon et al [64], qui ont abouti à des valeurs comprises entre 9 et 26 ml.
- Le pH de 9,22 révèle la basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [65].

V.2 Analyse dimensionnelle par sédimentation

Les résultats de la répartition des rendements pondéraux en masse de l'échantillon de bentonite <100µm en fonction de la dimension des particules sont représentés sur l'histogramme de la figure V.1

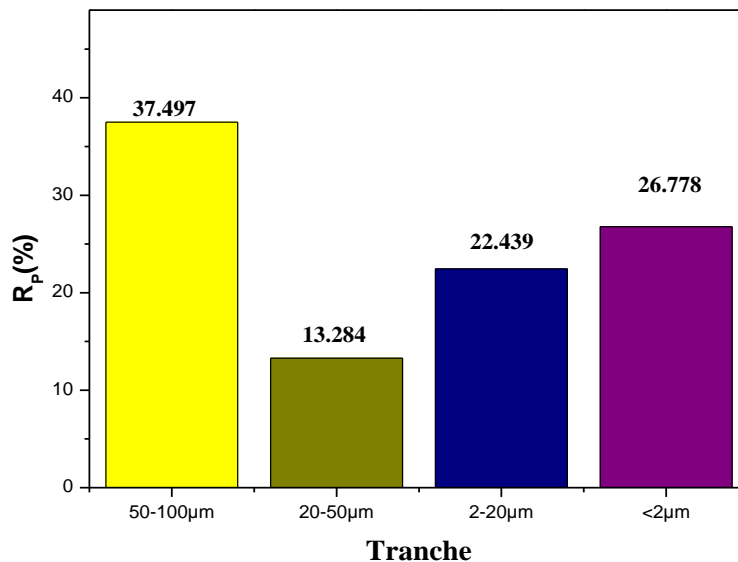


Figure V.1 : Histogramme des pourcentages pondéraux des fractions granulométriques en fonction des dimensions des particules de la bentonite obtenues par sédimentation.

- Discussion :

D'après la **figure V.1**, l'analyse dimensionnelle par sédimentation montre que la fraction argileuse (<2µm) a un rendement pondéral de 26,77%, et la fraction dominante (sables) est celle de 50-100µm avec un pourcentage pondérale de 37.49 %.

Les limons sont représentés par les rendements les moins élevés et se concentrent dans les fractions intermédiaires 2-20µm et 20-50µm.

V.3. DRX

- la bentonite naturelle:

La diffraction de rayon X de poudre est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des bentonites. Dans les spectres DRX des argiles, les raies les plus intenses correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets d'axe \vec{c} et donc sont représentatives

des distances réticulaires d_{001} . Ces distances permettent, après soustraction des épaisseurs des feuillets, d'accéder aux distances inter feuillets ou basales.

Les résultats DRX de la bentonite brute sont représentés dans le **tableau V.2**, et la **figure V.3**

Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Le spectre obtenu de l'échantillon brut nous donne des informations sur les impuretés et les autres constituants présents.

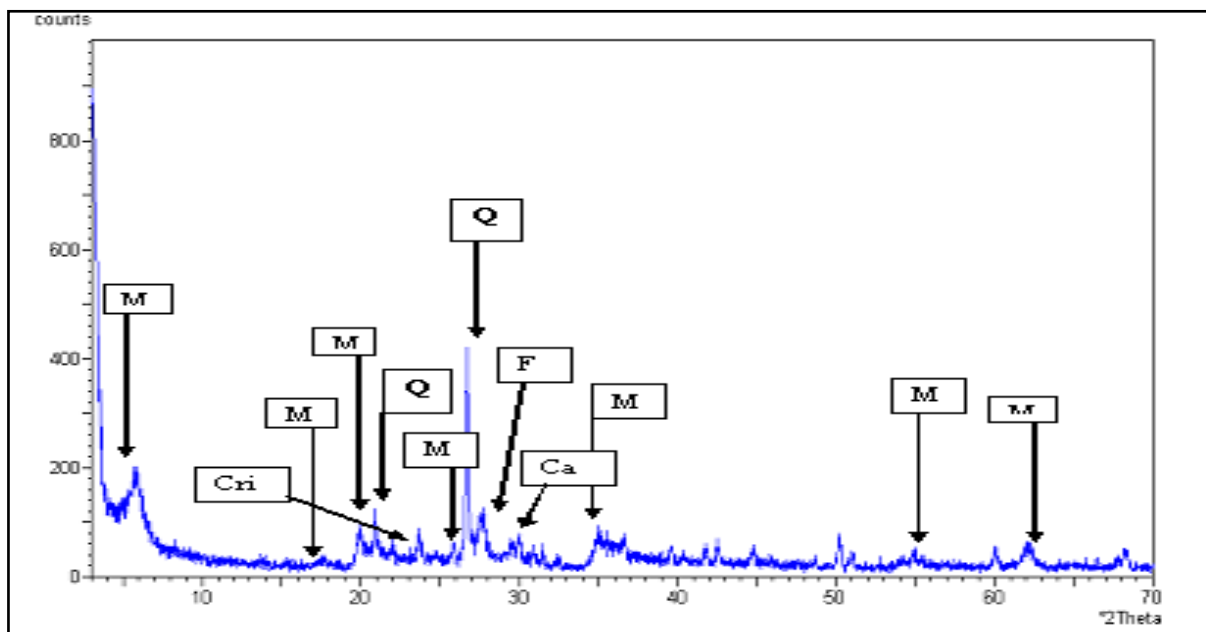


Figure V.2: Diffractogramme DRX de la Bentonite de Magnia brute.

- **Discussion:**

La phase minoritaire non gonflante mise en évidence dans ce matériau est le quartz (SiO_2). Ensuite, le diffractogramme X indique la présence de Feldspaths (silicates d'alumine potassique et sodique), de Cristobalite qui est une autre forme cristallisée de quartz ainsi que des carbonates sous forme de calcite (CaCO_3).

La fraction argileuse est prédominante elle est représentée en grande proportion par la montmorillonite caractérisée par ses principales raies de diffraction. La première est située à 2θ d'environ 6° et attribuée au plan de diffraction (001) de distance interréticulaire $d_{001} \approx 15\text{\AA}$.

Tableau V.2 . Les principales raies des plans(hkl) de diffraction X, et les distances réticulaires des phases minéralogiques dans la Bentonite brute de Maghnia

d_{hkl} (Å)	Position 2θ (Cu $K\alpha 1$)	hkl	Phase identifiée
14.72	6.00	001	Montmorillonite (M).
5.06	17.50	002	Montmorillonite (M).
4.44	20.00	110	Montmorillonite (M).
4.25	20.90	001	Quartz (Q).
4.03	22.039	203	Cristobalite(Cri).
3.75	26.00	020	Montmorillonite (M).
3.35	26.60	002	Quartz (Q).
3,23	27.594	300	Feldspath (F).
2.99	29.97	104	Calcite(Ca).
2.56	35.00	200	Montmorillonite (M)..
1.67	55.00	009	Montmorillonite (M)..
1.50	62.00	060	Montmorillonite(M)..

- fraction <2µm de bentonite modifiée par le CTAB (BM-CTA+):

- Discussion :

Les diffractogrammes X (figure V.3.) montrent un net déplacement du pic de diffraction correspondant à la distance basale d_{001} de la montmorillonite vers les plus petits (3.47°). Ce qui traduit une augmentation de la distance interréticulaire qui passe de 14.72 Å à 25,45 Å.

L'écartement et par conséquent l'augmentation de l'espace interfeuille sont dus à la substitution du sodium par la molécule du CTAB utilisée, de taille bien plus importante et de densité de charge plus élevée en raison de la présence de plusieurs oxygènes dans la molécule. Ceux-ci impliquent des répulsions électrostatiques entre les doublets d'électrons et les sites chargés négativement existant dans les couches T et O de l'argile.

On remarque aussi la diminution des intensités des raies appartenant au quartz, due à la désagrégation des particules de montmorillonite qui sont agglomérées aux quartz, par dispersion continue et prolongée (24h) qui non seulement elle est très efficace, mais aussi elle est renforcée par la présence d'un surfactant cationique exerçant des forces d'attraction sur les particules de silice chargée négativement, en provoquant leur dissociation de l'argile.

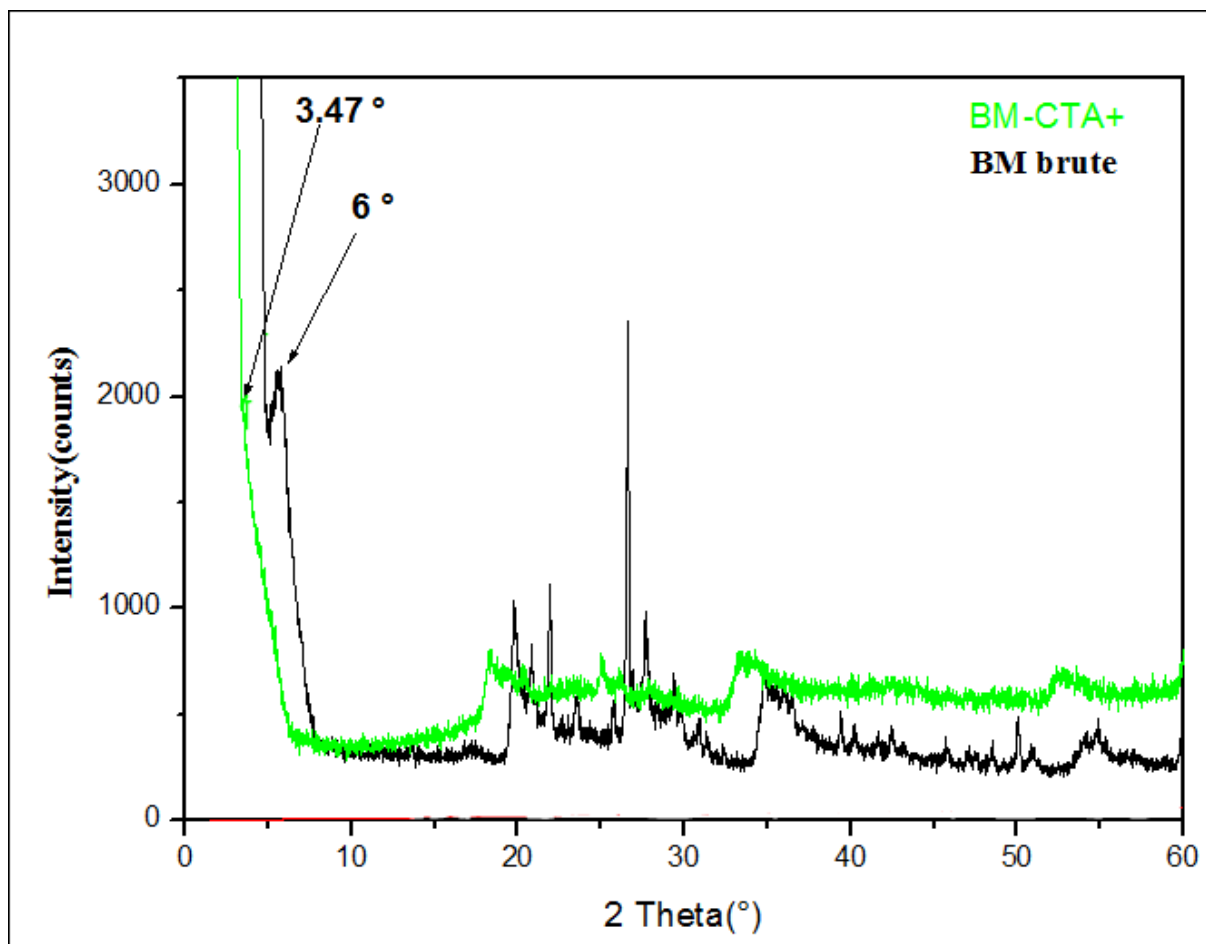


Figure V.3 : Diffractogrammes DRX de : a) bentonite brute ,b) $BM-CTA^+ < 2\mu m$

V.4 FTIR

Afin de mettre en évidence la présence du surfactant cationique (CTAB) au sein de l'argile et de montrer son influence sur la structure de la bentonite, nous devons identifier les groupements chimiques existant dans la bentonite activée $BM-CTA^+$, par rapport à l'échantillon brut et à la fraction inférieure à $2\mu m$. L'analyse infrarouge (figure V.4) a permis l'identification de ces groupements :

1- Bentonite brute :

Groupements OH :

- Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux élongations des liaisons OH du groupement silanol et dans la couche octaédrique, avec des épaulements à 3626 et à 3440 cm^{-1} caractérisant la

montmorillonite et correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

- Les bandes de déformation des OH apparaissent entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, attribuées aux vibrations de déformation du groupement OH de l'eau de constitution et de liaison de l'eau adsorbée sur l'argile.
- la bande centrée vers 1628 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

- Liaisons Si-O et Al-O :

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

- La bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1035 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située entre 900 et 920 cm^{-1} est attribuée au vibration d'élongation de la liaison Al-OH en site octaédrique.
- Les bandes situées à 524 et à 456 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI} (l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique). Ces bandes d'absorption confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites.

2- bentonite activée BM-CTA+ :

- Les spectres IR de la bentonite activée par le CTAB confirment la présence des molécules de ce dernier, associées à la montmorillonite par l'apparition des bandes d'absorption correspondant aux vibrations asymétrique du groupement CH_2 (ν_{as} : 2925 cm^{-1}) et symétrique (ν_{s} : 2856 cm^{-1}), en plus des bandes d'absorption de la MMT [66].
- Nous remarquons une augmentation très nette des intensités des bandes d'absorption de la montmorillonite, due à l'association du groupement hydrophile du CTAB avec les liaisons Si-OH ou Al-OH dans les galeries de l'argile (figure V.4).

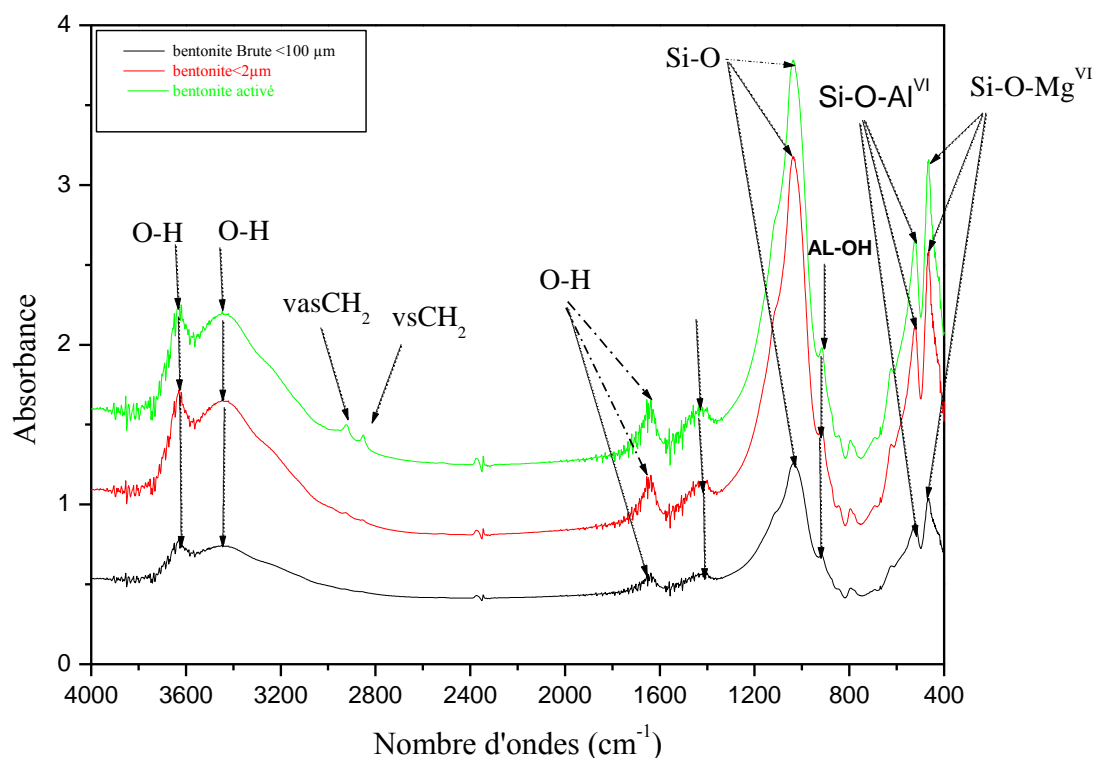


Figure V.4: Spectres FTIR de : bentonite brute, bentonite <2 μm, et de BM-CTA+

V.5. Caractérisation texturale par BET

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77K). Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et la taille de ces pores ainsi que la distribution poreuse .

1- Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur la BM <2μm et la BM-CTA+ sont données dans la Figure V.5

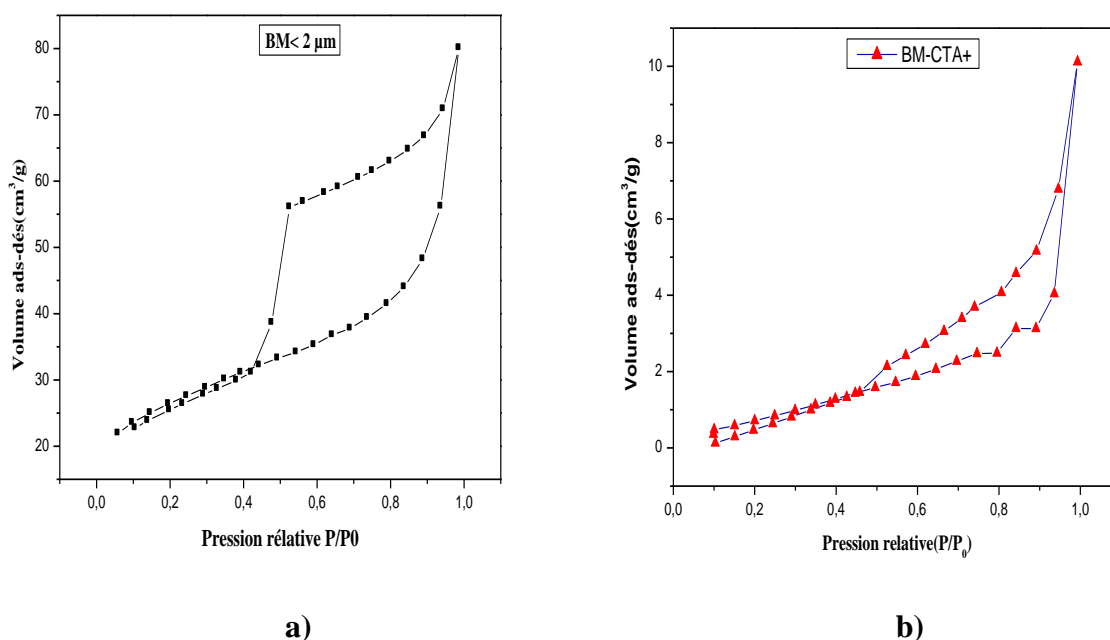


Figure V.5 : Isothermes d'adsorption-désorption (a) : $BM < 2 \mu m$;
(b) : $BM-CTA+ < 2 \mu m$

Pour les deux échantillons, les isothermes a et b sont de type IV, avec une boucle d'hystérésis de type H4, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Celle-ci est plus prononcée et plus large dans le cas de la bentonite sans activation, par contre la courbe d'hystérésis est plus étroite pour la bentonite modifiée de la fraction $< 2 \mu m$. Ce qui signifie que la taille des pores pour le premier cas est plus importante et les pores sont plus profonds, tandis que pour le deuxième la dimension des pores est plus réduite et moins approfondis.

L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants poreux présentant des tailles de pores dans la gamme de $15 - 100 \text{ \AA}$. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H4 est rencontrée pour des solides ayant des distributions de taille de pores étroites [67].

2-Distribution des pores

La figure V.6 représente la distribution des pores selon la méthode de Horwath-Kawazoe

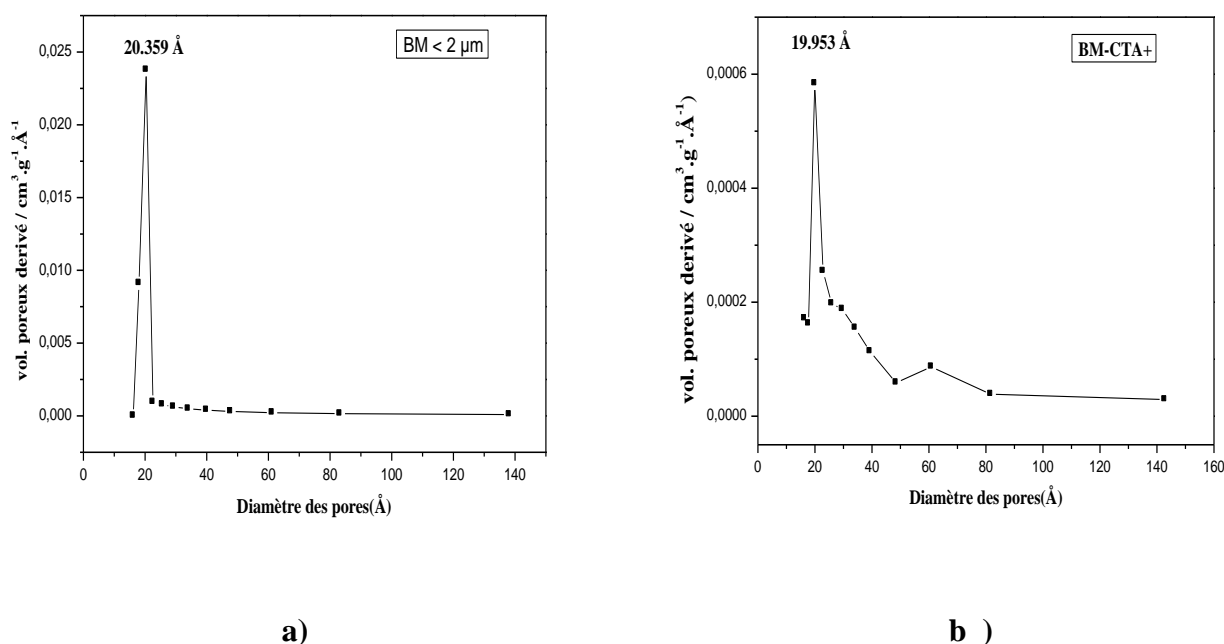


Figure V.6 : distribution des pores d’après la méthode Horwath-Kawazoe: a)BM < 2μm ; b)BM-CTA+ <2μm

La distribution de porosité déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ révèlent une différence essentielle entre l’adsorbant non activée (a) et l’adsorbant activée (b) qui est la densité poreuse des deux matériaux. Celle-ci est spécifiée par la fonction du volume poreux dérivée (cm³.g⁻¹.Å⁻¹), elle est plus importante pour le matériau non activée, en raison de la présence d’un nombre de pores “vides” plus important que pour la BM-CTA⁺ activée qui possède des pores chargés en molécules CTAB.

En effet, on obtient pour les deux échantillons une distribution caractérisée par l'observation d'un pic fin centré très intense à environ 20.359 et 19.953 Å (2,0359 et 1,9953 nm) respectivement pour la BM < 2 μm et de la BM-CTA⁺ indiquant la présence d’une distribution prédominante de mésopores, mais correspondant à des volumes poreux très distincts, estimés à environ 0.024 et 0.00058 (cm³.g⁻¹.Å⁻¹) respectivement. La bentonite modifiée présente un second pic moins intense à environ 60Å°, mettent en évidence l’existence d’une seconde distribution pour ce matériau, due sans doute à l’augmentation des espaces interfoliaires par activation au CTAB, créant ainsi des pores de dimensions trois fois plus élevées que celle de l’argile naturelle.

3- Détermination de la surface spécifique :

Les résultats d'adsorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul des surface spécifique des adsorbants [68] .

Dans le domaine $0.058 \leq P/P_0 \leq 0.35$ de pression relative, la représentation graphique des données expérimentales dans le diagramme $(P/P_0, 1/V_{ads}(P/P_0-1))$ est une droite comme la montre la figure V.7 pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine des ces droites permet d'accéder à la constante C et V_m afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation III.1.

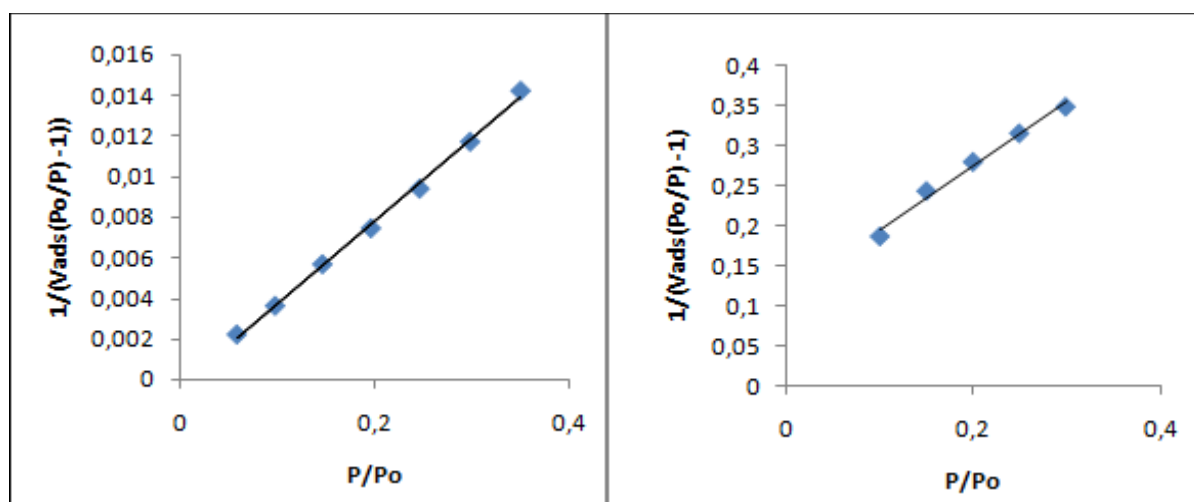


Figure V.7: Courbes de la fonction BET.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.3 suivant.

Tableau V.3. Paramètres des isothermes BET pour les deux adsorbants BM et BM-CTA⁺

Système	Pente	Ordonnée à Origine	C	$V_m(\text{cm}^3/\text{g d'adsorbant})$	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$
BM <2 μm	0.0409	-0.00038	-106.565	19,74	85,952
BM-CTA ⁺	0.852	0.09696	9.792	0.84	3.668

- Discussion :

L'étude texturale des la bentonite organophiles (BM-CTA+ <2 μ m) met en évidence une surface spécifique BET beaucoup plus faible (3.668 m²/g) par rapport à celle de l'adsorbant non activé (BM<2 μ m) estimée à 85.952 m²/g.

Sur la base des ces résultats, nous pouvons conclure que l'argile modifiée par le surfactant cationique CTAB présente une surface spécifique interne plus réduite, due à une forte adsorption des molécules de CTAB qui s'insèrent dans les galeries des espaces interfoliaires, provoquant ainsi le remplissage et l'obturation des micropores par ces cations organiques [13]. Ceci pourrait empêcher les molécules de N₂ de s'adsorber à leur tour, qui sont préférentiellement adsorbées à la surface externe de l'argile activée.

V.6. Application de la bentonite organophiles (BM-CTA+) à l'élimination du naphthalène

Dans cette partie, nous discuterons des résultats de l'adsorption du naphthalène en mode batch sur la bentonite organophiles **BM-CTA+** élaborée, en comparaison avec la bentonite naturelle.

Pour cela, l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur l'adsorption est mise en évidence, par un suivi de la cinétique de l'adsorption du naphthalène et la modélisation de celle-ci qui sont représentés sous formes de résultats et interprétés ainsi :

V.6.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du naphthalène

Pour mettre en évidence l'influence de ces paramètres qui sont susceptibles d'affecter le processus de l'adsorption, nous avons fait varier successivement la concentration initiale du naphthalène, le pH de la solution et la masse de l'adsorbant. Le contrôle quantitatif en fonction du temps, de la concentration du naphthalène a été fait par analyse UV à la longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda=221$ nm, comme le montre le spectre UV (190 - 400 nm) de la figure V.8. Celle-ci est attribuée à l'une des principales transitions électroniques associée à une structure définie par le système π des noyaux aromatiques conjugués et adjacents.

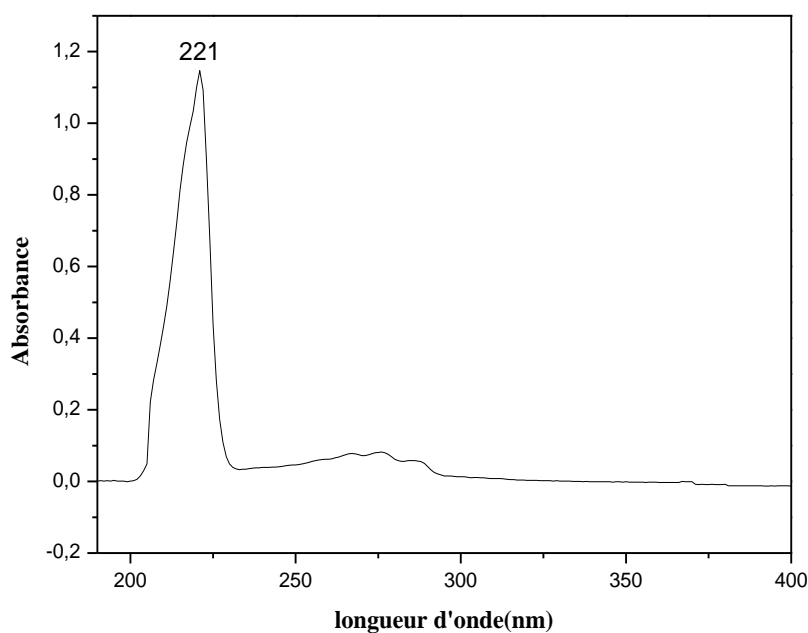


Figure V.8 : Spectre d'absorption UV du naphthalène.

1- Influence du temps de contact et de la concentration initiale

L'influence de temps de contact sur l'adsorption du naphthalène par l'adsorbant (BM-CTA+) constitue un premier paramètre incontournable, car il nous permet de mieux cerner dans un premier temps l'existence d'une adsorption, et de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous devons fixer par la suite la valeur optimale du temps nécessaire à l'adsorption, pour faire varier ainsi les autres paramètres d'influence (concentration, pH, masse de l'adsorbant, température, etc).

L'étude a été réalisée pour des concentrations en naphthalène qui varie entre 10 à 100 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.9, qui illustre l'évolution de la quantité du naphthalène adsorbée q_t (mg/g) sur la BM-CTA+ ($m_{\text{BM-CTA}^+}=100\text{mg}$) en fonction du temps de contact t (min).

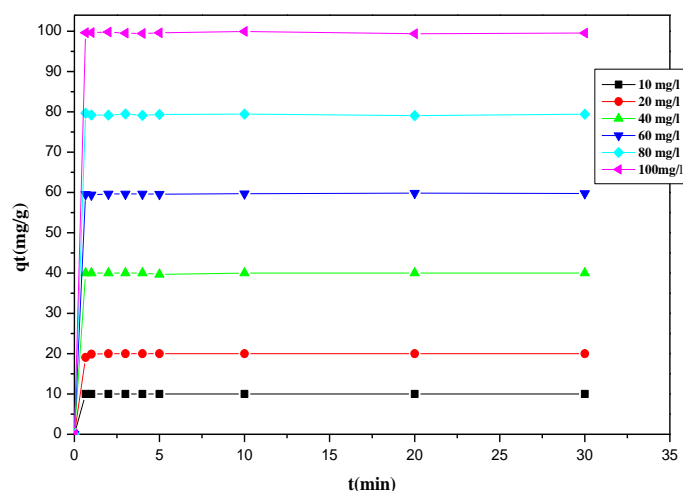


Figure V.9 : Evolution de la quantité du naphthalène adsorbée sur la BM-CTA+ en fonction du temps de contact ($pH=7$, $m=0.1\text{g}$, $w=300\text{ trs/min}$ $T=20^\circ\text{C}$).

-discussion :

L'allure de courbes représentant les cinétiques d'adsorption du naphthalène sur les BM-CTA+ (Figure 9) permet de mettre en évidence deux zones:

- la première partie de la courbe révèle une adsorption très rapide entre 0 et 1 minute. Ce phénomène croissant peut être expliqué par l'existence des sites actifs facilement accessibles à la surface de l'adsorbant. [69]

- la deuxième se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, on atteint l'équilibre de l'adsorption où la vitesse est nulle. [13]
- D'autre part, nous remarquons que presque toute la quantité du naphthalène mise en solution est adsorbée, et que le maximum d'adsorption est atteint au bout d'une minute.

2- Influence du pH

L'effet du pH sur le mécanisme d'adsorption du naphthalène par BM-CTA⁺ a été étudié par la mise en contact de 100 ml de la solution de naphthalène (10 mg/l) avec 0.1 g d'adsorbant.

La mise en contact de l'adsorbant (BM-CTA⁺) avec la solution de naphthalène à différentes valeurs de pH (pH=4 ; 5 ; 6 ; 8 ; 9) ajustées par l'ajout de solutions soit de NaOH (0.1N) soit de HCl (0.1N), respectivement pour un pH >7 et pour un pH <7.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.10.

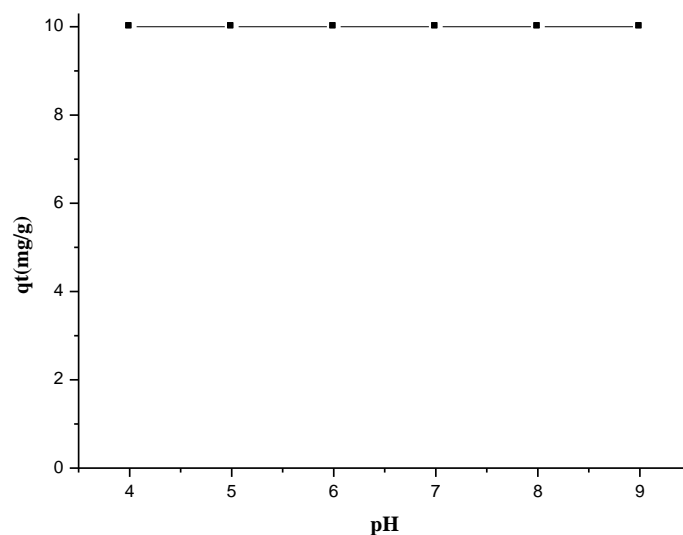


Figure V.10 : Influence du pH sur l'adsorption du naphthalène sur la BM-CTA⁺ ($m_{BM-CTA^+}=0.1g$, $C=10\text{ mg/l}$, $w=400\text{ tr/min}$, $t=30\text{ min}$, $T=20^\circ\text{C}$).

- Discussion :

L'analyse des résultats représentés dans la figure V.10, montre que la capacité d'adsorption du naphthalène par la BM-CTA+ est la même pour les valeurs du pH : 4 ; 6 ; 7 et 8, avec une légère diminution pour une valeur de pH égale à 5.

Nous pouvons conclure que quelque que soit le pH de la solution, la capacité de l'adsorption de la bentonite activée avec le CTA est pratiquement indépendante du pH pour le domaine étudié (4 à 9).

3- Influence de la masse de l'adsorbant:

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité du naphthalène adsorbé, a été étudiée par la mise en contact d'une solution de naphthalène d'une concentration initiale de 10 mg/l avec des masses d'adsorbant variables : 0,02 ; 0,04 ; 0,06 ; 0,08; 0,1 g.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.11, montrant la variation de la quantité du naphthalène adsorbé en fonction de la masse d'adsorbant (BM-CTA+).

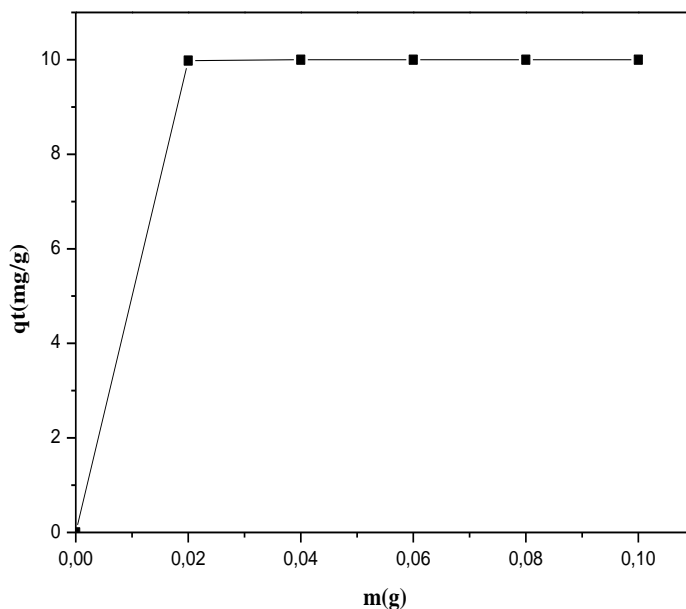


Figure V.11 : Influence de la masse de l'adsorbant (BM-CTA+) sur l'adsorption du naphthalène ($C_i=10\text{mg/l}$, $\text{pH}=7$, $w=300\text{ trs/min}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ (ambiante)).

- Discussion :

La quantité du naphthalène fixé sur l'adsorbant (BM-CTAB+) et représentée dans la figure V.11, montre que celle-ci est maximale (10mg/g) pour une masse minimale de l'adsorbant utilisée (20mg). Ce qui signifie que le pouvoir d'adsorption de l'argile activée est très élevé, malgré l'utilisation de faibles quantités en adsorbant. L'adsorption est maximale et constante pour toutes les masses d'adsorbants expérimentées (de 20 mg à 100mg). Ce qui implique une grande disponibilité des sites actifs d'adsorption devenus plus actifs par échange de substances ayant plus d'affinité vis-à-vis de la bentonite organophile (BM-CTA+) [70], pouvant être des polluants organiques tels que le naphthalène.

4- Influence de la température

L'effet de la température sur les quantités du naphthalène adsorbé sur la BM-CTA+ a été étudiée par la mise en contact de 100 ml de la solution du naphthalène (10 mg/l) avec 0.1 g d'adsorbant, en faisant varier la température dans le domaine restreint aux températures atmosphériques et climatiques : l'ambiante (20°C) ; 30°C ; 35° ; 40°C ; 45°C ; 50°C. Les résultats sont représentés dans la figure V.12 ci-après :

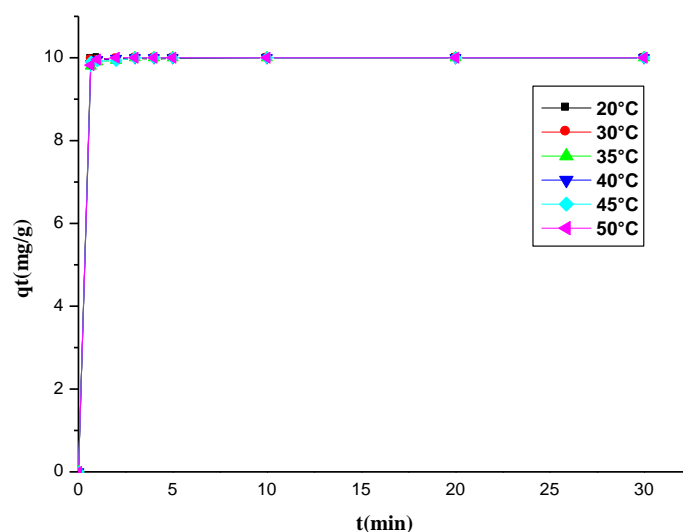


Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ ($C_i=10\text{mg/l}$, $\text{pH}=7$, $m=0.1\text{ g}$, $w=300\text{ trs/min}$,).

- **Discussion :**

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le pouvoir d'adsorption du naphtalène sur la bentonite activée est maximal et est indépendant de la variation de la température dans les limites moyennes atmosphériques.

V.6.2 Isothermes d'adsorption

1. Modélisation des isothermes d'adsorption

- Modèle de Langmuir

La figure V.14 montre la linéarisation des données expérimentales ($C_i/q_e=f(C_e)$) obtenues lors de l'adsorption du naphthalène sur l'adsorbant BM-CTA+.

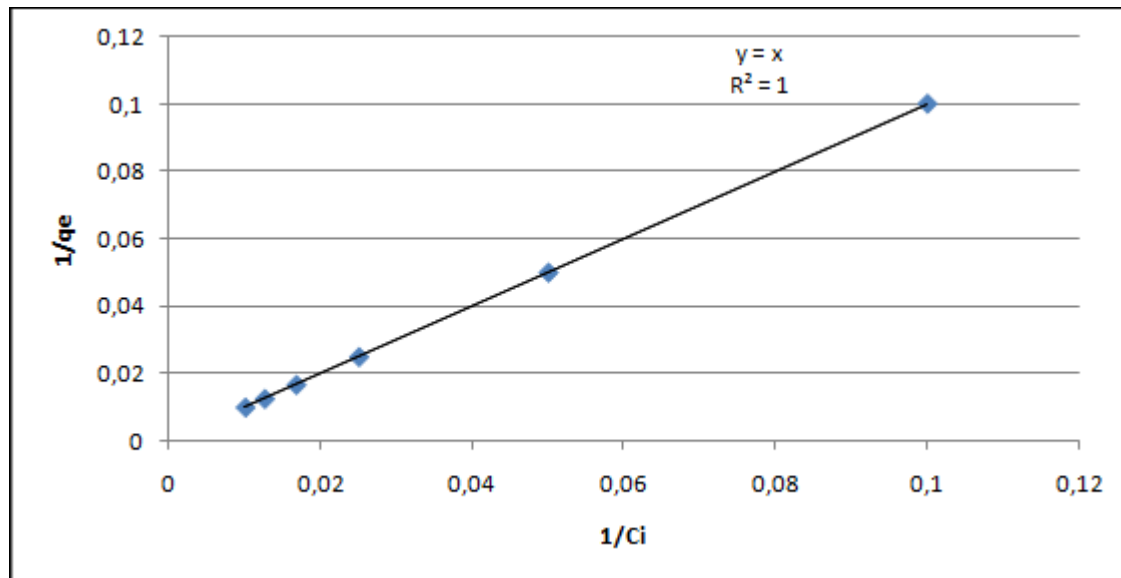


Figure V.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ ($T=20^{\circ}\text{C}$, $m=0.1\text{g}$, $\text{pH}=7$, $w=300\text{trs/min}$)

Les principaux paramètres, caractérisant ce modèle, sont regroupés dans les tableaux V.4.

Tableau V.4 : Paramètres cinétique de modèle de Langmuir de l'adsorption du naphthalène sur la BM-CTA+

Adsorbant	T (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L						R^2
				10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	100 mg/l	
BM-CTA+	20	250	1.05	0.086	0.045	0.023	0.015	0.011	0.0095	1

- Discussion:

D'après les résultats de tableaux tableau V.4, nous déduisons que la valeur du coefficient de corrélations obtenue, à partir du modèle linéarisé de Langmuir, celui-ci met en évidence que l'adsorption du naphthalène sur l'adsorbant (BM-CTA+) vérifie ce modèle, correspondant aux hypothèses de Langmuir :

- l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacentes sur la surface.

- Les valeurs de R_L sont comprises entre 0.1 et 1, ce qui signifie que l'adsorption est favorable.

- Modèle de Freundlich

La linéarisation des isothermes par le modèle de Freundlich est représentée dans la figure V.15

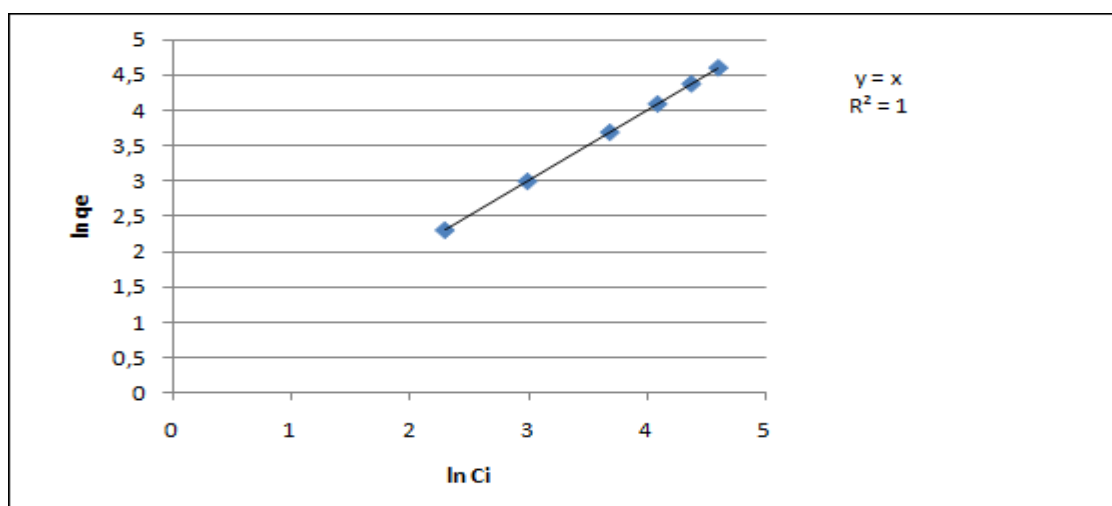


Figure V.15: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich ($T=20^\circ\text{C}$, $m=0.1\text{g}$, $C_i=100\text{mg/l}$ $\text{pH}=7$, $w=300\text{trs/min}$)

Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont regroupés dans le tableau V.5 :

Tableau V.5 : Paramètres cinétique de modèle Freundlich de l'adsorption du naphthalène sur la BM-CTA+

Adsorbant	T ($^\circ\text{C}$)	K_f	n	1/n	R^2
BM-CTA+	20	1	1	1	1

-Discussion :

D'après les résultats obtenus par le modèle de Freundlich, la valeur de l'exposant $1/n = 1$, ce qui signifie que l'adsorption est linéaire et tous les sites sont homogènes, et qu'il n'existe pas d'interactions entre les espèces adsorbées et adjacentes sur la surface.

V.6.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

1. Modèle cinétique de premier ordre :

La figure V.16 représente les courbes des cinétiques d'adsorption recalculées par le modèle du premier ordre :

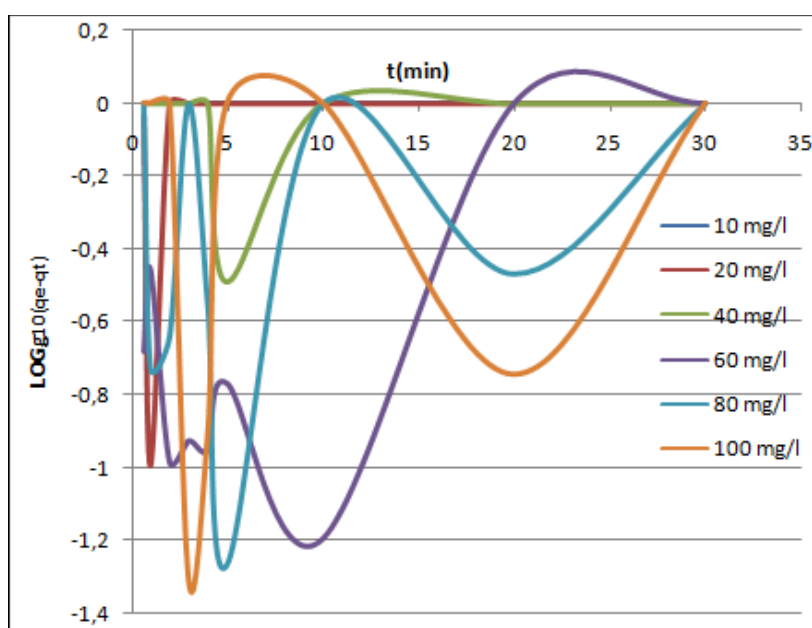


Figure V.16 : Courbes cinétiques d'adsorption selon le modèle du premier ordre du naphthalène sur BM-CTA+ ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$, $m_{BMCTA+} = 100$ mg) pour différentes concentrations.

-Discussion :

Les courbes de la figure V.16 ne correspondent pas aux droites. Ce qui nous indique que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'adsorption du naphthalène sur le BM-CTA+, et que la cinétique passe par plusieurs processus complexes, tels que la diffusion dans des pores de différentes tailles (macro-méso et micropores).

2. Modèle cinétique du second ordre :

La figure V.17 ci-dessous correspond aux calculs selon modèle répondant à une équation du deuxième ordre.

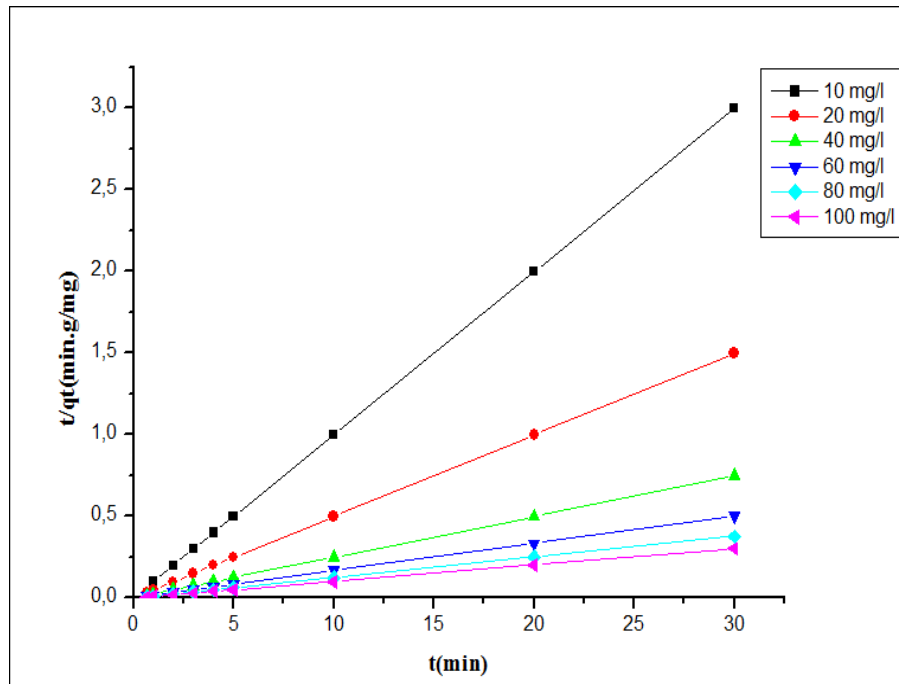


Figure V.17: Courbes cinétiques linéarisées selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à $T=20^{\circ}\text{C}$, de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le tableau V.6 ci-dessous :

Tableau V.6: Paramètres cinétiques du modèle cinétique de second ordre.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$)	R^2
BM-CTAB ⁺	10	0.0037	0.999
	20	0.00175	1
	40	0.00085	1
	60	0.00056	1
	80	0.000419	1
	100	0.00033557	1

-Discussion :

Nous concluons que le mécanisme cinétique de l'adsorption, en variant la concentration initiale de naphthalène, est limité par un processus de diffusion en solution du naphthalène. La cinétique obéit globalement à un modèle pseudo second ordre, qui est la résultante de deux processus cinétiques par fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et par fixation lente sur les sites d'énergie faible. Ce qui met en évidence l'hétérogénéité de la surface de contact de l'argile.

3. Modèle cinétique de diffusion intra particule

La figure V.18 ci-dessous correspond au calculs selon le modèle cinétique intraparticulaire.

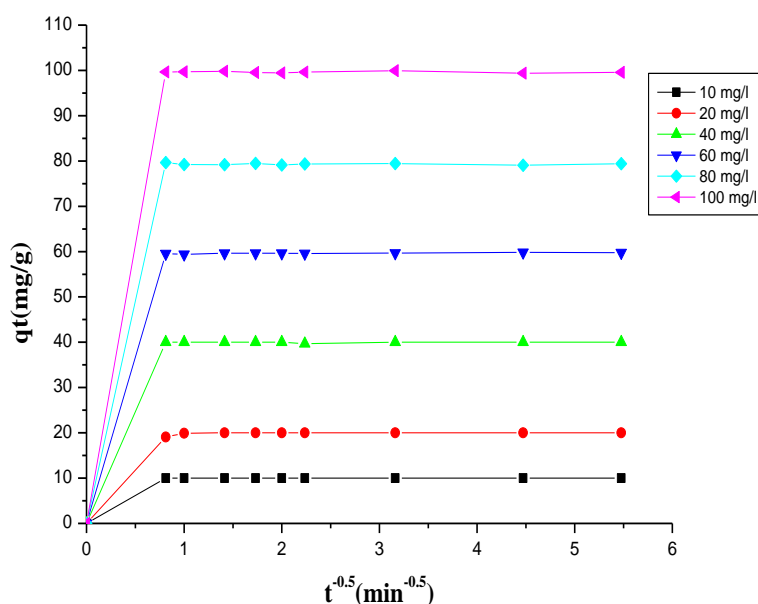


Figure V.18 : Courbes cinétiques de l'adsorption du naphthalène sur BM-CTA+ selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations.

-Discussion :

Toutes les courbes représentent deux segments de droite. Le premier segment est relatif à la diffusion du soluté dans les pores des matériaux, tandis que le second est un palier correspondant à l'établissement d'un équilibre.

La représentation graphique de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne des droites qui passent par l'origine. Donc la diffusion intra particule est l'unique étape limitante du processus d'adsorption et qui signifie que l'adsorption des molécules de naphthalène se fait sur la surface interne de l'adsorbant ou au sein des espaces interfeuilletés.

Ceci confirme que l'intercalation du surfactant cationique (CTAB) se fait sur les sites d'adsorption de la surface interne des grains de la bentonite, qui s'échange avec les molécules de naphthalène.

- Essais d'adsorption du naphthalène sur la bentonite brute :

La figure V.19 représente l'évolution de la quantité du naphthalène adsorbée sur la bentonite brute.

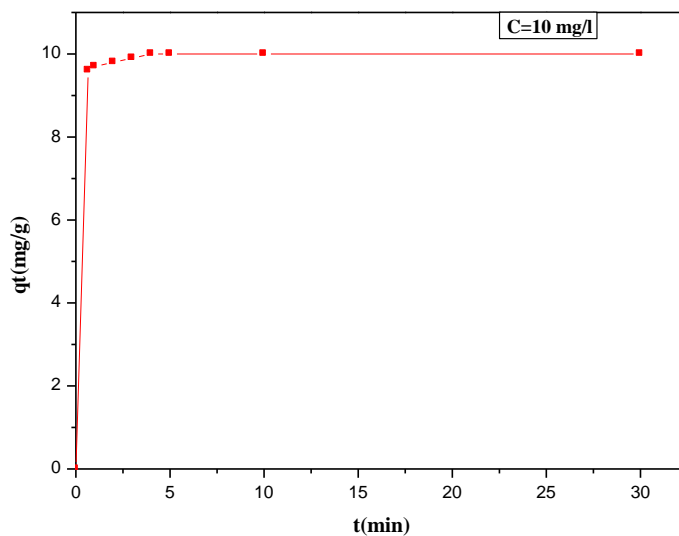


Figure V.19 : Evolution de la quantité du naphthalène adsorbée sur la bentonite brute en fonction du temps de contact ($C=10\text{mg/l}$, $pH=7$, $m=0.1\text{g}$, $w=300 \text{ trs/min}$ $T=20^\circ\text{C}$).

- Discussion :

L'allure de la courbe représentant les cinétiques d'adsorption du naphthalène sur la bentonite brute (Figure.19) permet de mettre en évidence deux zones:

- la première partie de la courbe révèle une adsorption très rapide entre 0 et 1 minute. Ce phénomène croissant peut être expliqué par l'existence des sites actifs facilement accessibles à la surface de l'adsorbant. [69]

- la deuxième se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, on atteint l'équilibre de l'adsorption où la vitesse est nulle. [13]

- D'autre part, nous remarquons que toute la quantité du naphthalène mise en solution est adsorbée, et que le maximum d'adsorption est atteint au bout de 5 minutes.

On peut donc conclure que la bentonite brute est aussi à un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis du naphthalène, mais avec un temps plus long par rapport à celle de la bentonite modifiée.

V.7 Photo-dégradation du naphthalène adsorbé sur la BM-CTA+

Dans cette partie, nous allons étudier la dégradation par irradiation UV du naphthalène adsorbé sur la BM-CTA+, sous l'influence de quelques paramètres tels que la durée d'irradiation UV, la concentration du naphthalène et l'influence du pH.

V.7.1 Contrôle et suivi par spectrophotométrie UV- Visible de la photo-dégradation du naphthalène adsorbée

L'examen des spectres d'absorption UV-Visible, des solutions alcooliques obtenues par extraction soxhlet des échantillons de BM-CTA⁺/naphthalène, montre que le naphthalène se dégrade au bout d'un certain temps, à la suite de l'exposition des échantillons aux sources polychromatiques UV entre 254 et 365nm.

Sur les spectres, nous remarquons qu'au bout de 6h d'irradiation la persistance de la bande d'absorption à 221 nm, qui permet l'identification et la quantification du naphthalène restant.

Il apparait aussi une autre bande intense avant photodégradation à environ 270nm, mais qui disparaît après un jour seulement d'irradiation, en même que celle du naphthalène. La bande située à 269 nm est attribuée aux acides humiques préexistant naturellement dans la bentonite brute.

1- Influence de la concentration

L'influence de la concentration du naphthalène initialement adsorbée sur la BM-CTA⁺ sur les résultats de la photodégradation par les UV, pendant une durée optimale de trois(03) jours, a été étudiée. Les spectres des solutions après extraction dans le méthanol, a donné les spectres de la figure V.20.

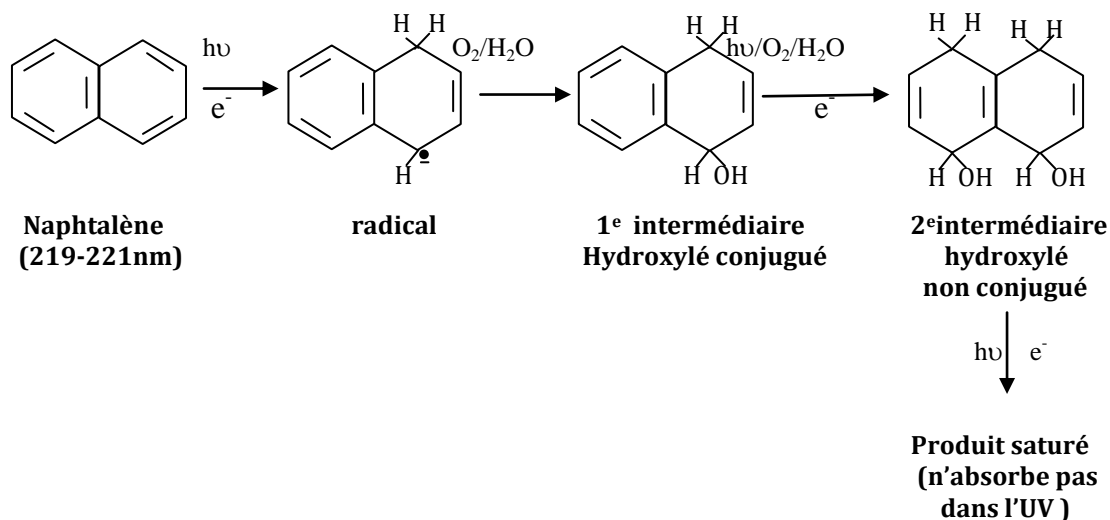
- Discussion :

En comparant le spectre d'adsorption UV-VISIBLE des extraits à différentes concentrations en naphthalène irradiés par les lampes UV, par rapport aux extraits de naphthalène à 100 mg/l sans irradiation UV de l'extrait de la BM-CTA⁺ à blanc avec irradiations UV pendant trois (jours), nous pouvons tirer que :

- la disparition de la bande caractéristique du naphthalène quelque que soit la concentration de ce dernier, après irradiations UV pendant trois jours. Cela est expliqué

par la disparition des doubles liaisons conjuguées du cycle aromatique, due à un processus photochimique radicalaire conduisant à une structure saturée. Le mécanisme faisant intervenir une oxydation au contact de l'oxygène de l'air.

Le schéma réactionnel peut comporter les étapes essentielles suivantes :



- la disparition de la bande d'absorption attribuée aux acides humiques à la suite de leur photodégradation, selon un mécanisme photochimique radicalaire aboutissant aux alcools.

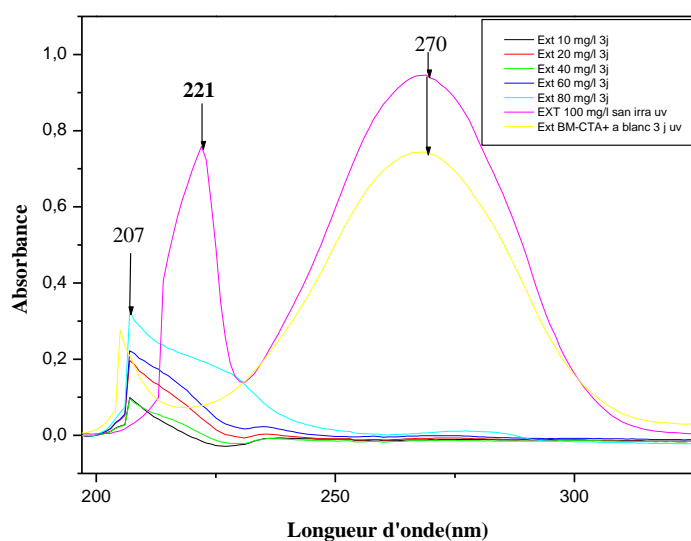
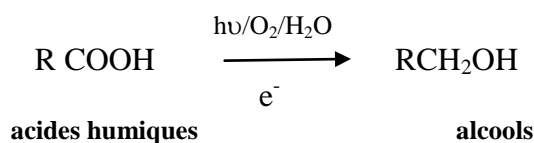


Figure V.20 : Spectres UV-Visibles d'extraits du naphthalène adsorbés sur la BM-CTA+ exposés aux irradiations UV pendant 3 jours.

1- Influence de la durée d'irradiation

La figure V.21 ci-dessus représente l'évolution du spectre d'absorption des extraits du naphthalène à une concentration de 10 mg/l adsorbé sur la BM-CTA+, en fonction du temps de l'irradiation UV.

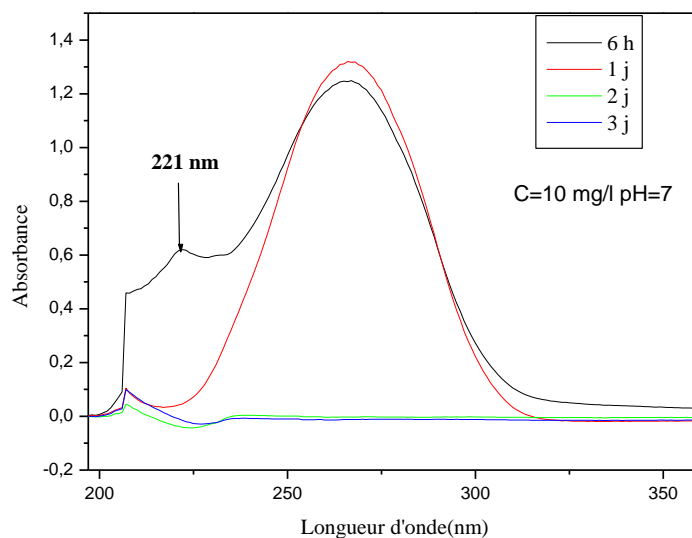


Figure V.21 : Spectres UV-Visibles d'extraits du naphthalène de concentration initiale de 10 mg/l adsorbé sur la BM-CTA+ et exposé aux irradiations UV pendant : 6h, 1j, 2j et 3jours.

- Discussion :

D'après nos résultats, nous remarquons :

- la persistance de la bande caractéristique du naphthalène de faible intensité au bout de 6 heures d'irradiation. Ce qui montre que le naphthalène ne s'est pas totalement dégradé. Par contre, celui-ci est totalement dégradé au bout de 1 jour d'irradiation. Nous notons également que la bande attribuée aux acides humiques à 270nm, ne disparaît qu'au bout de 2 jours d'irradiation. Ce qui signifie qu'une exposition d'au moins 1jour pour le naphthalène et d'au moins 2 jours pour les acides humiques sont nécessaires pour la dégradation totale de ces deux substances organiques.
- Nous observons toujours la présence d'une bande de faible intensité à 207nm attribuée au surfactant CTAB, après 3 jours d'exposition aux UV.

2- Influence de pH

La figure V.22 représente l'évolution du spectre d'adsorption des extrait de BM-CTA⁺/naphtalène à une concentration de 10 mg/l, pour des valeurs de pH =4; 5; 6; 8 et 9 après une même durée d'irradiation UV, qui est de 6 heures.

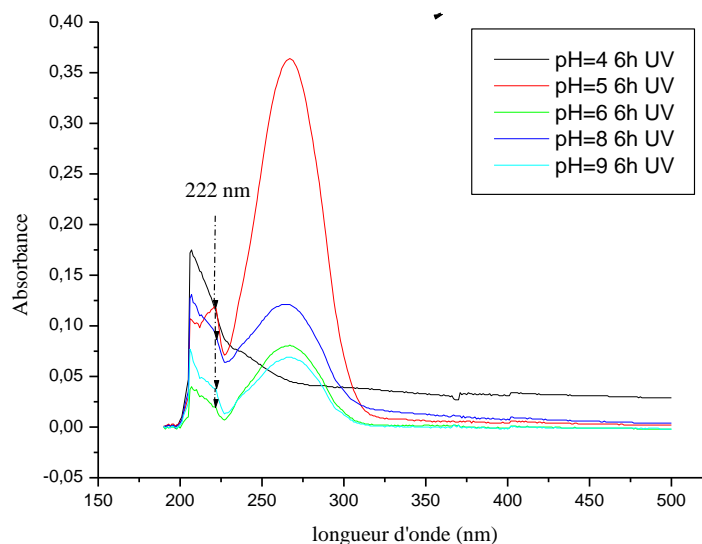


Figure V.22 : Spectres UV-Visibles des extraits du naphtalène de concentration de 10 mg/l adsorbé sur la BM-CTA⁺ et exposé aux irradiations UV pendant 6 heures pour différents pH.

-Discussion :

Nous pouvons conclure pour l'influence du pH après 6 h d'irradiation des échantillons, que :

- A pH =5, la photodégradation est incomplète, due à l'observation de la bande à 222nm du naphtalène et de celle des acides humiques à 270 nm.
- Pour le pH =4, les deux bandes du naphtalène et des acides humiques disparaissent totalement.
- Pour les pH= 6 et 9, les deux bandes à 222 nm (naphtalène) et à 207 nm (CTAB) ont totalement disparues, malgré la persistance de celle 270 nm (acides humiques).
- A pH=8, nous remarquons la persistance des trois bandes d'absorption avec de faibles intensités, ce qui montre que les trois substances ne sont pas totalement dégradées à ce pH.

Il apparait donc que les meilleurs pH d'adsorption du naphtalène sont 6 et 9, pour obtenir une meilleure photodégradation du naphtalène 3 et du CTAB, qui sont les deux substances organiques introduites dans la bentonite et qui constituent des polluants potentiels.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de notre étude, qui consiste à étudier et à mettre au point un procédé d'élimination et de stabilisation d'un polluant organique'' **le naphthalène**'' sur une bentonite activée par un processus combiné d'adsorption-photodégradation.

Nos essais expérimentaux ont eu pour but de tester le pouvoir adsorbant de la bentonite après traitement avec le CTAB dans le but d'améliorer les performances de cette argile.

Nous avons obtenu les principaux résultats, qui sont :

- Les fractions argileuses, dites aussi fines, majoritairement riches en minéraux argileux dont la taille des particules est inférieure à 2 μm , ont été isolées avec succès par sédimentation à partir des dispersions d'argile, avec un rendement pondéral de 26,78%.
- L'analyse DRX a permis l'identification de la structure cristalline de la montmorillonite, qui constitue la principale phase de la bentonite à l'état naturel.
- Après activation avec CTAB, nous remarquons le déplacement de la principale raie de diffraction (001) située vers 6° à $3,47^\circ$. Cela signifie que la distance interréticulaire a augmenté de 14,72 à 25,95 Å, due à l'échange cationique du Na^+ par les cations CTA^+ .
- Les bandes d'adsorption observées par infrarouge moyen confirme aussi la présence des liaisons Si-OH, Al-OH qui caractérisent la montmorillonite.
- Les spectres IR de la bentonite activé confirment la présence des groupements alkyles existant dans le tensioactif (CTAB) échangés dans la montmorillonite.
- Du point de vue cinétique, l'étude a montré que l'adsorption du naphthalène sur la bentonite (BM-CTA+) est très rapide et se produit durant les instants de contact pour atteindre l'équilibre après une minute seulement.
- L'adsorption est bien décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.
- Le modèle d'adsorption de Langmuir et Freundlich d'écrivent bien l'adsorption du naphthalène sur l'adsorbant pour la fraction $< 2\mu\text{m}$ brute et activée.
- La photodégradation par des radiations UV moyennes, ont permis de dégrader à 100% le naphthalène en produits de dégradation moins nuisibles, qui ont perdu leur

aromaticité et sont converties en substances qui n'absorbent pas dans l'UV. Ce qui montre que ces produits sont moins insaturés et par conséquent plus stables, et plus inertes chimiquement ainsi que vis-à-vis des rayonnements dans le domaine de l'UV.

Cette étude ouvre des perspectives très importantes, qui montrent que la bentonite activée, que nous avons élaboré à des possibilités d'adsorption du naphthalène très performantes. Ce qui la prédestine à son utilisation dans le domaine de l'élimination, par stabilisation des polluants organiques de type HAP.

De plus, l'association avec un procédé de photodégradation a abouti à une reconversion du polluant en une substance non aromatique, plus stable chimiquement et par conséquent moins toxique vis-à-vis de la santé et de l'environnement.

Perspectives

- Application de la bentonite brute et des autres fractions récupérées par sédimentation dans l'élimination du naphthalène par le procédé stabilisation associé avec un procédé de photodégradation.(études d'un cas : élimination de l'eau des purges de la sonatrach)
- Identification de composés résultants des la modification physico-chimique du naphthalène après photodégradation.
- Etude de pouvoir catalyseur de la bentonite sur le processus de la photodégradation du naphthalène.
- Elaboration des complexes organo-inorgano-montmorillonites : application dans l'élimination de polluants organiques et non organiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence bibliographiques

[1]. (US-EPA) .NAPHTALENE.US Environmental Protection Agency

[2]WHO, 2003 : Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets.

[3] .B.Chefetz, (2000). Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 34 (14), 2925-2930.

[4]. A .Accardi-Dey, and P. M. Gschwend,: (2002). Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environmental & Technology*, 36 (1), 21-29

[5]. YM. Zhou,; Liu, RX. ; HX. Tang (2004). Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. *Journal of Environmental Sciences*, 16 (3), 408-413.

[6].Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

[7]. A .Szczeklik,J. Szczeklik ,Z. Galuszka , J.Musial ,E. Kolarzyk,D. Targosz . Humoral immunosuppression in men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. *Environmental health perspectives* 1994 Mar;102(3):302-4.

[8].C.Bosetti ,P. Boffetta ,C. La Vecchia . Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005. *Ann Oncol* 2007 Mar;18(3):431-46

[9].Chen MR, Tsai PJ, Wang YF. Assessing inhalatory and dermal exposures and their resultant health-risks for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in oil mists in a fastener manufacturing industry. *Environment international* 2008 Oct;34(7):971-5.

Références bibliographiques

- [10].M. BISSON – N. HOUEIX . NAPHTALÈNE. fiche établie par INERIS(2011).
- [11] .I.Bonnard , D.Jargot ,D.Lafon , Naphthalene .fiche établie par INERIS(2007) .
- [12].SEPA Scottish environment Protection Agency: naphthalene.
- [13].O. Bouras, thèse de doctorat de l'université de Limoges "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation" (2003).
- [14]. M.F. Brigatti, E.Galau and B.K.G. Theng, éditeurs F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, (2006),19- 86.
- [15] .B. Velde. Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment" Ed Springer, (1995), 8 – 41.
- [16]. A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. Bull. Soc. Miner. Crist., (1951), 74, 439-455
- [17] .E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [18] .G. Kahr, F.T. Madsen., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption., Appl. Clay. Sci., (1995), 9, 327-336.
- [19]. B. Gherardi, Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse , Université d'Orléans, (1998), 160.
- [20]. O. Touret, C.-H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy., Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, (1990), 25, 217-233

Références bibliographiques

- [21] .R. Pusch. Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnic Journal* (1982), 19, 381-387.
- [22]. O. Touret. Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la deshydratation et de la compaction des smectites, (1988). 170.
- [23]. S. Caillère, S. Hénin, M. Rutureau, *Minéralogie des argiles*, tome 1. Edition Masson, (1982) ,p 182.1
- [24]. A. Rachini. Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France (2007), 210 pages.
- [25] .G.W. Brindley. Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals* (1966). 14, 27-34.
- [26] .P. Leroy and A. Revil. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2004), 270, 371-380.
- [27].A. ELY, thèse de doctorat de l'université de Limoges "Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux" (2010).
- [28].N. Jozja, . (2003). "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité " Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [29].H.Viallis-Terrisse, (2000). "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne."

Références bibliographiques

- [30].A.Benchabane, (2006). "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I."
- [31]. N.BOUZIANE. (2007). "Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ". Mémoire de INH (Boumerdes) .
- [32] .C.Abdelouahab , Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.
- [33]. B.Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [34].L. Bouna, thèse de doctorat de l'université de Toulouse "fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par tio₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux " (2012).
- [35] R. Marchal , Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonites et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.
- [36]. W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire¹
- [37]. C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf.,journal.int. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [38]. M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [39]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31 (1980) 239-257.
- [40] .W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [41].Dr Jacques-E. Moser, cour de processus photochimique.(2001-2002)

Références bibliographiques

[42] .Tue M., Huerd C. et Randall J . M., Weed Control Methods Handbook. The Nature Conservancy. (2001).

[43] .A.F. NIKKELS , C. PIÉRARD-FRANCHIMONT , G.E. PIÉRARD , photobiologie moléculaire(2005).

[44].P.Suppan., Principales of photochemistry, Monographs for teachers, Chemical society 22, (1972).

[45] .A.M.Braun .M.T. Maurette .E. Oliveros ; Technologie Photochimique, Presse Polytechniques Romandes, (1986).

[46] .A Scheyer , thèse de doctorat ,Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).

[47].G.Durant .J. Abad . L., Sanchez-Baeza F. et Messeguer A., J. Agric. Food Chem., 42, 814- 821, (1994)

[48] .J.Yager . et Yue C.D., J. Environ .toxicol. chem., 7, 1003-1011, (1988).

[49].H.Wan .M. Wong . et Mok C. Y., J. Agric. Food Chem., 42, 2625-2630, (1994).

[50].A.Zertal Sehili T. et Boule P., J. Photochem. Photobiol, 146, 37-48, (2001).

[51].A.Pusino ,I. Braschi.S. petretto , et C. Gessa . Pestic. Sci., 55, 479-481, (1999).

[52] .S Brunauer , C.Emmett ,E. Teller , —Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. of Am. Chem. Soc., 60(260) (1938) 309-319.

[53] .P. Eberhart. Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris (1989), p 614.

Références bibliographiques

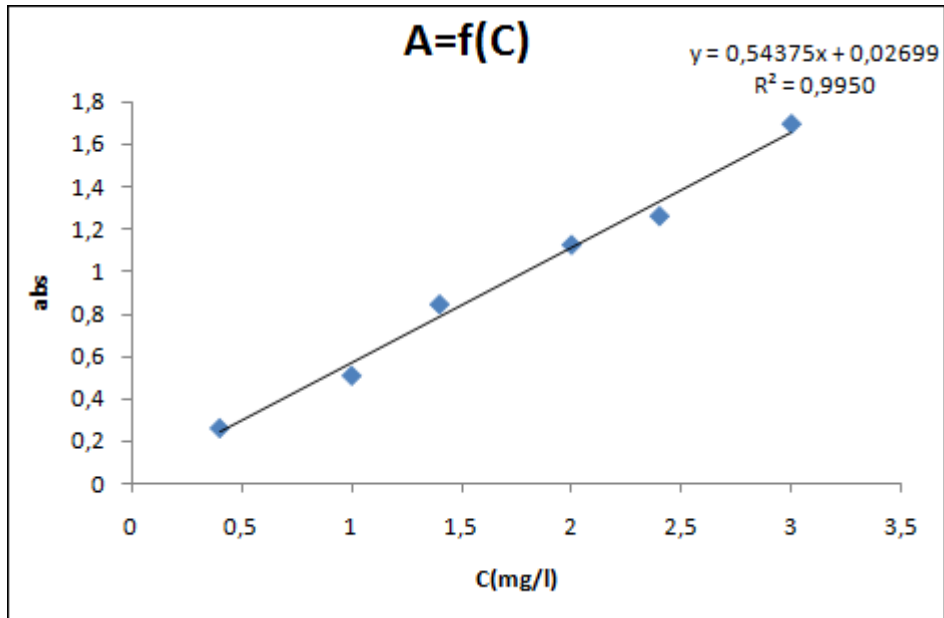
- [54] .Tong Liang, Wang Meihua, Han Sufen, Tang Mingshu, *Advances in Cement Research*, vol 9, No 34, p 55-63, 1997.
- [55] .T Médard et all, *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes*(2013).
- [56] .V.C. Farmer, *The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4*, Mineralogical Society, London, editor (1974).
- [57] .S. Petit, J-L. Robert, A. Decarreau, G. Besson, O. Grauby, and F. Marton. *Rapport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1 Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization Bull Contre Rech Explor- Prod Elf Aquitaine* (1995)
- [58] .J. Madejová. *FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy* (2003), 31,p 1–10.
- [59] .V. Gionis, G.D. Kacandes, I.D. Kastiris, and G.D. Chryssikos. *Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. Clays and Clay Minerals* (2007), p 543-553.
- [60].O.BOURAS . (1992), *Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister*, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).
- [61].H.KHALAF .O.BOURAS ., & V.PERRICHON . (1997), *Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, Microporous Mater.*, 8, 141-150.
- [62].S.J.Kim, *sorption mechanism of (VI) on a reference montmorillonite: binding to the internal and external surface. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* vol.250 (1), 55-62.

Références bibliographiques

- [63]. P. Rollet et R.Bouaziz. l'analyse thermique –le changement de phase .Ed.Gautier-Villards.Tome 1, Paris(1972).
- [64].D.A.Dixon ., Gray M. N., Graham J. (1996) –Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA. In : Environmental geotechnics, Kamon ed., Rotterdam, Balkema, ISBN, 43-48.
- [65] I.voinovith et coll. L'analyse de silicate. Edition Scientifique Hermann.(1962).
- [66].E. Mine et all. Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions (2013).
- [67]. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienwska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Applied Chemistry (1985), 57, 603-619.
- [68] .S . Lequin. Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège ,thèse de doctorat .université de Bourgogne .
- [69].F.BOUAZA. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire Magister université de tlemcen (2012).
- [70].J. W. Jordan. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. Journal of Physical Chemistry (1949 a), 53, 294-306.

Annex

-Courbe d'étalonnage du naphtalène



RESUME

Nous avons procédé dans ce travail aux synthèses et caractérisations de Montmorillonite (MMT) organomodifiée. L'organophilisation de la montmorillonite a été faite par échange cationique des cations interfoliaires par bromure decétyltriméthylammonium (CTAB ; $C_{19}H_{42}BrN$) (CTAB). Les résultats de la DRX montrent une augmentation de la distance interréticulaire qui passe de 14.72 Å à 25,45 Å de la raie correspondant au plan [001] confirmant l'intercalation des chaînes alkyles amines.

la bentonite organophiles , que nous avons élaboré à donnée des rendements d'élimination par adsorption du naphthalène très performantes. De plus, l'association avec un procédé de photodégradation par des irradiations UV moyennes a abouti à une reconversion du naphthalène en une substance non aromatique, plus stable chimiquement et par conséquent moins toxique vis-à-vis de la santé et de l'environnement.

Mots clés : Montmorillonite, bentonite organophiles, naphthalène, adsorption, photodégradation.

ABSTRACT

We conducted in this work to the synthesis and characterization of montmorillonite (MMT) organomodified. The organophilisation montmorillonite was carried out by cation exchange of interlayer cations by decétyltriméthylammonium bromide (CTAB; $C_{19}H_{42}BrN$) (CTAB). The results of XRD show an increase in the interplanar distance increases from 14.72 Å to 25.45 Å of the line corresponding to the plane [001] confirming the intercalation of the alkyl chain amines.

The organophilic bentonite, we have developed specific removal efficiencies by adsorption of highly efficient naphthalene. Moreover, the association with a process for photodegradation by UV irradiations medium yielded a conversion of naphthalene to a chemically stable non-aromatic substance, and thus less toxic vis-à-vis the environment and health .

Keywords : Montmorillonite; bentonite organophilic ;naphthalene; adsorption, photodegradation.